



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

TRANSPARENTNÍ POLYKRYSALICKÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY S KUBICKOU STRUKTUROU

TRANSPARENT POLYCRYSTALLINE CERAMIC MATERIALS WITH CUBIC LATTICE STRUCTURE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Kučera

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Jan Kučera
Studijní program:	Materiálové inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Karel Maca, Dr.
Akademický rok:	2021/22

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

Transparentní polykrystalické keramické materiály s kubickou strukturou

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomant připraví vybranými tvarovacími metodami keramické polotovary z materiálu s kubickou strukturou (např. c-ZrO₂, YAG, MgAl₂O₄). Tyto budou případně dopovány či kodopovány luminoformními prvky. Poté provede jejich předslinutí do fáze uzavřené pórovitosti a následně bude aplikováno izostatické lisování za horka (HIP). Alternativními způsoby přípravy budou vakuové slinování za vysokých teplot, spark plasma sintering (SPS) nebo lisování za horka (HP). Všechny kroky přípravy budou optimalizovány s cílem získání polykrystalické keramiky s vysokou transparentností a s vhodnou luminiscencí.

Cíle diplomové práce:

Cílem diplomové práce je optimalizovat přípravu vybraných keramických prášků, jejich tvarování a následné slinování za použití tlaku nebo ve vakuu tak, aby výsledkem celého procesu byla polykrystalická keramika s vysokou transparentností a s vhodnou luminiscencí.

Seznam doporučené literatury:

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

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

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

TSUKUMA, K., I. YAMASHITA and T. KUSUNOSE. Transparent 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (8Y) Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 91(2008), 813-818.

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Předložená práce je zaměřena na studium vlivu parametrů přípravy na optické vlastnosti polykrystalického kubického ZrO₂ (stabilizovaného 8 mol.% Y₂O₃). Dále se práce zabývá dopováním kubického ZrO₂ pomocí TiO₂ a jeho vlivem na luminiscenční vlastnosti ZrO₂. Zkoumané vzorky byly připraveny pomocí uniaxiálního lisování (10 MPa), následného izostatického lisování za studena (300 a 700 MPa), beztlakého slinování (1340–1380 °C, 10 min) a izostatického lisování za horka (1200–1400 °C, 4 hod, 200 MPa). V práci bylo prokázáno, že na optické vlastnosti má zásadní vliv teplota izostatického lisování za horka, tloušťka vzorku a také vlnová délka dopadajícího záření. Bylo dosaženo maximální přímočaré optické propustnosti 68,8 %, což je 90,5 % z teoretického limitu pro kubický ZrO₂ při vlnové délce dopadajícího záření 632,8 nm. K přípravě dopovaného ZrO₂ byla využita metoda nasákání keramického polotovaru za sníženého tlaku a metoda míchání prášků. Maximum excitačního spektra se s dopováním posunulo z 295 nm (4,20 eV) pro nedopované ZrO₂ na 320 nm (3,87 eV) pro dopované vzorky. Dopování vedlo ke zvýšení intenzity emise oproti čistému ZrO₂ až 23krát. Maximální intenzity emise při vlnové délce 545 nm bylo dosaženo u vzorků dopovaných nasákáním s nominálním obsahem 0,1 mol.% TiO₂.

Abstract

The presented work is focused on the study of the influence of preparation parameters on the optical properties of polycrystalline cubic ZrO₂ (stabilized with 8 mol.% Y₂O₃). Furthermore, the work deals with the doping of c-ZrO₂ with TiO₂ and its effect on the luminescence properties of ZrO₂. The examined samples were prepared by uniaxial pressing (10 MPa), followed by a cold isostatic pressing (300 and 700 MPa), pressureless sintering (1340–1380 °C, 10 min), and hot isostatic pressing (1200–1400 °C, 4 h, 200 MPa). In this work, it is shown that the optical properties are significantly affected by the temperature of the hot isostatic pressing, the thickness of the sample, and also by the wavelength of the incident light. A maximum real in-line transmission of 68.8 % was achieved, which is 90.5 % of the theoretical limit for c-ZrO₂ at an incident radiation wavelength of 632.8 nm. A low-pressure infiltration method and a powder mixing method were used to prepare the doped ZrO₂ ceramic sample. With doping, the maximum of the excitation spectrum shifted from 295 nm (4.20 eV) for the undoped ZrO₂ to 320 nm (3.87 eV) for the doped samples. Doping led to an increase in emission intensity compared to a pure ZrO₂ by up to 23 times. The maximum emission intensity at 545 nm wavelength was achieved for samples doped by infiltration method with a nominal 0.1 mol.% TiO₂ content.

Klíčová slova

c-ZrO₂, YSZ, transparentní keramika, HIP, dopování, TiO₂, fotoluminiscence

Key words

c-ZrO₂, YSZ, transparent ceramics, HIP, doping, TiO₂, photoluminiscence

Bibliografická citace

KUČERA, Jan. *Transparentní polykrystalické keramické materiály s kubickou strukturou* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139738>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Karel Maca.

Čestné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce s použitím odborné literatury.

V Brně dne 20. 5. 2022

.....
Bc. Jan Kučera

Poděkování

V první řadě bych tímto chtěl poděkovat prof. RNDr. Karlovi Macovi Dr. za vstřícný přístup, přátelské vedení práce a přínosné konzultace. Dále bych rád poděkoval za spolupráci při laboratorních pracích Ing. Tomáši Spustovi, Ph.D. a Ing. Danielovi Drdlíkovi, Ph.D. V neposlední řadě bych rád poděkoval doc. Ing. Róbertovi Klementovi, Ph.D. za měření luminiscenčních vlastností a odborné konzultace.

Obsah

1. Úvod	1
2. Teoretická část.....	2
2.1. Příprava keramického polotovaru.....	2
2.1.1. Jednoosé lisování	2
2.1.2. Izostatické lisování za studena	4
2.2. Slinování.....	5
2.2.1. Hnací síla a mechanismy slinování	5
2.2.2. Slinovací metody.....	8
2.3. Optické vlastnosti pevných látek.....	12
2.3.1. Interakce světla s pevnou látkou	12
2.3.2. Faktory ovlivňující transparentci keramických materiálů.....	17
2.3.3. Intenzita propuštěného světla v přímém směru.....	18
3. Experimentální část	19
3.1. Příprava nedopovaných keramických těles	19
3.1.1. Příprava keramických polotovarů	19
3.1.2. Slinování do fáze uzavřené pórovitosti	20
3.1.3. HIPování	20
3.1.4. Stanovení vlastností keramických těles	20
3.2. Příprava dopovaných keramických polotovarů	23
3.2.1. Dopování mícháním prášků	23
3.2.2. Dopování pomocí nasákavosti	25
3.2.3. Měření luminiscenčních vlastností dopovaných vzorků	27
4. Výsledky a diskuse	28
4.1. Vlastnosti nedopovaných vzorků	28
4.1.1. Optimalizace slinovacích podmínek	28
4.1.2. Stanovení hustoty, při které dochází k uzavírání pórů	28
4.1.3. Mikrostruktura předslinutých vzorků.....	30
4.1.4. Mikrostruktura HIPovaných vzorků	32
4.1.5. Přímočará propustnost HIPovaných vzorků.....	34
4.1.6. Transparence HIPovaných vzorků	38
4.2. Vlastnosti dopovaných vzorků	39
4.2.1. Slinovací teplota.....	39
4.2.2. Transparence dopovaných vzorků.....	40
4.2.3. Optická propustnost dopovaných vzorků.....	41

4.2.4. Luminiscenční vlastnosti dopovaných vzorků	42
5. Závěr	45
6. Literatura	47
Seznam obrázků	51
Seznam tabulek	53
Seznam použitých zkratk a symbolů	54
Příloha 1	56
Příloha 2	57

1. Úvod

Transparentní polykrystalické keramické materiály jsou známy od druhé poloviny 20. století, kdy se podařilo připravit první neporézní transparentní polykrystalickou keramiku na bázi Al_2O_3 , která našla uplatnění jako kryty sodíkových výbojek [1]. Prudký rozvoj keramické technologie ve všech jejích oblastech (syntéza ultrajemných a neaglomerovaných prášků, moderní metody jejich tvarování a slinování) umožnil v dalších letech přípravu desítek typů transparentních polykrystalických materiálů, které můžeme rozdělit podle využití na pasivní (např. balistická keramika, elektromagnetická okna ve vysokoteplotních zařízeních, optické čočky, atd.) a aktivní materiály, které jsou většinou dopovány různými luminoformními prvky a nacházejí široké uplatnění v optoelektronických zařízeních (např. ve scintilátorech, dozimetrech, laserech, apod.)

Transparentní polykrystalické keramické materiály jsou na Odboru keramiky a polymerů ÚMVI FSI VUT v Brně připravovány od roku 2007, kdy byl připraven první hořečnato-hlinitý spinel MgAl_2O_4 [2]. Tento vzorek byl připraven z komerčního prášku MgAl_2O_4 izostatickým lisováním za studena, beztlakým předslinováním do fáze uzavřené pórovitosti a následným horkým izostatickým lisováním. Klíčovým krokem byla volba předslinovacích podmínek.

Dalším polykrystalickým keramickým materiálem, který se na tomto pracovišti podařilo připravit v transparentní podobě, byl oxid hlinitý, Al_2O_3 [3]. Protože je tento materiál opticky dvojlomný, bylo potřeba zachovat velikost zrn co nejmenší (menší nebo srovnatelnou s vlnovou délkou světla) a k tomu se jako účinný nástroj ukázalo dopování Al_2O_3 prášku malým množstvím t- ZrO_2 a MgAl_2O_4 . Pro stabilizaci suspenze Al_2O_3 bylo využito také studeného plazmatu [4].

Přestože je optická dvojlomost polykrystalického tetragonálního ZrO_2 větší, než je tomu u Al_2O_3 , byl v minulosti na OKP ÚMVI připraven i tento materiál, i když spíše v translucenční než transparentní formě [5; 6].

Od roku 2016 jsou ve skupině prof. Maci připravovány i aktivní transparentní keramické materiály. Jedná se o oxid hlinitý dopovaný různými prvky vzácných zemin, jako jsou např. Er, Eu, Nd [7; 8; 9; 10; 11] nebo transitními kovy, jako jsou Mn nebo Cr [12; 13]. U těchto materiálů byly studovány jejich mechanické, optické a luminiscenční vlastnosti.

V předložené diplomové práci je spektrum transparentních polykrystalických keramických materiálů připravených na OKP ÚMVI rozšířeno o kubický oxid zirkoničitý (ZrO_2 , stabilizovaný 8 mol.% Y_2O_3). Tento materiál je zajímavý pro optické aplikace díky vysoké hodnotě indexu lomu [14; 15]. Při dopování titanem může kubický oxid zirkoničitý získat i zajímavé luminiscenční vlastnosti [16; 17].

2. Teoretická část

2.1. Příprava keramického polotovaru

Formování keramického polotovaru je důležitou součástí procesu přípravy keramického výrobku, při kterém je keramický práškový materiál formován do tvaru výsledného produktu. Nedokonale vytvořený keramický polotovar má negativní vliv na následný proces slinování a výsledné strukturní a mechanické vlastnosti produktu [18]. Existuje velké množství technik formování keramického polotovaru, kterými je možné dosáhnout požadovaných výsledků [19].

Proces formování keramického polotovaru je náročný z hlediska dosažení rovnoměrné hustoty v celém objemu. Riziko nehomogenit keramického polotovaru tkví v následném slinovacím procesu, při kterém může docházet k rozdílnému smršťování v jednotlivých částech tělesa, a tím i ke vzniku vnitřního pnutí a případnému praskání. Tomuto nežádoucímu jevu se dá zabránit pomocí různých metod formování, které se dělí podle počátečního stavu keramického materiálu. Procesy dělíme na suché metody používající keramický práškový materiál, mokré metody, které používají suspenze, a plastické tvarování, které používá keramickou pastu [20]. Důležitým faktorem pro výběr vhodné formovací metody je velikost a tvar výrobku, dále pak je nutné zvážit požadavky na reprodukovatelnost, rozměrové tolerance a produktivitu [18]. Formovací metody využití v experimentální části diplomové práce jsou podrobně popsány v následujících kapitolách.

2.1.1. Jednoosé lisování

Jednoosé lisování (uniaxial pressing) je nejčastěji používanou metodou pro formování jednoduchých tvarů těles. Vstupním materiálem je suchý keramický prášek obsahující 0–5 hm.% pojiva. Pro eliminaci špatného toku velmi jemných částic prášku můžou být při jednoosém lisování použity také granule slisovaného prášku [18; 19; 21]. Principem jednoosého lisování je aplikace tlaku na keramický práškový materiál uvnitř formy a následné vyjmutí vylisku. Celý proces může být rozdělen do tří fází: plnění formy, lisování a vysunutí vylisku.

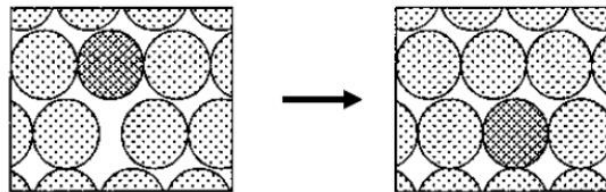
Plnění formy

Prvním krokem v procesu lisování je plnění prostoru mezi dvěma písky částicemi keramického prášku. Jedním z kritických bodů jednoosého lisování je nehomogenní rozmístění částic právě při plnění formy. Tok keramického práškového materiálu do formy lze zlepšit použitím práškového materiálu se širší distribucí velikosti částic, významný vliv má také jejich tvar. V nasyceném stavu se zaplnění prostoru práškem pohybuje mezi 25–35 % [19].

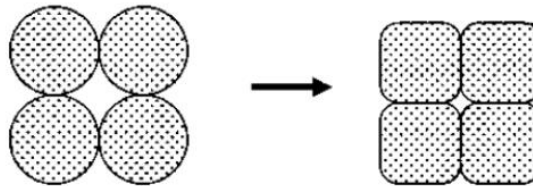
Lisování

Po naplnění formy mají částice nahodilé uspořádání, v objemu jsou nevyplněné prostory, které se při aplikaci tlaku začnou zmenšovat. U keramických práškových materiálů, které obsahují velké slabě vázané aglomeráty, se proces zhuťování dělí do dvou fází. V první fázi procesu dochází ke zmenšování velkých dutin přesouváním aglomerátů. V druhé fázi pak dochází k fragmentaci aglomerátů a zaplňování menších dutin. Působením tlaku dochází jak k elastické deformaci částic prášku, tak i k zmenšování dutin. Na Obr. 1 jsou schematicky znázorněny tři stádia prášku při lisování

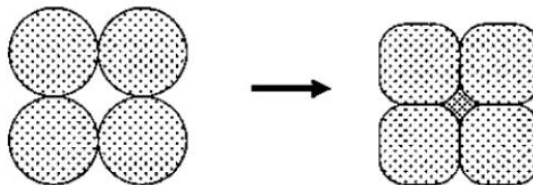
keramických polotovarů. Při elastické deformaci částic působí na stěnu formy velké tlaky, které přispívají k tvorbě defektů při vysouvání vylisku z formy [19].



Přeskupení: vyplnění velkých prostor



Deformace: vyplnění malých prostor



Fragmentace: vyplnění prostor jemnými částicemi

Obr. 1 Zaplnění prostoru částicemi po aplikaci uniaxiálního tlaku [19]

Významným problémem jednoosého lisování je nehomogenní slisování keramického polotovaru. První z příčin tohoto jevu je tření mezi práškem a stěnou formy. Toto tření způsobuje snížení aplikovaného tlaku v nižších vrstvách tělesa. Proto místa vystavená vyššímu tlaku budou mít vyšší hustotu než místa, na něž působil tlak nižší, a tedy že těleso bude ve svém objemu nehomogenně slisované.

Druhým důvodem pro rozdílnou hustotu je nerovnoměrné zaplnění formy práškovým materiálem. Prášek z takto nerovnoměrně zaplněného prostoru se při aplikaci tlaku nepřesune [19]. Místa s vyšším množstvím prášku pak vedou k vyšší hustotě v takto zaplněné oblasti.

Třetím zdrojem nehomogenit, jsou pevné aglomeráty v práškovém materiálu, které brání homogennímu působení tlaku na okolní měkčí matici. Vznikají tak shluky pórů a nehomogenit.

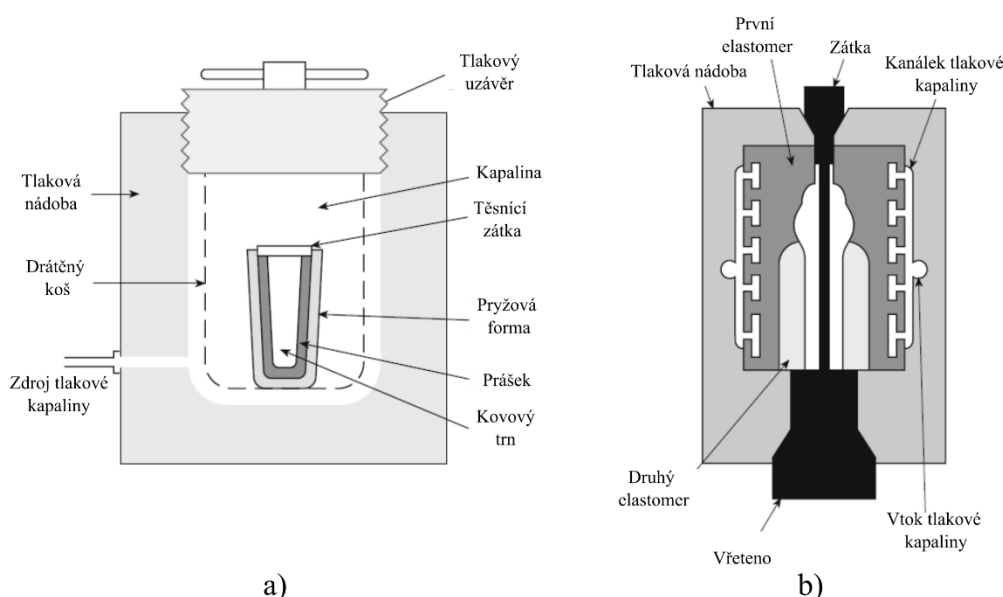
Vysunutí vylisku

Při lisování dochází k elastické deformaci, která je po odstranění aplikovaného tlaku uvolněna. K vysunutí vylisku z formy dochází pomocí spodního pístu, který vysune již hotový keramický polotovar. Velikost elastické deformace závisí na chemickém složení keramického práškového materiálu, obsahu organických aditiv a aplikovaném tlaku. Uvolněním může docházet ke vzniku defektů. Přidáním lubrikantu do keramického prášku se snižuje tření keramického polotovaru o stěny formy, a tak se snižuje riziko vzniku prasklin [21]. Další možností, jak předcházet vzniku defektů, je zvýšení pevnosti keramického polotovaru přidáním vhodného pojiva [19].

Pro svou jednoduchost a finanční dostupnost je jednoosé lisování nejpoužívanější průmyslovou metodou výroby keramických polotovarů. Rychlost produkce závisí na objemu a složitosti lisované součásti [18].

2.1.2. Izostatické lisování za studena

Izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing) využívá působení hydrostatického tlaku kapaliny. Oproti jednoosému lisování, kde tlak působí pouze v jednom směru, dochází při izostatickém lisování k působení tlaku na těleso rovnoměrně ze všech směrů. To se pozitivně projevuje na homogenním rozložení relativní hustoty v keramickém polotovaru. V praxi se využívají dva hlavní způsoby lisování nazývané wet bag a dry bag. V izostatickém lisu lze dosáhnout tlaků 20–1400 MPa, avšak v průmyslových podmínkách se využívají tlaky kolem 400 MPa [18; 20].



Obr. 2 Diagram izostatického lisování [18]

a) metoda wet bag, b) metoda dry bag

Wet bag

První způsob izostatického lisování za studena tzv. wet bag je znázorněn na Obr. 2 a). Prášek se nasype do pryžové formy, která se uzavře zátkou, aby nedošlo ke kontaminaci prášku tlakovou kapalinou, a následně je vakuována. Vykuvovaná forma se následně ponoří do tlakové nádoby s kapalinou (používá se nejčastěji olej, nebo voda). Po uzavření nádoby dochází k natlakování kapaliny, tlak působí na pryžovou formu, a jejím prostřednictvím i na keramický prášek. Takto dochází ke zhuštění prášku a vzniku výlisku. Po uvolnění tlaku dochází k odpružení pryžové formy a výlisek lze snadno vyjmout. Nevýhodou tohoto procesu je riziko kontaktu tlakové kapaliny s keramickým práškovým materiálem. K tomu může dojít při špatném utěsnění pryžové formy. Tento způsob izostatického lisování je obtížné automatizovat [18], avšak při vhodném nastavení lze dosáhnout produkční rychlosti 1–60 cyklů za hodinu.

Dry bag

Pryžová forma, která je pevnou součástí tlakové komory, zamezuje kontaktu tlakové kapaliny s keramickým práškem. Největším problémem této technologie je nutnost

zajistit homogenní rozložení tlaku na práškový materiál. K tomuto účelu se pro výrobu formy využívají pryže o různých mechanických vlastnostech. Uvnitř pryžové formy je vytvořen systém kanálků pro vedení tlakové kapaliny. Takto konstruovaná forma zajišťuje homogenní působení tlaku na těleso. Středem formy vede kovové vřeteno, na které se keramický prášek lisuje. Dry bag technologie je hojně využívána při výrobě izolátorů zapalovacích svíček a byla vyvinuta pro zvýšení produkce výroby. Produkce polotovaru je totiž výrazně jednodušší než u metody wet bag, keramický polotovar lze totiž výrazně jednodušeji vyjmout z pryžové formy díky kovovému vřeteni. Pokud je proces vhodně optimalizován, lze dosáhnout rychlosti produkce 1000–1500 cyklů za hodinu [18; 19; 20; 21].

Oproti jednoosému lisování dochází při izostatickém lisování za studena ke vzniku defektů méně často, avšak při rychlém uvolnění tlaku může docházet k delaminaci a praskání [19]. Nevýhodou izostatického lisování je obtížná kontrola nad tvarem lisovaného tělesa. Z tohoto důvodu běžně následuje obrábění na požadovaný tvar. Metody obrábění keramického polotovaru nejsou nosným tématem této práce, ale jsou blíže popsány v příslušné literatuře [18; 20].

2.2. Slinování

Slinování je proces, při kterém se působením tepla stává z práškového kompaktu tuhé těleso. Slinováním získává keramický materiál své výsledné mechanické a fyzikální vlastnosti [22].

2.2.1. Hnací síla a mechanismy slinování

Slinování je v literatuře popsáno jako proces, při kterém dochází za zvýšených teplot ke snižování povrchové energie práškového kompaktu [23]. Ke snižování povrchové energie dochází díky transportu atomů mezi jednotlivými částicemi přes místa styku částic prášku. K pohybu atomů dochází za zvýšených teplot, protože nejčastějším mechanismem slinování je difúze, což je tepelně aktivovaný proces. V místech styku částic dochází k tvorbě krčků, ty zajišťují manipulační pevnost slinovaného tělesa a jsou výsledkem prvního stupně slinování. Hnací silou slinovacího procesu je snižování povrchové energie, ta se snižuje se zmenšujícím se mezifázovým povrchem. Toto chování popisuje rovnice:

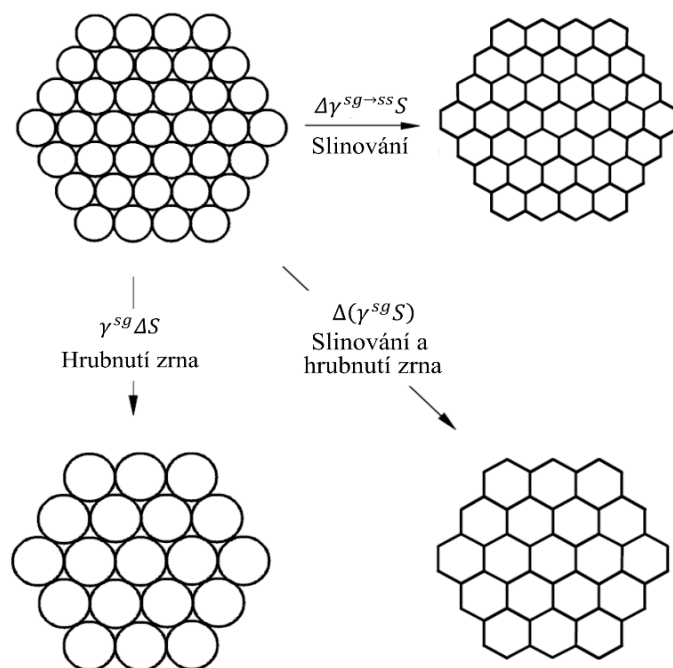
$$\Delta(\gamma^{sg}S) = \Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}S + \gamma^{sg}\Delta S, \quad (1)$$

kde:

- γ^{sg} je povrchová energie rozhraní keramických částic (s – solid) a plynu (g – gas),
- $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}$ je změna povrchové energie ($\gamma^{ss} - \gamma^{sg}$) při tvorbě hranic zrn slinováním,
- S je celkový povrch částic prášku tvořících keramický polotovar,
- ΔS je změna povrchu způsobená hrubnutím částic.

Oba členy na pravé straně rovnice (1) jsou záporné, a tak je splněna základní termodynamická podmínka, která říká, že při daném termodynamickém ději musí docházet ke snižování energie. Protože na pravé straně rovnice (1) jsou dva záporné členy může ke snižování povrchové energie docházet dvěma pochody: slinováním a hrubnutím zrn [24].

Oba mechanismy snižování povrchové energie jsou schematicky znázorněny na Obr. 3. Slinování a hrubnutí zrn si při snižování povrchové energie vzájemně konkurují [25]. Hrubnutí zrn má negativní vliv na výsledné mechanické vlastnosti slinutého keramického tělesa, proto je většinou žádoucí, aby byla zrna co nejmenší [26]. Pro dosažení ideálních vlastností je důležitá také relativní hustota slinutého tělesa [22; 25], která je definována jako poměr objemové hmotnosti (hustoty) materiálu vůči jeho teoretické hustotě. Ke zvýšení relativní hustoty při současném zachování velikosti zrn se používají procesy využívající působení vnějšího tlaku, jako jsou například hot pressing a hot isostatic pressing, které jsou popsány níže v textu.



Obr. 3 Vliv slinování a hrubnutí zrna na změnu povrchové energie [26]

Existují i další proměnné, které mají vliv na výslednou velikost zrn a relativní hustotu. Rozdělují se na materiálové a procesní, jejich výčet uvádí Tabulka 1. Pro keramické polotovary, které obsahují více než jeden druh prášku, je homogenita smísení jednotlivých složek klíčovým faktorem [26].

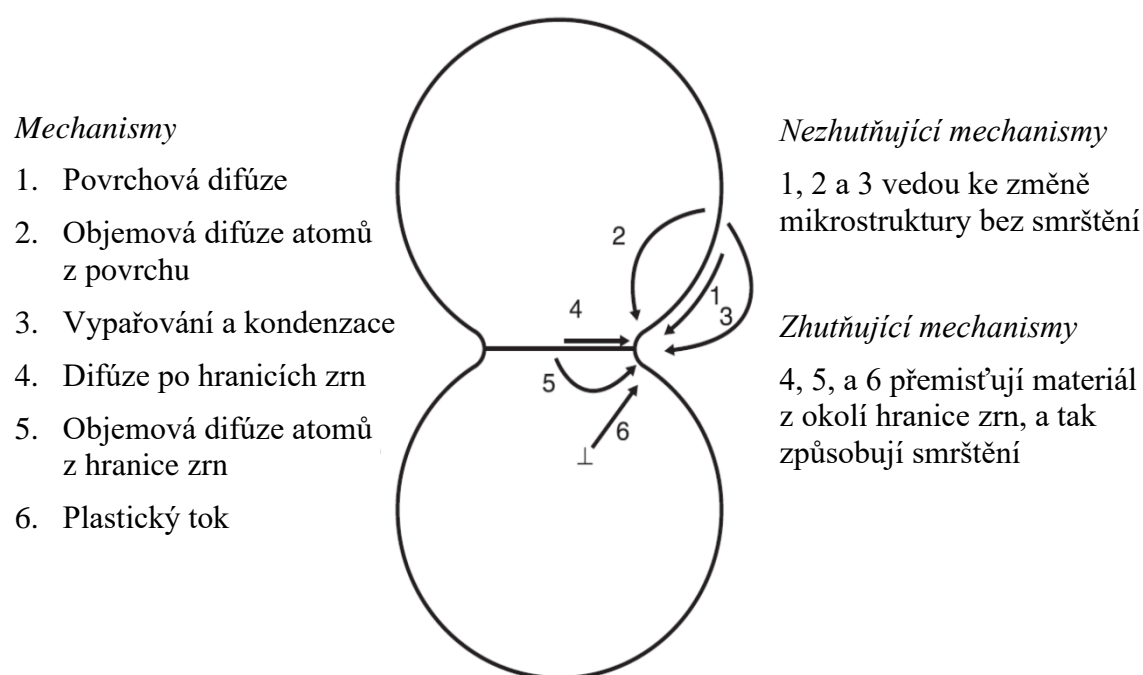
Tabulka 1 Rozdělení proměnných ovlivňujících slinování a výslednou mikrostrukturu [9]

Materiálové proměnné	Prášek – Tvar, velikost částic, distribuce velikosti částic, aglomerace Chemie – Složení, nečistoty, nehomogenity
Procesní proměnné	Tvarování keramického polotovaru – Metoda tvarování, procesní tlak Slinování – Teplota, čas, tlak, slinovací atmosféra, rychlosti ohřevu

Ke slinování dochází pomocí několika mechanismů transportu atomů, nebo iontů. Základními mechanismy přesunu atomů jsou: transport v plynné fázi (vypařování a kondenzace), povrchová difúze, objemová difúze (atomů z povrchu), objemová difúze (atomů z hranice zrn), difúze po hranicích zrn a plastický tok. Mechanismy transportu

atomů se dělí do dvou skupin: mechanismy přispívající ke zhutňování a mechanismy nepřispívající ke zhutňování. Ke zhutňování přispívají pouze mechanismy, které transportují částice z okolí hranic zrn do oblasti krčku. Pokud převládají zhutňující mechanismy, dochází kromě hrubnutí zrn i k úbytku pórů. V případě, kdy dochází ke slinování mechanismy, které nepřispívají ke zhutňování, vzniká při slinování porézní mikrostruktura. Na Obr. 4 jsou schematicky znázorněny zhutňující a nezhutňující mechanismy přenosu hmoty. Pro keramické materiály je specifické, že v podstatě nedochází k plastickému toku dislokací, neboť jich keramiky obsahují pouze malé množství a jejich pohyb je značně obtížný [23].

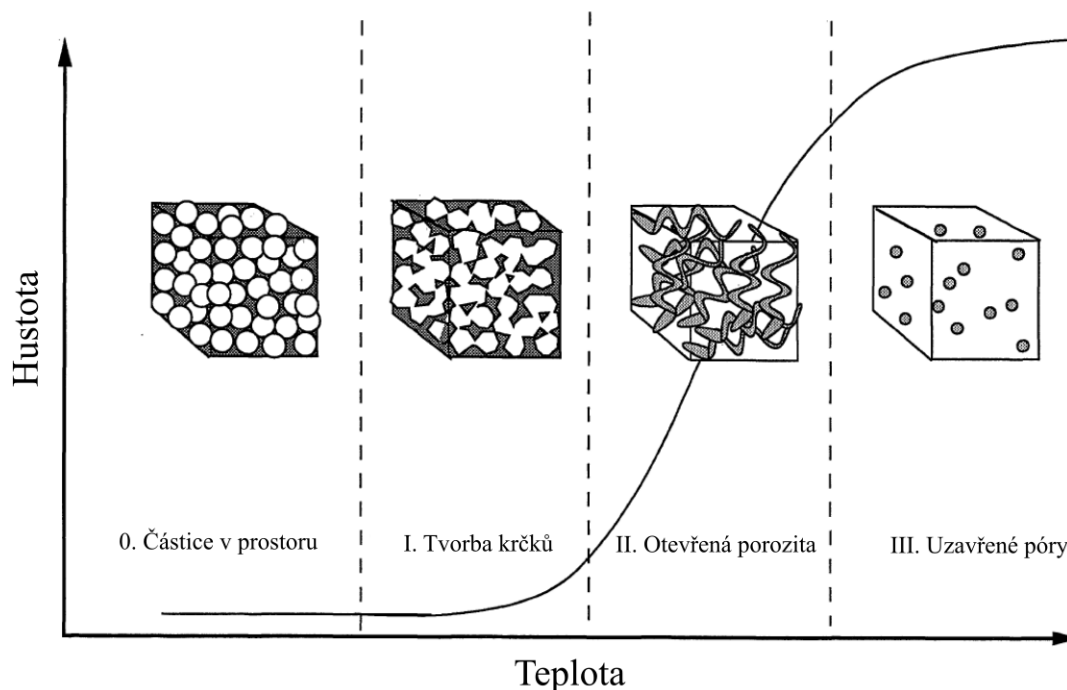
Protože je slinování tepelně aktivovaný proces, silně závisí na množství přijaté tepelné energie, a tedy i na čase, po který je tato energie přijímána. Celý průběh slinovacího procesu se dělí do tří fází: první fáze (tvorba krčků), druhá fáze (otevřená pórovitost), třetí fáze (uzavírání pórů), viz Obr. 5.



Obr. 4 Schematické znázornění mechanismů pohybu hmoty mezi dvěma částicemi [23]

V první fázi celého procesu dochází k tvorbě krčků mezi částicemi prášku a k jejich rozšiřování. Přesný popis tvorby krčků pro částice nepravidelného tvaru a různých velikostí není triviální, proto se pro popis kinetiky slinování obvykle zavádí zjednodušený model, který bere v potaz pouze dvě kulové částice o stejné velikosti, viz. např. Obr. 4. Jak již bylo zmíněno výše, k transportu atomů nebo iontů může docházet pomocí šesti transportních mechanismů. V závislosti na zdroji atomů, místě, ze kterého se atomy přesunují do krčku, dochází nebo nedochází ke smršťování. Mechanismy, jejichž zdrojem jsou atomy z povrchu částice, nevedou ke smršťování [23; 27]. V počáteční fázi slinování dochází také k odstranění velkých nerovností v zakřivení částic prášku a následnému zakulacení. Tato fáze trvá do stavu, kdy tloušťka krčku dosáhne 0,4–0,5 průměru částice a relativní hustota se zvýší na ~65 % z původní relativní hustoty keramického polotovaru 50–60 % [25]. Součástí tvorby krčků, které se uskutečňuje pohybem atomů z hranic vznikajících zrn, je také smršťování (zhuťování), které dosahuje při první fázi slinování hodnot 3–5 %.

V momentě, kdy jsou krčky vytvořeny, nastává druhá fáze slinování, nazývaná fáze otevřené porozity. Jednotlivé částice se spojí a vzniká síť otevřených pórů. Materiál může být považován za jakousi rigidní houbu se sítí prolínajících se tubulárních pórů, které jsou otevřeny směrem k vnějšímu povrchu tělesa [28]. Ve druhé fázi slinování dochází k výraznému nárůstu hustoty tělesa. Tubulární póry se během druhého stádia zmenšují ve svém poloměru až dojde k jejich uzavírání do malých kulových pórů, tímto uzavřením končí druhý stupeň slinování a začíná závěrečná třetí fáze slinování. K uzavírání pórů dochází u různých materiálů při dosažení relativních hustot ~90–96 % [25; 29].



Obr. 5 Fáze slinování [28]

V poslední fázi slinování se tubulární póry na hranicích zrn rozpadají na menší kulovité póry. Přítomnost pórů na hranicích zrn zpomaluje růst zrn [30]. Uzavřené póry se mohou v tělese zmenšovat díky difúzi, která po hranicích zrn probíhá snáze než uvnitř zrna. Pokud se póry odtrhnou od hranice zrna, zůstanou uzavřeny uvnitř zrna a jejich následná eliminace je pak obtížná.

2.2.2. Slinovací metody

Slinovací metody se nejčastěji rozdělují do dvou základních kategorií: slinovací procesy bez aplikovaného tlaku a slinovací procesy s aplikovaným tlakem. Slinování s aplikovaným tlakem se využívá pro některé pokročilé aplikace keramiky (transparentní keramiky, bio keramiky, strukturní keramiky atd.). Působící tlak výrazně přispívá ke zhutňování [22]. Následuje výčet a popis nejčastěji využívaných metod slinování, další metody jsou popsány v příslušné literatuře [30; 25].

Konvenční/beztlaké slinování

Konvenční slinování bez aplikovaného tlaku je nejlevnější a technicky nejméně náročný proces. Slinovací proměnné, které je možné při beztlakém lisování měnit, jsou slinovací teplota, rychlost ohřevu, doba výdrže na teplotě a pecní atmosféra (atmosféru je možné měnit pouze v k tomu určených pecích) [22]. Keramický polotovár nebo

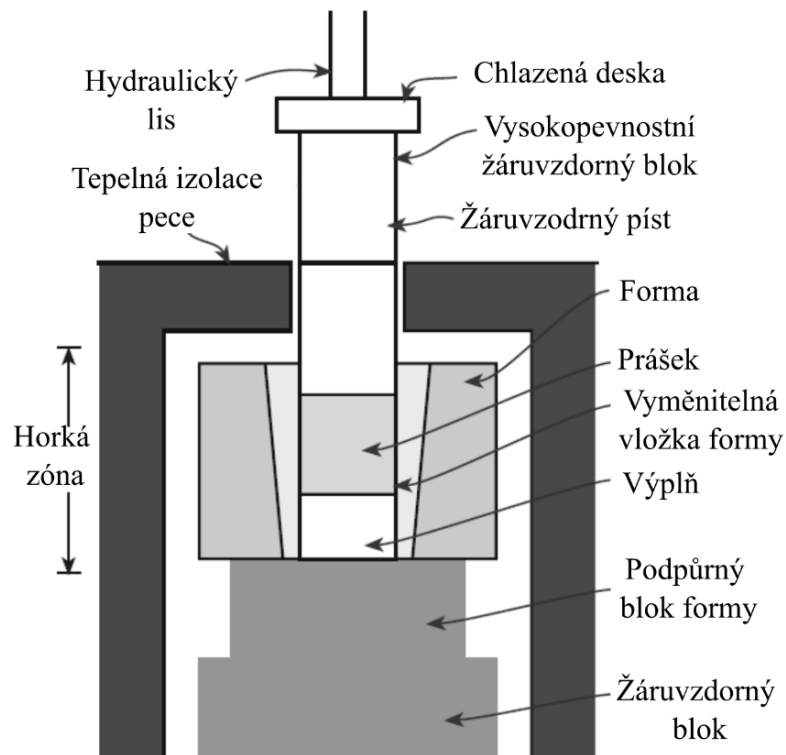
předslinutý vzorek je vložen do prostoru pece, v němž je primárním zdrojem energie pro transport atomů teplo dodávané topnými elementy [21].

Lisování za horka (HP – Hot pressing)

Hot pressing, neboli lisování za horka, je metoda slinování s aplikací externího tlaku, která je velmi podobná jednoosému lisování. Aparatura se sestává z vysokotlaké formy a pístů stejně jako aparatura jednoosého lisování. Sestava horkého lisu je však umístěna uvnitř vysokoteplotní pece, viz Obr. 6. V průběhu horkého lisování dochází ke slinování keramického polotovaru díky tepelné energii a dodatečné energii, která je dodána formou tlaku. Tento proces má následující výhody oproti konvenčnímu slinování:

- Keramický prášek nemusí být nejvyšší kvality pro dobré zhutnění.
- Velké póry způsobené nedokonalým mícháním prášku jsou jednodušeji odstraněny.
- Slinovací teploty jsou nižší než u slinování bez externího tlaku.
- Díky nízkým teplotám nedochází k výraznému růstu zrn.
- Metodou HP lze slinovat materiály s kovalentní vazbou bez přidaných aditiv.

Hlavní nevýhodou jsou vysoké nároky na formu a písty, které stlačují prášek za vysokých teplot. Tyto formy zpravidla nemají dlouhou životnost. [18] Tyto kritické součástky mohou být vyrobeny z molybdenu, tantalu, superslitin, nebo keramik na bázi Al_2O_3 nebo SiC, často se také používá grafit [18; 21]. Nejčastěji používané tlaky se pohybují v rozmezí 6,9 – 34,5 MPa [21].



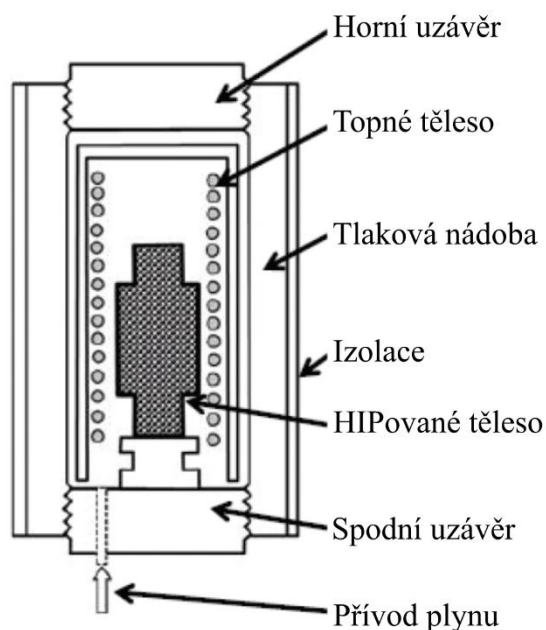
Obr. 6 Schéma horkého lisování [18]

Izostatické lisování za horka (HIP – Hot isostatic pressing)

Hot isostatic pressing (dále jen HIP) je další metoda slinování se současným působením vnějšího tlaku. Proces HIP je principiálně podobný izostatickému lisování keramického polotovaru, ale izostatický přenos tlaku není zajištěn kapalinou, ale plynem. Tělesa jsou vložena do tlakové nádoby, ve které jsou umístěny topné elementy. Následně je do komory přivedeno tlakové medium a topná tělesa zajišťují kontinuální zvyšování teploty. Přenos tlaku je zajištěn pomocí inertního plynu, nejčastěji se používá argon či helium, schéma zařízení je zobrazeno na Obr. 7. Aplikovaný tlak také snižuje slinovací teplotu, což vede k omezení nechtěného růstu zrn [31; 32; 18]. HIPování se může dělit do dvou kategorií [18]:

- Zapouzdřené: HIPovaný prášek je hermeticky uzavřen do deformovatelného obalu a následně HIPován.
- Nezapouzdřené: keramický polotovar je nejprve slinován do fáze uzavřené pórovitosti a teprve po uzavření pórů je HIPován.

Proces zapouzdřeného HIPu se používá přímo k formování prášku do požadovaného tvaru. Keramický práškový materiál se nasype do připraveného obalu, který má tvar požadovaného výrobku. Obal musí být vakuován a následně hermeticky uzavřen. Při HIPování se obal z důvodu působení externího tlaku začne deformovat a tlačít na keramický prášek a dochází ke slinování. Vhodné materiály pro obal musí být plastické při HIPovacích teplotách; pro teploty v rozmezí 1100–1200 °C se například používají korozivzdorné oceli [32]. Dalším možným způsobem je připravit keramický polotovar konvenčními metodami tvarování, provést předslinutí pro lepší manipulovatelnost a následně nanést práškové sklo. Sklo se za zvýšené teploty stane viskózním a pokryje polotovar ochranou vrstvou. Pro správné fungování procesu je nutné, aby se stlačený plyn nedostal dovnitř obalu, a tak nezpůsobil vyrovnání tlaků v tlakové komoře a uvnitř vzorku. Po dokončení HIPování je nutné obal šetrně odstranit [32; 18].



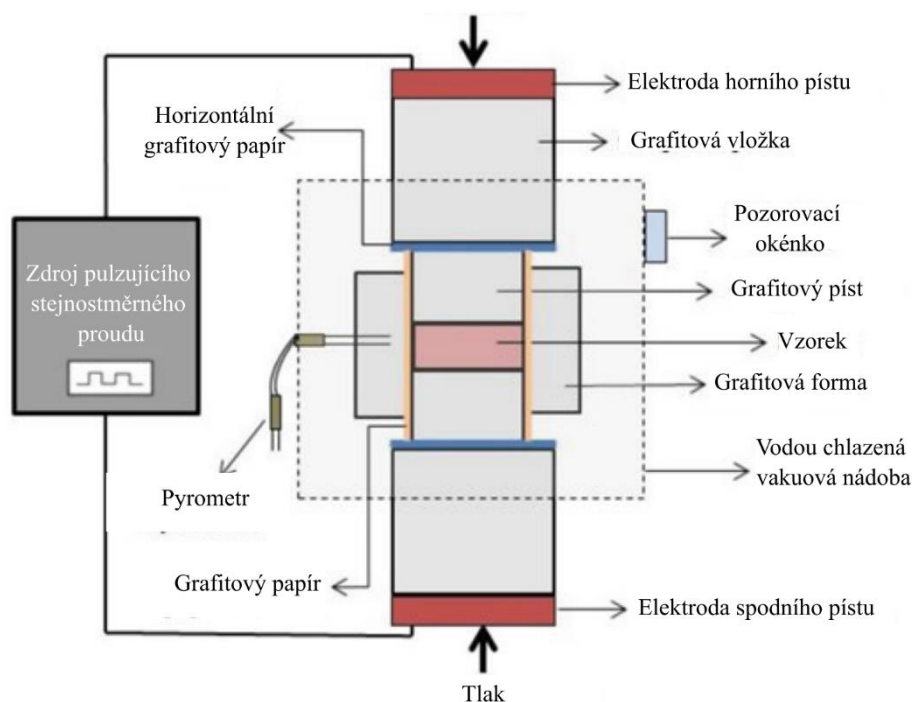
Obr. 7 Schéma zařízení pro HIP [53]

Druhou variantou je HIPování tělesa bez vnějšího zapouzdření. U takového tělesa musí nejprve dojít k jeho formování a následně ke slinování až do bodu, kdy se uzavřou vnější póry, tedy je ukončena druhá fáze slinování. Póry v oxidových keramických materiálech ZrO_2 , $MgAl_2O_4$ a Al_2O_3 se uzavírají při relativních hustotách 92–96 % [29]. Hustota, při které daný materiál dosahuje uzavřené pórovitosti, je materiálovou charakteristikou a nazýváme ji kritická hustota [29]. Výhodou této metody je, že není třeba těleso obalovat a obalu jej zbavovat [32].

Uvnitř tlakové nádoby lze dosáhnout tlaku v rozmezí 50–300 MPa [31]. HIPování se využívá jak pro slinování keramiky, tak i v práškové metalurgii kovů. Hlavní nevýhodou této metody je její cena, protože jak pořizovací cena HIPu, tak náklady na jeho provoz jsou vysoké [18].

Spark plasma sintering (SPS – Spark plasma sintering)

Spark plasma sintering (dále jen SPS) je slinovací metoda podobná lisování za horka s tím rozdílem, že k ohřevu se využívá pulzního stejnosměrného proudu. Práškovým prekurzorem při procesu SPS je široké spektrum práškových materiálů (keramické materiály, čisté kovy, slitiny). V průběhu slinování se pro zhutňování využívá současně externí tlaku a elektrického pole pro zhutňování viz Obr. 8. Hlavním rozdílem oproti lisování za horka je zdroj tepla, v případě lisování za horka se využívá externího zdroje tepla (topných elementů), zatímco u metody SPS je zdrojem tepla elektrický proud, který prostupuje skrz vodivou lisovací formu (v případě, že je vzorek vodivý, tak i skrz vzorek), kde vzniká elektrické pole a vytváří se teplo [33]. Takto lze dosáhnout velmi vysokých rychlostí ohřevu vzorku až 600 °C/min [25]. Tyto podmínky umožňují dosahovat velkých relativních hustot v krátkém čase s minimálním hrubnutím zrn. Pro slinování transparentních keramik je metoda SPS méně vhodná než HIPování, protože grafitová forma způsobuje znečištění vzorku.



Obr. 8 Schématické znázornění zařízení SPS [33]

2.3. Optické vlastnosti pevných látek

2.3.1. Interakce světla s pevnou látkou

Při kontaktu světla s pevnou látkou dochází k několika dějům. Část světla může tělesem projít, část se může odrazit a část může být materiálem pohlcena. K odrazu dochází na rozhraní dvou materiálů s odlišnými optickými vlastnostmi. Intenzita dopadajícího záření I_0 na těleso je součtem intenzity prošlého záření I_T , odraženého záření I_R a pohlceného záření I_A což se dá napsat jako [34]:

$$I_0 = I_T + I_R + I_A. \quad (2)$$

Rovnice (2) lze napsat také následujícím způsobem:

$$1 = T + R + A, \quad (3)$$

kde:

- T je transmitance (I_T/I_0) – relativní množství prošlého záření,
 R je reflektance (I_R/I_0) – relativní množství odraženého záření,
 A je absorbance (I_A/I_0) – relativní množství absorbovaného záření.

Materiály, které jsou schopné propouštět záření s relativně nízkým podílem absorbovaného a rozptýleného záření, se nazývají transparentní. V průsvitných materiálech je propouštěné světlo rozptýleno na strukturních nehomogenitách. Objekty pozorované skrz vzorek z průsvitného materiálu nejsou zřetelně rozpoznatelné. Pokud je však mezi vzorkem a pozorovaným objektem malá vzdálenost, tak se i průsvitný materiál může jevit jako transparentní (pozorovaný objekt je zřetelně rozpoznatelný). Pro transparentní materiály však vzdálenost mezi pozorovaným objektem a vzorkem nemění zřetelnost pozorovaného objektu. V technické praxi je potřebné rozlišovat materiály, které jsou transparentní a které vykazují pouze průsvitnost [35].

Lom světla

Při přechodu záření ze vzduchu do transparentního materiálu dochází ke snížení rychlosti šíření dopadajícího záření a pokud paprsek dopadá na rozhraní prostředí pod určitým úhlem, tak dochází i k zakřivení trajektorie paprsku. Tento jev se nazývá lom světla a popisuje se pomocí indexu lomu světla. Index lomu světla n je definován jako poměr rychlosti světla ve vakuu c a rychlosti šíření světla v daném prostředí v , což popisuje následující rovnice:

$$n = \frac{c}{v} \quad (4)$$

Protože světlo je elektromagnetické záření, závisí jeho rychlost šíření v materiálu na elektrické permitivitě a magnetické permeabilitě, a to podle vztahu:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \cdot \mu}}, \quad (5)$$

kde:

- v je rychlost šíření elektromagnetického záření v optickém prostředí,

ε je elektrická permitivita optického prostředí, daná součinem relativní permitivity ε_r a permitivity vakua ε_0 ,

μ je magnetická permeabilita optického prostředí, daná součinem relativní permeability μ_r a permeability vakua μ_0 .

Analogicky funguje vztah (5) i pro rychlost šíření elektromagnetického záření ve vakuu. Za předpokladu, že keramické materiály jsou jen slabě magnetické, pak hodnota relativní magnetické permeability je přibližně rovna jedné. Za těchto předpokladů se dá z rovnice (5) odvodit následující vztah pro index lomu světla [36]:

$$n \cong \sqrt{\varepsilon_r}, \quad (6)$$

kde:

ε_r je dielektrická konstanta (relativní permitivita).

Velikost indexu lomu je závislá na fyzikálních proměnných, jako jsou například vlnová délka, teplota a tlak. Závislost indexu lomu na vlnové délce se nazývá disperze [37; 34]. Disperze se rozděluje na normální disperzi a anomální disperzi. V případě normální disperze index lomu světla roste se zkracující se vlnovou délkou dopadajícího záření. Pokud s klesající vlnovou délkou světla klesá i index lomu, pak můžeme hovořit o anomální disperzi [36]. Hodnoty velikosti indexu lomu světla se u pevných látek pohybují v rozmezí od 1,3 do 2,9 [38]. Například křemičité sklo má index lomu 1,546 [38], spinel MgAl_2O_4 má index lomu 1,72, Al_2O_3 1,77 a c- ZrO_2 dokonce 2,17 [37].

Odraz světla

Na rozhraní optických prostředí o různých indexech lomu dochází k rozptylu světla. Odrazivost R udává, jaká část dopadajícího záření je odražena od rozhraní. Pokud záření dopadá kolmo na povrchu vzorku, dá se odrazivost spočítat podle vztahu:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2, \quad (7)$$

kde:

n_1 a n_2 jsou indexy lomu jednotlivých prostředí.

Uvažujeme-li jako jedno z optických prostředí vakuum nebo vzduch, změní se rovnice (7) následovně:

$$R = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2, \quad (8)$$

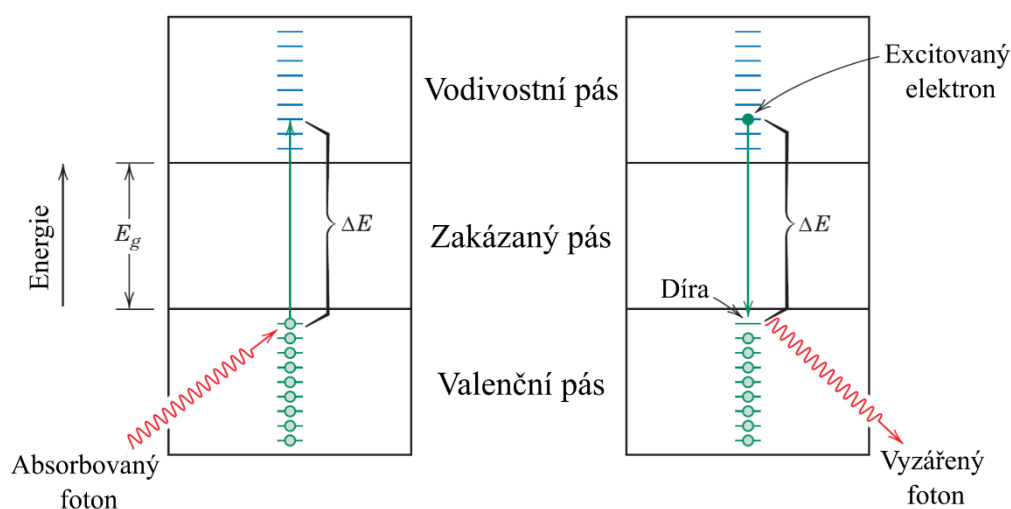
kde:

n_2 je index lomu tělesa na které dopadá záření.

Z rovnice (8) je možné odvodit, že pro zvyšující se index lomu pevné látky n_s se bude odrazivost zvětšovat. To znamená, že čím větší je index lomu, tím vyšší podíl dopadajícího záření se odrazí na optickém rozhraní [34].

Absorpce světla

Při průchodu záření látkou dochází k ztrátám na intenzitě procházejícího paprsku. Tento jev je zapříčiněn výše popsaným lomem světla a odrazem, další část záření je pak absorbována. K absorpci záření dochází dvěma základními pochody: elektrickou polarizací a elektrickou excitací. Při průchodu světla dochází k interakci elektrické složky světla s oblakem elektronů [34]. Tato interakce se nazývá elektrická polarizace a může mít dva důsledky, a to pohlcení části energie záření, nebo zpomalení propagace světelné vlny. Elektrická excitace se vyznačuje pohlcením fotonu a excitací elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Excitováním elektronu vzniká ve valenčním pásu díra a excitovaný elektron se může volně pohybovat ve vodivostním pásu. Aby mohl být elektron excitován, je nutné, aby energie záření byla vyšší než E_g , což je energie zakázaného pásu. Obr. 9 znázorňuje zjednodušený proces excitace elektronu do vodivostního pásu a následné vyzáření fotonu při návratu elektronu do původní hladiny. Šířka zakázaného pásu je určujícím faktorem, jestli materiál nebude pohlcovat světlo, a pak může být průhledný, či jestli bude absorbovat pouze určité vlnové délky, a tak se bude jevit jako zbarvený, či zda bude zcela neprůhledný. Pokud excitovaný elektron spadne zpátky do valenčního pásu, uvolní záření o energii ΔE , a tento jev se nazývá luminiscence.



Obr. 9 Absorpce záření mechanismem excitace a následné vyzáření fotonu [34]

Bílé světlo je elektromagnetické záření s celou škálou vlnových délek. Pokud je nějaká vlnová délka objektem absorbována, reziduální spektrum způsobí změnu barevnosti daného tělesa [34]. Celková intenzita propuštěného záření lze popsat rovnicí:

$$I_T = I_0(1 - R)e^{-\alpha t}, \quad (9)$$

kde:

- I_T je intenzita záření prošlého materiálem,
- I_0 je intenzita dopadajícího paprsku,
- R je celková odrazivost materiálu,
- α je absorpční koeficient,

t je tloušťka vzorku.

Pokud by tedy materiál vykazoval ideální transparentní chování, absorpční koeficient α by byl nulový a absorpce by tak nezáležela na tloušťce vzorku, ovšem dopadající záření by neprošlo bez ztrát. Tyto ztráty jsou způsobeny opakovaným odrazem od obou povrchů tělesa. Existuje tedy teoretický limit optické propustnosti, který lze spočítat pomocí následující rovnice [34; 35]:

$$T_{th} = (1 - R) = \frac{2n}{n^2 + 1}, \quad (10)$$

kde:

n je index lomu záření prošlého materiálem,

T_{th} je teoretický limit optické propustnosti.

Teoretický limit je uvažován pro dokonale hladký povrch. Pokud materiál není dokonalý, pak musíme uvažovat ztráty intenzity záření absorpcí a rozptylem. Tloušťka vzorku tedy hraje roli v transparentci materiálu a s rostoucí tloušťkou materiálu klesá optická propustnost (podle rovnice (9)).

Luminiscence

Luminiscence je jev, při kterém dojde k deexcitaci elektronu z vodivostního pásu a uvolní se energie ve formě záření. Luminiscence se tedy sestává ze dvou fází: excitace elektronu do vodivostního pásu a zpětného vyzáření energie. Existují dva způsoby, jak se může elektron vrátit do původní hladiny, a to zářivý návrat a nezářivý návrat. Pokud se elektron vrátí do původního stavu nezářivým způsobem, jeho energie se uvolní ve formě vibrací mřížky, což je transport energie ve formě tepla. Při zářivém návratu dochází k uvolnění energie ve formě elektromagnetického záření. Efektivní luminiscentní materiály jsou takové, které preferují zářivý přenos proti nezářivému. Vlnová délka uvolněného záření je charakteristická pro daný materiál, závisí na rozložení elektronových orbitalů v obalu atomů. Proces luminiscence lze rozdělit podle specifického času τ_c , který stráví excitovaný elektron ve vodivostním pásu. To je také čas, po který bude materiál uvolňovat energii ve formě záření. Luminiscence se tedy dále dělí na [39; 38]:

Fluorescenci, kde $\tau_c < 10^{-8}s$ fluorescence je tepelně nezávislý proces,

Fosforescenci, kde $\tau_c > 10^{-8}s$ fosforescence je tepelně závislý proces.

Fosforescence se pak dále dělí na krátkodobou kde $\tau_c < 10^{-4}s$ a dlouhodobou, kde $\tau_c > 10^{-4}s$ a ta se nazývá termoluminiscence.

Luminiscentní chování materiálů se odvíjí od přítomnosti aktivních prvků (aktivátorů) v průhledné matici (hostitel). Těmito aktivátory jsou nejčastěji ionty přechodných kovů, nebo kovů vzácných zemin. Pro správnou luminiscenci je jich v materiálu třeba jen malé množství [40; 41]. Na emitované záření má významný vliv nejen počet aktivních center, ale také hostitelská mřížka, ve které se aktivátory nacházejí. Dopadající záření je absorbováno maticí, nebo aktivním centrem a ve vodivostním pásu se dále relaxují do nižších energetických hladin. Z aktivátorů se následně uvolňuje záření. Energie emitovaného záření je vždy menší než energie dopadajícího záření. Tento jev se nazývá Stokesův posuv. [39]

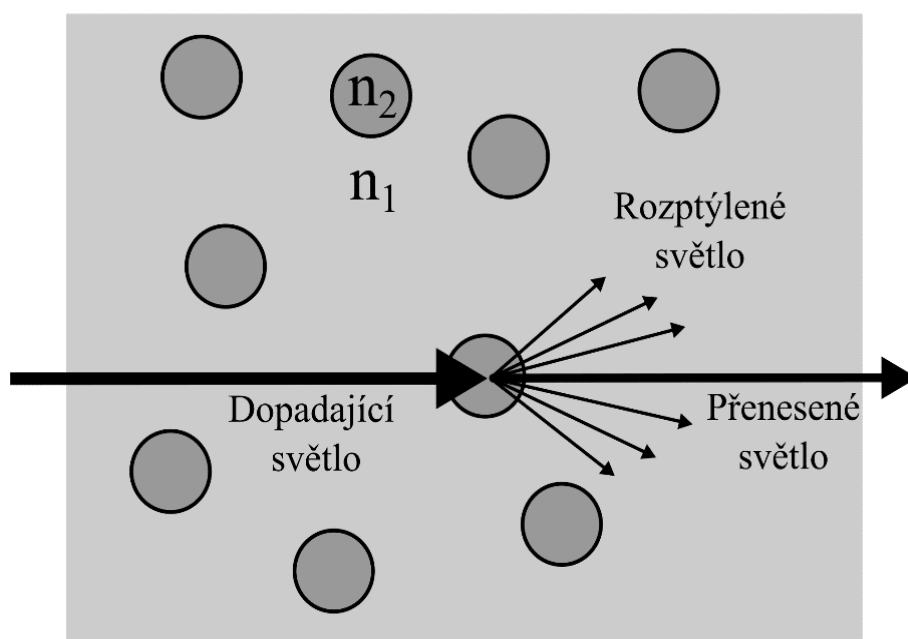
Rozdělení luminiscence podle formy energie, která excituje elektron do vodivostního pásu, uvádí Tabulka 2.

Tabulka 2 Typy luminiscence a zdroje excitace elektronu [39]

Typ	Zdroje excitace elektronů
Chemiluminiscence	energie chemické reakce
Bioluminiscence	energie chemické reakce v živém organismu
Katodoluminiscence	energie dopadajícího elektronového svazku
Elektroluminiscence	energie aplikovaného elektrického pole
Fotoluminiscence	energie elektromagnetického záření
Termoluminiscence	tepelná aktivace pomocí α , β , γ , UV nebo RTG záření
Sonoluminiscence	energie ultrazvukových vln

Rozptyl světla

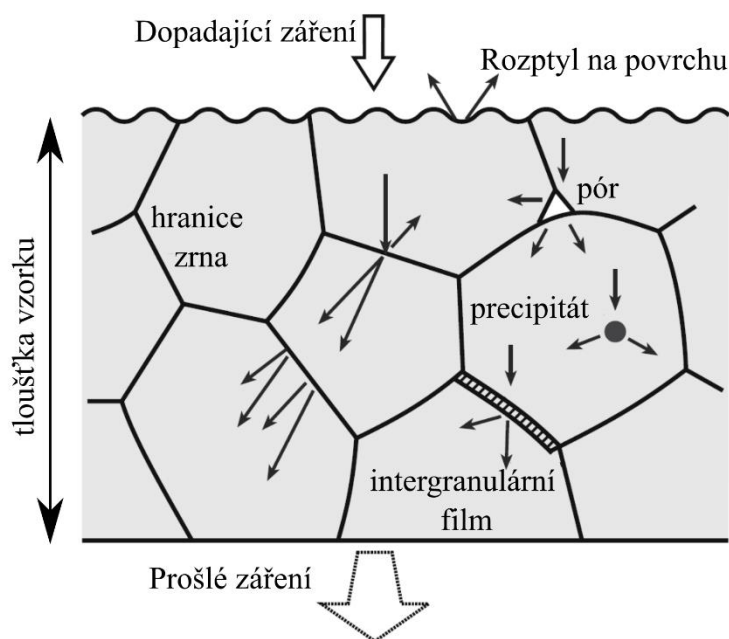
Rozptyl světla je u transparentních materiálů nežádoucí jev, ke kterému dochází při průchodu záření přes oblasti s různými indexy lomu. Polykrystalický materiál obvykle obsahuje nehomogenity, například různé fáze, trhliny, póry, a tyto nehomogenity mohou mít odlišný index lomu než má matrice, což způsobuje rozptyl světla. Na Obr. 10 je zjednodušeně znázorněn rozptyl světla způsobený nehomogenitou. U keramických materiálů s jinou, než kubickou strukturou může index lomu vykazovat různé hodnoty pro odlišné krystalografické směry. U těchto materiálů tedy také záleží na orientaci zrn. Tomuto jevu se říká dvojlom (birefringence). Překvapivě je vliv samotných hranic zrn na rozptyl světla zanedbatelný díky jejich nanometrickým rozměrům [37].



Obr. 10 Rozptyl světla na nehomogenitě s odlišným indexem lomu [37]

2.3.2. Faktory ovlivňující transparentci keramických materiálů

Transparentce polykrystalických materiálů je ovlivněna mnoha faktory, které je nutné brát v úvahu. Tyto faktory zapříčiňují neprůhlednost i u materiálů, které mají dostatečně velkou šířku zakázaného pásu E_g . Faktory neprůhlednosti se rozdělují na externí a interní. Mezi interní faktory řadíme porozitu, heterogenity a velikost zrn. Mezi externí faktory se pak řadí tloušťka vzorku a hrubost povrchu. Faktory ovlivňující rozptyl světla jsou znázorněny na Obr. 11 [18; 42].



Obr. 11 Faktory ovlivňující průhlednost polykrystalického materiálu [18]

Vliv porozity – průhlednost se výrazně snižuje i s malým zvýšením porozity, a to z důvodu rozptylu světla při přechodu rozhraní dvou materiálů s různými indexy lomu. K maximálnímu rozptylu světla dochází, když se velikost pórů blíží vlnové délce viditelného světla. Minimalizace pórovitosti se dá dosáhnout pomocí dokonalé kontroly celé technologie přípravy vzorku, která často zahrnuje i slinovací metody využívající zvýšeného tlaku, jako jsou například HIP nebo SPS.

Vliv heterogenity – k rozptylu světla může docházet na hranicích zrn, kde se index lomu mění skokově. Tento jev je zvláště důležitý pro nekubické (anizotropní) struktury. To je důvod, proč jsou pro výrobu transparentních keramik využívány většinou materiály s kubickou strukturou, avšak i materiály s jinou, než kubickou strukturou (Al_2O_3 , ferroelektrika) mohou být použity, pokud mají nanometrickou velikost zrna [42]. Podobná situace může nastat u vícefázových materiálů, kde přechod záření mezi jednotlivými fázemi znamená přechod mezi různými optickými prostředními [18; 42].

Vliv velikosti zrna – velikost zrna má vliv na rozptyl světla u opticky neizotropních materiálů, jako je například Al_2O_3 s hexagonální mřížkou. I malý rozdíl v indexu lomu podél různých krystalografických os má za následek významnou ztrátu transparentce. Tomuto jevu se říká dvojlomnost (birefringence). Aby byly dvojlomné materiály průhledné, musí mít velikost zrn menší, než je vlnová délka záření.

Vliv drsnost povrchu – dalším faktorem ovlivňujícím množství prošlého světla je drsnost povrchu. Pro snížení vlivu drsnosti povrchu na rozptyl světla je třeba povrch maximálně vyleštit. U takto vyleštěného povrchu je pak nutné vzít v potaz pouze zpětný odraz [43].

Vliv tloušťky vzorku – z rovnice (9) plyne, že jedním z parametrů ovlivňujících množství propuštěného záření, je také tloušťka vzorku.

2.3.3. Intenzita propuštěného světla v přímém směru

Intenzita propuštěného světla v přímém směru (RIT – real in-line transmission) je veličina charakterizující míru transparentnosti materiálu.

Hodnota RIT je měřena pomocí monochromatického záření, které může mít různou vlnovou délku. Zdroj emituje paprsek, který projde skrz vzorek a intenzita záření I je zaznamenána detektorem, viz Obr. 12. Tato hodnota je porovnána s intenzitou záření, která byla změřena bez vzorku I_0 . Detektor zachytává pouze nerozptýlené světlo s maximálním odklonem od přímého směru $0,5^\circ$ [43]. Hodnota RIT se vypočte podle vztahu:

$$RIT = \frac{I}{I_0}. \quad (11)$$

Hodnoty RIT je možné uvádět dvěma způsoby: jako absolutní hodnotu propuštěného světla, nebo jako relativní hodnotu vztaženou k teoretickému limitu optické propustnosti T_{th} .



Obr. 12 Schéma soustavy pro měření RIT

Pro materiály s izotropními optickými vlastnostmi lze vyjádřit veličinu RIT z rovnice (11) dosazením vztahu (1) a (10) do vztahu (9) z čehož nám vyjde následující rovnice [44]:

$$RIT = T_{th} \cdot \exp(-C_{sca} \cdot t), \quad (12)$$

kde:

RIT je intenzita propuštěného světla v přímém směru,

T_{th} je teoretický limit optické propustnosti,

C_{sca} je efektivní rozptylový koeficient, který vyjadřuje celkový rozptyl světla v materiálu,

t je tloušťka vzorku.

Pouze materiály, jejichž RIT se blíží teoretickému limitu (tloušťka vzorku má na jejich průhlednost malý vliv), mohou být nazývány plně transparentní [43].

3. Experimentální část

3.1. Příprava nedopovaných keramických těles

3.1.1. Příprava keramických polotovarů

Vzorky byly připraveny metodou jednoosého lisování a následného izostatického lisování za studena. Pro keramické polotovary byl využit plně ytrem stabilizovaný (kubický) ZrO_2 prášek TOSOH-ZIRCONIA TZ-8Y od firmy Tosoh Corporation. Tabulka 3 ukazuje chemické složení a velikost částic daného prášku udané výrobcem.

Tabulka 3 Charakteristika použitého prášku udaná výrobcem [54]

Prášek	Velikost částic [nm]	Obsah Y_2O_3 [mol.%]	Obsah [hm.%]					
			Y_2O_3	HfO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
TZ-8Y	40	8	13,3±0,6	<5,0	≤0,1	≤0,02	≤0,01	≤0,12

Keramické polotovary byly v několika sériích lisovány na jednoosém hydraulickém lisu (BSML 21, Brio Hranice) do tvaru disku o průměru 16 mm a dvou různých tloušťkách 1,2 mm a 3,5 mm. Jednoosé lisování bylo provedeno při nízkém tlaku 10 MPa po dobu 120 s pro snížení pravděpodobnosti vnesení nehomogenit. Následujícím krokem bylo izostatické lisování za studena (dále jen CIP) v izostatickém lisu (KIP 300 E, P/O/WEBER, Německo). Byla využita metoda wet bag (viz kap. 2.1.2). Vzorky byly vloženy do elastického obalu a vakuovány. Pro zabránění kontaminace tlakovým olejem, byl tento postup opakován třikrát. Vzorky byly rozděleny do dvou kategorií podle použitého CIPovacího tlaku, a to do kategorie A (700 MPa) a do kategorie B (300 MPa). Tlak byl v obou případech aplikován po dobu 300 s. Takto připravený keramický polotovar byl následně v muflové peci tepelně žhán při teplotě 800 °C po dobu 60 minut (rychlostí ohřevu 2 °C/min) pro získání manipulační pevnosti.

Tabulka 4 Přehled připravených keramických polotovarů

	Počet vzorků			Účel
	A	B	Celkem	
Série 1	6	6	12	Optimalizace slinovacích teplot
Série 2	6	5	11	Optimalizace slinovacích teplot
Série 3	17	10	27	Optimalizace slinovacích teplot, HIP
Série 4	17	9	26	Optimalizace parametrů HIP
Série 5	7	0	7	HIP

Vzorky byly vyrobeny v pěti sériích. Tabulka 4 dává přehled o množství vzorků v jednotlivých sériích a jejich využití.

3.1.2. Slinování do fáze uzavřené pórovitosti

U vzorků A i B byla iterativním způsobem hledána teplota, při které dochází k uzavírání pórů. Vzorky byly slinovány v superkanthalové peci (Clasic 1800 C, ČR) při teplotách 1335–1380 °C s výdrží na teplotě po dobu 10 min. Při slinování byl zkoumán i vliv rychlosti ohřevu na slinovací teplotu, pro tento účel byly vybrány rychlosti ohřevu 5, 10 a 20 °C/min.

3.1.3. HIPování

Vzorky, které dosáhly uzavřené pórovitosti, byly dále zpracovány metodou izostatického lisování za horka (HIP). HIPování bylo provedeno na přístroji ABBRA SHIRP (Abra Sinter AG, Švýcarsko, tlakový plyn Argon) nezapouzdřenou metodou (viz kapitola 2.2.2). Byly provedeny tři HIPovací cykly s různými HIPovacími teplotami. Vzorky byly HIPovány při teplotách 1200 °C, 1300 °C a 1400 °C s tlakem v komoře 200 MPa s výdrží na teplotě 4 h. Rychlost ohřevu byla stanovena na 10 °C/min a ochlazování probíhalo rychlostí 20 °C/min. Celý proces přípravy transparentního polykrystalického tělesa je znázorněn na Obr. 13.

3.1.4. Stanovení vlastností keramických těles

Stanovení relativní hustoty a pórovitosti

U vzorků, které byly slinuty do stavu blízkému stádiu uzavřené porozity, byla relativní hustota stanovena Archimedovou metodou (norma EN 623-2) podle vzorce:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100, \quad (13)$$

kde:

ρ_{rel} je relativní hustota vzorku,

m_1 je suchá hmotnost vzorku,

m_2 je mokrá hmotnost vzorku,

m_3 je osušená hmotnost vzorku,

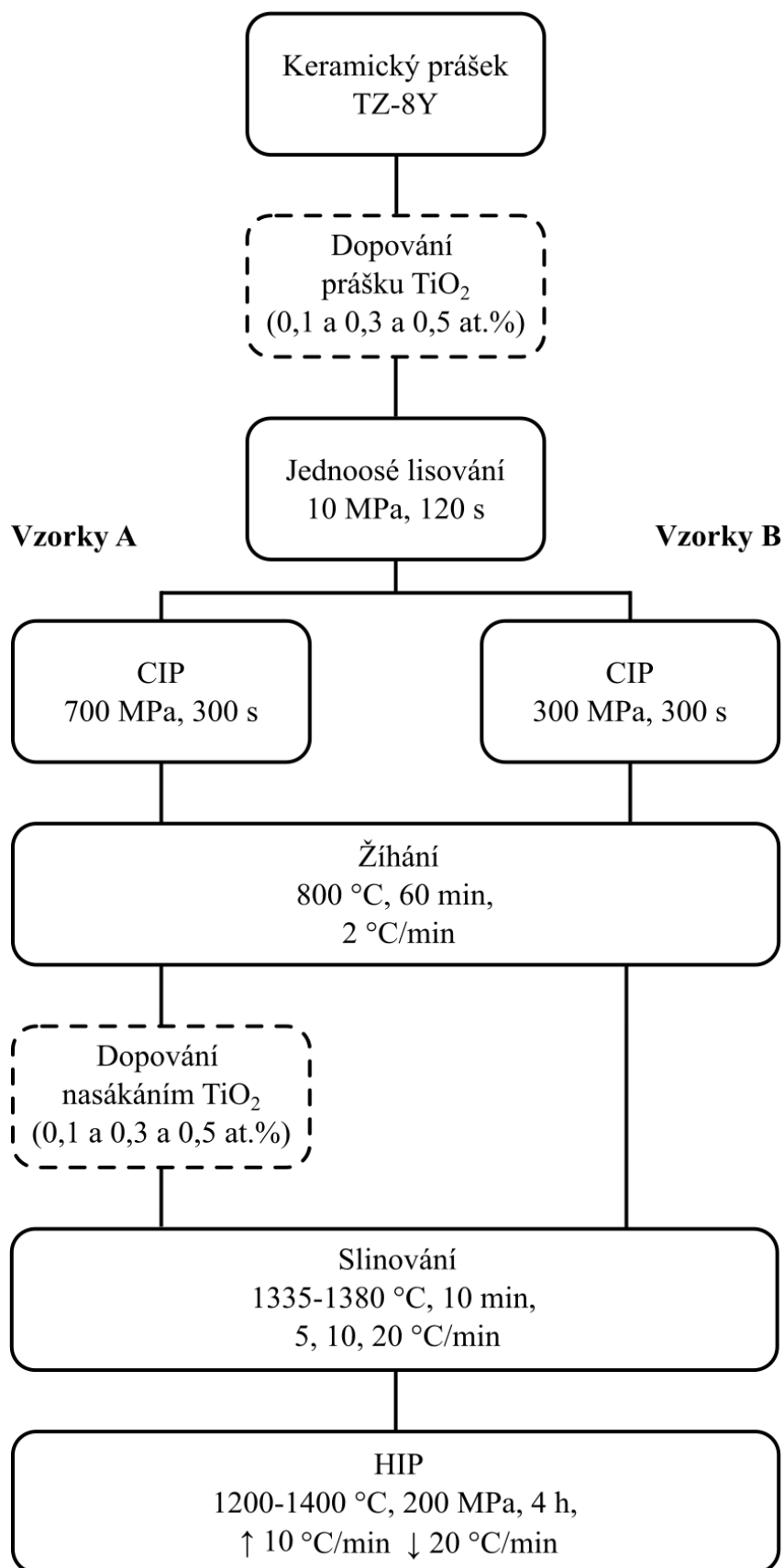
ρ_{teor} je teoretická hustota ZrO₂ od výrobce 5,99 g/cm³,

ρ_{H_2O} je hustota vody spočtená podle následujícího vztahu:

$$\rho_{H_2O} = \frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} + 0,9984, \quad (14)$$

kde:

T_{H_2O} je teploty destilované vody použité pro měření.



Obr. 13 Schéma procesu přípravy keramických těles

Měření relativní hustoty bylo provedeno podle normy EN 623-2 následujícím postupem. Vzorky byly nejprve sušeny pod infralampou po dobu 30 minut. Následně byla zvážena suchá hmotnost vzorků (m_1). Všechny hmotnosti byly váženy na vahách AG64 (Mettler Toledo, USA) s přesností 0,0001 g. Dalším krokem bylo vložení vzorků do nádoby exsikátoru, ze které byl pomocí vývěvy odčerpán vzduch. Po 30 minutách byla nádoba se vzorky zavodněna, aby voda mohla penetrovat otevřené póry vzorku. Takto byla ponechána 30 minut, po této době byla nádoba zavzdušněna a vzorky vyjmuty z exsikátoru a ponechány na vzduchu po dalších 30 minut. Penetrované vzorky byly zváženy v destilované vodě (m_2), dalším krokem bylo osušení povrchu vzorků filtračním papírem a zvážení v osušeném stavu (m_3). Zjištěné hodnoty byly dosazeny do vztahů (13) a (14) a byla spočtena relativní hustota vzorku podle vztahu (13). Relativní objem otevřených pórů je možné spočítat podle vztahu:

$$V_0 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100, \quad (15)$$

kde:

V_0 je relativní hustota otevřených pórů.

Celý proces měření byl u každého vzorku opakován třikrát pro zajištění dostatečné statistické relevantnosti.

Pozorování mikrostruktury

Struktura byla pozorována u části vzorků po slinutí do stavu uzavřené pórovitosti. Další pozorování mikrostruktury bylo provedeno u HIPovaných vzorků. Vzorky byly vloženy do kovové formy ve tvaru disku a zasypány granulovým polystyrenem. Následovalo zahřátí na teplotu 200 °C, aby došlo k roztavení polystyrenu a vznikl přípravek, který je následně možné leštit. Broušení a leštění bylo provedeno obvyklým keramografickým postupem na přístroji TegraPol-25 s hlavicí Tegra-Force-5 (Struers, Německo).

Po vyleštění byly vzorky za zvýšených teplot (200 °C) vyjmuty z polystyrenové matrice. Tyto vzorky byly dále očištěny v xylenové lázni pro odstranění zbytkového polystyrenu. Poté byly vzorky tepelně leptány po dobu 60 minut při teplotě 1000 °C, přičemž této teploty bylo dosaženo rychlostí ohřevu 10 °C/min [45].

Ochlazení proběhlo samovolně po vypnutí pece. Proces tepelného leptání byl aplikován pro zvýraznění hranic zrn. Zajištění vodivosti vzorku bylo dosaženo nanesením vrstvy uhlíku na vyleštěnou plochu. Vzorky byly následně pozorovány na elektronovém mikroskopu High Resolution Scanning Electron Microscope FEI Verios 460L (VERIOS, Česká republika) v módu zpětně odražených elektronů. Velikost zrn byla měřena lineární průsečíkovou metodou podle ČSN EN 13383-1. Průměrná velikost zrn byla násobena hodnotou 1,56 pro stanovení prostorové velikosti zrn [46].

Měření přímočaré propustnosti

Přímocará propustnost vzorku RIT byla měřena na planparalelně vyleštěných vzorcích pomocí dvou nepolarizovaných laserů, jejichž vlnové délky byly 632,8 nm (Lasos, Germany, RIT₆₃₂) a 785 nm (Obis Coherent, USA, RIT₇₈₅). Vzdálenost mezi vzorkem a detektorem byla 860 mm s aperturou laserového svazku 0,5°. RIT je vypočteno jako poměr intenzity paprsku detekovaného přes vzorek a bez vzorku, viz rovnice (12).

Relativní hodnota RIT_{rel} byla stanovena jako poměr naměřené hodnoty RIT a teoretické propustnosti materiálu, která má pro c-ZrO₂ hodnotu 76 % [37]. Poté byla relativní hodnota RIT o tloušťce t ($RIT_{rel,t}$) přepočtena na standardní tloušťku vzorku 0,8 mm podle vztahu:

$$RIT_{rel,0,8} = RIT_{rel,t} \frac{0,8}{t}, \quad (16)$$

kde:

t je skutečná tloušťka vzorku v milimetrech.

Následně byly hodnoty RIT_{rel} opět násobeny hodnotou 0,76, aby byla získána hodnota absolutní přímočaré propustnosti.

3.2. Příprava dopovaných keramických polotovarů

Experiment byl dále rozšířen o dopování vzorků pomocí TiO₂. Dopování bylo provedeno dvěma metodami: smícháním prášků ZrO₂ a TiO₂ a pomocí nasáknutí roztoku nanometrického TiO₂ do žíhaného keramického polotovaru. Zařazení procesů dopování do přípravy vzorku je zobrazeno na Obr. 13.

3.2.1. Dopování mícháním prášků

Pro smíchání prášku byl vybrán výše zmíněný keramický práškový materiál TZ-8Y (viz kapitola 3.1.1) a keramický práškový materiál oxid titaničitý (Titania, Anatase, 22N-0803A), chemické a fyzikální vlastnosti uvádí Tabulka 5.

Tabulka 5 Charakteristika prášku TiO₂ použitého pro dopování

Prášek	Velikost částic	Obsah TiO ₂	Hustota	Měrný povrch
	[nm]	[mol.%]	[g/cm ³]	[m ² /g]
TiO ₂ Anatase	25	99,9	3,89	60±20

Pro dopování mícháním prášků byly zvoleny tři koncentrace TiO₂: 0,1 mol.%, 0,3 mol.% a 0,5 mol.%. Do tří míchacích nádob bylo odváženo 25 g prášku TZ-8Y a následně spočtené množství TiO₂. Množství TiO₂ bylo spočteno pomocí níže uvedeného výpočtu.

Podle vzorce (17) nejprve spočteme molární množství ZrO₂

$$n_{ZrO_2} = \frac{m_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2}} = \frac{25,00}{123,22} = 0,203 \text{ mol}, \quad (17)$$

kde:

n_{ZrO_2} je molární množství ZrO₂,

m_{ZrO_2} je navážená hmotnost prášku ZrO₂ ($m_{ZrO_2} = 25,00 \text{ g}$),

M_{ZrO_2} je molární hmotnost ZrO₂ spočtená jako součet molární hmotnosti Zr (M_{Zr}) a dvojnásobku molární hmotnosti O (M_O) ($M_{ZrO_2} = M_{Zr} + 2M_O = 91,22 + 2 \cdot 16,00 = 123,22 \text{ g/mol}$).

Z rovnice (18) pak spočteme molární množství TiO_2 potřebného pro koncentraci 0,1 mol.%

$$n_{\text{TiO}_2} = n_{\text{ZrO}_2} \cdot \frac{C_{\text{TiO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} = 0,203 \cdot \frac{0,1}{99,9} = 2,031 \cdot 10^{-4} \text{ mol}, \quad (18)$$

kde:

n_{TiO_2} je molární množství TiO_2 ,

C_{TiO_2} je určená molární koncentrace TiO_2 (výpočet byl proveden pro hodnoty $C_{\text{TiO}_2} = 0,1 \%, 0,3 \%, 0,5 \%$),

C_{ZrO_2} je určená molární koncentrace ZrO_2 (výpočet byl proveden pro hodnoty $C_{\text{TiO}_2} = 99,9 \%, 99,7 \%, 99,5 \%$).

Posledním krokem je vypočítat hmotnost TiO_2 , což je možné vidět v rovnici (19),

$$m_{\text{TiO}_2} = M_{\text{TiO}_2} \cdot n_{\text{TiO}_2} = M_{\text{TiO}_2} \cdot \frac{m_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{ZrO}_2}} \cdot \frac{C_{\text{TiO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} = 0,016 \text{ g}, \quad (19)$$

kde:

m_{TiO_2} je hmotnost TiO_2 , kterou je nutné navážít,

M_{TiO_2} je molární hmotnost TiO_2 spočtená jako součet molární hmotnosti Ti (M_{Ti}) a dvojnásobku molární hmotnosti O (M_{O}) ($M_{\text{TiO}_2} = M_{\text{Ti}} + 2M_{\text{O}} = 47,88 + 2 \cdot 16,00 = 79,88 \text{ g/mol}$).

Tabulka 6 ukazuje množství TiO_2 prášku, které bylo analogicky spočteno (podle rovnic (17),(18) a (19)) pro tři koncentrace (0,1 mol.%, 0,3 mol.% a 0,5 mol.%) a skutečné množství naváženého TiO_2 .

Tabulka 6 Porovnání spočtených hodnot molární koncentrace TiO_2 s hodnotami vypočtenými z navážených množství

Prášek	Volená koncentrace TiO_2 v ZrO_2	Spočtená hmotnost TiO_2	Navážená hmotnost TiO_2	Volená hmotnost ZrO_2	Navážená hmotnost ZrO_2	Skutečná koncentrace TiO_2 v ZrO_2
	[mol.%]	[g]	[g]	[g]	[g]	[mol.%]
T01	0,100	0,016	0,017	25,000	25,001	0,105
T03	0,300	0,049	0,049	25,000	25,006	0,301
T05	0,500	0,081	0,083	25,000	25,012	0,509

Následně byly tyto prášky mlety 24 hodin na válcovém mlýnu (ZrO_2 kuličky o průměru 5 mm, isopropanol). Po promíchání byly ze suspenze odděleny mlecí kuličky. Isopropanol byl odpařen ze suspenze v destilační aparatuře, až v destilační nádobě zbyl pouze suchý keramický prášek. Ten byl následně pro odstranění aglomerátů třen ve třecí misce po dobu 5 minut. Takto připravený prášek byl zpracován do keramických polotovarů ve tvaru disku (průměr 16 mm a tloušťka 3 mm), podle postupu popsáno v kapitole 3.1.1 s tím rozdílem, že byl použit pouze jeden tlak izostatického lisování za studena (700 MPa). Následně byly vzorky slinuty (1365–1375 °C, 10 min) a HIPovány (1400 °C, 4 hod, 200 MPa) podle postupu popsáno v kapitolách 3.1.2 a 3.1.3. Ze všech

tří dopovaných prášku bylo tímto způsobem připraveno 5 vzorků. Z každé koncentrace byl následně vybrán jeden vzorek a byla na něm změřena optická propustnost RIT (viz kapitola 3.1.4) a také byly měřeny luminiscenční spektra (viz kapitola 3.2.3).

3.2.2. Dopování pomocí nasákavosti

Pro dopování vzorků pomocí nasákavosti byl využit sol TiO_2 ve vodě (velikostí částic 5 nm, koncentrace 10 hm.%). Tento sol byl zředěn do tří koncentrací podle následujícího výpočtu tak, aby nasáknuté keramické polotovary obsahovaly 0,1 mol.%, 0,3 mol.% a 0,5 mol.% TiO_2 .

Cílem výpočtu je zjistit množství vody potřebné pro zředění 1 ml solu do jednotlivých koncentrací roztoků. Jako první je třeba zjistit, jaký objem mají póry (V_{por}), do kterých se sol nasákne ($V_{por} = V_{sol}$). Ta se spočítá jako rozdíl teoretické hustoty ZrO_2 (V_{ZrO_2}) a hustoty keramického polotovaru (V_{green}). Relativní hustota keramického polotovaru byla určena rozměrů a hmotnosti a pohybuje se kolem ~55 % z teoretické hustoty.

$$\begin{aligned} V_{por} = V_{sol} = V_{green} - V_{ZrO_2} &= \frac{m_{ZrO_2}}{0,55 \cdot \rho_{ZrO_2}} - \frac{m_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} = \\ &= m_{ZrO_2} \cdot \frac{1 - 0,55}{0,55 \cdot 5,99} = m_{ZrO_2} \cdot 0,1366 \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (20)$$

kde:

m_{ZrO_2} je hmotnost keramického tělesa

ρ_{ZrO_2} je teoretická hustota c- ZrO_2 ($\rho_{ZrO_2} = 5,99 \text{ g/cm}^3$)

Dále je třeba zjistit, jaké molární množství TiO_2 (n_{TiO_2}) je obsaženo v takovémto objemu (V_{sol}) roztoku s hmotnostní koncentrací 10 % TiO_2 (w_{TiO_2}).

$$n_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} = \frac{w_{TiO_2} \cdot m_{sol}}{M_{TiO_2}} = \frac{w_{TiO_2} \cdot V_{sol} \cdot \rho_{sol}}{M_{TiO_2}} \quad (21)$$

kde:

M_{TiO_2} je molární hmotnost TiO_2 (viz rovnice (19)),

m_{TiO_2} je hmotnost TiO_2 v pórech,

m_{sol} je hmotnost roztoku,

ρ_{sol} je hustota roztoku.

Pokud by hmotnostní koncentrace TiO_2 (w_{TiO_2}) byla 10 % pak se hustota roztoku vypočte z následující rovnice:

$$\begin{aligned} \rho_{sol} &= \frac{m_{TiO_2} + m_{H_2O}}{V_{H_2O} + V_{TiO_2}} = \frac{w_{TiO_2} \cdot m_{sol} + (1 - w_{TiO_2}) \cdot m_{sol}}{\frac{w_{TiO_2} \cdot m_{sol}}{\rho_{TiO_2}} + \frac{(1 - w_{TiO_2}) \cdot m_{sol}}{\rho_{H_2O}}} = \\ &= 1,080 \text{ g/cm}^3, \end{aligned} \quad (22)$$

kde:

V_{H_2O} je objem vody,

V_{TiO_2} je objem TiO_2 ,

ρ_{H_2O} je hustota vody ($V_{H_2O} = 0,997 \text{ g/cm}^3$),

ρ_{TiO_2} je hustota TiO_2 Anatas ($\rho_{TiO_2} = 3,894 \text{ g/cm}^3$).

Pokud dosadíme rovnice (20) a (22) do rovnice (21) získáme vztah pro molární množství TiO_2 uvnitř pórů:

$$\begin{aligned} n_{TiO_2} &= \frac{0,1 \cdot m_{ZrO_2} \cdot 0,1366 \cdot 1,080}{79,87} = \\ &= m_{ZrO_2} \cdot 1,847 \cdot 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned} \quad (23)$$

Předposledním krokem je z molární hmotnosti ZrO_2 (n_{ZrO_2}) vypočítat molární koncentraci TiO_2 (C_{TiO_2}) v tělese, které bylo infiltrováno pomocí roztoku s hmotnostní koncentrací ($w_{TiO_2} = 10 \%$):

$$\begin{aligned} C_{TiO_2} &= \frac{n_{TiO_2}}{n_{TiO_2} + n_{ZrO_2}} = \frac{m_{ZrO_2} \cdot 1,847 \cdot 10^{-4}}{m_{ZrO_2} \cdot 1,847 \cdot 10^{-4} + \frac{m_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2}}} = \\ &= \frac{1,847 \cdot 10^{-4}}{1,847 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{123,22}} \cdot 100 \% = 2,225 \text{ mol. \%} \end{aligned} \quad (24)$$

kde:

M_{ZrO_2} je molární hmotnost ZrO_2 viz rovnice (17).

Vzhledem k tomu, že požadovaná molární koncentrace TiO_2 ($C_{pož}$) je 0,1 mol.% (resp. 0,3 mol.% a 0,5 mol.%) je potřeba sol TiO_2 zředit následovně:

$$\frac{C_{TiO_2}}{C_{pož}} = \frac{2,225}{0,1} = 22,5\text{krát} \quad (25)$$

Ostatní soly (0,3 mol.% a 0,5 mol.%) byly naředěny (6,4krát a 4,5krát).

Keramické polotovary byly vakuovány po dobu 30 minut a následně byly pod vakuem ponořeny do zředěného roztoku TiO_2 , takto byly ponechány 30 minut. Dalším krokem bylo zavzdušnění vzorků a ponechání v kapalině po dalších 30 minut. Po tomto kroku, byly vzorky opláchnuty v destilované vodě, aby nedošlo k zaschnutí roztoku na povrchu vzorku.

Vzorky byly vysušeny pod lampou a následně žihány v superkantalové peci (800 °C, 60 min). Takto připravené vzorky byly následně slinovány (1365 °C, 10 min) a HIPovány (1400 °C, 4 hod, 200 MPa). Tímto postupem bylo vytvořeno šest vzorků (od každé koncentrace dva). Vzorky byly planárně leštěny a byla na nich měřena optická propustnost v přímém směru (postup viz kapitola 3.1.4). Dále byly měřeny luminiscenční vlastnosti.

3.2.3. Měření luminiscenčních vlastností dopovaných vzorků

Jak na vzorcích dopovaných mícháním prášků, tak i na vzorcích dopovaných pomocí nasákavosti byly změřeny jejich luminiscenční vlastnosti. Ty byly pro porovnání také změřeny na referenčním nedopovaném vzorku ZrO_2 . Excitační a emisní luminiscenční spektra byla měřena na spektrometru Fluorolog FL3-21 (Horiba Jobin Yvon, Francie) vybaveném detektorem PPD-900 (fotonásobič). Jako excitační zdroj byla použita xenonová lampa (450 W), specifické excitační vlnové délky byly zvoleny pomocí dvojitého monochromátoru. K odfiltrování odrazů vyššího řádu mřížky monochromátoru byly použity optické filtry s dlouhou propustí (CGA360, FGL495S, Newport, Ltd. USA). Všechna měření byla prováděna při laboratorní teplotě.

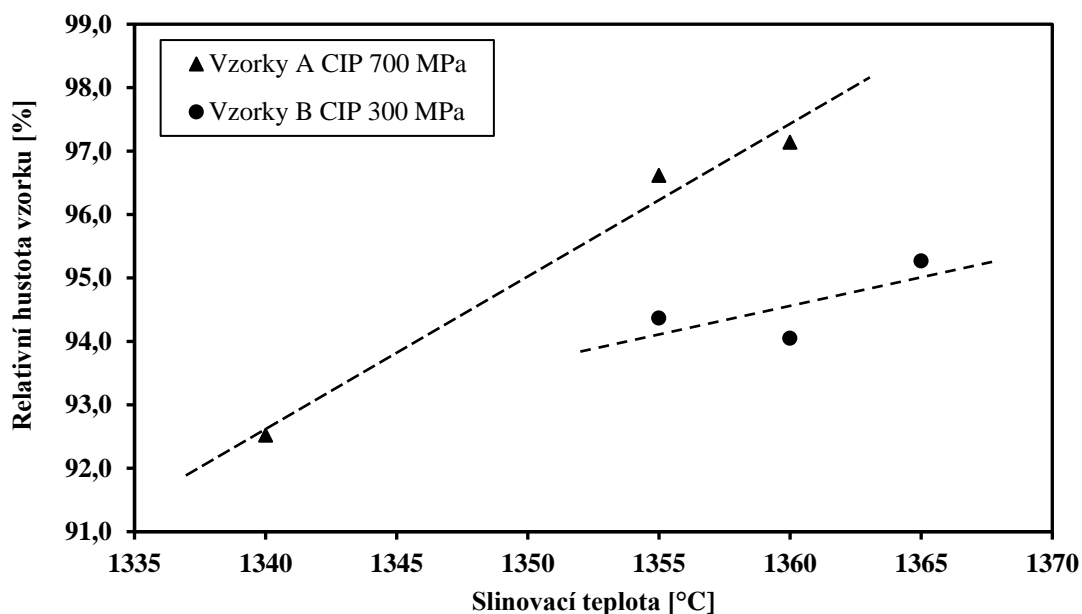
4. Výsledky a diskuse

4.1. Vlastnosti nedopovaných vzorků

4.1.1. Optimalizace slinovacích podmínek

Keramické polotovary byly připraveny dvěma lisovacími tlaky – 300 MPa (vzorky označené písmenem B) a 700 MPa (vzorky označené písmenem A). Tyto vzorky byly následně slinovány třemi rychlostmi ohřevu (5 °C/min, 10 °C/min a 20 °C/min) na různé maximální teploty, na nichž byla zařazena prodleva 10 min. Následně byla na vzorcích změřena relativní hustota a podíl otevřených pórů. Všechny provedené experimenty a jejich výsledky jsou shrnuty v Příloze 1 a v Příloze 2.

Na Obr. 14 je znázorněna závislost relativní hustoty slinovaného tělesa na slinovací teplotě při rychlosti ohřevu 10 °C/min a výdrži na teplotě po dobu 10 min pro oba použité tlaky izostatického lisování (300 a 700 MPa). Podle očekávání dosažená hustota roste s teplotou a také lisovacím tlakem, což je způsobeno tím, že vyšší lisovací tlak vede k lepší mikrostruktuře keramického polotovaru. Podobných výsledků bylo dosaženo i pro slinovací rychlosti 5 °C/min a 20 °C/min (grafy nejsou uvedeny).

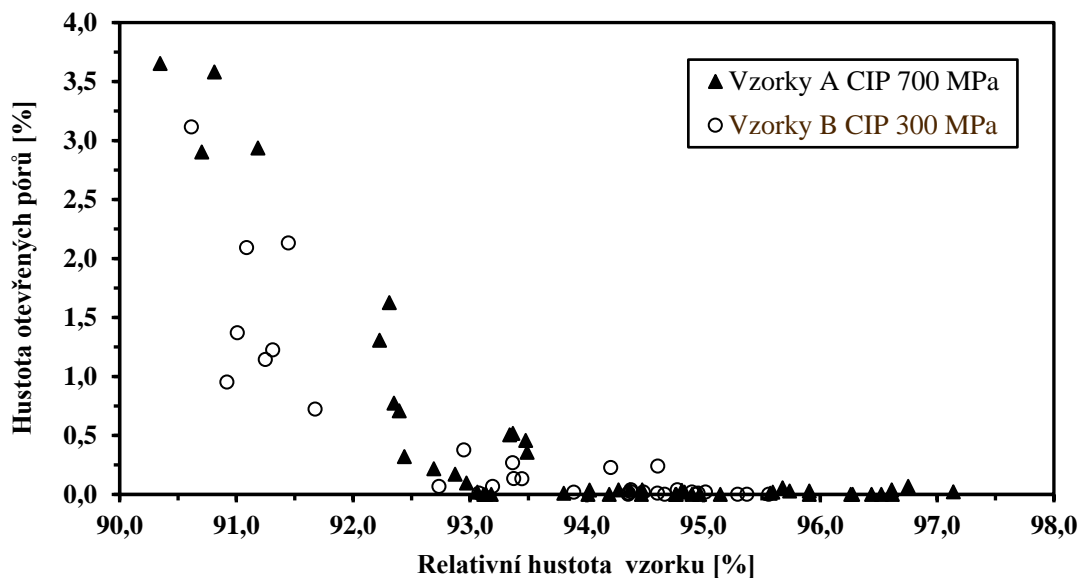


Obr. 14 Závislost relativní hustoty vzorku na slinovací teplotě a lisovacím tlaku pro rychlost ohřevu 10 °C/min

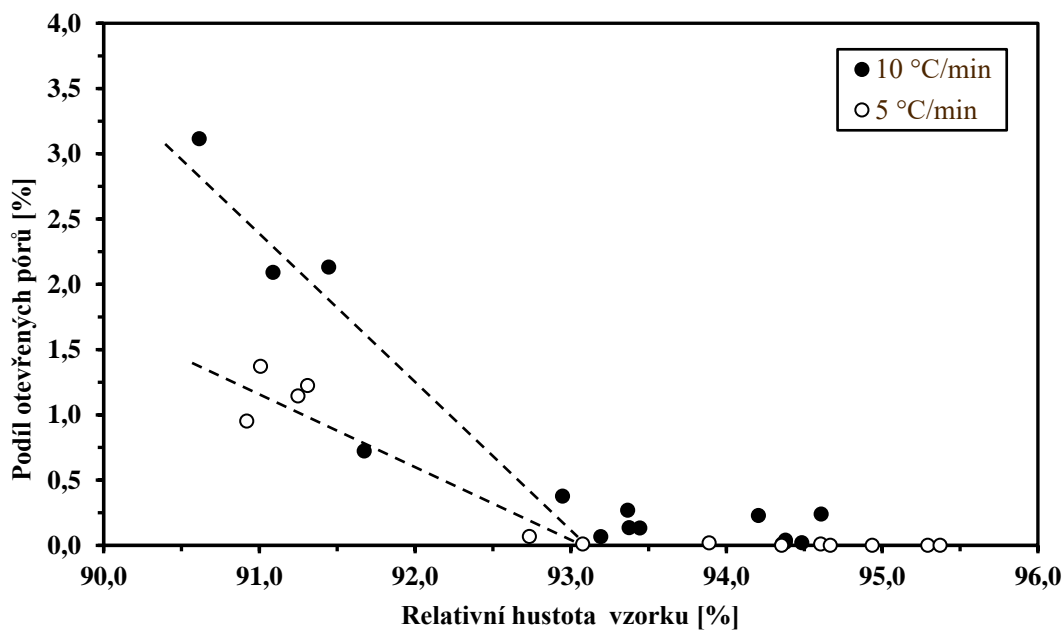
4.1.2. Stanovení hustoty, při které dochází k uzavírání pórů

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.2.2, při využití metody nezapouzdřeného HIPování musí být vzorky předslinuty do stavu uzavřené pórovitosti, tzn. že nesmí obsahovat žádné otevřené póry. Hustota, při které dosáhne daný materiál tohoto stavu (podíl otevřených pórů je v tělese menší než 0,1 obj.%), se nazývá kritická hustota [29]. V práci [29] byly zkoumány podmínky dosažení kritické hustoty pro materiály t-ZrO₂, c-ZrO₂, MgAl₂O₄ a Al₂O₃ a bylo zjištěno, že kritická hustota je materiálovou charakteristikou nezávislou mikrostruktuře keramického polotovaru. Pro materiál c-ZrO₂ byla stanovena kritická hustota 93 % teoretické hustoty.

Předložená práce rozšiřuje poznatky získané v práci [29] o rozsah použitých tlaků při přípravě keramických polotovárů (v práci [29] byly použity tlaky 150 MPa a 300 MPa, v této práci 300 MPa a 700 MPa) a poprvé je zde také studován vliv rychlosti ohřevu na dosažení kritické hustoty, když v práci [29] byla použita pouze jedna rychlost ohřevu 5 °C/min.



Obr. 15 Závislost podílu otevřených pórů na dosažené relativní hustotě a lisovacím tlaku nezávisle na použité rychlosti slinování



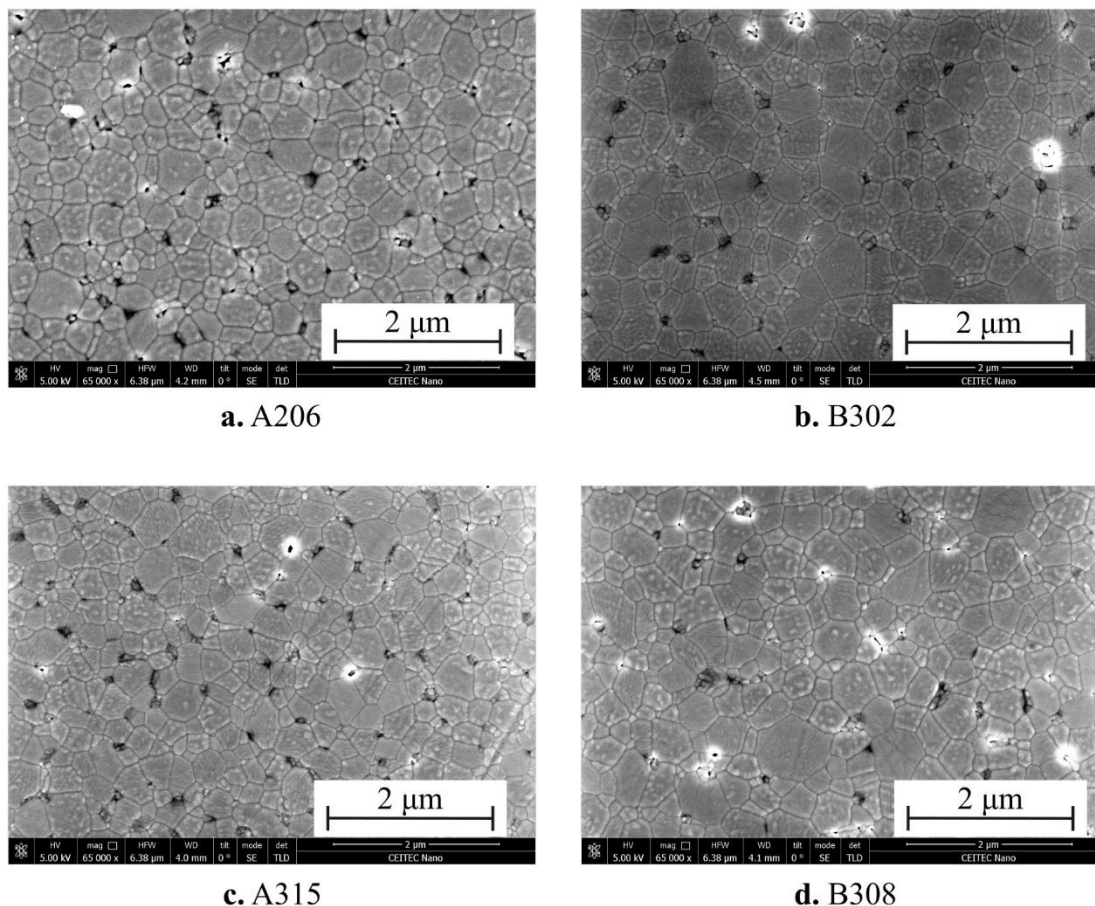
Obr. 16 Srovnání závislosti podílu otevřených pórů na dosažené hustotě při rychlostech ohřevu 5 a 10 °C/min a lisovacím tlaku 300 MPa

Obr. 15 ukazuje závislost podílu otevřených pórů na dosažené relativní hustotě a lisovacím tlaku. Z Obr. 15 je patrné, že hodnota kritické hustoty leží pro oba použité tlaky v rozmezí relativních hustot 93–93,5 % což je v rámci experimentálních chyb stanovení

hustoty a otevřené pórovitosti (viz Příloha 1 a Příloha 2) v dobré shodě s hodnotou 93 % uvedené v práci [29]. Vzhledem k tomu, že hodnoty v grafu na Obr. 15 byly získány při třech různých rychlostech ohřevu (5, 10 a 20 °C/min), lze usuzovat, že ani použitá rychlost ohřevu neměla na hodnotu kritické hustoty výrazný vliv. Toto zjištění je potvrzeno detailnějším srovnáním závislosti podílu otevřených pórů na dosažené hustotě při rychlostech ohřevu 5 a 10 °C/min a lisovacím tlaku 300 MPa uvedený na Obr. 16.

4.1.3. Mikrostruktura předslinutých vzorků

U předslinutých vzorků byla pozorována mikrostruktura a stanoveny velikosti zrn. Typické mikrostruktury jsou uvedeny na Obr. 17.



Obr. 17 Mikrostruktura předslinutých vzorků

- a – lisovací tlak 700 MPa; slin. podmínky 1360 °C, 20 °C/min; rel. hustota 94,02 %
- b – lisovací tlak 300 MPa; slin. podmínky 1360 °C, 5 °C/min; rel. hustota 94,94 %
- c – lisovací tlak 700 MPa; slin. podmínky 1340 °C, 10 °C/min; rel. hustota 93,80 %
- b – lisovací tlak 300 MPa; slin. podmínky 1380 °C, 20 °C/min; rel. hustota 94,95 %

Ze všech mikrofotografií je patrné, že vzorky mají homogenní mikrostrukturu a uzavřené póry jsou lokalizované na spojnicí hranic zrn. V mikrostruktuře nebyly pozorovány žádné póry odtržené od hranic zrn a lokalizované uvnitř zrn, což je pozitivní informace pro další proces HIPování, neboť takové póry lze obtížně odstranit i při využití slinování za zvýšeného tlaku (viz kapitola 2.2.1) [14].

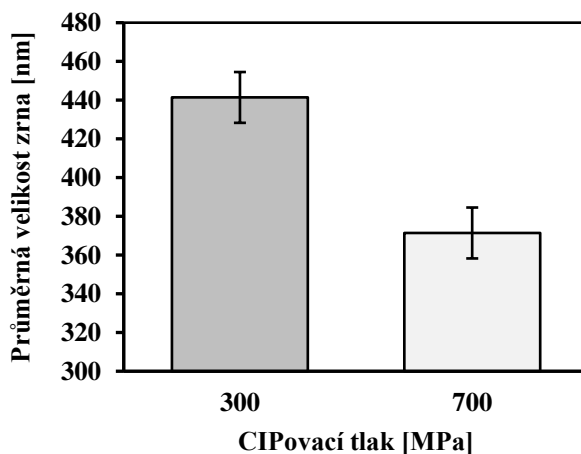
Tabulka 7 uvádí velikost zrna před HIPováním v závislosti na parametrech přípravy vzorku. Tyto vzorky jsou dále využity pro HIPování.

Tabulka 7 Velikosti zrn po předslinutí nad kritickou hustotu

Vzorek	Lisovací	Rychlost	Slinovací	Výdrž na	Relativní	Směrodatná	Velikost zrna
	tlak	ohřevu	teplota	teplotě	hustota	odchylka relativní. h.*	
	[MPa]	[°C/min]	[°C]	[min]	[%]	[%]	[nm]
A206	700	20	1360	10	94,02	0,05	364
A315	700	10	1340	10	93,80	0,17	335
A302	700	5	1345	10	94,84	0,03	402
A388	700	5	1335	10	94,94	0,02	355
A398	700	5	1335	10	94,94	0,02	401
B308	300	20	1380	10	94,95	0,02	414
B194	300	10	1360	10	94,38	0,24	454
B195	300	10	1360	10	94,48	0,14	406
B102	300	5	1360	10	93,89	0,04	470
B302	300	5	1360	10	94,94	0,02	463

*Směrodatná odchylka byla spočtena ze tří měření

Pro každý lisovací tlak byly určeny střední velikosti zrn. Srovnání těchto velikostí zrn je uvedeno na Obr. 18.



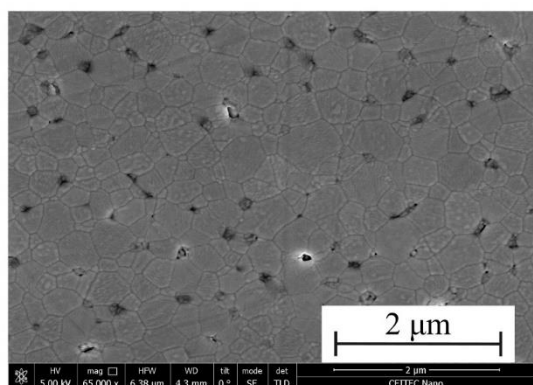
Obr. 18 Porovnání velikosti zrn v závislosti na HIPovacím tlaku u vzorků předslinutých do hustot vyšších než kritická hustota

Je evidentní, že významně menších zrn (371 nm) bylo dosaženo u vzorků lisovaných tlakem 700 MPa, než u vzorků lisovaných tlakem 300 MPa (velikost zrn 441 nm). To bylo pravděpodobně způsobeno lepší mikrostrukturou keramických polotovarů po aplikaci vyššího lisovacího tlaku, což umožnilo jejich slinování při nižších teplotách (Tabulka 7, Obr. 14) a tím pádem pomalejšímu růstu zrn.

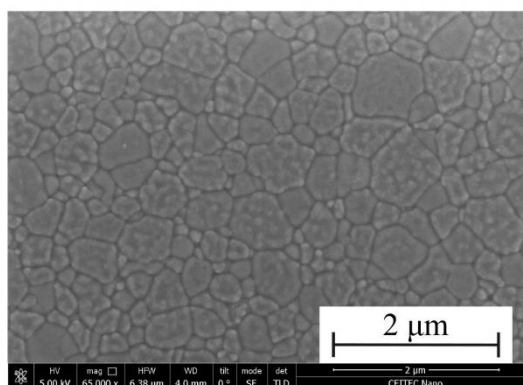
4.1.4. Mikrostruktura HIPovaných vzorků

Vybrané vzorky, které uvádí Tabulka 7, předslinuté do fáze uzavřené pórovitosti byly následně HIPovány při teplotě 1200 °C s prodlevou 4 hodiny a s tlakem argonové atmosféry 200 MPa. U vybraných vzorků byla pozorována jejich mikrostruktura a stanoveny velikosti zrn.

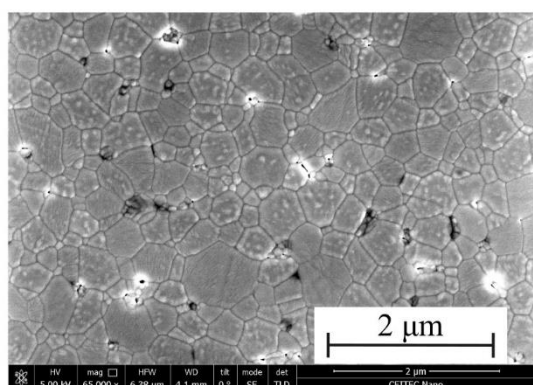
Na Obr. 19 jsou srovnány mikrostruktury vzorků lisovaných různými tlaky a následně HIPovaných při teplotě 1200 °C.



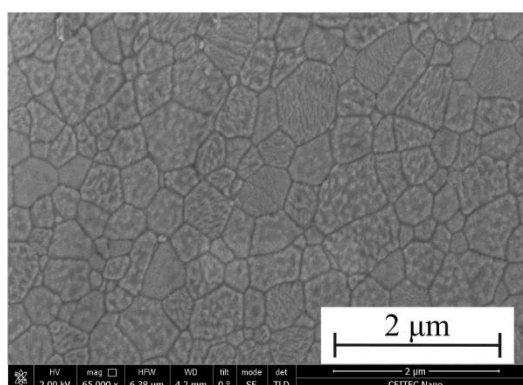
a. A302 před HIPem



b. A302 po HIPu



c. B308 před HIPem



d. B308 po HIPu

Obr. 19 Srovnání mikrostruktur vzorků HIPovaných při teplotě 1200 °C a vzorků po předslinutí

a – lisovací tlak 700 MPa; slin. podmínky 1345 °C, 5 °C/min; rel. hustota 94,84 %

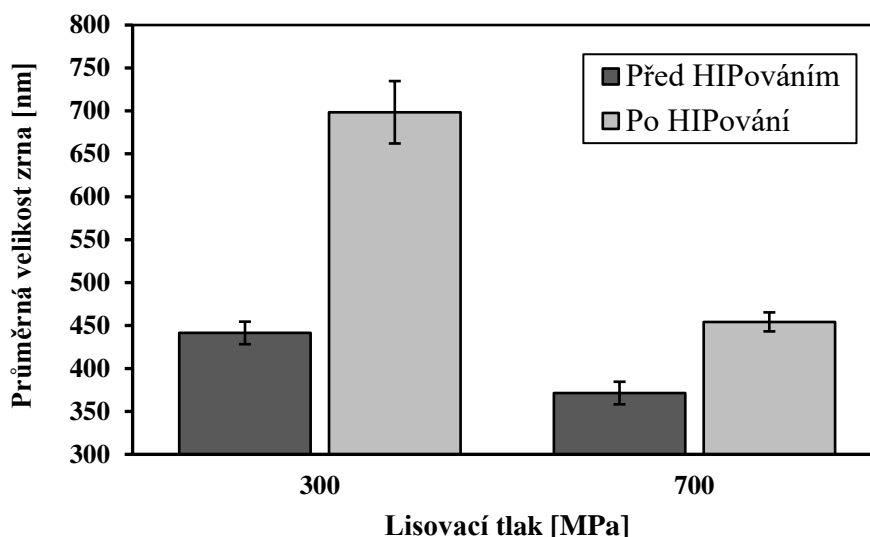
b – lisovací tlak 700 MPa; HIPovací podmínky 1200 °C, 4 hod, 200 MPa

c – lisovací tlak 300 MPa; slin. podmínky 1380 °C, 20 °C/min; rel. hustota 94,95 %

b – lisovací tlak 300 MPa; HIPovací podmínky 1200 °C, 4 hod, 200 MPa

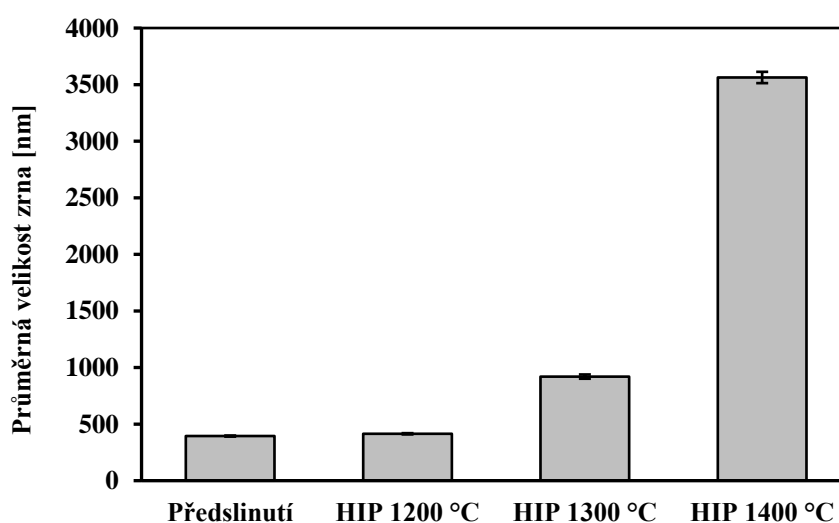
Relativní hustota vzorků po HIPování nebyla měřena, protože vzorky vykazovaly vysokou transparentci (viz kapitola 4.1.6) a jejich relativní hustota tedy byla blízka 100 %.

Jak je vidět z Obr. 19 b a d, ve vzorcích po HIPování nejsou obsaženy žádné póry, což je jednou z podmínek transparency (viz kapitola 2.3.2). Jak je patrné z Obr. 19, vzorky po HIPování měly větší velikost zrna než vzorky pouze předslinuté, protože byly delší dobu vystaveny vysokým teplotám, umožňujícím difúzi, a tedy i hrubnutí zrna (viz kapitola 2.2.1). Hrubnutí zrna je při procesu HIPování dobře patrné z Obr. 20. Z obrázku je patrný i vliv lisovacího tlaku na velikost zrn.



Obr. 20 Srovnání velikosti zrn předslinutých vzorků a vzorků HIPovaných při 1200 °C po dobu 4 hod

Pro zjištění vlivu HIPovací teploty na velikost zrn byly vybrány nové vzorky lisované tlakem 700 MPa a byly HIPovány při teplotách 1200 °C, 1300 °C a 1400 °C, tlakem argonu 200 MPa a výdrží na teplotě 4 hod. Na Obr. 21 jsou srovnány velikosti zrn těchto vzorků (pro srovnání je uvedena i velikost zrn předslinutého vzorku). Je evidentní, že HIPovací teplota měla na růst zrn výrazný vliv, když bylo při HIPovací teplotě 1200 °C



Obr. 21 Vliv HIPovací teploty na velikost zrn u vzorků izostaticky lisovaných za studena tlakem 700 MPa

dosaženo velikosti zrn 414 nm a při teplotě 1400 °C naměřena velikost zrn 3563 nm. Sharif a kol. dosáhli ve své práci [47] srovnatelných výsledků. V práci [47] byly vzorky připraveny izostatickým lisováním za studena tlakem 400 MPa, následným slinováním (1200–1600 °C) a HIPováním (1400 °C, 200 MPa, 0,25 hod). Takto připravené vzorky měly po HIPování velikost zrna 3,5 μm (tato práce 3,5 μm). S ohledem na nižší lisovací tlaky (tato práce 700 MPa, Sharif a kol. 400 MPa) a kratší dobu HIPování (tato práce 4 hod, Sharif a kol. 0,25 hod) se díky stejné velikosti zrn dají tyto podmínky přípravy vzorku, považovat za srovnatelné.

Vliv teploty na růst zrn je dán např. rovnicí [28].

$$G^p - G_0^p = k_0 e^{\left(\frac{-Q_G}{RT}\right)} \cdot t, \quad (26)$$

kde:

- G je skutečná velikost zrna,
- G_0 je původní velikost zrna,
- p je exponent růstu zrn,
- k_0 je materiálová konstanta,
- Q_G je aktivační energie růstu zrn,
- R je plynová konstanta,
- T je absolutní teplota,
- t je čas.

V našem případě byl čas HIPování konstantní a funkce $G = f(T)$ je tedy rostoucí, což odpovídá výsledkům uvedeným na Obr. 21.

4.1.5. Přímočará propustnost HIPovaných vzorků

Vybrané vzorky byly planparalelně vyleštěny a byla na nich měřena přímočará propustnost. Tabulka 8 shrnuje naměřené absolutní hodnoty RIT a hodnoty přepočtené na referenční tloušťku vzorku 0,8 mm podle rovnice (16), včetně podmínek přípravy vzorku.

Tabulka 8 Vzorky po HIPování a jejich naměřená lineární propustnost v přímém směru

Číslo	Vzorek	Lisovací tlak [MPa]	HIPovací teplota [°C]	Tloušťka vzorku [mm]	RIT absolutní		RIT pro 0,8 mm	
					632,8 nm [%]	785 nm [%]	632,8 nm [%]	785 nm [%]
4	A502	700	1200	0,903	49,8	60,6	52,3	62,2
3	A304	700	1200	2,899	25,8	42,1	56,4	64,6
5	B204	300	1200	2,903	25,2	41,2	56,1	64,2
7	A503	700	1300	0,897	65,8	69,6	66,8	70,3
6	A310	700	1300	2,901	48,1	59,7	67,0	71,1
8	B305	300	1300	2,281	53,8	61,3	67,3	70,5
10	A505	700	1400	0,894	69,7	72,4	70,3	72,8
11	B106	300	1400	2,895	48,9	58,4	67,3	70,7

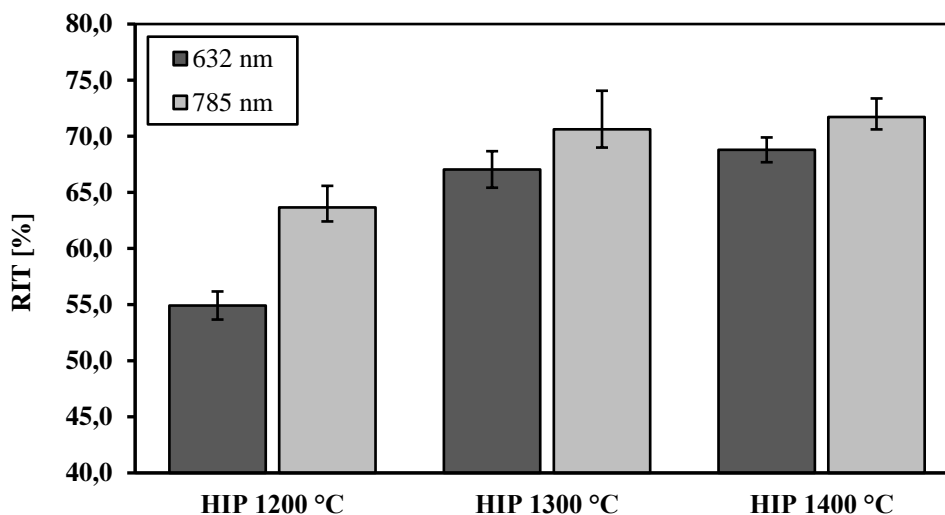
Vliv vlnové délky na hodnoty RIT

Hodnoty RIT pro vlnovou délku 785 nm byly u všech vzorků naměřeny vyšší než pro vlnovou délku 632,8 nm viz. Obr. 22. To je dáno tím, že absorpční koeficient α ve vztahu (9) je závislý na vlnové délce podle vztahu [43]:

$$\alpha \sim \frac{1}{\lambda^2}, \quad (27)$$

kde:

λ je vlnová délka procházejícího záření.

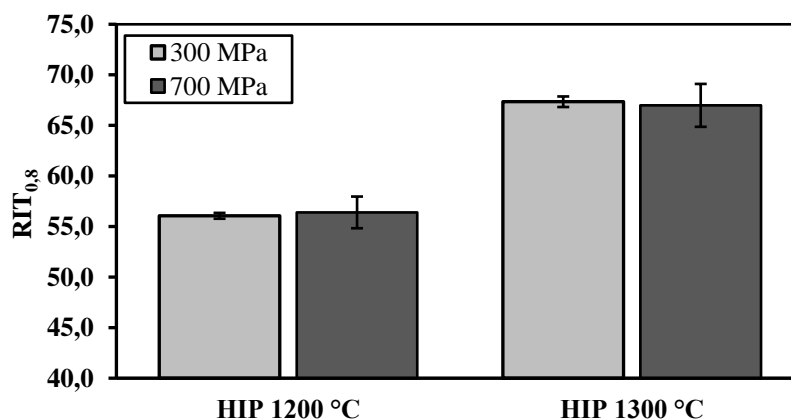


Obr. 22 Porovnání hodnot naměřených hodnot RIT pro vlnovou délku 785 nm a 632,8 nm

V dalším textu budeme diskutovat jen data získaná pro vlnovou délku 632,8 nm, využitím dat získaných pro vlnovou délku 785 nm lze dospět k ekvivalentním závěrům.

Vliv lisovacího tlaku na hodnotu RIT

Na Obr. 23 je znázorněn vliv lisovacího tlaku a HIPovací teploty na hodnotu $RIT_{0,8}$ (jsou srovnány pouze vzorky s větší tloušťkou).

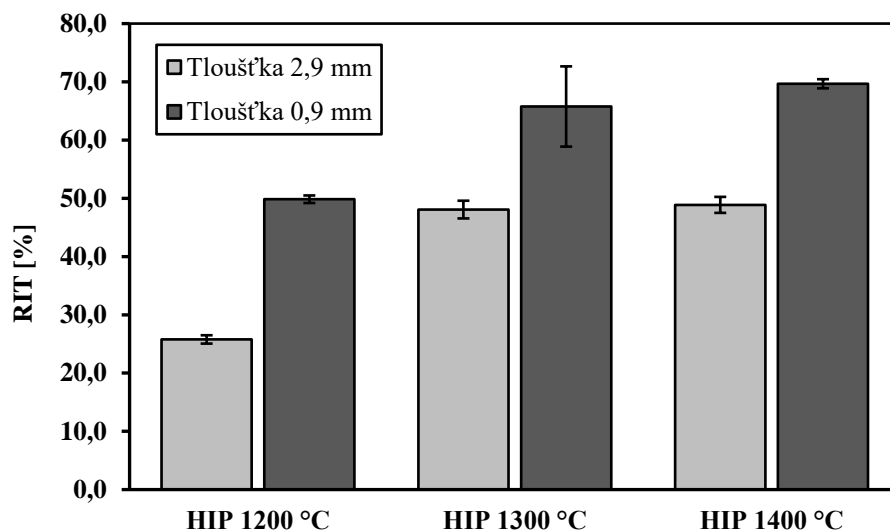


Obr. 23 Vliv lisovacího tlaku a HIPovací teploty na hodnotu $RIT_{0,8}$ naměřené při vlnové délce 632,8 nm

Z Obr. 23 není patrný vliv lisovacího tlaku na přímočarou propustnost vzorku. Vzhledem k tomu, že vzorky lisované při tlaku 700 MPa měly významně nižší velikost zrn než vzorky lisované při tlaku 300 MPa (viz Obr. 18), se dá usuzovat, že ani velikost zrn nemá na hodnotu RIT významný vliv, což je vlastnost typická pro izotropní keramické materiály [43].

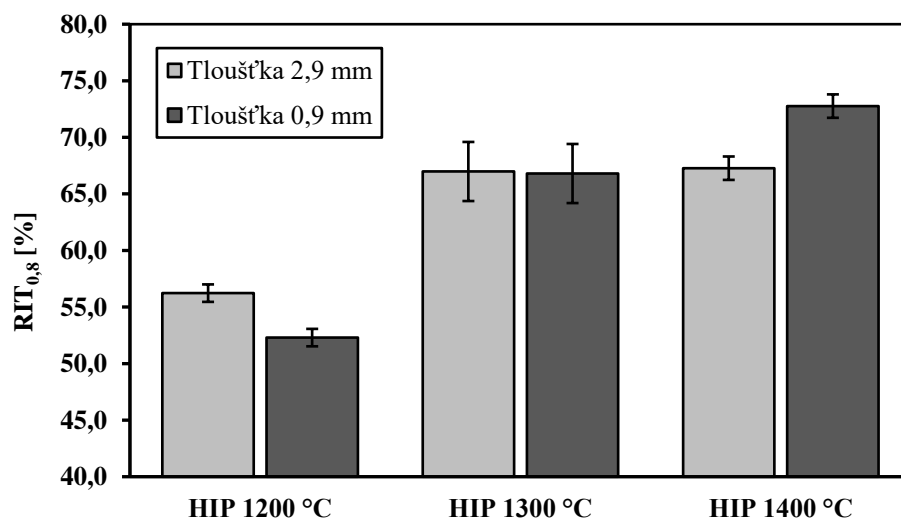
Vliv tloušťky vzorku na hodnotu RIT

Vliv tloušťky vzorku a HIPovací teploty na absolutní hodnotu absolutního RIT měřenou při vlnové délce 632,8 nm je patrný z Obr. 24.



Obr. 24 Závislost absolutní hodnoty RIT naměřené při vlnové délce 632,8 nm na HIPovací teplotě a tloušťce vzorku (bez ohledu na lisovací tlak)

Podle očekávání a podle vztahu (12) RIT roste s klesající tloušťkou vzorku.

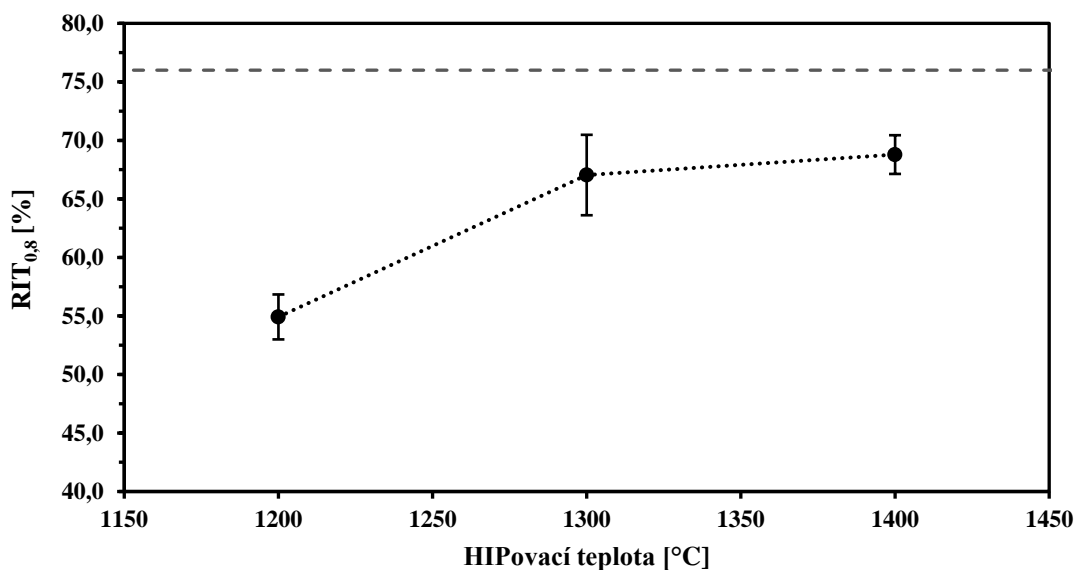


Obr. 25 Závislost absolutní hodnoty RIT_{0,8} naměřené při vlnové délce 632,8 nm na HIPovací teplotě a tloušťce vzorku (bez ohledu na lisovací tlak)

Analogicky je na Obr. 25 znázorněn vliv HIPovací teploty a tloušťky vzorku na hodnotu $RIT_{0,8}$ která byla přepočítána podle vztahu (16) z hodnot naměřených pro vlnovou délku 632,8 nm. Pokud by vztah (16) platil, dalo by se očekávat, že hodnoty $RIT_{0,8}$ budou při stejné HIPovací teplotě přibližně stejné pro obě tloušťky vzorku. Jak je však vidět na Obr. 25, v našem případě bylo toto splněno jen pro HIPovací teplotu 1300 °C. Při HIPovací teplotě 1200 °C se jevil průhlednější silnější vzorek a při HIPovací teplotě 1400 °C to byl naopak vzorek s menší tloušťkou. Tyto odchylky se dají vysvětlit experimentálními odchylkami při přípravě jednotlivých vzorků.

Vliv HIPovací teploty na přímočarou propustnost

Z Obr. 26 je patrné, že přímočará propustnost roste s HIPovací teplotou, přičemž nárůst propustnosti je větší mezi teplotami 1200 °C a 1300 °C než mezi teplotami 1300 °C a 1400 °C. Vzhledem k tomu, že velikost zrn nemá na přímočarou propustnost vliv (viz diskuze k Obr. 23), dá se přepokládat, že vyšší HIPovací teplota měla větší efektivitu při eliminaci zbytkové pórovitosti, která má na hodnotu RIT primární vliv. Je třeba poznamenat, že tento vliv nemohl být kvantifikován měřením hustoty, protože chyba stanovení hustoty pomocí Archimédova zákona (EN 623-2) je větší, než je zbytková pórovitost průhledných vzorků. Podobný vliv HIPovací teploty na hodnotu přímočaré propustnosti kubického ZrO_2 byl pozorován v práci [14], kdy byl u c- ZrO_2 pozorován prudký pokles optické propustnosti mezi HIPovacími teplotami 1650 °C a 1500 °C.



Obr. 26 Závislost $RIT_{0,8}$ naměřené při vlnové délce 632,8 nm na HIPovací teplotě a tloušťce vzorku nezávisle na lisovacím tlaku a tloušťce vzorku.

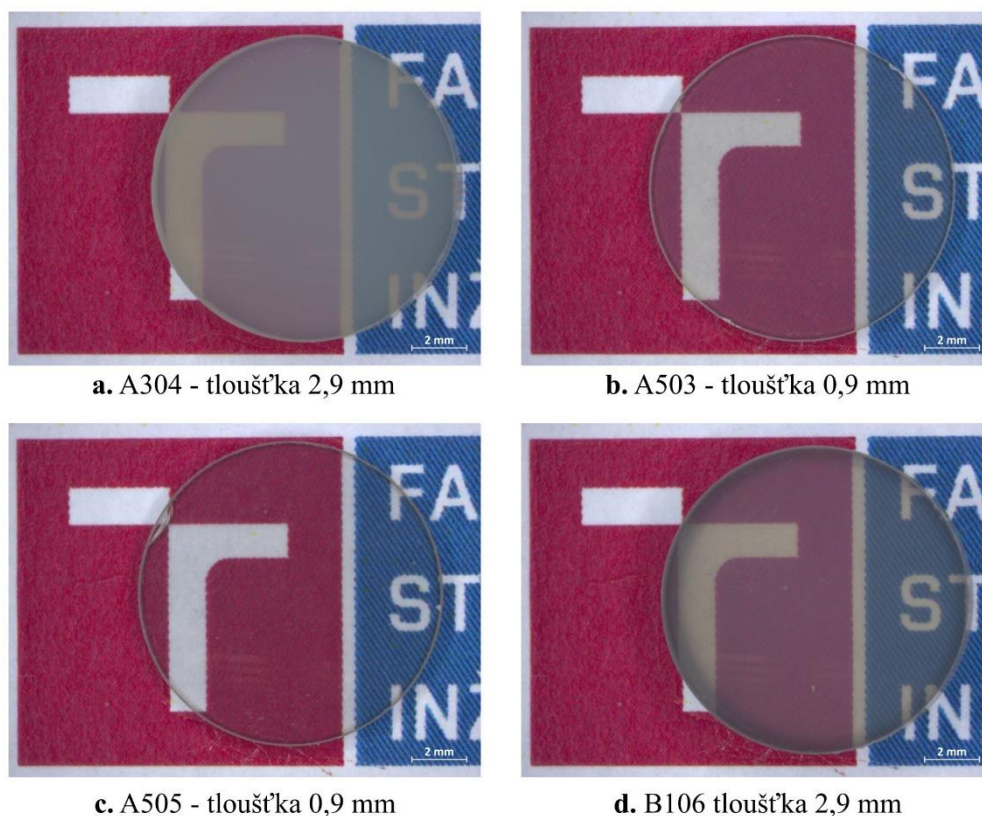
V naší práci bylo nejvyšší transparentnosti $RIT_{0,8} = 68,8$ % dosaženo při HIPovací teplotě 1400 °C. Vzhledem k tomu, že 24 % světla se odrazí na površích vzorku (teoretický limit $T_{th} = 76$ %), dosáhli jsme v této práci relativní přímočaré propustnosti 90,5 %. Z práce Tsukumy a kol. [14] vyplývá, že se zvyšující se HIPovací teplotou dochází k nárůstu optické propustnosti, což je shodný závěr jako v této práci. Vzorky v práci [14] byly nejprve uniaxiálně lisovány (50 MPa) následně izostaticky za studena lisovány tlakem 200 MPa, slinovány (1300–1650 °C, 2 hod) a nakonec HIPovány (1350–1750 °C, 1 hod, 150 MPa). Nejvyšších hodnot transparence bylo dosaženo u vzorků slinovaných při teplotě 1350 °C a následně HIPovaných při teplotě 1650 °C. Podobně

v této práci jako v práci Tsukumy a kol. [14] bylo nejlepší transparence dosaženo při nejvyšších teplotách HIPování.

Nižších hodnot transparence bylo dosaženo v práci Lacha a kol. [48]. Práce [48] zkoumá také vliv podmínek přípravy keramického prášku na výsledné optické vlastnosti. Vzorky byly připraveny uniaxiálním lisováním (50 MPa) z prášku ($ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$) o velikosti částic 8 nm a specifickým povrchem $132,7 \text{ m}^2/\text{g}$, následně byly izostaticky lisovány za studena (300 MPa), poté slinovány do fáze uzavřené pórovitosti (1150 °C, 2 hod) a HIPovány (1150 °C, 2 hod, 250 MPa). U těchto vzorků bylo dosaženo hodnoty RIT (pro vlnovou délku $\sim 630 \text{ nm}$) $\sim 55 \%$. Hodnota optické propustnosti je v tomto případě menší, než hodnota uvedená v této práci (pro vlnovou délku 632 nm 68,8 %), rozdíl hodnot odpovídá nejspíše rozdílným HIPovacím teplotám (tato práce 1400 °C, Lach a kol. 1150 °C) a výdržím na těchto teplotách (tato práce 4 hod, Lach a kol. 2 hod).

4.1.6. Transparence HIPovaných vzorků

Všechny vzorky po HIPování vykazovaly vysokou úroveň transparentnosti, jak je demonstrováno na makrofotografiích Obr. 27 a Obr. 28.



Obr. 27 Makrofotografie vzorků ležících na podložce

- a – vzorek A304, lisovací tlak 700 MPa, HIP 1200 °C, tloušťka 2,899 mm
- b – vzorek A503, lisovací tlak 700 MPa, HIP 1300 °C, tloušťka 0,897 mm
- c – vzorek A505, lisovací tlak 700 MPa, HIP 1400 °C, tloušťka 0,894 mm
- d – vzorek B106, lisovací tlak 300 MPa, HIP 1400 °C, tloušťka 2,895 mm



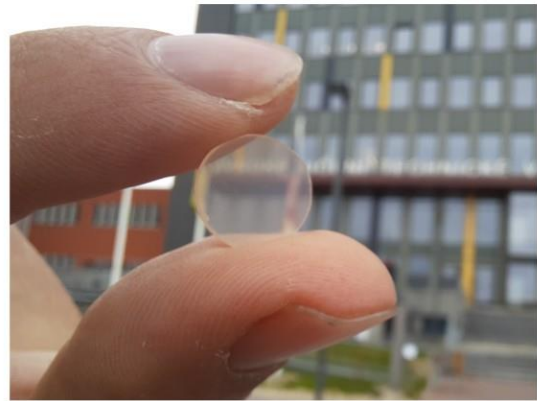
a. B106 - tloušťka 2,9 mm



b. A505 - tloušťka 0,9 mm



c. A503 - tloušťka 0,9 mm



d. A502 - tloušťka 0,9 mm

Obr. 28 Makrofotografie vzorků, kde pozorovaný předmět je umístěn v dostatečné vzdálenosti za vzorkem

a – vzorek B106, lisovací tlak 300 MPa, HIP 1400 °C, tloušťka 2,895 mm

b – vzorek A505, lisovací tlak 700 MPa, HIP 1400 °C, tloušťka 0,894 mm

c – vzorek A503, lisovací tlak 700 MPa, HIP 1300 °C, tloušťka 0,897 mm

d – vzorek A502, lisovací tlak 700 MPa, HIP 1200 °C, tloušťka 0,903 mm

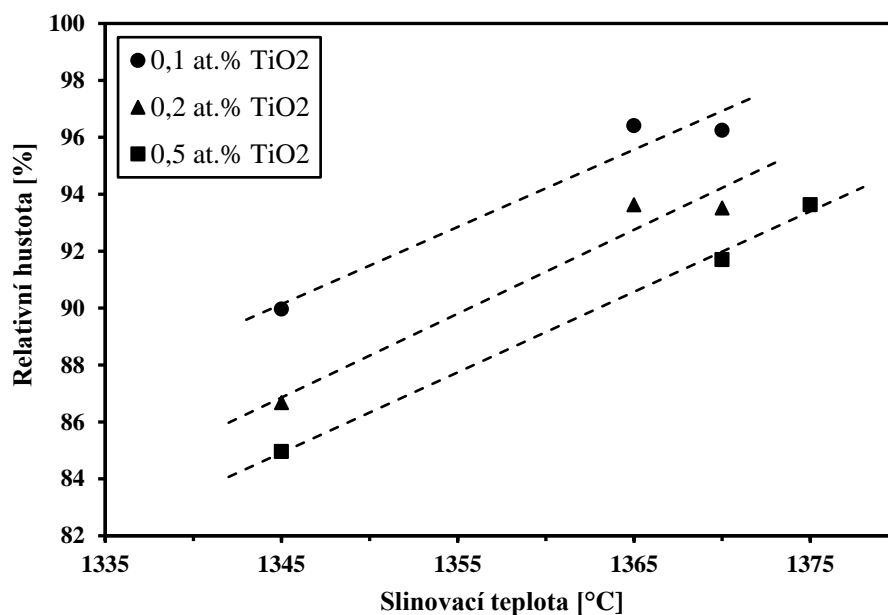
4.2. Vlastnosti dopovaných vzorků

4.2.1. Slinovací teplota

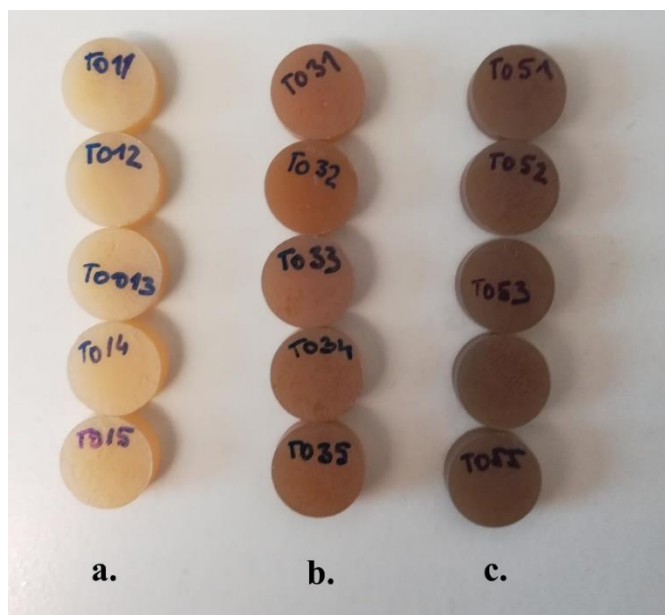
Dopované vzorky byly slinovány do fáze uzavřených pórů. Vzorky dopované mícháním prášků vykazovaly nárůst slinovacích teplot pro dosažení uzavřené pórovitosti s rostoucím obsahem TiO₂, jak je vidět na Obr. 30. U vzorků, dopovaných pomocí nasákavosti, se tento jev nárůstu teploty neprokázal.

Všechny dopované vzorky měly po slinutí do fáze uzavřené pórovitosti čistě bílou barvu. HIPováním získaly vzorky z dopovaných prášků hnědou barvu v závislosti na obsaženém TiO₂. Toto zbarvení nebylo pozorováno u vzorků dopovaných nasákavostí. V práci Peucherta a kol. [15] se setkáváme s obdobným zbarvením vzorků dopovaných

TiO₂ jako důvod je v této práci uvedena redukční atmosféra v peci, která vede k tvorbě kyslíkových vakancí, které následně pohlcují určitou část viditelného spektra.



Obr. 30 Závislost relativní hustoty vzorků na slinovací teplotě pro tři různé koncentrace TiO₂ vzorků dopovaných mícháním prášků



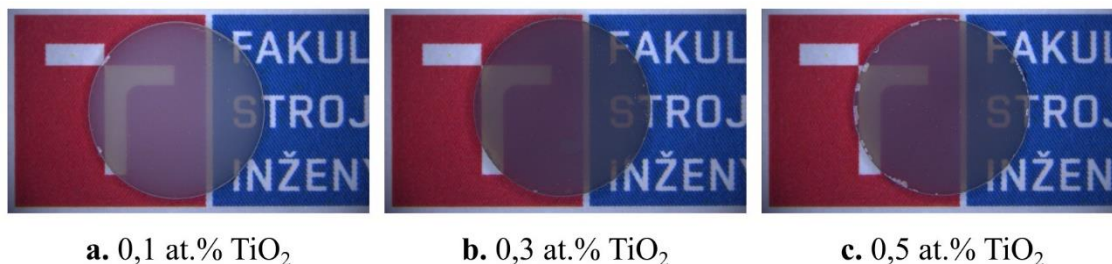
Obr. 29 Zbarvení vzorků dopovaných mícháním prášků po HIPování

a. obsah TiO₂ 0,1 mol.%, b. obsah TiO₂ 0,3 mol.%, c. Obsah TiO₂ 0,5 mol.%

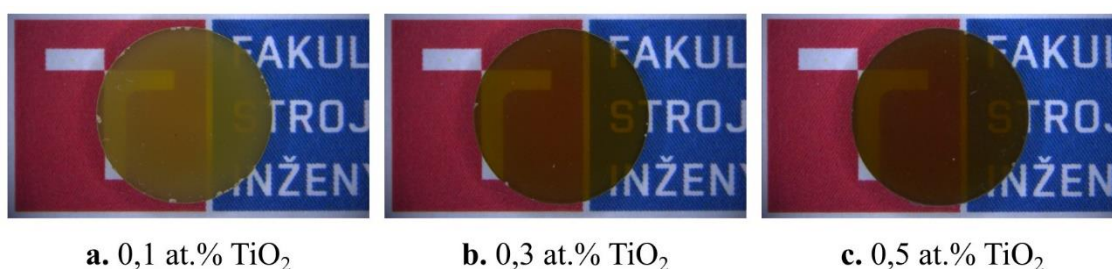
4.2.2. Transparence dopovaných vzorků

Po vyleštění vykazují dopované vzorky vysokou transparentní, jak je vidět na obrázcích Obr. 31 a Obr. 32. Vzorky jsou položeny na kontrastní podložce. Z Obr. 31 je

také patrné, že u vzorků dopovaných pomocí nasákavosti nedošlo ke změně zbarvení v porovnání s těmi, které byly připraven mícháním prášků Obr. 32.



Obr. 31 Transparence vzorků dopovaných pomocí nasákavosti



Obr. 32 Transparence vzorků dopovaných mícháním prášků

4.2.3. Optická propustnost dopovaných vzorků

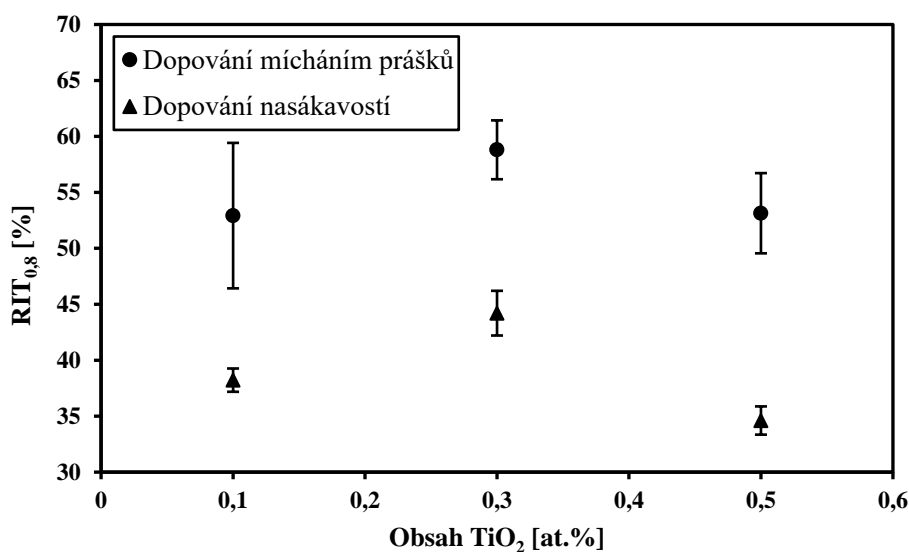
Optická propustnost v přímém směru byla měřena na jednom vzorku z každé koncentrace pro oba způsoby dopování. Vzorky a jejich vlastnosti uvádí Tabulka 9.

Tabulka 9 Optická propustnost dopovaných vzorků

Název vzorku	Typ dopování	Koncentrace TiO ₂	Relativní hustota před HIPováním	Tloušťka vzorku	RIT _{0,8}	Směrodatná odchylka RIT _{0,8}
		[mol.%]	[%]	[mm]	[%]	[%]
NT012	Nasákavost	0,1	98,62	1,133	38,2	1,0
NT032	Nasákavost	0,3	98,64	1,494	44,2	2,0
NT052	Nasákavost	0,5	98,81	1,123	34,6	1,3
T015	Prášek	0,1	97,21	2,781	52,9	6,5
T034	Prášek	0,3	93,81	2,815	58,8	2,6
T051	Prášek	0,5	94,00	2,786	53,1	3,6

Při měření optické propustnosti v přímém směru byla zjištěna významně nižší optická propustnost u vzorků dopovaných pomocí nasákavosti (viz Obr. 33) oproti vzorkům z dopovaných prášků. Vzhledem k tomu, že u dopovaných vzorků nebyla vyhodnocena mikrostruktura a složení, není možné příčiny tohoto jevu vyhodnotit.

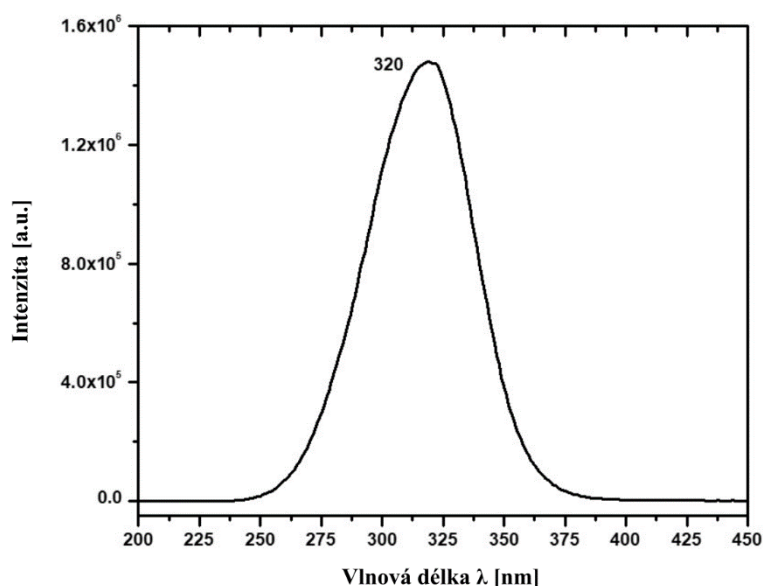
Z grafu na Obr. 33 není patrná výrazná závislost optické propustnosti RIT_{0,8} na obsahu TiO₂, avšak optická propustnost u dopovaných vzorků je nižší než u vzorků nedopovaných (srovnej Obr. 26 a Obr. 33). Zvýšená absorpce dopovaných vzorků může být způsobena formováním kyslíkových vakancí, které vznikají náhradou Ti³⁺ iontů na místa Zr⁴⁺ [49].



Obr. 33 Vliv obsahu TiO₂ na optickou propustnost dopovaných vzorků

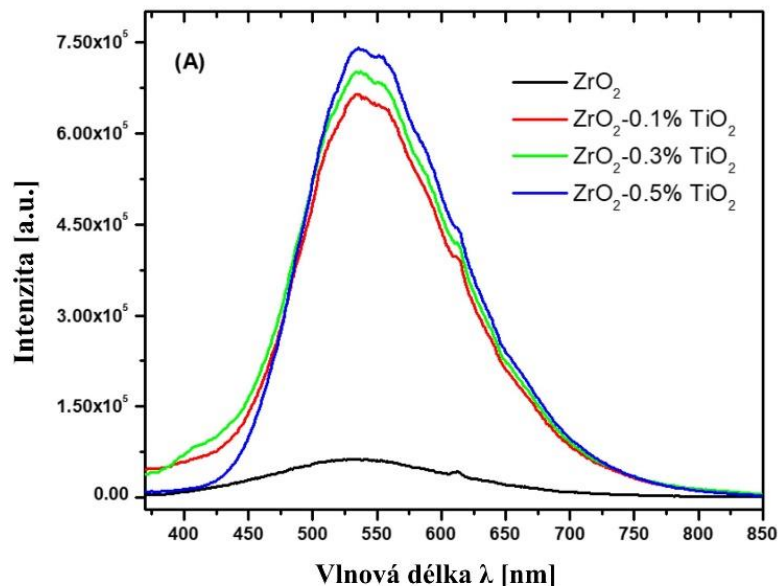
4.2.4. Luminiscenční vlastnosti dopovaných vzorků

Excitační spektrum nedopované keramiky ZrO₂ jako referenčního vzorku vykazovalo při monitorovací vlnové délce $\lambda_{\text{mon}} = 534 \text{ nm}$ široký absorpční pás s absorpčním maximem při 295 nm (4,20 eV) a ramenem při ~260 nm (4,77 eV) (graf není uveden). Při dopování TiO₂ dochází k posunu absorpčního maxima (při $\lambda_{\text{mon}} = 550 \text{ nm}$) do oblastí větších vlnových délek (s maximem při 320 nm, 3,87 eV). Reprezentativní excitační spektrum je uvedeno na Obr. 34.



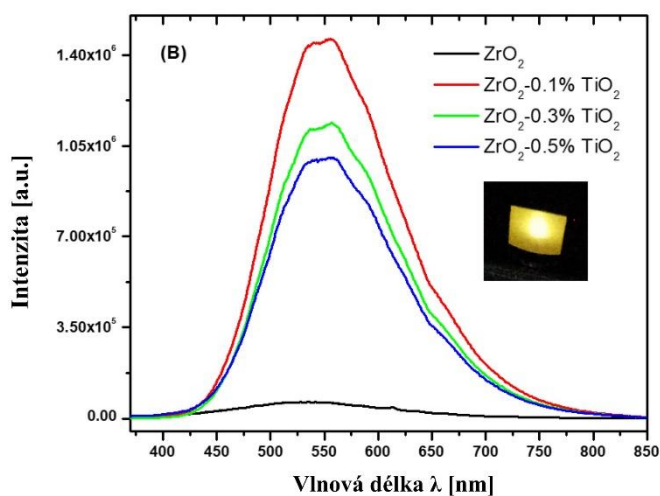
Obr. 34 Reprezentativní excitační spektrum vzorku dopovaného mícháním prášků (ZrO₂ s obsahem 0,1 mol.% TiO₂) zaznamenané monitorováním emise při 550 nm

Emisní spektra zobrazená na Obr. 35 a Obr. 36 vykazují široký emisní pás v intervalu vlnových délek 400–800 nm s emisním maximem při ~545 nm (žlutá emise, Obr. 35, Obr. 36). Po dopování TiO₂ se intenzita emise výrazně zvýšila ve srovnání s nedopovaným ZrO₂, a to přibližně 12krát případě vzorků dopovaných mícháním prášků (Obr. 35), v případě infiltrovaných vzorků dokonce až 23krát (Obr. 36).



Obr. 35 Emisní spektrum vzorků TiO₂ dopované ZrO₂ keramiky zaznamenané při excitaci vlnovou délkou 320 nm – vzorky dopované mícháním prášků

Vzorky připravené infiltrací vykazovaly vyšší intenzitu emisí ve srovnání se vzorky dopovanými mícháním prášků. Dalším rozdílem mezi emisními spektry různých dopovacích metod je fakt, že u vzorků dopovaných pomocí nasákavosti, má nejvyšší intenzitu emise vzorek s 0,1 mol.% TiO₂ a s rostoucím obsahem TiO₂ se pak intenzita emise snižuje naproti tomu u vzorků dopovaných mícháním prášků dochází se zvyšujícím se obsahem TiO₂ k růstu intenzity emise, s maximální emisí u vzorků s 0,5 mol.% TiO₂. Vysvětlení tohoto jevu vyžaduje podrobnější studii složení vzorků, která



Obr. 36 Emisní spektrum vzorků TiO₂ dopované ZrO₂ keramiky zaznamenané při excitaci vlnovou délkou 320 nm – vzorky dopované pomocí nasákání

však přesahuje rámec této práce. Pro porovnání, práce Pataka a kol. [50] uvádí, že nejvyšší intenzity emisí je dosaženo při obsahu 0,15 hm.% TiO₂. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v práci Pana a kol. [51], ve které bylo monoklinické ZrO₂ dopováno různými koncentracemi TiO₂. Při buzení zářením o vlnové délce 280 nm bylo nejvyšší intenzity emise dosaženo pro koncentraci 0,2 mol.%.

Pozorovaná fotoluminiscence (PL) připravených vzorků ZrO₂ je způsobena přítomností kyslíkových vakancí, tzv. center F⁺ [52]. To znamená, že intenzita PL je silně ovlivněna koncentrací těchto kyslíkových vakancí. V případě dopování ZrO₂ oxidem titaničitým a přípravy keramiky za vysokých teplot lze předpokládat výskyt Ti v různých oxidačních stavech (Ti⁴⁺, Ti³⁺) s jejich různými poměry. Například při substituci Ti³⁺ v mřížce ZrO₂ vede substituce iontů Ti³⁺ za Zr⁴⁺ ke vzniku jedné kyslíkové vakance v důsledku kompenzace náboje. To vede k výrazně vyšší koncentraci aniontových vakancí v ZrO₂ dopovaném TiO₂ než v čistém ZrO₂, což následně vede k výrazně vyšší intenzitě emise.

5. Závěr

Vysoce transparentní polykrystalický c-ZrO₂ byl připraven z komerčního prášku ZrO₂ + 8 mol.% Y₂O₃ o velikosti částic 40 nm. Keramické polotovary ve tvaru disků byly připraveny izostatickým lisováním za studena při dvou lisovacích tlacích 300 a 700 MPa. Poté byly studovány podmínky beztlakého slinování, kdy materiál dosáhne kritické hustoty, při níž je podíl uzavřených pórů menší než 0,1 obj.%. Bylo zjištěno, že kritická hustota se nachází v rozmezí 93-93,5 % nezávisle na lisovacím tlaku (300 a 700 MPa) a rychlosti ohřevu (5-20 °C/min). Nižší lisovací tlak měl ale za následek nutnost použití vyšších předslinovacích teplot, což způsobilo, že tělesa lisovaná při tlaku 700 MPa měla před HIPováním významně menší zrna než tělesa lisovaná při tlaku 300 MPa (371 vs. 441 nm).

Tělesa předslinutá do fáze uzavřené pórovitosti byla poté izostaticky lisována za horka (HIPována) při tlaku argonové atmosféry 200 MPa a teplotách 1200, 1300 a 1400 °C po dobu 4 hodiny. U HIPovaných vzorků byla pozorována mikrostruktura a vyhodnocena velikost zrn. Bylo zjištěno, že HIPovací teplota měla významný vliv na velikost zrn, když pro HIPovací teplotu 1200 °C zrna měla velikost 414 nm a pro HIPovací teplotu 1400 °C zrna měla velikost až 3563 nm.

Po HIPování vykazovala všechna tělesa vysoký stupeň transparence. Pro její kvantifikování byla na planparalelně vyleštěných tělesech měřena reálná přímočará propustnost (RIT) při dvou vlnových délkách 632,8 a 785nm. Byla studována závislost přímočaré propustnosti na vlnové délce dopadajícího záření, na lisovacím tlaku, na tloušťce vzorku a na HIPovací teplotě s těmito výsledky:

Optická propustnost c-ZrO₂ rostla s vlnovou délkou dopadajícího záření.

Optická propustnost c-ZrO₂ byla nezávislá na lisovacím tlaku, což znamená, že je nezávislá i na velikosti zrn.

Optická propustnost c-ZrO₂ klesala s tloušťkou vzorku.

Optická propustnost c-ZrO₂ rostla s HIPovací teplotou.

Bylo dosaženo maximální optické propustnosti 68,8 %, což je 90,5 % z maximální možné propustnosti pro tento materiál při vlnové délce dopadajícího záření 632,8 nm.

Druhá část práce se zabývá přípravou ZrO₂ vzorků dopovaných TiO₂ (tři koncentrace: 0,1 mol.%, 0,3 mol.%, 0,5 mol.%) pomocí dvou různých metod. První metoda bylo míchání prášků ZrO₂ s práškem TiO₂. Prášky byly zpracovány do keramických polotovarů (průměr 16 mm a tloušťka 3 mm) uniaxiálním lisováním (10 MPa) a izostatickým lisováním za studena (700 MPa). Druhou metodou bylo dopování pomocí nasákání solu TiO₂ do keramických polotovarů za sníženého tlaku. Vzorky připravené oběma metodami byly slinuty do fáze uzavřené pórovitosti a HIPovány (1400 °C, 4 hod, 200 MPa).

Takto připravené dopované vzorky byly planparalelně vyleštěny a byla na nich naměřena optická propustnost (vlnová délka 632,8 nm) a luminiscenční vlastnosti. Všechny dopované vzorky vykazovaly určitý stupeň transparence (34,6–58,8 %), přičemž vzorky dopované mícháním prášků měly vyšší transparenzi než vzorky dopované pomocí nasákavosti. Koncentrace TiO₂ neměla výrazný vliv na optickou propustnost v přímém směru.

Vzorky dopované TiO_2 vykazovaly luminiscenci ve žluté spektrální oblasti, přičemž nejvyšší hodnoty intenzity emise dosáhl vzorek dopovaný 0,1 mol.% TiO_2 pomocí nasákavosti. U těchto vzorků se zvyšujícím se množstvím dopantu snižovala intenzita emise, což je ve shodě s dostupnou literaturou.

6. Literatura

- [1] GOLDSTEIN, Adrian, Andreas KRELL a A. KLEEBE. Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2016, **99**(10), 3173-3197 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.14553
- [2] MACA, Karel, Martin TRUNEC a Radim CHMELIK. Processing and properties of fine-grained transparent MgAl₂O₄ ceramics. *Ceramics - Silikaty*. 2007, **51**, 94-97.
- [3] TRUNEC, Martin, Karel MACA a Radim CHMELIK. Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, **35**(3), 1001-1009 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.041
- [4] DRDLIKOVA, Katarina, Karel MACA, Martin SLAMA a Daniel DRDLIK. Transparent alumina ceramics: Effect of standard and plasma generated stabilizing approaches in colloidal processing. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2019, **102**(12), 7137-7144 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.16630
- [5] XIONG, Yan, Zhengyi FU, Vaclav POUCHLY, Karel MACA, Zhijian SHEN a R. HAY. Preparation of Transparent 3Y-TZP Nanoceramics with No Low-Temperature Degradation. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2014, **97**(5), 1402-1406 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.12919
- [6] KLIMKE, Jens, Martin TRUNEC a Andreas KRELL. Transparent Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2011, **94**(6), 1850-1858 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04322.x
- [7] DRDLÍKOVÁ, Katarína, Róbert KLEMENT, Daniel DRDLÍK, Tomáš SPUSTA, Dušan GALUSEK a Karel MACA. Luminescent Er³⁺ doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(7), 2695-2703 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.017
- [8] DRDLIKOVA, Katarina, Robert KLEMENT, Hynek HADRABA, Daniel DRDLIK, Dusan GALUSEK a Karel MACA. Luminescent Eu³⁺ -doped transparent alumina ceramics with high hardness. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(14), 4271-4277 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.007
- [9] BODIŠOVÁ, K., R. KLEMENT, D. GALUSEK, V. POUCHLÝ, D. DRDLÍK a K. MACA. Luminescent rare-earth-doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2016, **36**(12), 2975-2980 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.032
- [10] DRDLIK, Daniel, Katarina DRDLIKOVA, Hynek HADRABA a Karel MACA. Optical, mechanical and fractographic response of transparent alumina ceramics on erbium doping. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(14), 4265-4270 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.043
- [11] KLEMENT, R., K. DRDLÍKOVÁ, M. KACHLÍK, D. DRDLÍK, D. GALUSEK a K. MACA. Photoluminescence and optical properties of Eu³⁺/Eu²⁺-doped transparent Al₂O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(9), 4896-4906 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.029
- [12] DRDLIKOVA, Katarina, Daniel DRDLIK, Hynek HADRABA, Robert KLEMENT a Karel MACA. Optical and mechanical properties of mn-doped transparent alumina and their comparison with selected rare earth and transient metal doped aluminas. *Journal of*

- the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(14), 4894-4900 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.041
- [13] DRDLIKOVA, Katarina, Robert KLEMENT, Daniel DRDLIK, Dušan GALUSEK a Karel MACA. Processing and properties of luminescent Cr³⁺ doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(7), 2573-2580 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010
- [14] TSUKUMA, Koji, Isao YAMASHITA a Takafumi KUSUNOSE. Transparent 8 mol% Y₂O₃–ZrO₂ (8Y) Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2008, **91**(3), 813-818 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02202.x
- [15] PEUCHERT, Ulrich, Yoshio OKANO, Yvonne MENKE, Steffen REICHEL a Akio IKESUE. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2009, **29**(2), 283-291 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.028
- [16] NIKIFOROV, S.V., A.A. MENSHENINA a S.F. KONEV. The influence of intrinsic and impurity defects on the luminescent properties of zirconia. *Journal of Luminescence* [online]. 2019, **212**, 219-226 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2019.03.062
- [17] CONG, Yan, Bin LI, Bingfu LEI a Wenlian LI. Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO₂. *Journal of Luminescence* [online]. 2007, **126**(2), 822-826 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2006.12.002
- [18] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: Science and Engineering*. 2.ed. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3523-5.
- [19] RAHAMAN, Mohamed. N. *Ceramic Processing and Sintering* [online]. 2.ed. New York: CRC Press, 2003 [cit. 2021-12-07]. ISBN 9780824709884. Dostupné z: doi:10.1201/9781315274126
- [20] RING, Terry A. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. California: Academic Press, 1996. ISBN 978-0125889308. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-588930-8.X5000-1
- [21] RICHERSON, David a William LEE. *Modern Ceramic Engineering* [online]. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2018 [cit. 2021-12-07]. ISBN 978-1-4987-1691-8. Dostupné z: doi:10.1201/9780429488245
- [22] TRUNEC, Martin a Karel MACA. Advanced Ceramic Processes. *Advanced Ceramics for Dentistry* [online]. Elsevier, 2014, s. 123-150 [cit. 2022-02-03]. ISBN 9780123946195. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-394619-5.00007-9
- [23] FANG, Zhigang Zag. *Sintering of advanced materials: Fundamentals and processes*. Oxford: Woodhead Publishing, 2010. ISBN 978-1-84569-562-0.
- [24] SPUSTA, Tomas, Jiri SVOBODA a Karel MACA. Study of pore closure during pressureless sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Materialia* [online]. 2016, **115**, 347-353 [cit. 2022-02-03]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.05.049
- [25] RAHAMAN, Mohamed N. *Sintering of Ceramics* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2007 [cit. 2022-02-03]. ISBN 9780429128424. Dostupné z: doi:10.1201/b15869
- [26] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure* [online]. Burlington: Elsevier, 2005 [cit. 2022-02-03]. ISBN 9780750663854. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-6385-4.X5000-6
- [27] HOJO, Junichi, ed. *Materials Chemistry of Ceramics* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2019 [cit. 2022-02-03]. ISBN 978-981-13-9934-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-9935-0
- [28] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews* [online]. 2013, **41**(3), 85-115 [cit. 2022-02-17]. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1179/imr.1996.41.3.85

- [29] SPUSTA, Tomas, Jiri SVOBODA a Karel MACA. Study of pore closure during pressureless sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Materialia* [online]. 2016, **115**, 347-353 [cit. 2022-02-17]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.05.049
- [30] GERMAN, Randall M. *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles* [online]. Kidlington: Elsevier, 2014 [cit. 2022-02-03]. ISBN 9780124016828. Dostupné z: doi:10.1016/C2012-0-00717-X
- [31] ATKINSON, H. a S. DAVIES. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2000, **31**(12), 2981-3000 [cit. 2022-02-03]. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-000-0078-2
- [32] BOCH, Philippe a Jean-Claude NIEPCE. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. London: ISTE Ltd, 2007. ISBN 978-1-905209-23-1.
- [33] CAVALIERE, Pasquale, B. SADEGHI a A. SHABANI. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. CAVALIERE, Pasquale, ed., Pasquale CAVALIERE. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, s. 3-20 [cit. 2022-02-28]. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7_1
- [34] CALLISTER, William. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7.ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2006. ISBN 978-0006970118.
- [35] KRELL, Andreas, Thomas HUTZLER a Jens KLIMKE. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, **29**(2), 207-221. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.025
- [36] MITCHELL, Brian S. *An Introduction to Materials Engineering and Science* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2003 [cit. 2022-03-17]. ISBN 0471436232. Dostupné z: doi:10.1002/0471473359
- [37] GOLDSTEIN, Adrian, Andreas KRELL a Zeev BURSHTAIN. *Transparent Ceramics: Materials, Engineering, and Applications*. 1.ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2020. ISBN 978-1-119-42955-5.
- [38] FOX, Mark. *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press, 2001. ISBN 978-0-19-850612-6.
- [39] MURTHY, K.V.R. a Hardev VIRK. Luminescence Phenomena: An Introduction: An Introduction. *Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2014, **347**, 1-34. ISSN 1662-9507. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1
- [40] RONDA, Cees R. Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors. RONDA, Cees, ed., Cees RONDA. *Luminescence* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, s. 1-34 [cit. 2022-03-22]. ISBN 9783527621064. Dostupné z: doi:10.1002/9783527621064.ch1
- [41] BLASSE, G. a B. GRABMAIER. *Luminescent Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994 [cit. 2022-03-22]. ISBN 978-3-540-58019-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-79017-1
- [42] SHAHBAZI, H., M. TATAEI, M.H. ENAYATI, A. SHAFEIEY a M. MALEKABADI. Structure-transmittance relationship in transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **785**, 260-285 [cit. 2022-03-23]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.124
- [43] APETZ, Rolf a Michel BRUGGEN. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, **86**(3), 480-486 [cit. 2022-03-23]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x
- [44] ZHANG, Wei, Tiecheng LU, Nian WEI, Yuezhong WANG, Benyuan MA, Feng LI, Zhongwen LU a Jianqi QI. Assessment of light scattering by pores in Nd: YAG transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2012, **520**, 36-41 [cit. 2022-04-21]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.012

- [45] SPUSTA, Tomáš, Marek JEMELKA a Karel MACA. The comprehensive study of the thermal etching conditions for partially and fully dense ceramic samples. *Science of Sintering* [online]. 2019, **51**(3), 257-264 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0350-820X. Dostupné z: doi:10.2298/SOS1903257S
- [46] MENDELSON, MEL I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1969, **52**(8), 443-446 [cit. 2022-03-31]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x
- [47] SHARIF, A.A., P.H. IMAMURA, T.E. MITCHELL a M.L. MECARTNEY. Control of grain growth using intergranular silicate phases in cubic yttria stabilized zirconia. *Acta Materialia* [online]. 1998, **46**(11), 3863-3872 [cit. 2022-05-15]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(98)00080-9
- [48] LACH, Radosław, Mirosław BUĆKO, Krzysztof HABERKO, Maciej SITARZ a Katarzyna CHOLEWA-KOWALSKA. From nanometric zirconia powder to transparent polycrystal. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2014, **34**(16), 4321-4326 [cit. 2022-05-16]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.004
- [49] CARVALHO, José, Lucas RODRIGUES, Jorma HÖLSÄ, Mika LASTUSAARI, Luiz NUNES, Maria FELINTO, Oscar MALTA a Hermi BRITO. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂. *Optical Materials Express* [online]. 2012, **2**(3) [cit. 2022-05-16]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.2.000331
- [50] PHATAK, G, K GANGADHARAN, H PAL a J MITTAL. Luminescence properties of Ti-doped gem-grade zirconia powders. *Bulletin of Materials Science* [online]. 1994, **17**(2), 163-169 [cit. 2022-05-16]. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/BF02747563
- [51] PAN, Guo-Hui, Liangliang ZHANG, Huajun WU et al. On the luminescence of Ti 4+ and Eu 3+ in monoclinic ZrO₂: high performance optical thermometry derived from energy transfer. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2020, **8**(13), 4518-4533 [cit. 2022-05-17]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C9TC06992E
- [52] WANG, Ting-Shun, Guang-Fu WANG, Meng-Lin QIU, Wei CHENG, Jin-Fu ZHANG a Guo-Qiang ZHAO. The origin of the 500 nm luminescence band related to oxygen vacancies in ZrO₂. *Journal of Luminescence* [online]. 2021, **237** [cit. 2022-05-12]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2021.118133
- [53] DOBRZANSKI, Leszek, Anna DOBRZAŃSKA-DANIKIEWICZ, Anna ACHELNIK-FRANCZAK, L.B. DOBRZAŃSKI, Eugeniusz HAJDUCZEK a Grzegorz MATULA. *Fabrication Technologies of the Sintered Materials Including Materials for Medical and Dental Application*. 2017, s. 17-52. ISBN 978-953-51-3053-6. Dostupné z: doi:10.5772/65376
- [54] TOSOH. *Tosoh Yttria-stabilized Zirconia (YSZ)* [online]. 2019. Dostupné také z: <https://www.rbhltd.com/wp-content/uploads/2019/05/Tosoh-Zirconia-Brochure.pdf>

Seznam obrázků

Obr. 1 Zaplnění prostoru částicemi po aplikaci uniaxiálního tlaku [19]	3
Obr. 2 Diagram izostatického lisování [18].....	4
Obr. 3 Vliv slinování a hrubnutí zrna na změnu povrchové energie [26]	6
Obr. 4 Schematické znázornění mechanismů pohybu hmoty mezi dvěma částicemi [23]	7
Obr. 5 Fáze slinování [28]	8
Obr. 6 Schéma horkého lisování [18]	9
Obr. 7 Schéma zařízení pro HIP [53]	10
Obr. 8 Schematické znázornění zařízení SPS [33]	11
Obr. 9 Absorpce záření mechanismem excitace a následné vyzáření fotonu [34]	14
Obr. 10 Rozptyl světla na nehomogenitě s odlišným indexem lomu [37].....	16
Obr. 11 Faktory ovlivňující průhlednost polykrystalického materiálu [18]	17
Obr. 12 Schéma soustavy pro měření RIT.....	18
Obr. 13 Schéma procesu přípravy keramických těles.....	21
Obr. 14 Závislost relativní hustoty vzorku na slinovací teplotě a lisovacím tlaku pro rychlost ohřevu 10 °C/min.....	28
Obr. 15 Závislost podílu otevřených pórů na dosažené relativní hustotě a lisovacím tlaku nezávisle na použité rychlosti slinování	29
Obr. 16 Srovnání závislosti podílu otevřených pórů na dosažené hustotě při rychlostech ohřevu 5 a 10 °C/min a lisovacím tlaku 300 MPa	29
Obr. 17 Mikrostruktura předslinutých vzorků	30
Obr. 18 Porovnání velikosti zrn v závislosti na lisovacím tlaku u vzorků předslinutých do hustot vyšších než kritická hustota	31
Obr. 19 Srovnání mikrostruktur vzorků HIPovaných při teplotě 1200 °C a vzorků po předslinutí	32
Obr. 20 Srovnání velikosti zrn předslinutých vzorků a vzorků HIPovaných při 1200 °C po dobu 4 hod	33
Obr. 21 Vliv HIPovací teploty na velikost zrn u vzorků izostaticky lisovaných za studena tlakem 700 MPa.....	33
Obr. 22 Porovnání hodnot naměřených hodnot RIT pro vlnovou délku 785 nm a 632,8 nm	35
Obr. 23 Vliv lisovacího tlaku a HIPovací teploty na hodnotu RIT _{0,8} naměřené při vlnové délce 632,8 nm.....	35
Obr. 24 Závislost absolutní hodnoty RIT naměřené při vlnové délce 632,8 nm na HIPovací teplotě a tloušťce vzorku (bez ohledu na lisovací tlak)	36
Obr. 25 Závislost absolutní hodnoty RIT _{0,8} naměřené při vlnové délce 632,8 nm na HIPovací teplotě a tloušťce vzorku (bez ohledu na lisovací tlak)	36
Obr. 26 Závislost RIT _{0,8} naměřené při vlnové délce 632,8nm na HIPovací teplotě a tloušťce vzorku nezávisle na lisovacím tlaku a tloušťce vzorku.	37
Obr. 27 Makrofotografie vzorků ležících na podložce	38
Obr. 28 Makrofotografie vzorků, kde pozorovaný předmět je umístěn v dostatečné vzdálenosti za vzorkem.....	39
Obr. 30 Závislost relativní hustoty vzorků na slinovací teplotě pro tři různé koncentrace TiO ₂ vzorků dopovaných mícháním prášků	40
Obr. 31 Zbarvení vzorků dopovaných mícháním prášků po HIPování	40
Obr. 32 Transparence vzorků dopovaných pomocí nasákavosti	41
Obr. 33 Transparence vzorků dopovaných mícháním prášků	41

Obr. 34 Vliv obsahu TiO ₂ na optickou propustnost dopovaných vzorků	42
Obr. 35 Reprezentativní excitační spektrum vzorku dopovaného mícháním prášků (ZrO ₂ s obsahem 0,1 mol.% TiO ₂) zaznamenané monitorováním emise při 550 nm.....	42
Obr. 36 Emisní spektrum vzorků TiO ₂ dopované ZrO ₂ keramiky zaznamenané při excitaci vlnovou délkou 320 nm – vzorky dopované mícháním prášků.....	43
Obr. 37 Emisní spektrum vzorků TiO ₂ dopované ZrO ₂ keramiky zaznamenané při excitaci vlnovou délkou 320 nm – vzorky dopované pomocí nasákání	43

Seznam tabulek

Tabulka 1 Rozdělení proměnných ovlivňujících slinování a výslednou mikrostrukturu [9]	6
Tabulka 2 Typy luminiscence a zdroje excitace elektronu [39].....	16
Tabulka 3 Charakteristika použitého prášku udaná výrobcem [54].....	19
Tabulka 4 Přehled připravených keramických polotovarů	19
Tabulka 5 Charakteristika prášku TiO ₂ použitého pro dopování	23
Tabulka 6 Porovnání spočtených hodnot molární koncentrace TiO ₂ s hodnotami vypočtenými z navážených množství	24
Tabulka 7 Velikosti zrn po předslinutí nad kritickou hustotu	31
Tabulka 8 Vzorčky po HIPování a jejich naměřená lineární propustnost v přímém směru	34
Tabulka 9 Optická propustnost dopovaných vzorků.....	41

Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbol	Jednotka	Význam
A	[-]	absorbance
C_{sca}	[-]	efektivní rozptylový koeficient
c	[m/s]	rychlost šíření světla ve vakuu
ΔE	[eV]	energie uvolněného záření při luminiscenci
E_g	[eV]	energie zakázaného pásu
G	[nm]	skutečná velikost zrna
G_0	[nm]	původní velikost zrna
I_0	[W/m ²]	intenzita dopadajícího záření
I_A	[W/m ²]	intenzita absorbovaného záření
I_R	[W/m ²]	intenzita odraženého záření
I_T	[W/m ²]	intenzita prošlého záření
k_0	[-]	materiálová konstanta
n	[-]	index lomu světla
n_1	[-]	index lomu prostředí 1
n_2	[-]	index lomu prostředí 2
p	[-]	exponent růstu zrn
Q_G	[kJ]	aktivační energie růstu zrn
R	[J/mol·K]	plynová konstanta
R	[-]	odrazivost
ΔS	[mm ²]	změna povrchu způsobená hrubnutím částic
S	[mm ²]	celkový povrch částic prášku tvořících keramický polotovar
T	[-]	transmitance
T	[K]	absolutní teplota
T_{th}	[%]	teoretický limit optické propustnosti
t	[s]	čas
t	[mm]	tloušťka vzorku
v	[m/s]	rychlost šíření světla v prostředí
α	[dm ³ /mol·cm]	absorpční koeficient
$\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}$	[J/m ²]	změna povrchové energie při tvorbě hranic zrn slinováním
γ^{sg}	[J/m ²]	povrchová energie rozhraní keramických částic a plynu
ε	[F/m]	elektrická permitivita optického prostředí
ε_0	[F/m]	elektrická permitivita vakua
ε_r	[-]	relativní elektrická permitivita
λ	[nm]	vlnová délka záření
λ_{mon}	[nm]	monitorovací vlnová délka
μ	[N/A ²]	magnetická permeabilita optického prostředí
μ_0	[N/A ²]	magnetická permeabilita vakua
μ_r	[-]	relativní magnetická permeabilita
τ_c	[s]	specifický čas

Zkratka	Význam
CIP	izostatické lisování za studena
c-ZrO ₂	kubický oxid zirkoničitý
HIP	izostatické lisování za tepla
HP	lisování za horka
t-ZrO ₂	tetragonální oxid zirkoničitý
RIT	intenzita propuštěného světla v přímém směru
RIT _{0,8}	intenzita propuštěného světla v přímém směru přepočítaná na tloušťku 0,8 mm
RIT _{rel}	relativní hodnota intenzity propuštěného světla v přímém směru vztažená k teoretickému limitu optické propustnosti
RTG	rentgenové záření
SPS	spark plasma sintering
UV	ultra fialové záření
YSZ	yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý

Vzorky A (CIP 700 MPa)

Vzorek	Rychlost ohřevu	Slinovací teplota	Výdrž na teplotě	Relativní hustota	Směrodatná odchylka	Otevřené póry	Směrodatná odchylka	Uzavřené póry
	▲ [°C/min]	[°C]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A407	20	1365	10	93,37	0,06	0,52	0,12	6,12
A408	20	1365	10	93,48	0,02	0,46	0,13	6,07
A409	20	1365	10	93,34	0,04	0,50	0,12	6,16
A417	20	1365	10	95,14	0,09	0,00	0,00	4,86
A206	20	1360	10	94,02	0,05	0,04	0,01	5,94
A317	20	1360	10	93,49	0,08	0,36	0,03	6,15
A313	20	1350	10	91,18	0,03	2,94	0,10	5,88
A314	20	1350	10	92,31	0,08	1,63	0,08	6,07
A311	20	1345	10	92,23	0,12	1,31	0,23	6,47
A312	20	1345	10	90,81	0,14	3,58	0,38	5,61
A194	10	1360	10	97,14	0,02	0,02	0,03	2,84
A184	10	1355	10	96,62	0,03	0,00	0,00	3,38
A101	10	1340	10	93,09	0,13	1,27	0,01	5,64
A102	10	1340	10	92,93	0,07	1,51	0,03	5,55
A105	10	1340	10	92,96	0,12	1,28	0,09	5,76
A106	10	1340	10	92,95	0,09	1,43	0,03	5,62
A202	10	1340	10	90,70	0,07	2,90	0,09	6,39
A203	10	1340	10	90,35	0,09	3,65	0,08	6,00
A315	10	1340	10	93,80	0,17	0,01	0,01	6,19
A316	10	1340	10	93,12	0,16	0,00	0,00	6,88
A404	10	1340	10	92,39	0,06	0,71	0,20	6,90
A405	10	1340	10	92,35	0,04	0,77	0,25	6,88
A406	10	1340	10	92,69	0,01	0,22	0,06	7,09
A416	10	1340	10	94,77	0,20	0,00	0,00	5,23
A204	5	1360	10	96,75	0,03	0,07	0,10	3,18
A205	5	1360	10	96,61	0,06	0,04	0,05	3,35
A302	5	1345	10	94,84	0,03	0,02	0,03	5,14
A381	5	1345	10	96,52	0,16	0,00	0,00	3,48
A281	5	1340	10	96,44	0,13	0,00	0,00	3,56
A303	5	1340	10	94,76	0,10	0,00	0,00	5,24
A304	5	1340	10	94,90	0,08	0,00	0,00	5,10
A305	5	1340	10	94,97	0,06	0,00	0,00	5,03
A306	5	1340	10	95,59	0,09	0,02	0,01	4,39
A307	5	1340	10	95,57	0,17	0,01	0,01	4,42
A309	5	1335	10	93,18	0,11	0,00	0,00	6,82
A310	5	1335	10	93,13	0,10	0,00	0,00	6,87
A388	5	1335	10	94,01	0,06	0,00	0,00	5,99
A398	5	1335	10	94,81	0,35	0,03	0,05	5,15
A401	5	1335	10	92,87	0,11	0,17	0,06	6,96
A402	5	1335	10	92,44	0,12	0,32	0,01	7,24
A403	5	1335	10	93,06	0,18	0,02	0,01	6,92
A410	5	1335	10	92,97	0,18	0,10	0,07	6,93
A411	5	1335	10	94,37	0,24	0,04	0,05	5,59
A412	5	1335	10	94,27	0,20	0,04	0,03	5,69
A413	5	1335	10	94,19	0,19	0,00	0,00	5,81
A501	5	1335	10	96,28	0,08	0,00	0,00	3,72
A502	5	1335	10	95,74	0,06	0,03	0,04	4,24
A503	5	1335	10	94,47	0,17	0,00	0,00	5,53
A504	5	1335	10	95,68	0,18	0,06	0,04	4,27
A505	5	1335	10	96,26	0,35	0,00	0,00	3,74
A506	5	1335	10	95,91	0,22	0,03	0,04	4,07
A507	5	1335	10	95,91	0,20	0,00	0,00	4,09

Vzorky B (CIP 300 MPa)								
Vzorek	Rychlost ohřevu	Slinovací teplota	Výdrž na teplotě	Relativní hustota	Směrodatná odchylka	Otevřené póry	Směrodatná odchylka	Uzavřené póry
	▲ [°C/min]	[°C]	[min]	[%]		[%]		[%]
B308	20	1380	10	94,95	0,02	0,01	0,01	5,04
B309	20	1380	10	95,56	0,07	0,00	0,00	4,44
B407	20	1380	10	94,78	0,27	0,04	0,03	5,19
B408	20	1380	10	95,02	0,30	0,02	0,01	4,96
B409	20	1380	10	94,90	0,10	0,02	0,03	5,08
B184	10	1365	10	94,61	0,29	0,24	0,26	5,15
B404	10	1365	10	93,37	0,08	0,27	0,07	6,37
B405	10	1365	10	93,44	0,08	0,13	0,01	6,42
B406	10	1365	10	93,38	0,04	0,13	0,09	6,49
B416	10	1365	10	94,38	0,14	0,04	0,03	5,58
B181	10	1360	10	94,21	0,32	0,23	0,32	5,57
B185	10	1360	5	90,61	0,22	3,11	0,10	6,27
B194	10	1360	10	94,38	0,24	0,02	0,03	5,60
B195	10	1360	10	94,48	0,14	0,02	0,03	5,50
B202	10	1360	10	91,09	0,25	2,09	0,15	6,82
B203	10	1360	10	91,45	0,12	2,13	0,17	6,42
B310	10	1360	10	91,67	1,14	0,72	0,03	7,60
B311	10	1360	10	93,19	0,20	0,07	0,03	6,74
B191	10	1355	10	92,95	0,04	0,38	0,15	6,68
B102	5	1360	10	93,89	0,04	0,02	0,03	6,09
B106	5	1360	10	95,29	0,14	0,00	0,00	4,71
B201	5	1360	10	90,92	0,19	0,95	0,11	8,13
B204	5	1360	10	92,73	0,34	0,07	0,06	7,20
B205	5	1360	10	93,08	0,10	0,01	0,01	6,91
B302	5	1360	10	94,94	0,02	0,00	0,00	5,06
B304	5	1360	10	94,36	0,02	0,01	0,01	5,63
B305	5	1360	10	94,35	0,05	0,00	0,00	5,65
B306	5	1360	10	94,61	0,09	0,01	0,01	5,39
B307	5	1360	10	95,37	0,05	0,00	0,00	4,63
B383	5	1360	10	94,67	0,05	0,00	0,00	5,33
B401	5	1355	10	91,31	0,19	1,22	0,06	7,47
B402	5	1355	10	91,25	0,21	1,14	0,03	7,61
B403	5	1355	10	91,01	0,16	1,37	0,04	7,62