



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

## STUDIUM VÝVOJE MIKROSTRUKTURY POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ V POSLEDNÍ FÁZI SLINOVÁNÍ

STUDY OF MICROSTRUCTURE EVOLUTION DURING FINAL STAGE OF SINTERING OF  
ADVANCED CERAMIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN HRUBÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. KAREL MACA, Dr.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jan Hrubý

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

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:

**Studium vývoje mikrostruktury pokročilých keramických materiálů v poslední fázi slinování**

v anglickém jazyce:

**Study of microstructure evolution during final stage of sintering of advanced ceramic materials**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student experimentálně vyhodnotí a popíše vývoj mikrostruktury (hustota, velikost pórů a zrn) vybraných oxidových keramických materiálů slinovaných konvenčními a nekonvenčními (mikrovlnné slinování, Spark Plasma Sintering) metodami.

Cíle diplomové práce:

Student popíše vývoj mikrostruktury v poslední fázi slinovacího procesu vybraných keramických materiálů připravených konvenčním slinováním a také nekonvenčními slinovacími metodami (mikrovlnné slinování, Spark Plasma Sintering). Výsledky získané jednotlivými metodami porovná z hlediska dosažené mikrostruktury. Získané znalosti by měly pomoci při optimalizaci slinovacího procesu s cílem přípravy pokročilých keramických materiálů se zlepšenými mechanickými a optickými vlastnostmi.

Seznam odborné literatury:

1. M.N. Rahaman: Sintering of Ceramics, CRC Press, London, 2008
2. <http://apps.webofknowledge.com/>

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 23.5.2014

L.S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

---

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

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem vývoje mikrostruktury v poslední fázi slinování dvou keramických materiálů na bázi  $ZrO_2$  (tetragonálního  $ZrO_2$  dopovaného 3 mol%  $Y_2O_3$  a kubického  $ZrO_2$  dopovaného 8 mol%  $Y_2O_3$ ). Pro jejich slinování bylo použito konvenčního, mikrovlnného a SPS slinování. U slinutých materiálů byla hodnocena jejich dosažená relativní hustota a střední velikost zrn. Bylo zjištěno, že použité nekonvenční metody slinování umožňují v krátké době připravit keramický produkt se zlepšenou mikrostrukturou ve srovnání s konvenčním slinováním.

## Abstract

This diploma thesis deals with the study of microstructure development during the final stage of sintering of two zirconia based ceramic materials (tetragonal  $ZrO_2$  doped with 3 mol% of  $Y_2O_3$  and cubic  $ZrO_2$  doped with 8 mol% of  $Y_2O_3$ ). Conventional, microwave and SPS sintering methods were used. Achieved relative densities and mean grain sizes were evaluated for sintered materials. It was found that the non-conventional sintering methods are capable of rapid processing of ceramics with improved microstructure compared to conventional sintering.

## Klíčová slova

t- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$ , konvenční slinování, mikrovlnné slinování, SPS

## Keywords

t- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$ , conventional sintering, microwave sintering, SPS

HRUBÝ, J. Studium vývoje mikrostruktury pokročilých keramických materiálů v poslední fázi slinování. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 55 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Karel Maca, Dr..

## Prohlášení

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

V Brně, dne 27. 5. 2014

Jan Hrubý

## Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce, prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za vedení a konzultace mé práce, Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D. za pomoc při zpracování experimentální části a trpělivosti při četných konzultacích, prof. François Valdiviesovi za vřelé přijetí během mé stáže a všem pracovníkům Odboru keramiky a polymerů za pomoc, rady a podněty. Poděkování patří i mé rodině, za trpělivost a podporu během celého studia.

# Obsah

1. Úvod .....	3
2. Cíle práce .....	4
3. Literární přehled problematiky .....	5
3.1. Teorie slinovacího procesu .....	5
3.1.1. Hnací síla slinování .....	5
3.1.2. Difuze .....	6
3.1.3. Mechanismy slinování .....	6
3.1.4. Fáze slinování .....	7
3.2. Vybrané druhy slinování .....	10
3.2.1. Konvenční slinování .....	10
3.2.2. Field Assisted Sintering Techniques (FAST) .....	11
Spark Plasma Sintering (SPS) .....	11
Mikrovlnné slinování .....	11
3.2.3. Vysokoteplotní dilatometrie .....	14
3.3. Vlastnosti keramiky na bázi ZrO <sub>2</sub> .....	15
3.3.1. Mechanické vlastnosti keramiky na bázi ZrO <sub>2</sub> .....	15
3.3.2. Iontová vodivost dopované ZrO <sub>2</sub> keramiky .....	16
3.3.3. Dielektrické vlastnosti keramiky na bázi ZrO <sub>2</sub> .....	16
4. Experimentální část .....	18
4.1. Použité materiály .....	18
4.2. Příprava keramických polotovarů .....	18
4.3. Konvenční slinování .....	19
4.4. Mikrovlnné slinování .....	19
4.5. Spark Plasma Sintering .....	20
4.6. Příprava vzorků pro pozorování mikrostruktury .....	22
5. Výsledky a jejich diskuze .....	24
5.1. Konvenční slinování .....	24
5.1.1. Konvenčně slinovaný TZ-3Y .....	24
5.1.2. Konvenčně slinovaný TZ-8Y .....	26
5.1.3. Diskuze výsledků dosažených konvenčním slinováním .....	28
5.2. Mikrovlnné slinování .....	29
5.2.1. Mikrovlnně slinovaný TZ-3Y .....	29
5.2.2. Mikrovlnně slinovaný TZ-8Y .....	31

5.2.3. Diskuze výsledků dosažených mikrovlnným slinováním .....	33
5.3. SPS slinování .....	34
5.3.1. TZ-3Y slinovaný pomocí SPS .....	34
5.3.2. TZ-8Y slinovaný pomocí SPS .....	38
5.3.3. Diskuze výsledků SPS slinování .....	42
5.4. Srovnání použitých metod slinování .....	43
5.4.1. Dosažená hustota při slinování pomocí konvenčního a MW slinování.....	43
5.4.2. Rozložení pórovitosti vzorků TZ-8Y slinovaných SPS slinováním.....	45
5.4.3. Srovnání slinovacích metod pomocí konceptu sintering trajectory.....	49
6. Závěry .....	52
7. Seznam použitých zkratk a symbolů .....	53
8. Použitá literatura.....	54

# 1. Úvod

Keramické materiály nacházejí již od počátku lidstva široké uplatnění napříč všemi obory lidské činnosti. Po staletí byla využívána především jílová keramika jako konstrukční materiál a pro výrobu užitných a dekoračních předmětů. U této keramiky, skládající se většinou z přírodního materiálu, je obtížné přesně kontrolovat vlastnosti vstupních materiálů, což omezuje možnost přesně řídit výrobní proces a limituje dosažitelné vlastnosti. Rozvoj vědy a průmyslu umožnil vznik pokročilých keramických materiálů (Advanced Ceramics), které mají přesně kontrolované jak vstupní materiály, tak celý proces výroby. Díky přesně kontrolovanému procesu přípravy je možné dosáhnout mimořádných mechanických, elektrických, optických a dalších vlastností.

Zásadní vliv na vlastnosti keramických materiálů má jejich čistota, chemické složení a mikrostruktura. Mikrostruktura keramických materiálů je značně ovlivněna jejich přípravou a obzvláště pak slinováním, kdy se prášek mění na hutné těleso. Vývoj mikrostruktury lze výrazně ovlivnit volbou slinovací metody, teplotou slinování, použitím vnějšího tlaku, elektromagnetického pole, ale i přípravou samotných keramických polotovarů.

Moderní metody využívající elektromagnetického pole jsou v současnosti intenzivně studovány a vyvíjeny. Tyto metody se souhrnně nazývají FAST (Field Assisted Sintering Techniques) metody. Zpravidla umožňují použít vyšší rychlosti ohřevu, než konvenční slinování, což znamená úsporu času při slinování. Rovněž se ukazuje, že působení elektromagnetického pole během slinování má pozitivní vliv na vývoj mikrostruktury keramických materiálů.

## 2. Cíle práce

Cílem práce bylo popsat vývoj mikrostruktury vybraných keramických materiálů při použití konvenčního slinování, mikrovlnného slinování a SPS (Spark Plasma Sintering) slinování. Hodnocení jednotlivých slinovacích metod proběhlo pomocí porovnání dosažených relativních hustot a velikostí zrn u vybraných keramických materiálů. Výsledky získané touto prací by měly pomoci konkrétní optimalizaci slinovacího procesu s cílem přípravy pokročilých keramických materiálů se zlepšenými mechanickými a optickými vlastnostmi.

### 3. Literární přehled problematiky

#### 3.1. Teorie slinovacího procesu

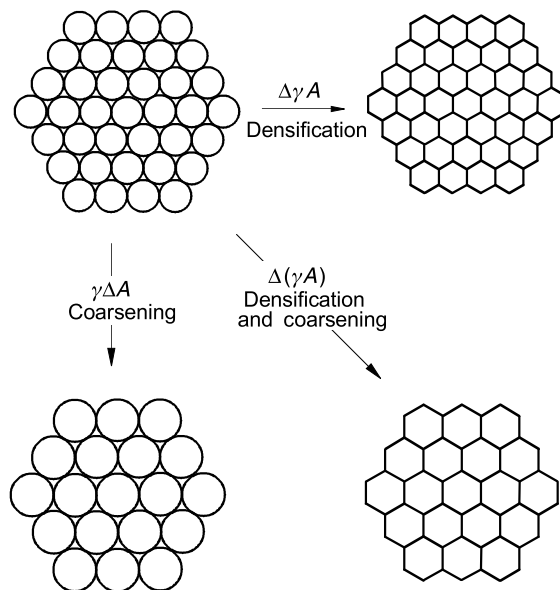
Slinování je technologický proces přeměny polotovaru připraveného z prášku na finální hutné těleso. Slinování se s výhodou používá u materiálů, jejichž vysoká teplota tavení, případně nežádoucí fázové přeměny za vysokých teplot, znemožňují jejich zpracování pomocí jiných technologií, např. odléváním. Z historického hlediska jde o velmi starou technologii užívanou již od pravěku pro výrobu věcí denní potřeby a uměleckých a náboženských předmětů. Slinuté útvary se vyskytují i v přírodě, např. fulgurity vzniklé v křemenném písku po zásahu blesku. Od vynálezu pálené keramiky se tato technologie postupně vyvíjela do dnešní podoby, kdy umožňuje připravovat nové pokročilé materiály s přesně definovaným složením a strukturou. Slinování keramických materiálů je podmíněno dodáním dostatečného množství energie, která je nutná pro pohyb atomů a iontů [1, 2].

##### 3.1.1. Hnací síla slinování

Jako každý termodynamický jev, je i slinovací proces řízen snižováním celkové Gibbsovy energie systému. To v nejobecnějším popisu probíhá přeměnou energeticky náročného rozhraní pevná fáze - plyn na energeticky výhodnější rozhraní pevná fáze - pevná fáze. energii rozhraní lze vyjádřit pomocí povrchového napětí ( $\gamma$ ) a plochy povrchu částic ( $A$ ) [3] jako:

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

Během slinování se zmenšuje povrchové napětí ( $\gamma$ ) změnou druhu rozhraní z rozhraní plyn - pevná fáze na pevná fáze - pevná fáze. Současně dochází i ke zmenšování povrchu částic ( $A$ ) pomocí růstu velikosti zrn. Schematicky ty procesy znázorňuje Obr. 1



Obr. 1: Průběh slinování [3]

### 3.1.2. Difuze

Jelikož slinování probíhá v tuhé fázi, k transportu atomů nebo iontů dochází pomocí difuze. Pro matematický popis difuze slouží Fickovy zákony [4].

#### 1. Fickův zákon

Pokud popis difuze zjednodušíme zavedením následujících předpokladů, lze difuzi popsat jednoduše pomocí 1. Fickova zákona. Pokud se koncentrační gradient nemění v čase a koeficient difuze je stejný ve všech směrech potom [5]:

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

kde:

$\vec{J}$  je difuzní tok [ $m^2s^{-1}$ ],

$D$  je koeficient difuze (difuzivita) [ $m^2s^{-1}$ ],

$\vec{\nabla}C$  je koncentrační gradient [ $m^{-4}$ ].

#### 2. Fickův zákon

V praxi lze 1. Fickův zákon použít pro studium difuze pouze v ojedinělých případech, kdy se koncentrační gradient nemění v čase. Pokud dochází ke změně koncentračního gradientu v čase, je třeba popsat difuzi pomocí parciálních derivací koncentrace dle 2. Fickova zákona. Pro 2. Fickův zákon stále platí podmínka konstantního difuzního koeficientu ve všech směrech [5]:

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

kde:

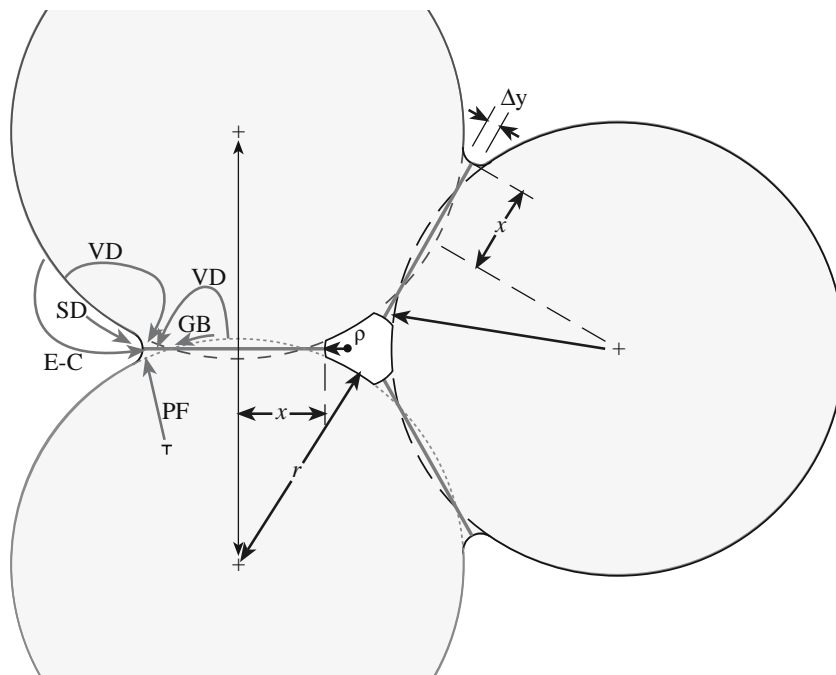
$C$  je koncentrace,

$D$  je koeficient difuze [ $m^2s^{-1}$ ],

$t$  je čas [ $s$ ].

### 3.1.3. Mechanismy slinování

Během slinování se uplatňují tři základní procesy, které umožňují přemístování materiálu do energeticky výhodnějších míst. Nejdůležitějším slinovacím mechanismem je difuze. Difuzi dále dělíme podle toho, jakou trajektorii probíhá a odkud dochází k přesunu materiálu (viz Obr. 2 a Tabulka 1). Cílem toku částic atomů a iontů je vždy krček mezi částicemi. Dalším mechanismem přispívajícím ke slinování je sublimace a desublimace na rozhraní pevná fáze - plyn a plastický tok. V průběhu slinování se vliv jednotlivých mechanismů mění se změnou teploty a mikrostruktury. Ke smršťování tělesa a tedy k jeho zhutňování vedou pouze mechanismy, u nichž je zdrojem difundujících částic hranice mezi jednotlivými částicemi (zrny) [6].



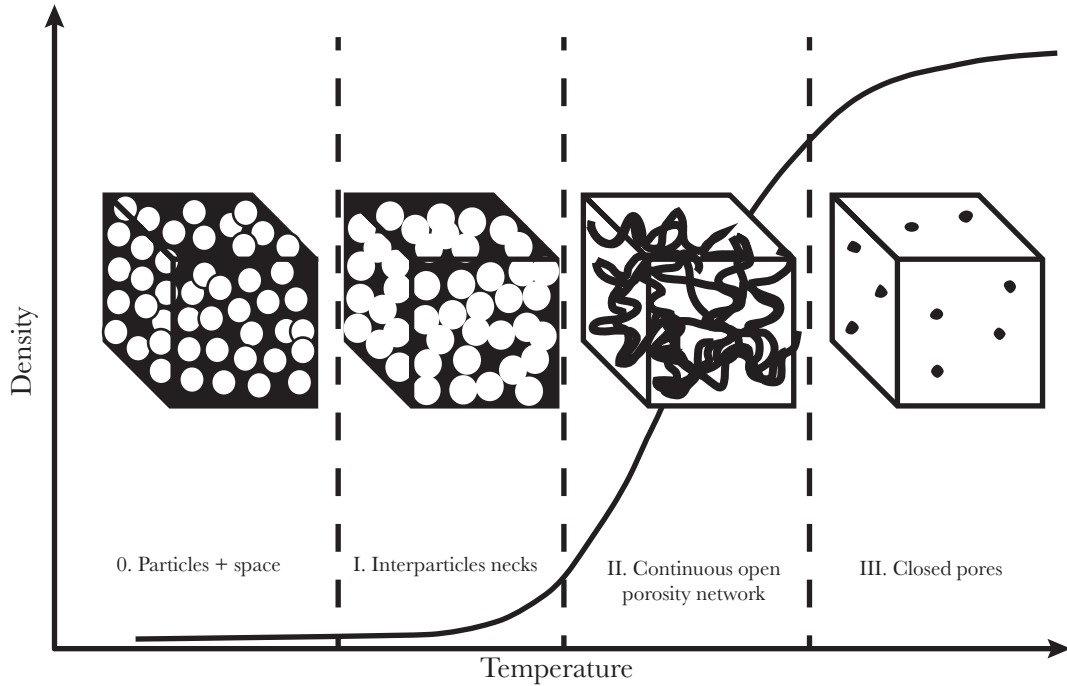
Obr. 2: Tok materiálu při slinování [6]

Tabulka 1: Tok materiálu při slinování [6]

Zkratka	Mechanismus	Zdroj materiálu	Cíl materiálu
SD	Povrchová difuze	Povrch	Krček
VD	Objemová difuze	Objem	Krček
E-C	Sublimace a desublimace	Povrch	Krček
GB	Difuze po hranicích zrn	Hranice zrn	Krček
VD	Objemová difuze	Hranice zrn	Krček
PF	Plastický tok	Dislokace	Krček

### 3.1.4. Fáze slinování

Slinovací proces lze rozdělit do tří fází: fáze vytváření krčků, fáze otevřené pórovitosti a fáze uzavřené pórovitosti (Obr. 3). Během těchto tří fází se uplatňují odlišné mechanismy slinování, a tím se mění i rychlost slinování. Charakterizovat komplexně změny probíhající uvnitř slinovaného tělesa je velmi obtížné, proto se pro hodnocení stádia slinutí většinou používá makroskopické určení změny relativní hustoty tělesa s teplotou nebo časem [4, 7].



Obr. 3: Fáze slinování [7]

### Fáze vytváření krčků

Prvním stadiem slinování je vytváření krčků mezi dotýkajícími se částicemi. V této fázi lze pozorovat pomalé zvyšování relativní hustoty a nárůst mechanické pevnosti. Na konci této fáze je většina částic propojena s okolními částicemi pomocí tenkých krčků [4].

Vznik krčků v první fázi slinování probíhá přesunem materiálu do místa kontaktu dvou částic z jeho blízkého okolí. Tento děj lze popsat pomocí Gibbs-Thomson-Freundlichovy rovnice (4) pro koncentraci vakancí pod zakřiveným povrchem [8]. Tím, že dochází zejména k přesunu materiálu z povrchu, se nemění poloha středů částic, proto nedochází k výraznému zhuťování, ale zejména ke spojování částic, což vysvětluje pozvolný nárůst hustoty v počáteční fázi slinování.

$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{\gamma M}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right], \quad (4)$$

kde:

$C$  je koncentrace vakancí pod zakřiveným povrchem,

$C_0$  je rovnovážná koncentrace vakancí,

$R$  je univerzální plynová konstanta,  $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,

$T$  je absolutní teplota [K],

$\gamma$  je povrchové napětí [ $\text{J}/\text{m}^2$ ],

$M$  je molární hmotnost [g/mol],

$r$  je poloměr zakřivení povrchu [m]

### Fáze otevřené pórovitosti

Tato fáze slinování se vyznačuje rychlým nárůstem relativní hustoty a materiál se přemísťuje do oblastí kolem rostoucích krčků. Díky difuzi z oblasti hranic zrn dochází ke změně vzdáleností mezi středy částic, dochází ke zhutňování tělesa a nárůstu relativní hustoty. Krčky se dále postupně zvětšují a spojené částice obklopuje síťová propojených tubulárních pórů. Póry jsou propojeny mezi sebou navzájem a spojeny s povrchem. Konec této fáze lze pozorovat při dosažení přibližně 90% relativní hustoty, kdy se zmenšující se tubulární póry začnou zaškrcovat [4, 9].

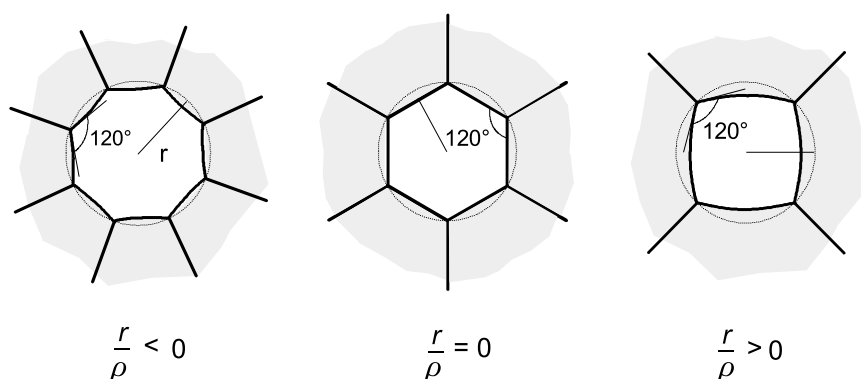
### Fáze uzavřené pórovitosti

V poslední fázi slinování se rychlost nárůstu relativní hustoty výrazně zpomaluje. Narůstající krčky přerušují propojení mezi póry a tím se stanou póry uzavřenými mezi zrny slinovaného materiálu. Další zhutňování je možné jen zanikáním těchto uzavřených pórů, ke kterému může docházet pouze za příhodných podmínek. Ty lze definovat pomocí velikosti póru, dihedrálního úhlu daného povrchovým napětím a počtem okolních zrn. Na Obr. 4 je příklad uzavřeného póru o poloměru  $r$  obklopeného různým počtem zrn při dihedrálním úhlu  $120^\circ$ . Pro tento dihedrální úhel a 2D zobrazení je energeticky nejvýhodnější pór tvaru šestiúhelníku, kde pór je rovnoměrně obklopen 6 zrny. V této konfiguraci je délka rozhraní nejmenší a pór je stabilní, nebude se tedy ani zmenšovat, ani zvětšovat. Pokud je pór obklopen více zrny, je hranice konvexně zakřivená a atomy ležící na tomto rozhraní mají vyšší energetický potenciál než atomy na přilehlé hranici zrn. Při této konfiguraci má pór tendenci expandovat. V případě, že je pór obklopen méně než 6 zrny, je rozhraní konkávní a atomy ležící na hranici zrn mají vyšší potenciál než ty na povrchu. V tomto případě se pór zmenšuje a zaniká. Termodynamickou podmínku zániku pórů lze vyjádřit rovnicí (5) [9].

$$\phi > \left(1 - \frac{2}{n}\right)\pi, \quad (5)$$

kde:

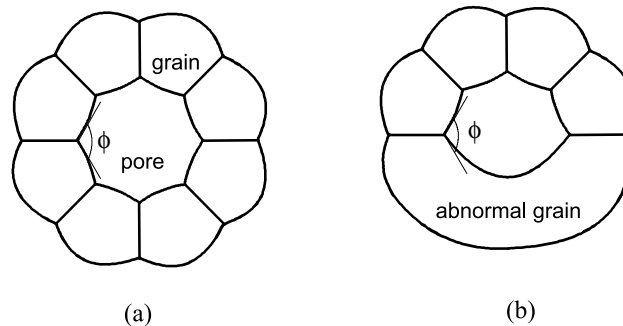
$\phi$  velikost dihedrálního úhlu,  
 $n$  počet zrn obklopujících pór.



Obr. 4: Schéma zakřivení rozhraní v okolí póru [3]

V důsledku tohoto chování lze často i ve vysoce slinutých vzorcích nalézt rozměrné póry. V průběhu slinování ovšem dochází i k hrubnutí zrn. Při růstu zrn dochází ke zmenšování

počtu zrn v tělese a tím i počtu zrn obklopujících jednotlivé póry. Na Obr. 5a je pór obklopen 8 zrn a všemi rozhraními konvexními s tendencí růst. Na Obr. 5b je ten samý pór obklopen 5 zrn, z nichž jedno je zhrublé zrnо vytvářející konkávní rozhraní. Díky růstu tohoto zrna se pór může zmenšit.



Obr. 5: Schéma póru obklopeného rovnoměrnými a abnormálním zrnem [3]

Pro mnoho aplikací keramických materiálů je třeba dosáhnout relativní hustoty co nejblíží 100 %. Vysoká hustota má zásadní vliv na mechanické vlastnosti keramiky (protože každý pór se chová jako koncentrátor napětí při zatěžování), translucenosti a transparentnosti (100% hustota je nezbytná, protože každé rozhraní pevná látka - plyn způsobuje nežádoucí lom procházejícího světla).

### 3.2. Vybrané druhy slinování

Dosažení vysoké hustoty pomocí konvenčního slinování je možné zpravidla jen použitím vysoké slinovací teploty a dlouhé doby výdrže, což vede k nežádoucímu hrubnutí zrn. Tento problém lze omezit modifikací slinovacího cyklu [10]. Konvenční ohřev je také možno doplnit současným působením tlaku, buď mechanického uniaxiálního při metodě hot pressing, nebo izostatického tlaku plynu při metodě hot isostatic pressing [4]. Zajímavé možnosti zrychlení slinování nabízí použití elektrického, nebo elektromagnetického pole [11]. Tyto metody se nazývají souhrnně FAST (Field Assisted Sintering Techniques).

#### 3.2.1. Konvenční slinování

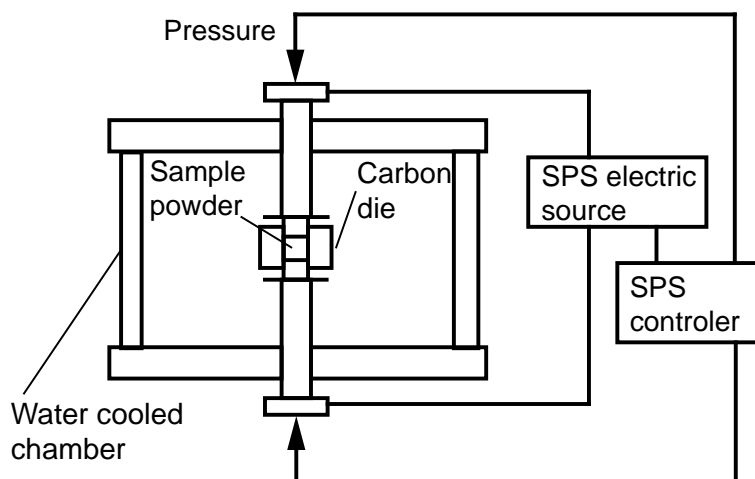
Základní a zároveň nejjednodušší slinovací metoda se skládá z prostého ohřátí na slinovací teplotu, izotermické výdrže na slinovací teplotě následované ochlazením zpět na pokojovou teplotu. Tato metoda je využívána u tradiční keramiky, stejně jako u pokročilé. Jejimi výhodami jsou snadné řízení slinovacího cyklu, nízké pořizovací náklady, možnost škálování i pro velkoobjemovou výrobu a velké množství praktických zkušeností. V praxi je to dosud nepoužívanější slinovací postup. Nevýhodou tohoto způsobu slinování je dlouhá doba slinování daná omezenými rychlostmi ohřevu a chlazení [2, 4].

### 3.2.2. Field Assisted Sintering Techniques (FAST)

Slinování za přispění vnějšího elektromagnetického pole je moderní přístup ke slinování obtížně slinovatelných materiálů. Výhodou těchto metod je možnost dosažení vysokých rychlostí ohřevu a díky spolupůsobení tlaku i nižší teplota slinování. Výhodami jsou výrazné zrychlení slinování, úspora elektrické energie a často i zjemněná mikrostruktura [11].

#### *Spark Plasma Sintering (SPS)*

Metoda Spark Plasma Sintering (SPS) využívá k ohřevu vzorku teplo vznikající průchodem stejnosměrného pulzního elektrického proudu vzorkem a grafitovou formou. Konstrukce SPS přístroje je velmi podobná slinovacímu lisu (hot press), slinování probíhá v grafitové formě za současného tlaku pístů (Obr. 6). Forma a písty jsou umístěné ve vakuu, nebo inertní atmosféře kvůli ochraně grafitové formy před oxidací. Písty přístroje jsou připojeny k regulovatelnému pulznímu zdroji stejnosměrného proudu o napětí v řádu desítek voltů a proudu v řádu kA. Regulace výkonu se provádí změnou velikosti proudu. Teplota je měřena pyrometrem, který slouží jako zpětná vazba pro regulaci výkonu. SPS typicky dosahuje velmi rychlého ohřevu (až  $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) což umožňuje výrazně zkrátit dobu slinování z hodin na minuty. Hlavní nevýhodou této metody je omezení tvaru výrobků kvůli nutnosti použití formy a současného lisování. Při vzrůstající složitosti tvaru také výrazně klesá homogenita pole, kterou je nutno kompenzovat pomocí úprav na tvaru formy. V důsledku vysokých rychlostí ohřevu vzniká, zejména u elektricky nevodivých materiálů, vysoký teplotní gradient mezi okrajem vzorku a jeho středem. Vysoký teplotní gradient lze snížit pomocí konvenčního předehřevu vzorku a formy [12].



Obr. 6: Schéma SPS přístroje [12]

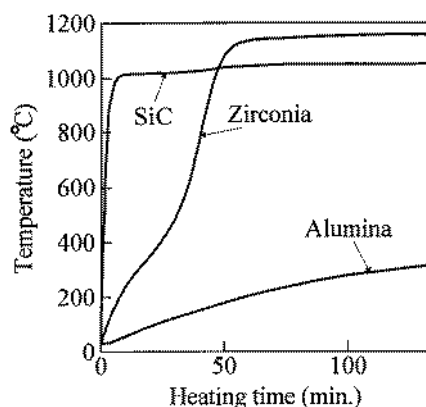
#### *Mikrovlnné slinování*

Jako mikrovlny je označována část elektromagnetického spektra ležící mezi rádiovými a infračervenými frekvencemi. Nejpoužívanějším zdrojem mikrovln je magnetron, jehož pro získání mikrovln použil poprvé A. Žáček již v roce 1924 [13]. Během 2. světové války při vývoji výkonného zdroje mikrovln pro radar sestrojili J. Randall a H. Boot magnetron schopný generovat mikrovlnné záření s výkonem v řádu kW [14]. Po náhodném objevu, že mikrovlny lze využít k ohřevu, došlo k rychlému vývoji mikrovlnných pecí nejdříve pro ohřev potravin [15] a poté i pro další průmyslové využití. Většina mikrovlnné oblasti je využívána

pro komunikační účely a radary. Pro průmyslové, vědecké a lékařské použití jsou určeny následující frekvence: 915 MHz, 2,45 GHz, 5,80 GHz a pásmo 20,2 - 21,1 GHz. Domácí mikrovlnné trouby využívají frekvenci 2,45 GHz, při které je nejvýhodnější poměr nákladů na výrobu mikrovlnného generátoru a efektivity absorpce mikrovlnné energie molekulami vody. Během vývoje mikrovlnných domácích spotřebičů došlo k maximálnímu zjednodušení a zlevnění technologie výroby magnetronu, napájecího zdroje a regulace výstupního výkonu. Pro výzkumné účely je třeba použít přesnější napájecí zdroj a přesněji regulovat výkon, konstrukce magnetronu je ale stejná [16].

Pokusy se slinováním keramických materiálů pomocí mikrovln sahají do 60. let 20. století kdy byla patentována technologie slinování žáruvzdorné keramiky pomocí mikrovln. Od konce 80. let se použití mikrovlnného slinování rozšiřuje na širší spektrum keramických materiálů zahrnující nitridy, karbidy, oxidy a jejich kombinace [16].

Mikrovlnný ohřev probíhá díky absorpci mikrovlnného záření slinovaným materiálem. U nemagnetických materiálů elektrické náboje v materiálu reagují na měnící se elektrické pole změnou polohy a natočením na krátkou vzdálenost a přesunem elektricky nabitých částic na dlouhou vzdálenost. Pro souhrnný popis se používá parametr  $\epsilon''_{eff}$  - dielektrické ztráty. Jakým způsobem bude materiál reagovat je závislé na jeho složení, frekvenci elektromagnetického pole a teplotě. Při nejběžnější frekvenci 2,45 GHz a pokojové teplotě jsou dielektrické ztráty většiny keramických materiálů natolik nízké, že je nelze efektivně ohřát. Pro použití mikrovlnného ohřevu pro slinování je tedy nutné zajistit ohřev z pokojové teploty na teplotu, kdy jsou dielektrické ztráty dostatečné, jiným způsobem ohřevu. K tomu lze použít konvenčních topných těles v okolí vzorku, nebo těleso z materiálu s dostatečně vysokými ztrátami i při pokojové teplotě, tzv. susceptoru. Jako susceptor se nejčastěji používá SiC, který má dostatečné dielektrické ztráty při pokojové teplotě. Ze závislosti na Obr. 7 je zřetelně patrný velký rozdíl rychlosti ohřevu mezi SiC, ZrO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

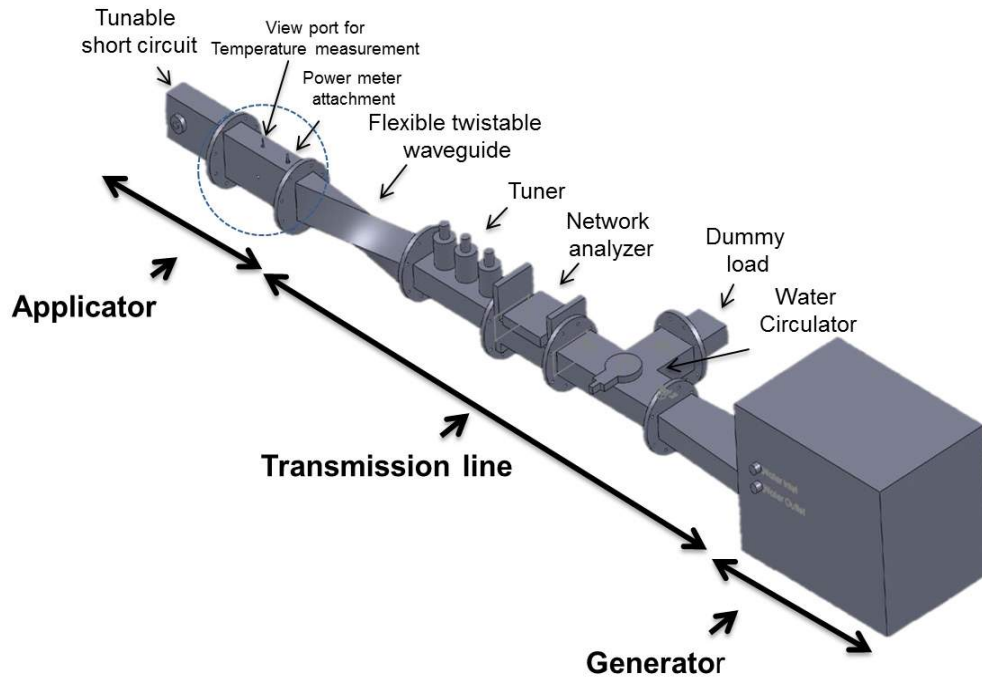


Obr. 7: Rychlost ohřevu SiC, ZrO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v mikrovlnném poli o frekvenci 2,45 GHz [17]

Mikrovlnné pece pro slinování keramických materiálů se dělí, podle charakteru mikrovlnného pole, na tzv. singlemode a multimode. Většina komponent aparatury je shodná, liší se konstrukce komory pro vzorek. Základní částí obou druhů je generátor mikrovln, který obsahuje vysokonapěťový zdroj a magnetron, další částí je cirkulátor, který chrání magnetron proti zpětně odraženým mikrovlnám - ty jsou směřovány mimo hlavní vlnovod většinou do trubice s protékající vodou. Dále jsou mikrovlny vedeny vlnovodem, zpravidla obdélníkového průřezu, do komory se vzorkem [16, 18].

### Singlemode mikrovlnné pece

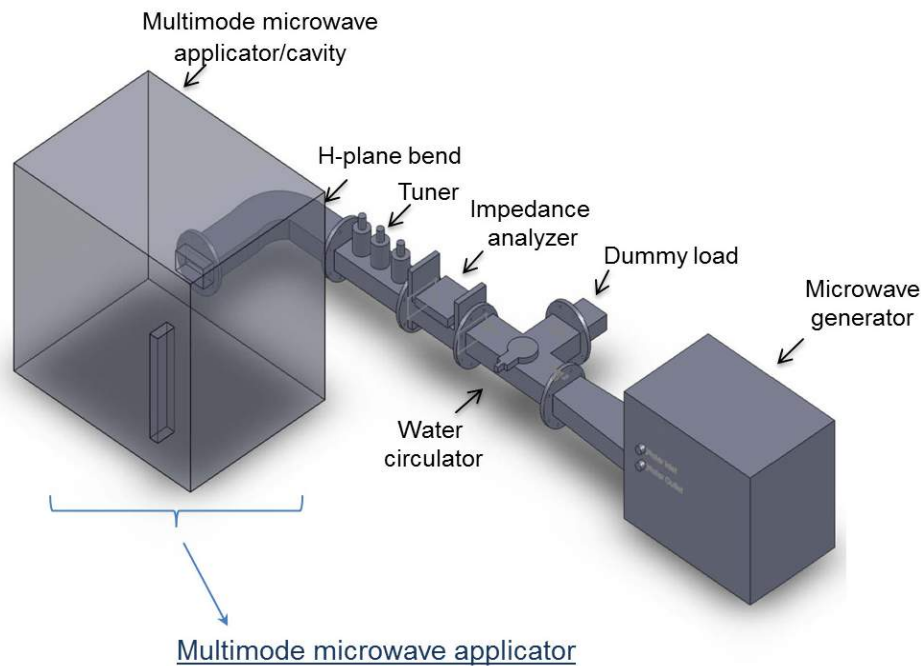
V případě singlemode mikrovlnné pece je využívána jedna stojatá vlna, kmitající mezi generátorem a laditelným koncem komory (Obr. 8). Ladění probíhá změnou délky komory tak, aby výkon vracející se do cirkulátoru byl co nejnižší. Díky přesnému naladění jediné vlny lze tuto variantu mikrovlnné pece velmi dobře popsat a simulovat, což ji činí ideální pro studium přenosu mikrovlnné energie a její interakce s materiály. Použití pro slinování komplikuje nehomogenita elektromagnetického pole uvnitř komory, kdy záleží na přesném umístění vzorku pro optimální využití elektromagnetického pole [16, 18].



Obr. 8: Schéma singlemode mikrovlnné pece [18]

### Multimode mikrovlnné pece

U multimode mikrovlnné pece je konstrukce komory odlišná od singlemode, cílem je dosáhnout co největšího počtu pokud možno náhodně kmitajících vln. Toho se docílí tvárováním zaústění vlnovodu do komory, tvarem komory, případně použitím pohyblivých lopatek pro zajištění dostatečně náhodných odrazů (Obr. 9). Ladit lze i multimode komoru, ale vzhledem k náhodnosti odrazů nelze docílit stejné přesnosti ladění, jako u singlemode komory. Elektromagnetické pole je oproti singlemode homogenní, nezáleží tedy na přesném umístění vzorku, ani na jeho velikosti [16, 18].



Obr. 9: Schéma multimode mikrovlnné pece [18]

### Omezení mikrovlnného slinování

Základní omezení vychází z principu absorpce elektromagnetického záření, nelze slinovat materiály, které ani při vysoké teplotě nemají dostatečně vysoké dielektrické ztráty, nebo nejsou vodivé. U singlemode platí také omezení velikosti vzorku, které vychází z použité frekvence mikrovln, kdy se části vzorku mohou nacházet v odlišně intenzivním elektromagnetickém poli. Nejvýraznějším omezením jsou ztráty tepla vznikající ohřevem okolní atmosféry a zářením při vyšších teplotách. Množství tepla takto unikající ze vzorku se zvyšuje s rostoucí teplotou a dosažení slinovacích teplot většiny keramických materiálů je při použití přiměřeného mikrovlnného výkonu nemožné. Vzorky v komoře je nutné co nejlépe tepelně izolovat vhodným materiálem. Zejména u větších vzorků zhotovených z materiálu s výraznou změnou dielektrických ztrát v závislosti na teplotě hrozí během slinování tepelný únik. Částem vzorku, které se nejrychleji ohřívají, se zvýší dielektrické ztráty, což vede k ještě intenzivnějšímu ohřevu a vzniku přehřátých míst [16].

### 3.2.3. Vysokoteplotní dilatometrie

Vysokoteplotní dilatometrie umožňuje studovat změnu délky vzorku v závislosti na teplotě. Základní využití vysokoteplotní dilatometrie je určení koeficientu teplotní roztažnosti. Vysokoteplotní dilatometrii lze použít i pro studium fázových přeměn, při kterých dochází ke změně objemu materiálu. Pro studium slinování keramických materiálů je vysokoteplotní dilatometrie velmi důležitá metoda, protože během slinování materiálu dochází ke změně hustoty a tím i ke změně vnějších rozměrů. Schéma vysokoteplotního dilatometru s vertikálním umístěním vzorku je uvedeno na Obr. 10. Pro přepočítání změřené závislosti lineární změny délky vzorku na hustotu můžeme u isotropního materiálu použít rovnici (6) [2]:

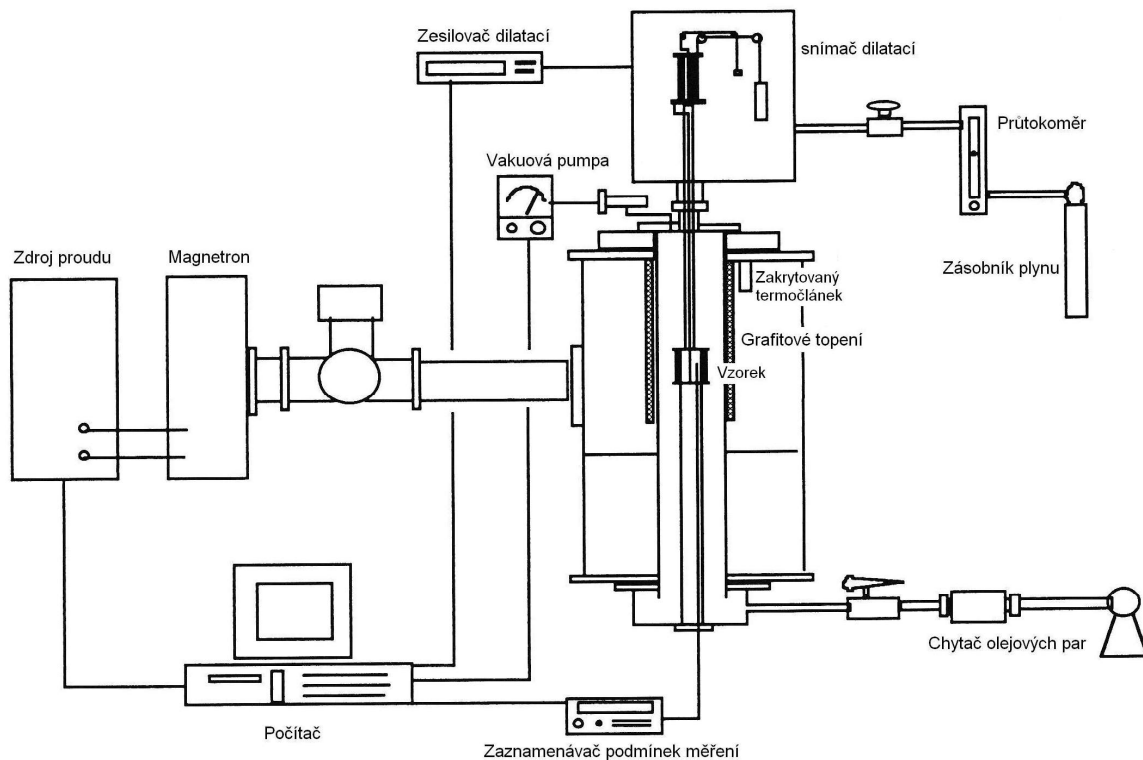
$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3}, \quad (6)$$

kde:

$\rho_0$  je relativní hustota na začátku měření,

$\Delta L$  je změna délky vzorku,

$L_0$  je počáteční délka vzorku.



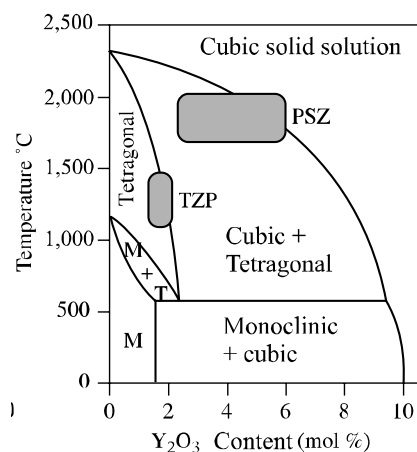
Obr. 10: Schéma vysokoteplotního dilatometru s vertikálním umístěním vzorku [19]

### 3.3. Vlastnosti keramiky na bázi $ZrO_2$

#### 3.3.1. Mechanické vlastnosti keramiky na bázi $ZrO_2$

Čistý  $ZrO_2$  vykazuje polymorfní chování a vyskytuje se ve třech krystalových mřížkách: monoklinické, tetragonální a kubické (Obr. 11). U čistého  $ZrO_2$  dochází při teplotě  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  k transformaci mezi monoklinickou a tetragonální fází. Během této transformace dochází ke změně objemu o přibližně 4 %, kdy monoklinická fáze má větší objem než fáze tetragonální. Tento nárůst objemu při ochlazování způsobuje praskání vzorků čistého  $ZrO_2$ . Pro praktické využití je potřeba  $ZrO_2$  dopovat. Typickými dopanty jsou  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ . Nejběžněji používané varianty dopovaného  $ZrO_2$  jsou  $ZrO_2$  dopovaný 3 mol %  $Y_2O_3$  a  $ZrO_2$  dopovaný 8 mol %  $Y_2O_3$ .  $ZrO_2$  dopovaný 8 mol %  $Y_2O_3$  má čistě kubickou strukturu a nachází využití jako tuhý elektrolyt pro palivové články využívající jeho vysoké iontové vodivosti. Díky kubické struktuře je ve formě monokrystalu, při správném zpracování i polykrystalu, transparentní.  $ZrO_2$  dopovaný 3 mol %  $Y_2O_3$  má při pokojové teplotě tetragonální strukturu. Během chladnutí má tetragonální fáze snahu transformovat na fázi monoklinickou, ale

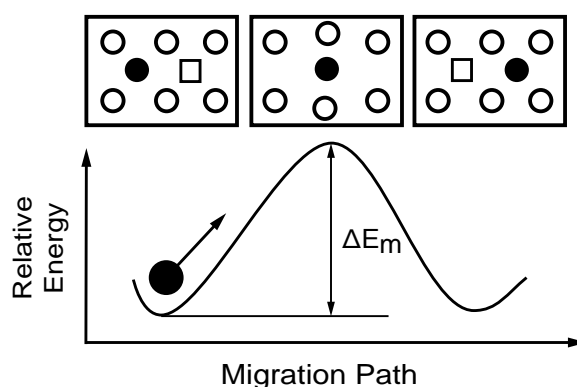
rychlost ochlazování jí v tom brání a vzniká vnitřní pnutí. Při mechanickém zatížení ve chvíli vzniku trhliny dojde k uvolnění napětí akumulovaného v tetragonální fázi, která se transformuje na monoklinickou a vytvoří tlakové pnutí na čele trhliny, čímž ji zpomalí až zastaví. Tomuto jevu se říká transformační zpevnění  $ZrO_2$  [20].



Obr. 11: Binární rovnovážný diagram  $ZrO_2 - Y_2O_3$  [21]

### 3.3.2. Iontová vodivost dopované $ZrO_2$ keramiky

V čistém  $ZrO_2$  se zirkonium nachází ve stavu  $Zr^{4+}$ . Při dopování  $ZrO_2$  jsou do mřížky zaneseny atomy dopantů s nižším oxidačním číslem ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ). Tím vzniká vakance, která umožňuje difuzi iontů kyslíku (Obr. 12). Významná difuze kyslíkových iontů probíhá pouze při teplotě nad  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a je ovlivněna koncentrací dopantů. Vodivost roste lineárně s množstvím dopantů a při koncentraci cca 10 mol % dochází k saturaci a při dalším zvyšování množství dopantů vodivost opět klesá vlivem příliš vysoké koncentrace vakancí. Tato vlastnost je využívána pro měření koncentrace kyslíku v plyné atmosféře a pro energetické účely v palivových článcích [22].

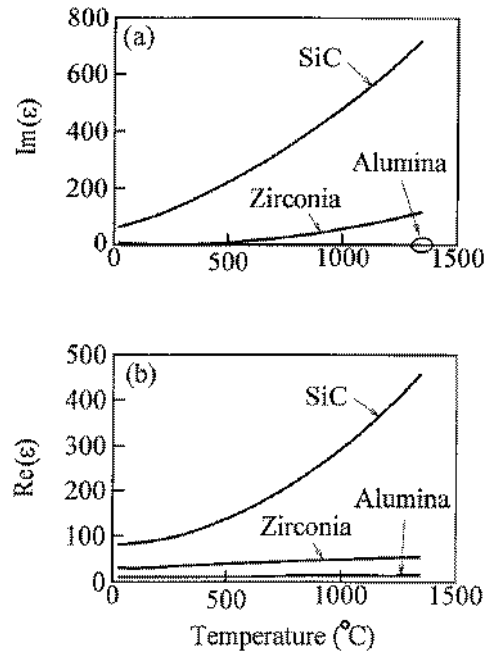


Obr. 12: Schéma pohybu iontu kyslíku mřížkou dopovaného  $ZrO_2$  [22]

### 3.3.3. Dielektrické vlastnosti keramiky na bázi $ZrO_2$

Za pokojové teploty vykazuje  $ZrO_2$  malé dielektrické ztráty. Díky této vlastnosti má  $ZrO_2$  široké využití v elektrotechnice. Při použití materiálu jako dielektrika snižují vysoké dielektrické ztráty energetickou účinnost a zvyšují produkci odpadního tepla, je tedy snaha

využívat dielektrika s co možná nejnižšími ztrátami. Při vyšší teplotě dochází u  $ZrO_2$  k nárůstu jak permitivity, tak dielektrických ztrát. Permitivita i dielektrické ztráty se mění s frekvencí elektrického pole. Na Obr. 13 je zobrazeno srovnání dielektrických ztrát a permitivity SiC,  $ZrO_2$  a  $Al_2O_3$  při frekvenci 2,45 GHz [17].



Obr. 13: Dielektrické ztráty  $Im(\epsilon)$  a permitivita  $Re(\epsilon)$  [17]

## 4. Experimentální část

### 4.1. Použité materiály

Pro srovnání vybraných slinovacích metod byly zvoleny dva materiály: tetragonální (dopovaný 3 mol %  $Y_2O_3$ ) a kubický (dopovaný 8 mol %  $Y_2O_3$ )  $ZrO_2$ . V Tabulce 2 je uvedeno složení prášku převzaté z materiálových listů firmy Tosoh (Japonsko).

Tabulka 2: Složení použitého materiálu

Označení materiálu	TZ-3Y	TZ-8Y
Výrobce	Tosoh corp.	Tosoh corp.
Velikost částic	70 nm	70 nm
Teoretická hustota	6,08 g cm <sup>-3</sup>	5,99 g cm <sup>-3</sup>
Složky	[hm %]	
Y	5,21	13,69
Al	< 0,005	< 0,005
SiO	0,005	0,003
Fe	< 0,002	0,004
Na	0,022	0,078

Pozn: 5,21 hm %  $Y_2O_3 \approx 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ ; 13,69 hm %  $Y_2O_3 \approx 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ .

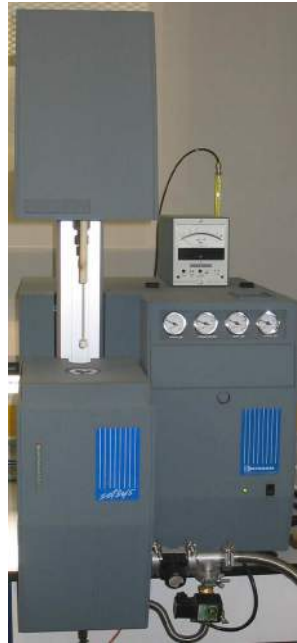
### 4.2. Příprava keramických polotovarů

Oba použité materiály jsou komerční prášky upravené pro přímé lisování. Pro možnost porovnání jednotlivých slinovacích metod byly použity identické polotovary. Shodné výchozí polotovary jsou důležité pro možnost porovnání dosažené mikrostruktury a hustoty. Při SPS slinování je velmi obtížné použít předpřipravený polotovar, protože jakákoliv nepřesnost tvaru by při aplikaci uniaxiálního tlaku vedla k rozpadu vzorku. Z tohoto důvodu byly všechny keramické polotovary připraveny pomocí SPS a poté, v případě vzorků pro slinování v SPS, ponechány ve formě a slinuty, nebo vyjmuty z formy a slinuty pomocí jiné metody.

Pro přípravu polotovaru byla použita shodná navážka 2 g prášku na vzorek. Lisování a předslinování probíhalo v grafitové formě o průměru 10 mm. Lisování probíhalo tlakem 40 MPa za současného ohřevu v grafitové formě na předslinovací teplotu 800 °C, kde byla vložena 5 minutová výdrž. Výsledkem byly keramické polotovary s průměrem 10 mm a výškou cca 10 mm. Relativní hustota předslinutých vzorků, určená Archimedovou metodou, byla v rozmezí 40 – 45 %.

### 4.3. Konvenční slinování

Konvenční slinování bylo uskutečněno ve vertikálním kontaktním vysokoteplotním dilatometru SETARAM Setsys 16/18 (Francie) (Obr. 14) během stáže autora práce na École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Francie. Pro dosažení slinovací teploty 1500 °C byly použity čtyři rychlosti ohřevu (2, 5, 10 a 20 °C min<sup>-1</sup>). U vzorků slinovaných rychlostí 10 a 20 °C min<sup>-1</sup> byla zařazena výdrž 10 až 60 min.



Obr. 14: Dilatometr SETARAM Setsys 16/18

### 4.4. Mikrovlnné slinování

Vzorky slinované mikrovlnným slinováním byly slinuty pomocí multimode mikrovlnné pece (SAIREM, Francie) (Obr. 15) během stáže autora práce na École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Francie. Předslinuté vzorky byly upraveny na výšku 5 mm z důvodu homogennějšího ohřevu v první fázi slinování. Slinování probíhalo čtyřmi rychlostmi ohřevu (10, 20, 40 a 60 °C min<sup>-1</sup>) na slinovací teplotu 1500 °C. Po dosažení konečné teploty byla pro jednotlivé rychlosti ohřevu zařazena výdrž 10, 20, 30 a 60 minut. Slinování vzorků probíhalo v komoře o rozměrech 430 x 430 x 490 mm. Vzorky byly umístěny na destičku z SiC, která zároveň sloužila jako suscepter zajišťující ohřev vzorku v první fázi slinování. Vzorek a suscepter byly umístěny v tepelně izolující formě s otvory pro měření teploty a smrštění. Teplota byla měřena dvěma pyrometry (IRCON Modline 5G-1007 a IRCON Modline 5G-3015) s rozsahy měřitelné teploty (250 – 1000 °C a 750 – 1800 °C) pro přesné pokrytí celého teplotního cyklu. Výkon mikrovln byl regulován automaticky podle údajů z pyrometrů pro dodržení zvolené rychlosti ohřevu. Smrštění vzorku během slinování bylo měřeno pomocí optického dilatometru, kdy výsledné smrštění bylo vypočteno ze změny ekvivalentního průměru vzorku. Ekvivalentní průměr je vypočten jako průměr kruhu o stejném obsahu jako je plocha průřezu vzorku na záznamu z dilatometru.



Obr. 15: Slinovací mikrovlnná pec SAIREM

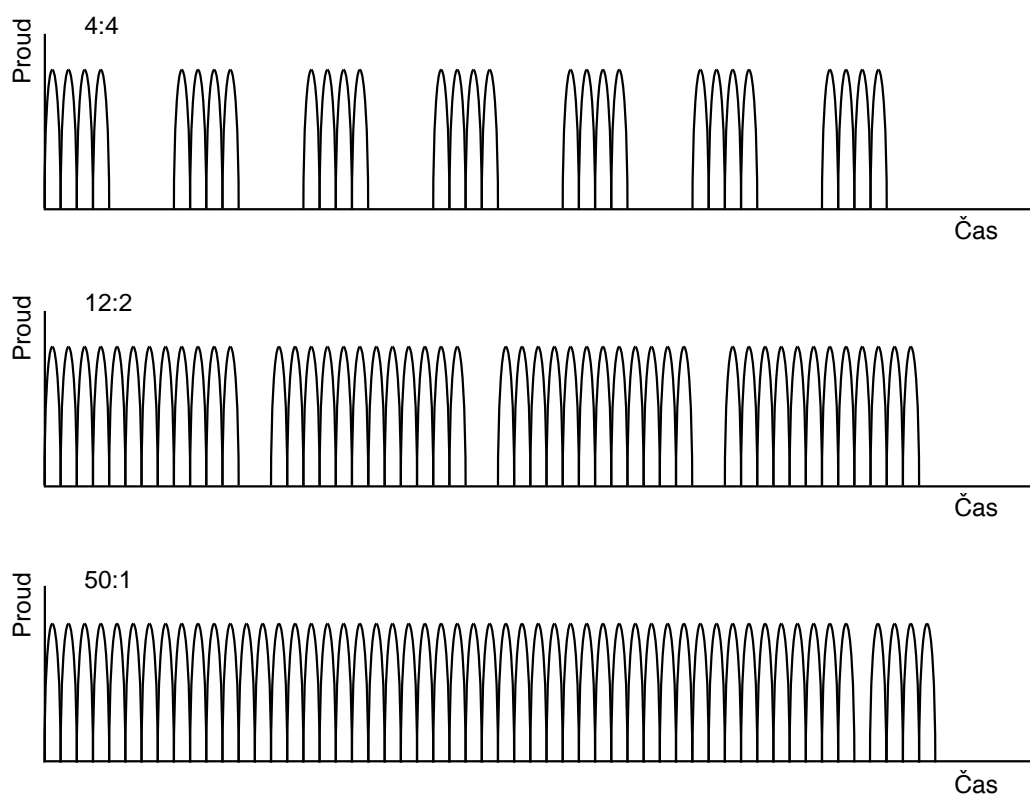
#### 4.5. Spark Plasma Sintering

Vzorky slinované pomocí SPS byly slinovány na Jožef Stefan Institute (Slovinsko) pomocí přístroje Dr. Sinter (SPS Syntex inc., Japonsko) (Obr. 16). Slinování probíhalo v grafitové formě za současného působení uniaxiálního tlaku a průchodu stejnosměrného pulzního elektrického proudu. Přístroj umožňuje nastavit velikost lisovacího tlaku a také automaticky řídit výkon podle nastavené rychlosti ohřevu. Regulace výkonu probíhá změnou velikosti proudu, protože délka pulzu je dána konstrukcí přístroje. Pro slinování se v praxi nepoužívá kontinuální pulzní proud, ale modulovaný pulzní stejnosměrný proud, kdy poměr pulzů vůči časové prodlevě o délce pulzu lze měnit (Obr. 17). Výrobce SPS přístroje je doporučená modulace, v časovém poměru pulzy:prodleva, 12:2. Pro tuto práci byly zvoleny modulace 4:4, 12:2 a 50:1 pro možnost porovnat vliv modulace na dosažitelnou hustotu a mikrostrukturu.

Pro slinování byla použita válcová grafitová forma o průměru 10 mm, ve které byl navážený prášek lisován tlakem 40 MPa a zároveň slinován. Forma byla pro zlepšení přenosu elektrického proudu vyložena grafitovým papírem, který zároveň usnadnil vyjmutí vzorku z formy po dokončení slinování. Vzorky byly slinovány čtyřmi rychlostmi ohřevu: 50, 100, 150 a 200 °C min<sup>-1</sup>. Pro všechny vzorky byla použita slinovací teplota 1400 °C a výdrž na této teplotě v délce 2 min. Smrštění vzorku v průběhu slinování bylo měřeno pomocí snímače pohybu píšťů.



Obr. 16: SPS přístroj Dr. Sinter

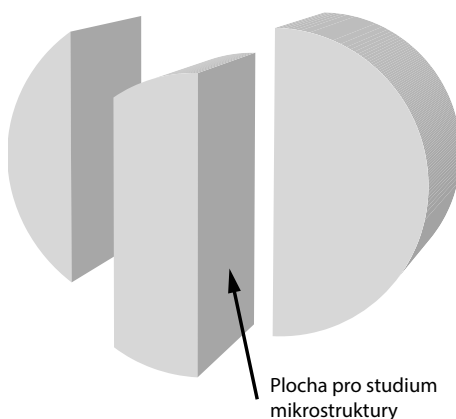


Obr. 17: Schéma modulační proudu při SPS linování

#### 4.6. Příprava vzorků pro pozorování mikrostruktury

U všech slinutých vzorků byla změřena relativní hustota pomocí Archimedovy metody dle ČSN EN 623 na laboratorních vahách Mettler Toledo AG64 za použití  $6,08$  a  $5,99 \text{ g cm}^{-3}$  jako teoretických hustot (t.h. v následujícím textu) pro tetragonální (TZ-3Y) a kubický (TZ-8Y)  $\text{ZrO}_2$ .

Pro studium mikrostruktury byly slinuté vzorky podélně rozříznuty a část určená pro pozorování mikrostruktury byla seříznuta pro zaručení planparalelnosti ploch (Obr. 18). Řezání probíhalo pomocí dělicího zařízení Struers Accutom-50 (Obr. 19). Po rozříznutí byly vzorky zality do polystyrenu KRASTEN 127. Vzorky poté byly broušeny a leštěny na přístroji Struers TegraPol-25 s hlavou Struers TegraForce-5 (Obr. 20). Parametry broušení a leštění jsou uvedeny v Tabulce 3.



Obr. 18: Schéma rozřezání vzorků



Obr. 19: Řezací zařízení Struers Accutom-50



Obr. 20: Struers TegraPol – 25 s hlavou Struers TegraForce – 5

Tabulka 3: Parametry broušení a leštění

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

Vybroušené a vyleštěné vzorky byly vytaveny z polystyrenu a tepelně naleptány při teplotě o 100 °C nižší než slinovací teplota a výdrži 5 min. Naleptané vzorky byly umístěny na terčíky pro studium mikrostruktury pomocí SEM mikroskopu. Pro zajištění vodivosti byly vzorky na terčíky lepeny lepidlem s obsahem stříbra a následně napařeny vrstvou slitiny zlato-palladium. Studium mikrostruktury probíhalo pomocí elektronového skenovacího mikroskopu Philips XL30 (Obr. 21).



Obr. 21: Elektronový skenovací mikroskop Philips XL30

Velikost zrn pro porovnání dosažení mikrostruktury byla vyhodnocena pomocí lineární průsečíkové metody v softwaru LineCut. Směrodatné odchylky všech velikostí zrn a pórovitostí jsou vyhodnoceny z pěti měření z důvodu nedostatečného množství fotografií v době zpracování práce.

## 5. Výsledky a jejich diskuze

Tato kapitola je pro přehlednost rozdělena na podkapitoly věnující se výsledkům jednotlivých slinovacích metod a jejich vzájemnému porovnání.

### 5.1. Konvenční slinování

Konvenčně slinované vzorky byly shodně slinovány při teplotě 1500 °C pomocí čtyř rychlostí ohřevu: 2, 5, 10 a 20 °C min<sup>-1</sup>. Pro dvě největší rychlosti ohřevu byla na slinovací teplotě zařazena výdrž, jejíž délka byla určena na základě předchozích zkušeností získaných s těmito materiály. U všech vzorků byla hodnocena dosažená relativní hustota, dále hustota odečtená z dilatometrických křivek na začátku výdrže a velikost zrn.

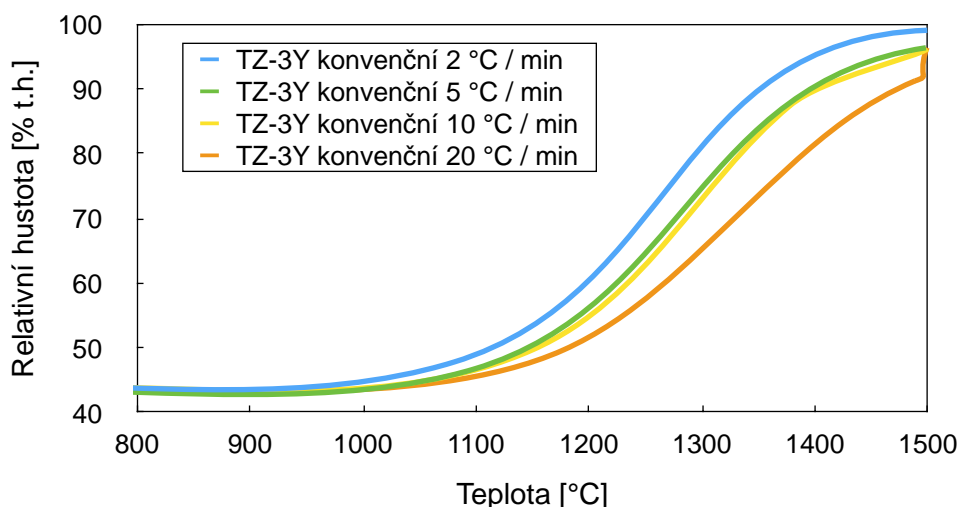
#### 5.1.1. Konvenčně slinovaný TZ-3Y

Parametry slinování a výsledky vyhodnocení relativní hustoty a velikosti zrn jsou uvedeny v Tabulce 4. Dilatometrické křivky jsou uvedeny na Obr. 21.

Tabulka 4: Parametry slinování, dosažené hustoty a velikosti zrn konvenčně slinovaného TZ-3Y

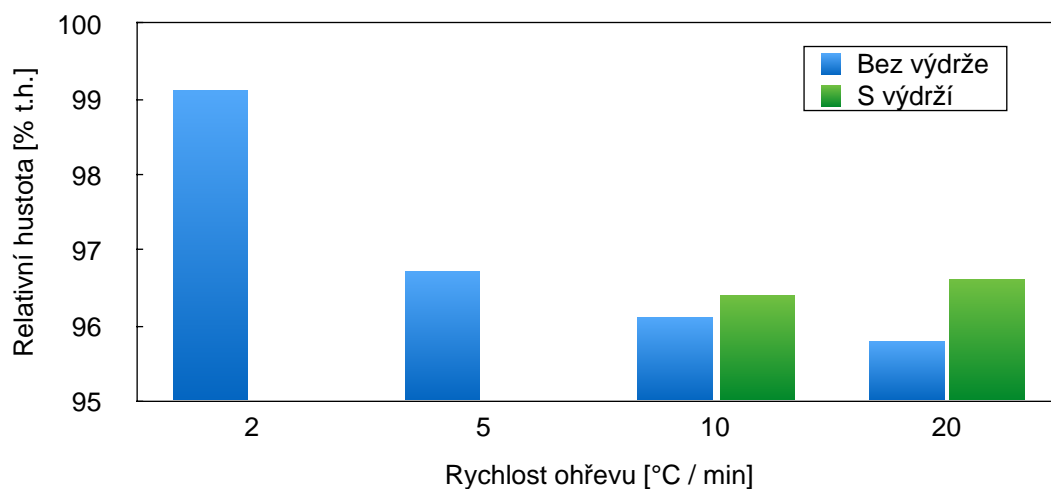
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	T [°C]	Výdrž [min]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	$\rho_{rel}$ bez výdrže [% t.h.]	$\Delta$ [%]	D [nm]	s [nm]
2	1500	0	99,1	99,1	0	459	207
5	1500	0	96,7	96,7	0	335	148
10	1500	20	96,4	96,1	0,3	386	148
20	1500	20	96,6	95,8	0,8	394	141

$\Delta$  je rozdíl relativní hustoty před a po výdrži, D je velikost zrn, s je směrodatná odchylka.



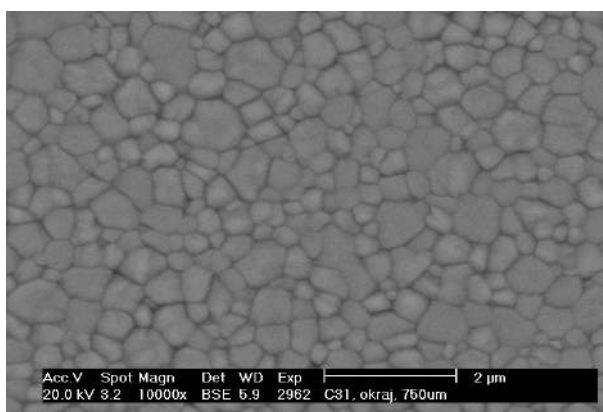
Obr. 21: Dilatometrické křivky TZ-3Y slinovaného konvenčním slinováním

Pomocí hodnot relativní hustoty odečtené z dilatometrické křivky před výdrží a změřené hustoty po skončení slinování byl srovnán vliv výdrže na dosaženou hustotu, viz. Obr. 22.

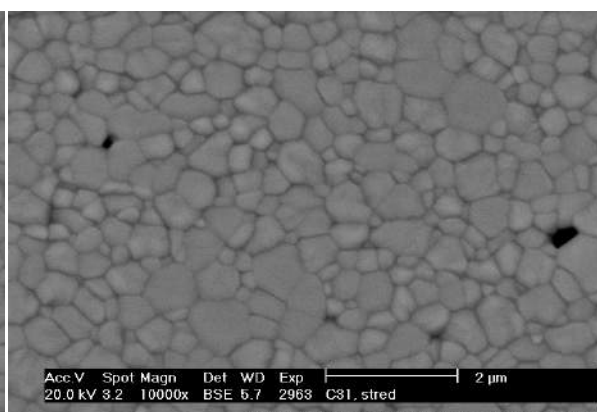


Obr. 22: Vliv výdrže na dosaženou hustotu u konvenčního slinování TZ-3Y

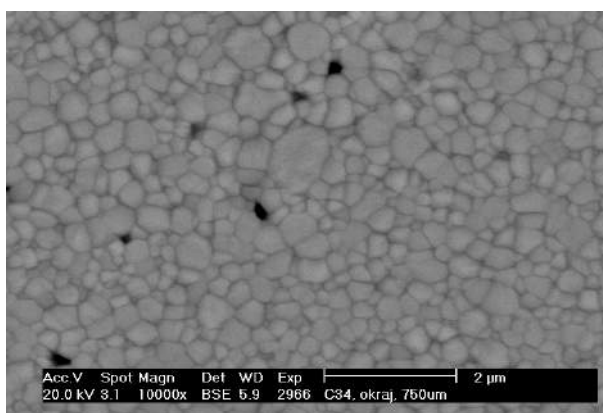
Mikrostruktura okraje a středu vzorků slinovaných nejmenší a největší rychlostí slinování je uvedena na Obr. 23.



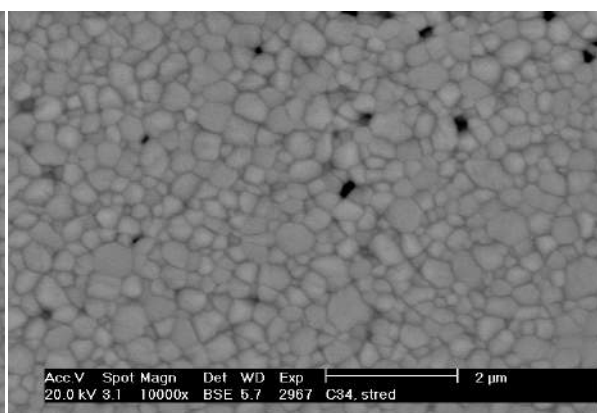
Obr. 23a: TZ-3Y slinovaný konvenčně rychlostí 2 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 23b: TZ-3Y slinovaný konvenčně rychlostí 2 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku



Obr. 23c: TZ-3Y slinovaný konvenčně rychlostí 20 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 23d: TZ-3Y slinovaný konvenčně rychlostí 20 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku

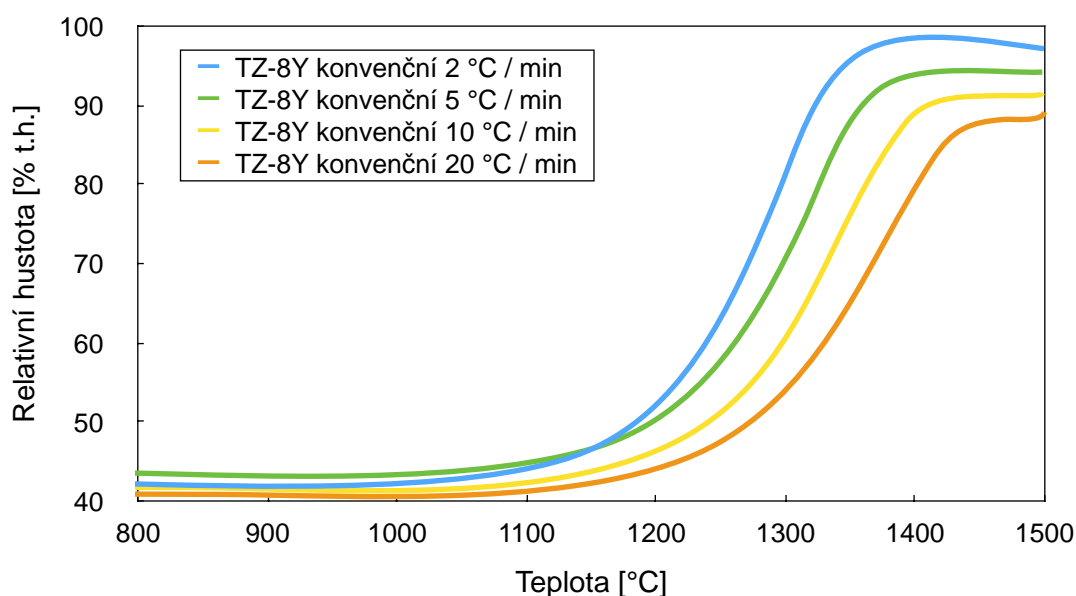
### 5.1.2. Konvenčně slinovaný TZ-8Y

Parametry slinování, hustoty odečtené z dilatometrických křivek, změřené hustoty a velikosti zrn pro konvenčně slinovaný TZ-8Y jsou uvedeny v Tabulce 5. Dilatometrické křivky jsou poté uvedeny na Obr. 24.

Tabulka 5: Parametry slinování, dosažené hustoty a velikosti zrn konvenčně slinovaného TZ-8Y

Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	T [°C]	Výdrž [min]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	$\rho_{rel}$ bez výdrže [% t.h.]	$\Delta$ [%]	D [μm]	s [μm]
2	1500	0	97,1	97,1	0	4,9	2,6
5	1500	0	94,2	94,2	0	4,2	1,7
10	1500	10	91,6	91,5	0,1	4,3	2,0
20	1500	60	89,2	88,9	0,3	5,9	3,3

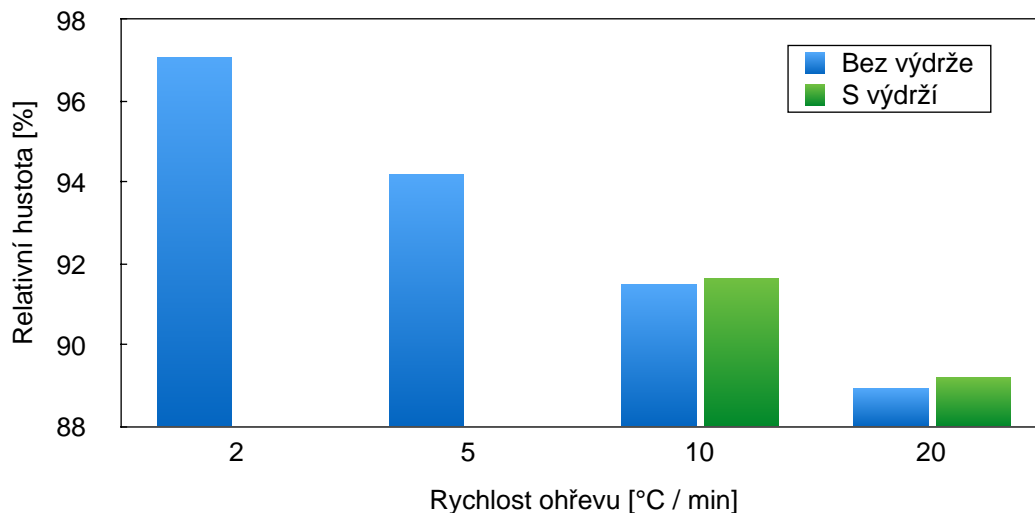
$\Delta$  je rozdíl relativní hustoty před a po výdrži, D je velikost zrn, s je směrodatná odchylka.



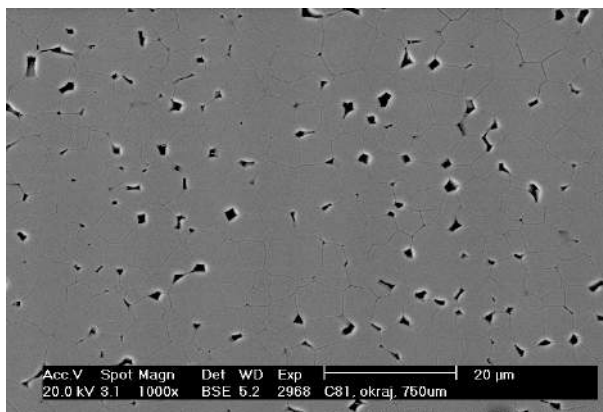
Obr. 24: Dilatometrické křivky konvenčně slinovaného TZ-8Y

Porovnání vlivu výdrže na dosaženou hustotu pro dvě největší rychlosti ohřevu je uvedeno na Obr. 25.

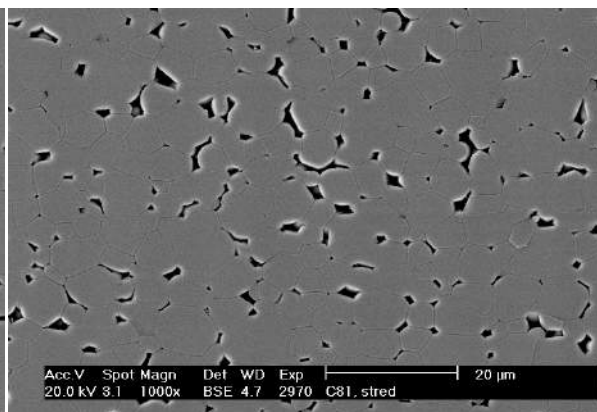
Mikrostruktura na okraji a ve středu vzorků slinovaných rychlostmi ohřevu 2 °C min<sup>-1</sup> a 20 °C min<sup>-1</sup> je uvedena na Obr. 26.



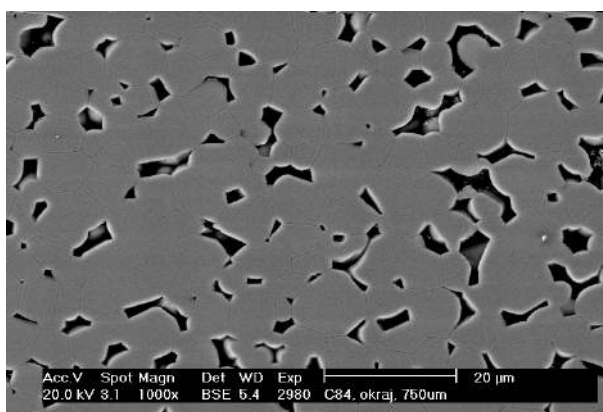
Obr. 25: Vliv výdrže na dosaženou hustotu u konvenčního slinování TZ-8Y



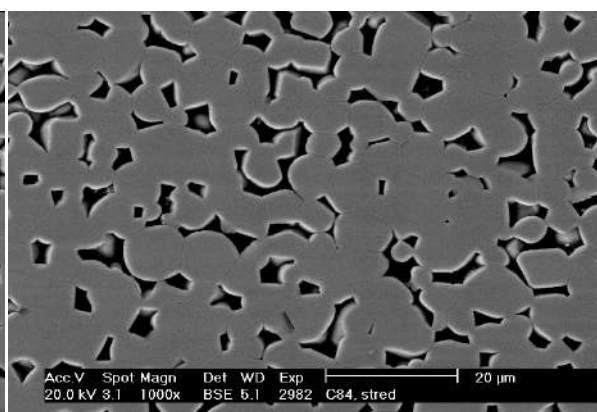
Obr. 26a: TZ-8Y slinovaný konvenčně rychlostí 2 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 26b: TZ-8Y slinovaný konvenčně rychlostí 2 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku



Obr. 26c: TZ-8Y slinovaný konvenčně rychlostí 20 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 26d: TZ-8Y slinovaný konvenčně rychlostí 20 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku

### 5.1.3. Diskuze výsledků dosažených konvenčním slinováním

U obou studovaných materiálů slinovaných konvenčním slinováním je patrná závislost dosažené hustoty na rychlosti ohřevu. Vyšší rychlosti, i přes výdrž na slinovací teplotě, vykazují nižší dosaženou hustotu (viz. Obr. 22 a Obr. 25). Vliv výdrže na dosaženou hustotu je patrný, ale pohybuje se pod hranicí 1 %. Protože slinování je difuzní proces, lze toto chování vysvětlit porovnáním celkového času slinování pro jednotlivé rychlosti ohřevu. Pokud budeme za začátek slinování považovat 800 °C (teplota předslinutí keramických polotovarů), budou celkové časy slinování, včetně výdrže, následující (Tabulka 6):

Tabulka 6: Porovnání celkového času slinování

Materiál	Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Doba výdrže [min]	Celkový čas slinování [min]
TZ-3Y	2	0	350
	20	20	55
TZ-8Y	2	0	350
	20	60	95

*Pro stručnost jsou uvedeny celkové časy nejvyšší a nejnižší rychlosti ohřevu*

Porovnání mikrostruktury dosažené konvenčním slinováním ukazuje u materiálu TZ-3Y větší růst zrn při nižších rychlostech slinování (Tabulka 5). Tento rozdíl je způsoben rozdílnou dosaženou hustotou a rozdílnými časy slinování, kdy se velikost zrn zvětšuje s dosaženou hustotou a délkou slinování. Materiál TZ-8Y vykazuje, ve srovnání s TZ-3Y, opačný trend vývoje velikosti zrn při rostoucí rychlosti ohřevu. Kvůli nižší dosažené hustotě, kdy vzorek nebyl plně slinut, ale nelze toto chování objektivně zhodnotit. V literatuře byl tento jev popsán G. Bernard-Grangerem [23]. Blíže se poté srovnání závislosti velikosti zrn na hustotě pro oba materiály věnuje kapitola 5.4.3.

## 5.2. Mikrovlnné slinování

Mikrovlnné slinování umožňuje použít vyšší rychlosti ohřevu, než konvenční slinování. Z tohoto důvodu byly použity dvě rychlosti ohřevu shodné s konvenčním slinováním, pro možnost srovnání, a dvě vyšší rychlosti ohřevu. U všech vzorků byla zařazena výdrž v délce 10 až 40 min. Naměřená hustota byla, stejně jako u vzorků slinovaných konvenčním slinováním, vyhodnocena na začátku výdrže, a po výdrži. Velikost zrn byla rovněž vyhodnocena pomocí lineární průsečkové metody.

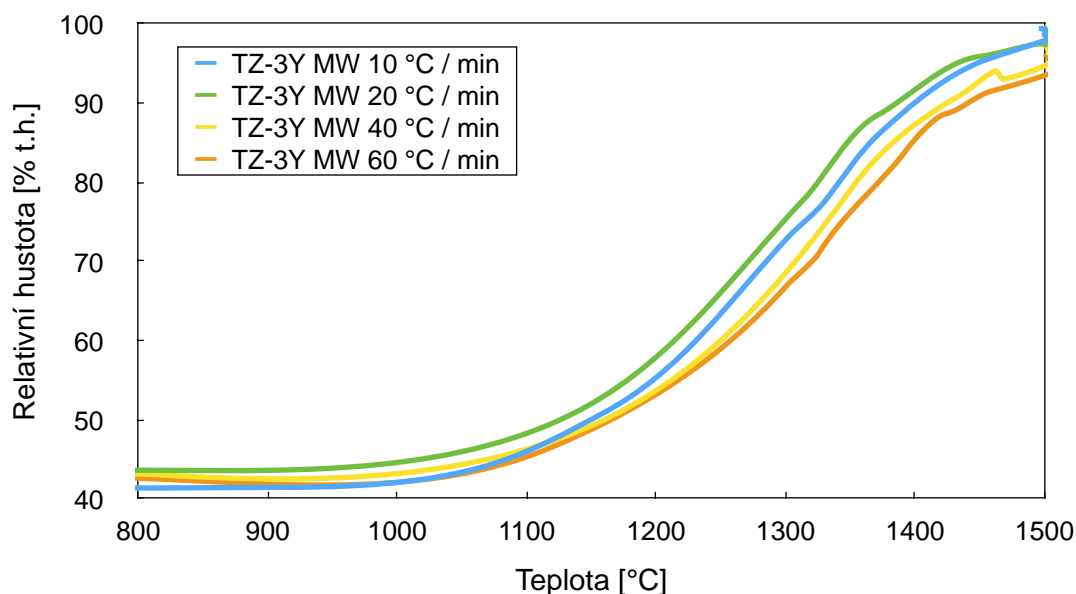
### 5.2.1. Mikrovlnně slinovaný TZ-3Y

Parametry slinování, dosažené hustoty a velikosti zrn mikrovlnně slinovaného TZ-3Y jsou uvedeny v Tabulce 7. Dilatometrické křivky jsou uvedeny na Obr. 27, nepravidelný tvar těchto křivek je pravděpodobně způsoben použitou optickou metodou měření smrštění.

Tabulka 7: Parametry slinování, dosažené relativní hustoty a velikosti zrn u mikrovlnně slinovaného TZ-3Y

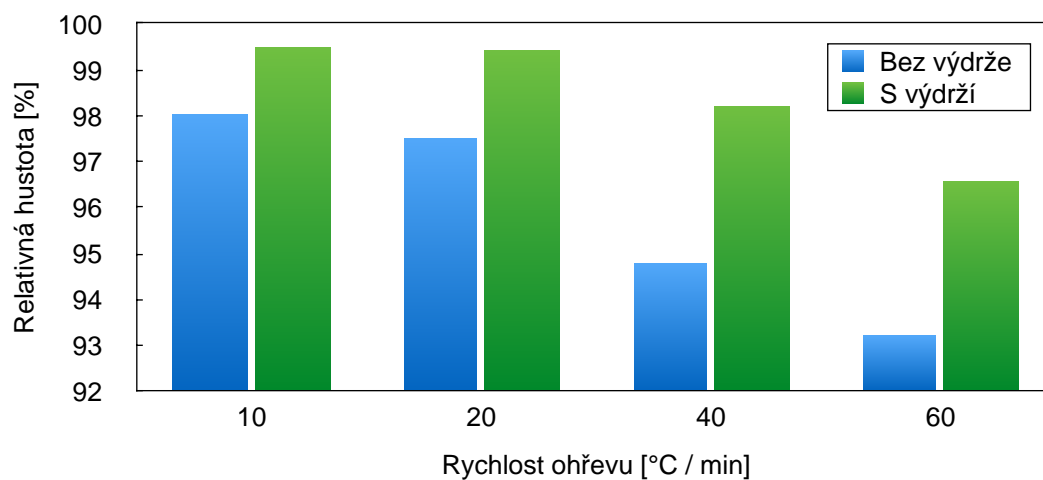
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	T [°C]	Výdrž [min]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	$\rho_{rel}$ bez výdrže [% t.h.]	$\Delta$ [%]	D [nm]	s [nm]
10	1500	10	99,5	98,0	1,5	326	115
20	1500	20	99,4	97,5	1,9	395	144
40	1500	30	98,2	94,8	3,4	429	174
60	1500	40	96,6	93,2	3,4	414	226

$\Delta$  je rozdíl relativní hustoty před a po výdrži, D je velikost zrn, s je směrodatná odchylka.

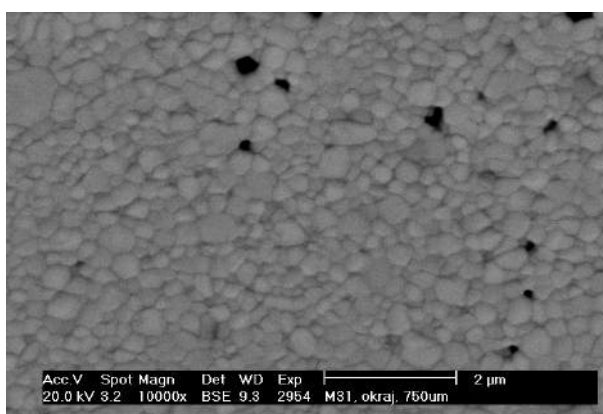


Obr. 27: Dilatometrické křivky mikrovlnně slinovaného TZ-3Y

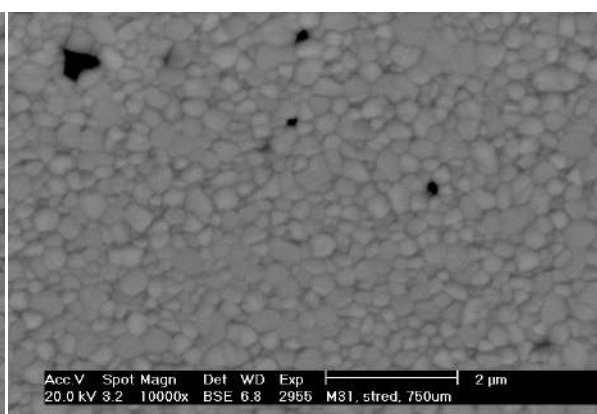
Srovnání hustoty dosažené bez výdrže a s výdrží je uvedeno na Obr. 28. Mikrostruktura okraje a středu vzorků slinovaných rychlostmi 10 a 60 °C min<sup>-1</sup> je poté uvedeno na Obr. 29.



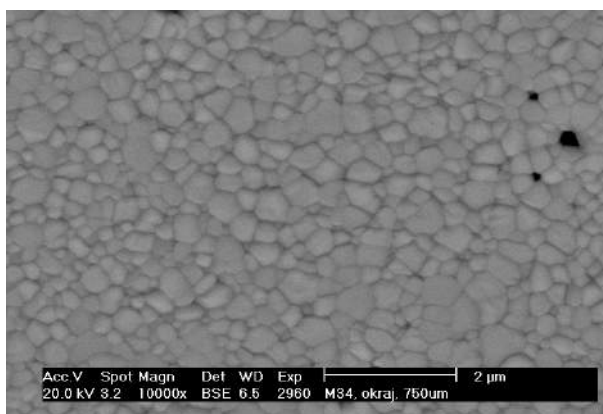
Obr. 28: Vliv výdrže na dosaženou hustotu u mikrovlnného slinování TZ-3Y



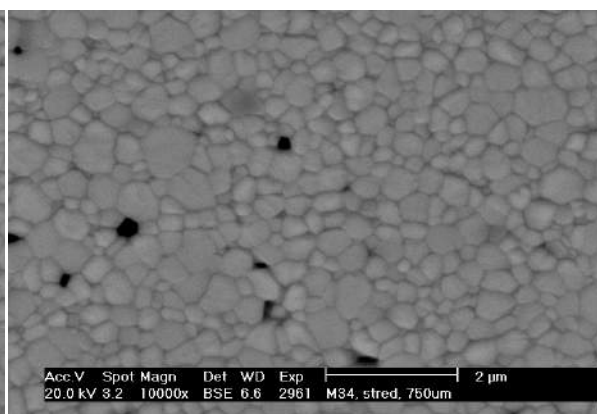
Obr. 29a: TZ-3Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 29b: TZ-3Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku



Obr. 29c: TZ-3Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 60 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 29d: TZ-3Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 60 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku

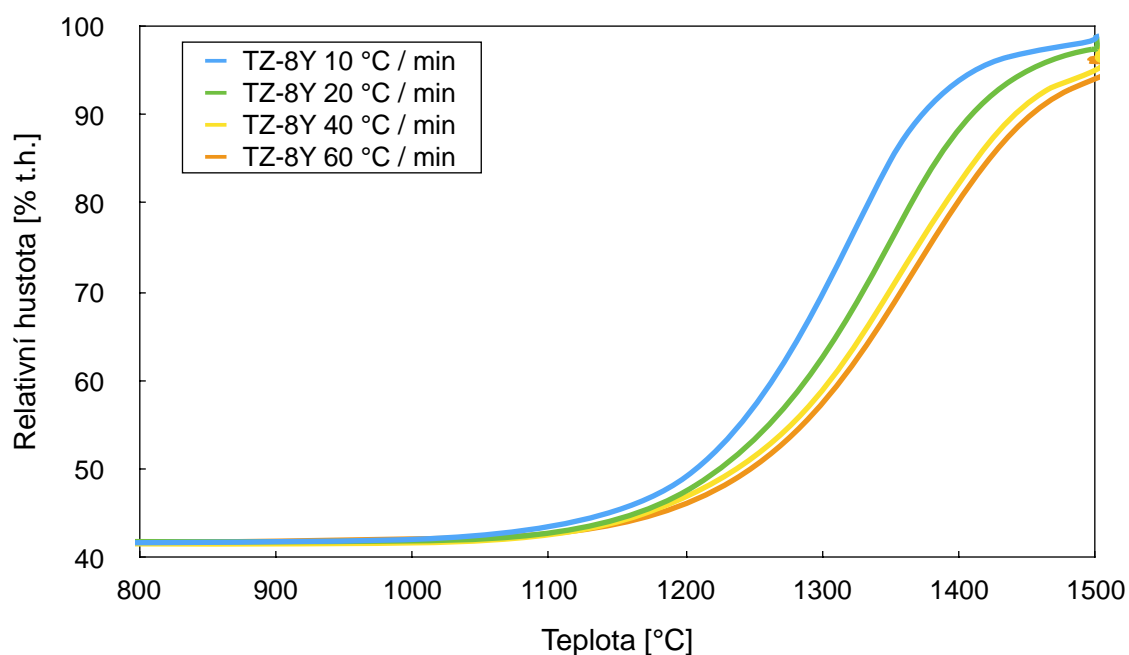
### 5.2.2. Mikrovlnně slinovaný TZ-8Y

Změřené výsledné hustoty vzorků TZ-8Y slinovaných mikrovlnným slinováním, stejně jako hustoty bez výdrže odečtené z dilatometrické křivky a velikosti zrn, jsou uvedeny v Tabulce 8. Obr. 30 zachycuje dilatometrické křivky změřené během slinování.

Tabulka 8: Parametry slinování, dosažené hustoty a velikosti zrn mikrovlnně slinovaného TZ-8Y

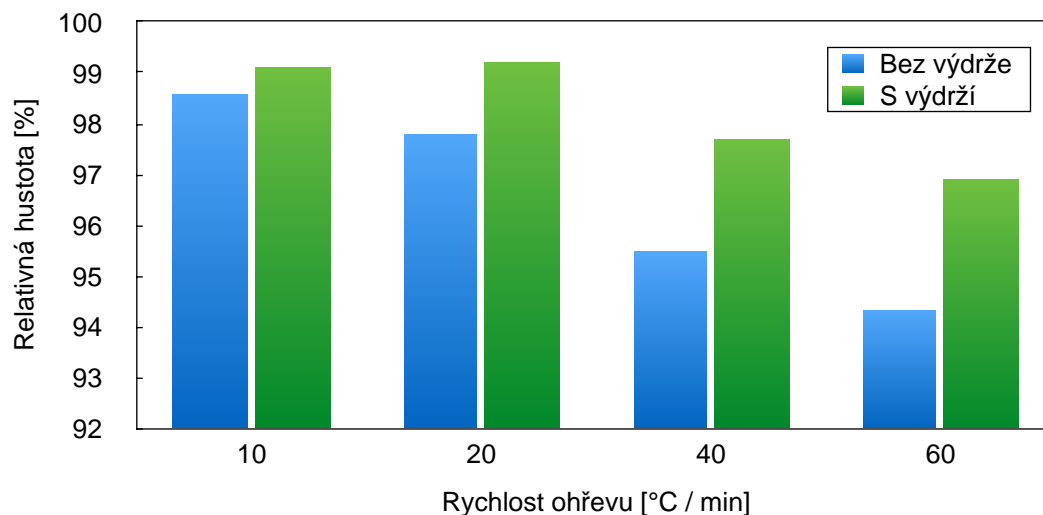
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	T [°C]	Výdrž [min]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	$\rho_{rel}$ bez výdrže [% t.h.]	$\Delta$ [%]	D [ $\mu$ m]	s [ $\mu$ m]
10	1500	10	99,1	98,6	0,5	2,6	1,2
20	1500	20	99,2	97,8	1,4	3,1	1,3
40	1500	30	97,7	95,5	2,2	4,3	1,8
60	1500	40	96,9	94,3	2,6	6,1	2,7

$\Delta$  je rozdíl relativní hustoty před a po výdrži, D je velikost zrn, s je směrodatná odchylka.

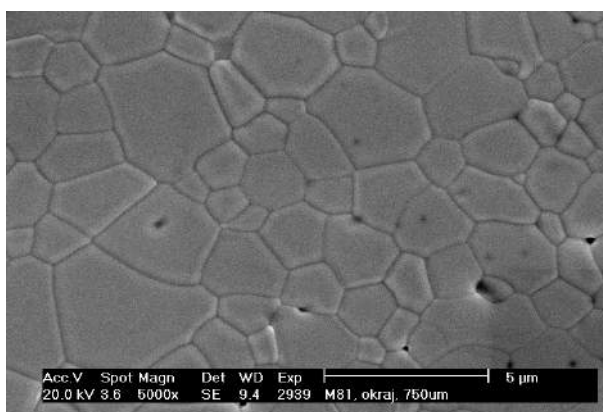


Obr. 30: Dilatometrické křivky mikrovlnně slinovaného TZ-8Y

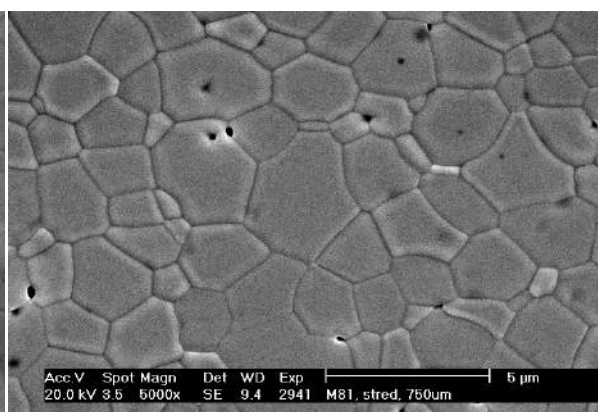
Na Obr. 31 je zachyceno srovnání vlivu výdrže na dosaženou relativní hustotu. Mikrostruktura okraje a středu mikrovlnně slinovaného vzorku při rychlostech ohřevu 10 a 60 °C min<sup>-1</sup> je zobrazena na Obr. 32.



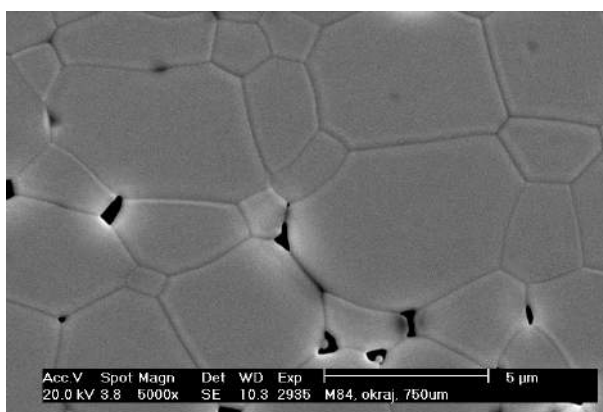
Obr. 31: Vliv výdrže na dosaženou hustotu u mikrovlnného slinování TZ-8Y



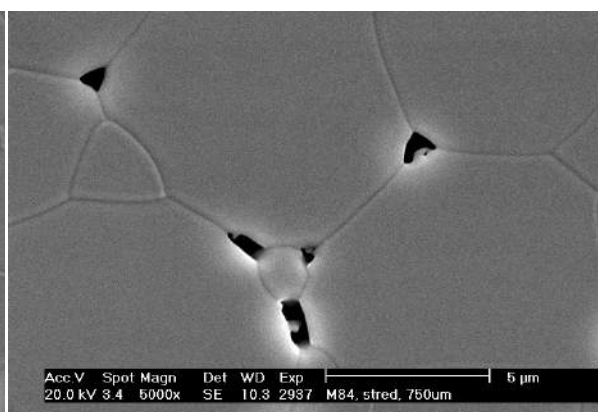
Obr. 32a: TZ-8Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 32b: TZ-8Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku



Obr. 32c: TZ-8Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 60 °C min<sup>-1</sup> – okraj vzorku



Obr. 32d: TZ-8Y slinovaný mikrovlnně rychlostí 60 °C min<sup>-1</sup> – střed vzorku

### 5.2.3. Diskuze výsledků dosažených mikrovlnným slinováním

Mikrovlnně slinované vzorky vykazují nižší dosažené hustoty při vyšších rychlostech ohřevu, toto chování je konzistentní pro oba studované materiály. Vliv výdrže na dosaženou hustotu je dle Obr 28 a 31 nezanedbatelný a v případě nejvyšší rychlosti ohřevu znamená rozdíl přibližně 3 % t.h. u obou materiálů. Pro vysvětlení závislosti dosažené hustoty na rychlosti ohřevu byl, stejně jako u konvenčního slinování, určen celkový čas slinování (Tabulka 9).

Tabulka 9: Porovnání celkových časů slinování

Materiál	Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Doba výdrže [min]	Celkový čas slinování [min]
TZ-3Y	10	10	80
	60	40	52
TZ-8Y	10	10	80
	60	40	52

*Pro stručnost jsou uvedeny celkové časy nejvyšší a nejnižší rychlosti ohřevu*

Mikrostruktura mikrovlnně slinovaného TZ-3Y (Obr. 32) vykazuje rozdíl mezi okrajem a středem vzorku, což naznačuje nerovnoměrný ohřev, pravděpodobně způsobený přítomností susceptoru. Rozdíl ve velikosti zrn zachycený na Obr. 32 a v Tabulce 8 ukazuje růst zrn při použití vyšší rychlosti ohřevu. Materiál TZ-8Y vykazuje stejné chování, ale rozdíl ve velikosti zrn je výraznější, než u TZ-3Y. Přímý vliv vyšší rychlosti mikrovlnného ohřevu na vznik větších zrn nebyl zatím v literatuře popsán. Vysvětlení lze hledat ve 40min době výdrže na teplotě 1500 °C, která při rychlosti ohřevu 60 °C min<sup>-1</sup> činí 77 % celkového slinovacího času, zatímco u rychlosti ohřevu 10 °C min<sup>-1</sup> činí 10min výdrž pouze 8 % celkového času. Výdrž na vysoké teplotě napomáhá, díky Arrheniovým vztahem danou závislostí difuze na teplotě, hrubnutí zrn, což odpovídá zhrubnutí zrn pozorovaném na vzorcích.

### 5.3. SPS slinování

Protože SPS umožňuje dosáhnout rychlosti ohřevu až v řádu  $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , byly voleny vyšší rychlosti ohřevu, než u předchozích dvou metod. Vzhledem k použitému uniaxiálnímu tlaku 40 MPa byla použita nižší slinovací teplota. Vzorky byly slinovány čtyřmi rychlostmi slinování: 50, 100, 150 a  $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Pro ohřev byly použity tři modulační pulzního elektrického proudu: 4:4, 12:2 a 50:1. Pro vzorky byly vyhodnoceny dosažené relativní hustoty, změřeny dilatometrické křivky a pro vybranou modulaci změřena velikost zrn.

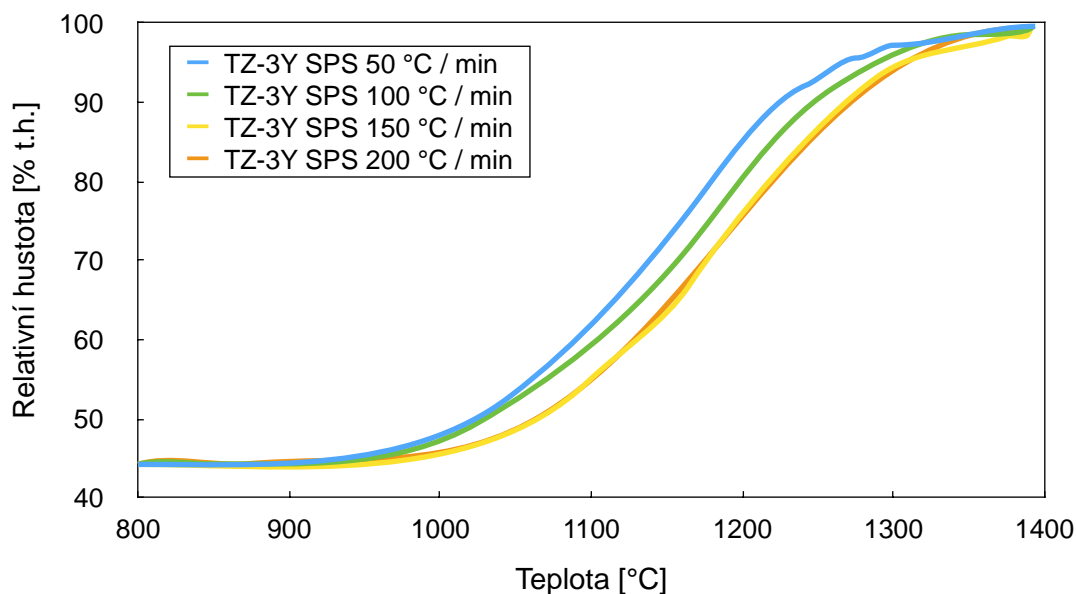
#### 5.3.1. TZ-3Y slinovaný pomocí SPS

Parametry slinování, změřené relativní hustoty a velikosti zrn (pro modulaci 12:2) SPS slinovaných vzorků TZ-3Y jsou uvedeny v Tabulce 10. Dosažené hustoty jsou graficky porovnány na Obr. 37. Dilatometrické křivky pro modulaci 12:2 jsou uvedeny na Obr. 33.

Tabulka 10: Dosažené hustoty a velikosti zrn při různých rychlostech ohřevu a modulacích proudu

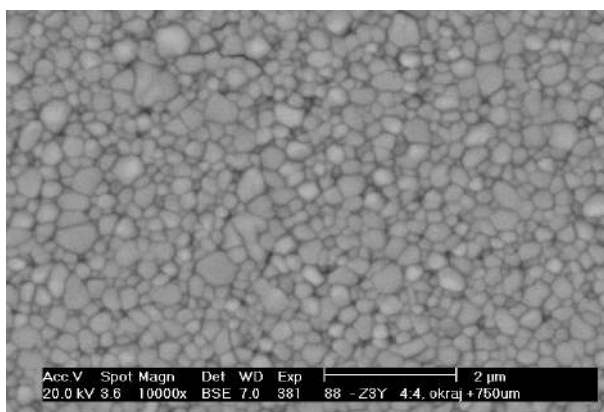
Rychlost ohřevu [ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ]	Modulace T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Výdrž [min]	4:4		12:2				50:1	
			$\rho_{\text{rel}}$ [% t.h.]	s [%]	$\rho_{\text{rel}}$ [% t.h.]	s [%]	D [nm]	s zrn [nm]	$\rho_{\text{rel}}$ [% t.h.]	s [%]
50	1400	2	99,90	0,04	99,88	0,13	314	105	99,86	0,04
100	1400	2	99,80	0,04	99,94	0,07	318	125	99,87	0,03
150	1400	2	99,85	0,09	99,86	0,10	312	121	99,83	0,07
200	1400	2	99,91	0,05	99,83	0,16	336	130	99,85	0,14

*D je velikost zrn, s je směrodatná odchylka měření hustoty při počtu měření  $n=9$ .*

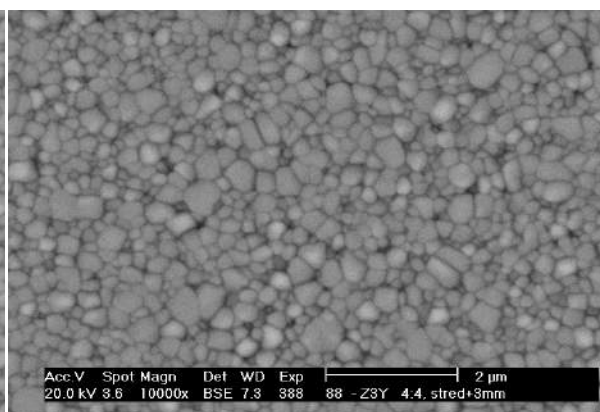


Obr. 33: Dilatometrické křivky SPS slinovaného TZ-3Y, modulace 12:2

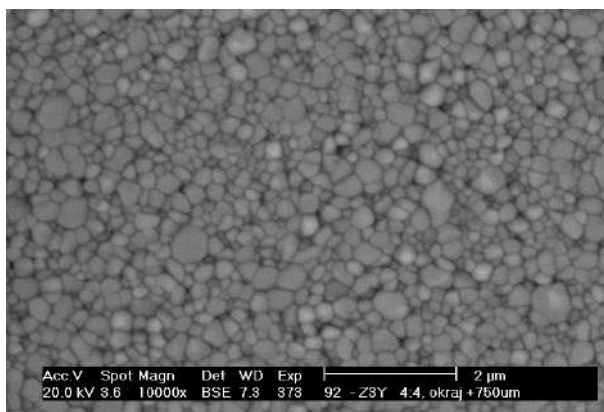
Mikrostruktura na okraji a ve středu vzorků slinovaných rychlostí ohřevu 50 a 200 °C min<sup>-1</sup> při všech modulacích proudu je zobrazena na Obr. 34 - 36.



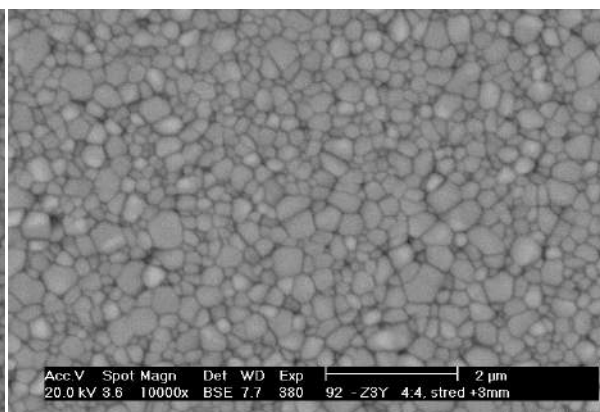
Obr. 34a: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – okraj vzorku



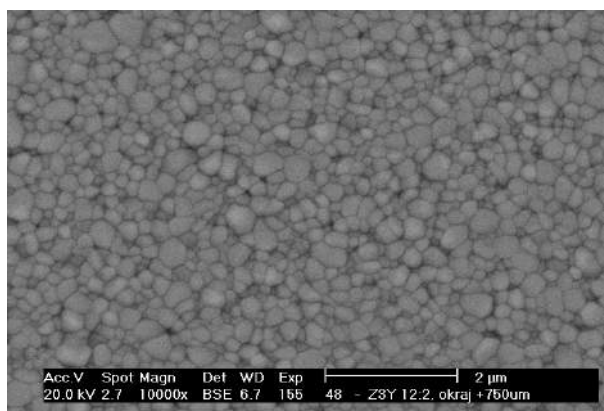
Obr. 34b: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – střed vzorku



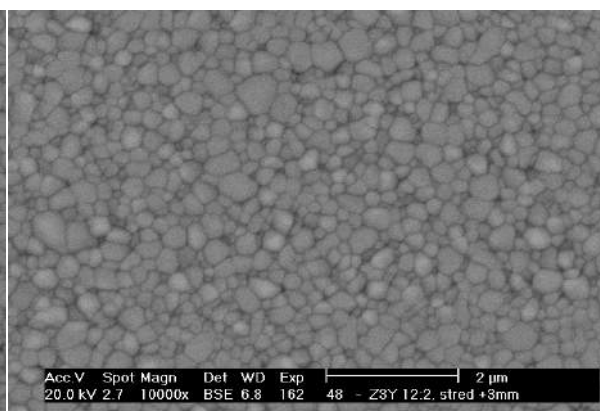
Obr. 34c: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – okraj vzorku



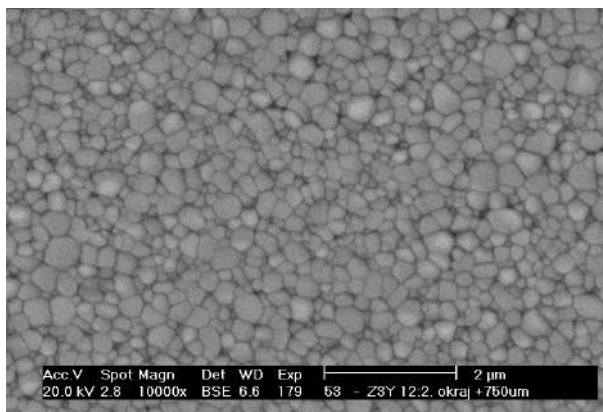
Obr. 34d: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – střed vzorku



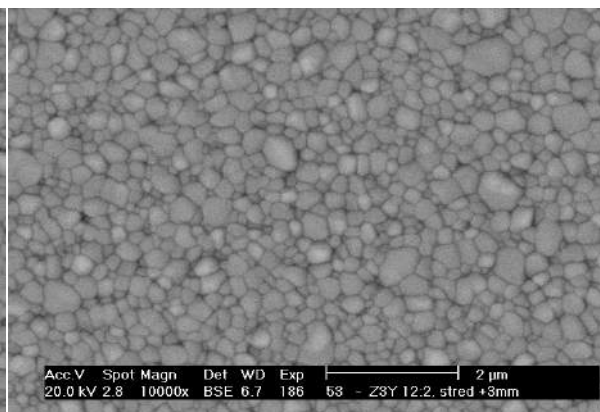
Obr. 35a: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – okraj vzorku



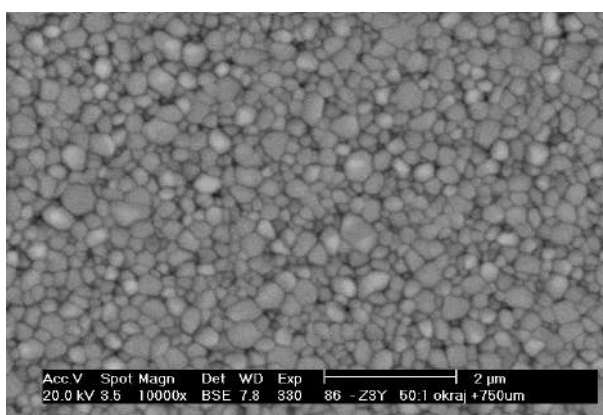
Obr. 35b: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – střed vzorku



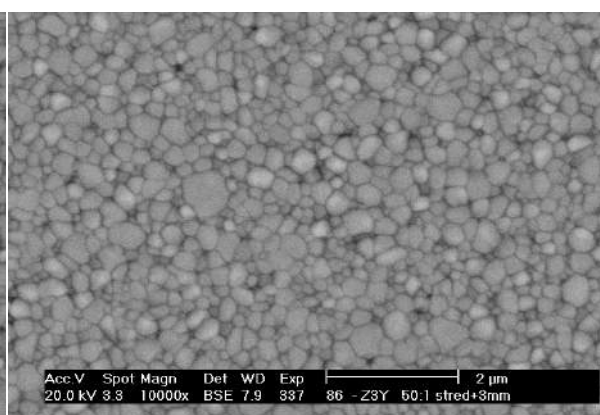
Obr. 35c: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – okraj vzorku



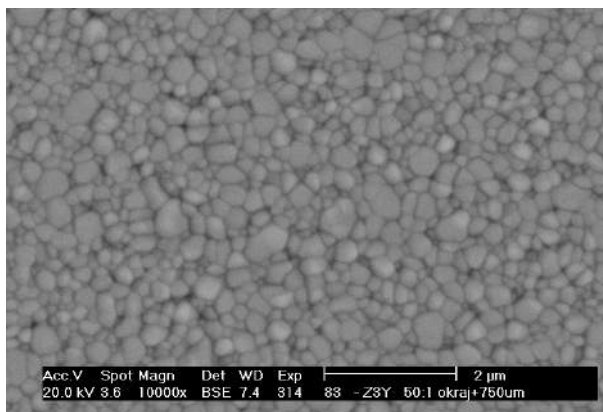
Obr. 35d: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – střed vzorku



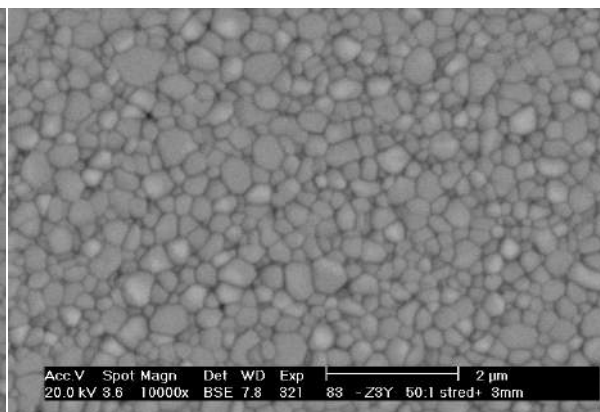
Obr. 36a: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – okraj vzorku



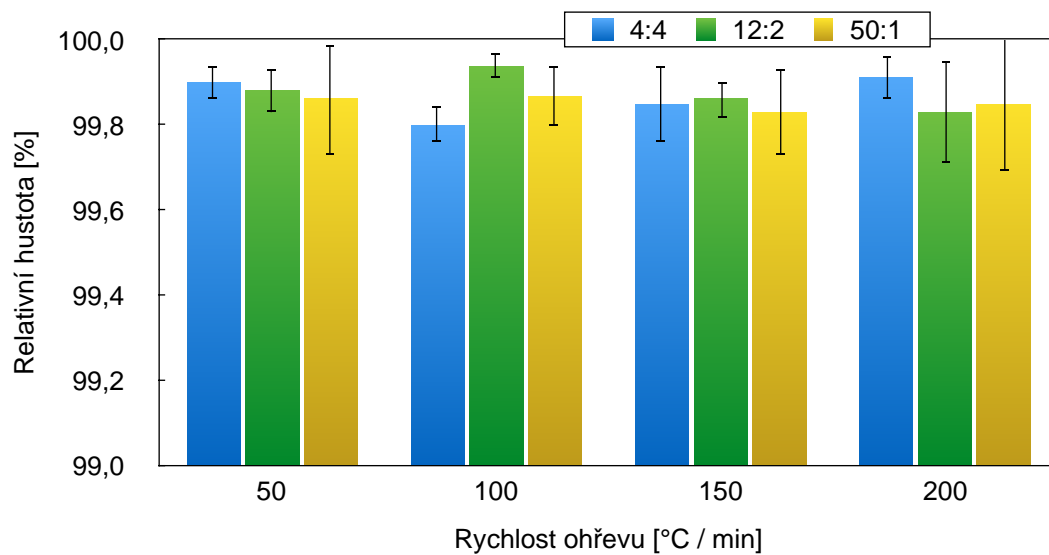
Obr. 36b: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – střed vzorku



Obr. 36c: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – okraj vzorku



Obr. 36d: TZ-3Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – střed vzorku



Obr. 37: Hustoty TZ-3Y dosažené SPS slinováním při použití různých rychlostí ohřevu a modulacích proudu

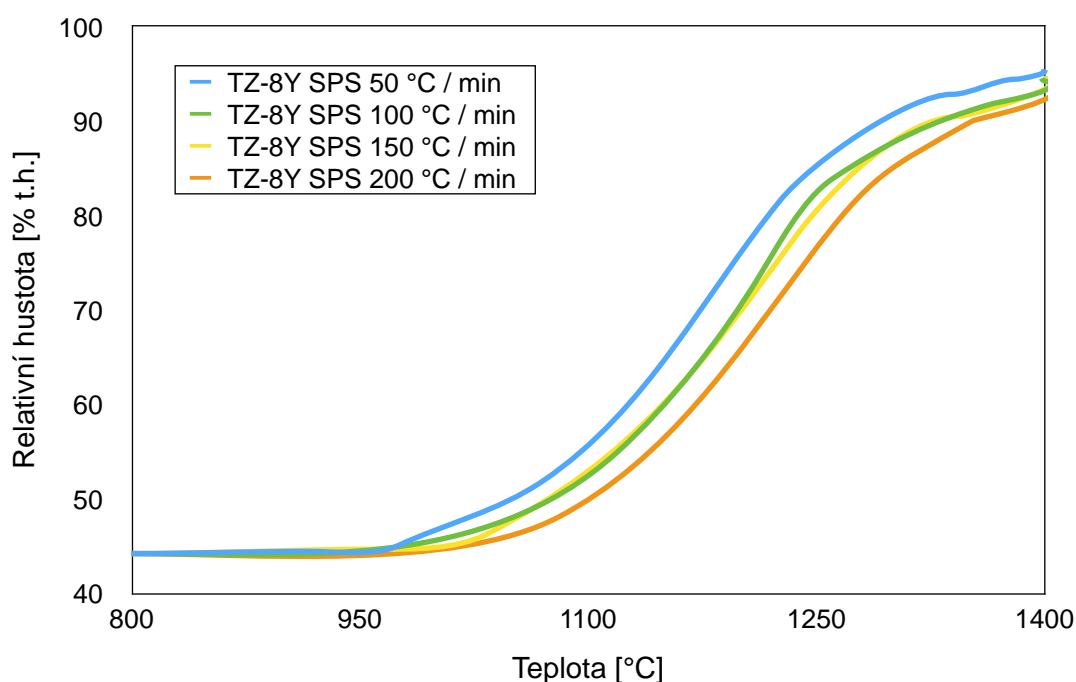
### 5.3.2. TZ-8Y slinovaný pomocí SPS

Parametry slinování, změřené relativní hustoty a velikosti zrn (pro modulaci 4:4) SPS slinovaného TZ-8Y jsou uvedeny v Tabulce 11. Graficky jsou poté dosažené hustoty srovnány na Obr. 42. Dilatometrické křivky pro modulaci 12:2 jsou uvedeny na Obr. 38.

Tabulka 11: Dosažené hustoty při různých rychlostech ohřevu a modulacích proudu

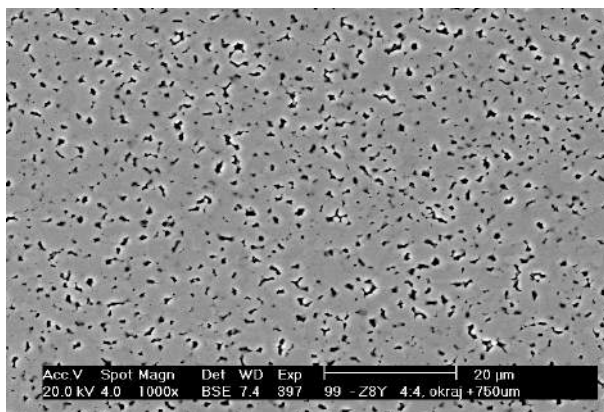
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Modulace 4:4				12:2		50:1			
	T [°C]	Výdrž [min]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	s [%]	D [μm]	s zrn [μm]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	s [%]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	s [%]
50	1400	2	95,36	0,08	2,6	0,8	95,03	0,04	95,28	0,07
100	1400	2	94,77	0,16	2,6	0,9	94,30	0,05	94,66	0,09
150	1400	2	94,52	0,27	3,0	1,0	94,27	0,26	94,72	0,08
200	1400	2	94,74	0,08	3,1	0,9	94,18	0,12	94,44	0,10

*D je velikost zrn, s je směrodatná odchylka měření hustoty při počtu měření n=9.*

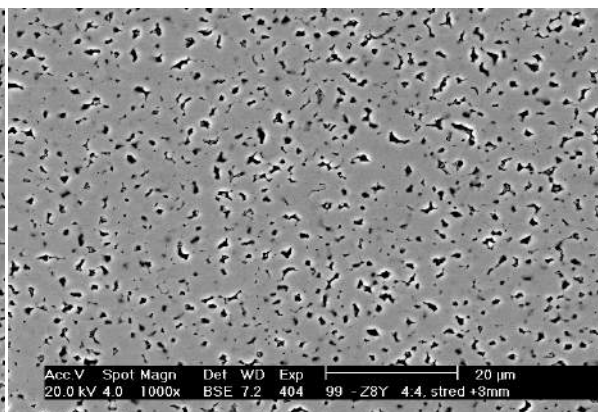


Obr. 38: Dilatometrické křivky SPS slinovaného TZ-8Y, modulace 12:2

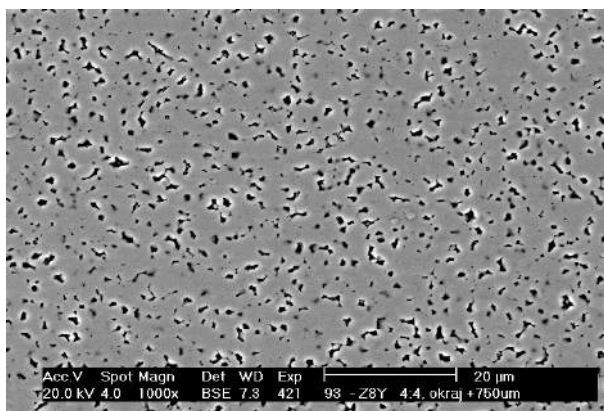
Mikrostruktura na okraji a ve středu vzorků slinovaných rychlostí ohřevu 50 a 200 °C min<sup>-1</sup> při všech modulacích proudu je zobrazena na Obr. 39 - 41.



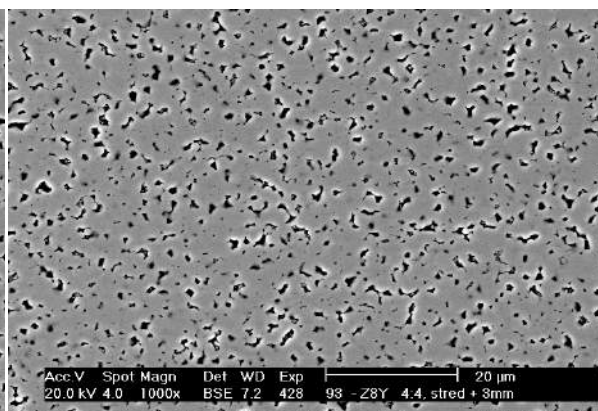
Obr. 39a: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – okraj vzorku



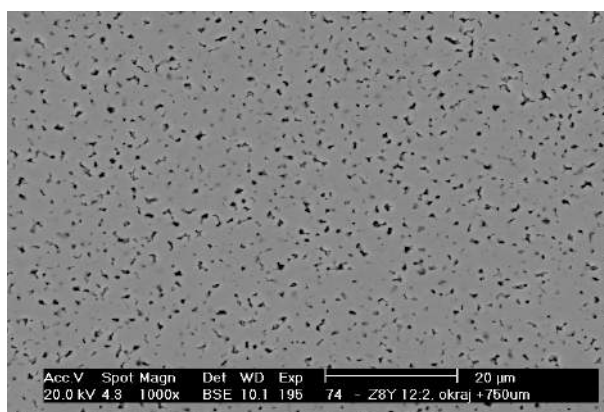
Obr. 39b: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – střed vzorku



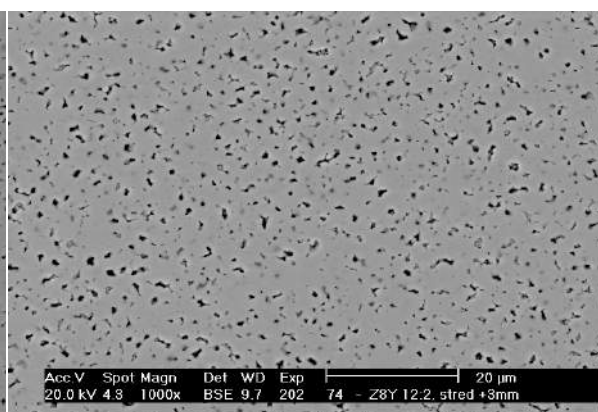
Obr. 39c: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – okraj vzorku



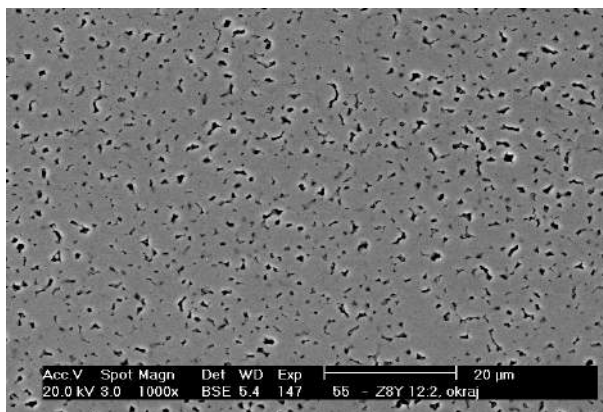
Obr. 39d: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 4:4 – střed vzorku



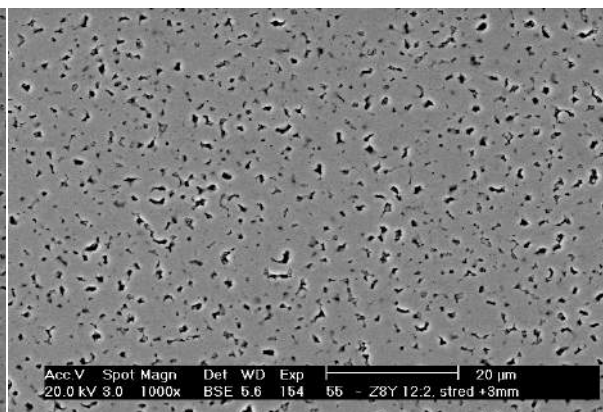
Obr. 40a: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – okraj vzorku



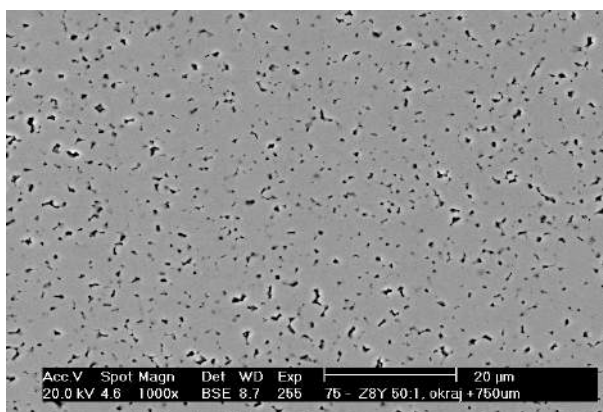
Obr. 40b: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – střed vzorku



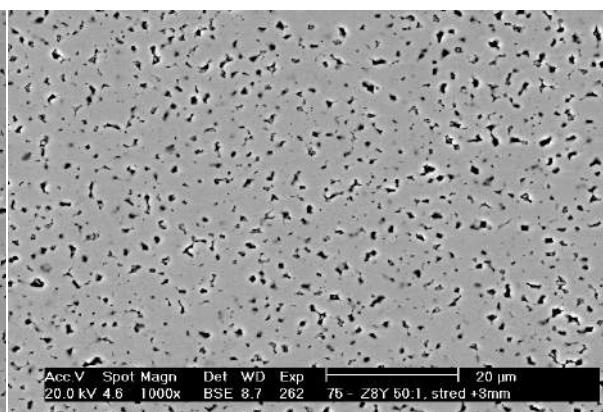
Obr. 40c: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – okraj vzorku



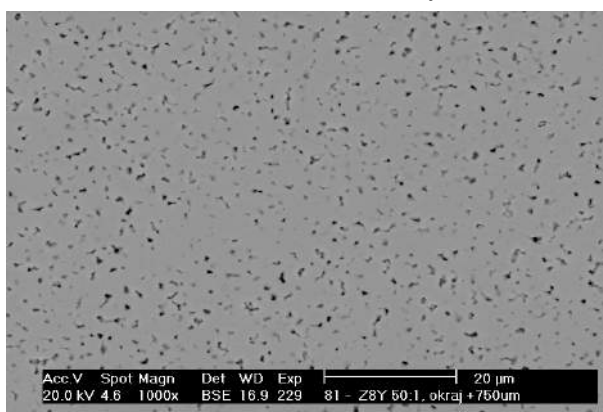
Obr. 40d: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 12:2 – střed vzorku



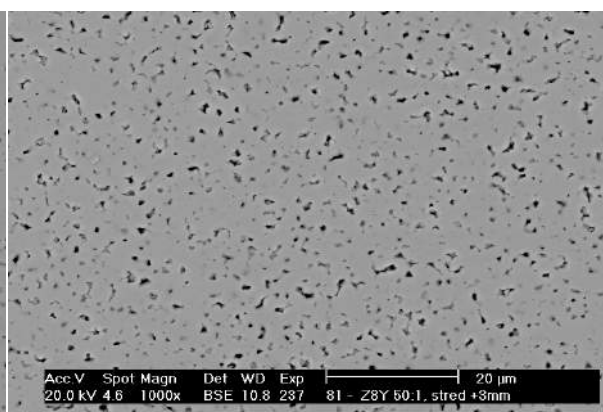
Obr. 41a: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – okraj vzorku



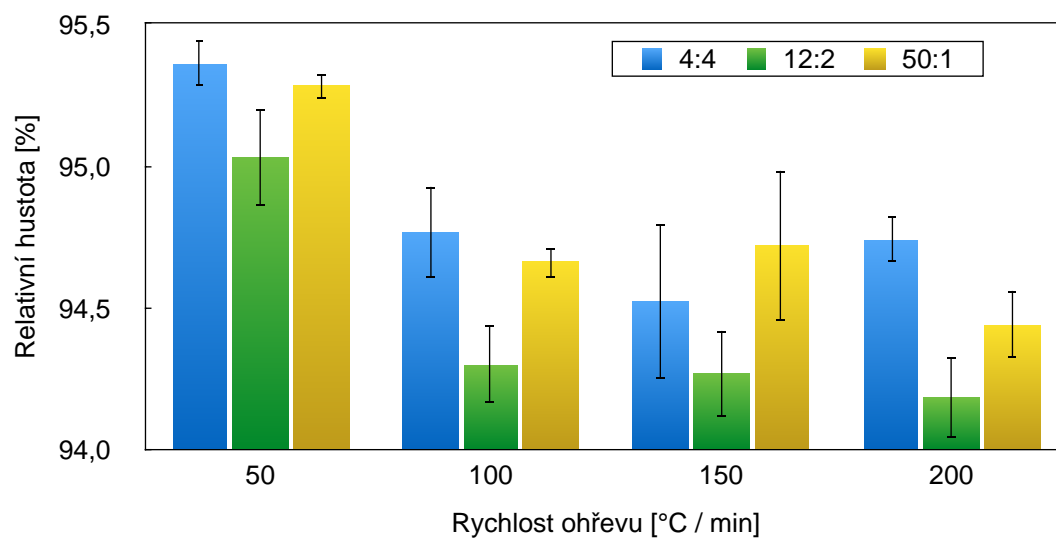
Obr. 41b: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 50 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – střed vzorku



Obr. 41c: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – okraj vzorku



Obr. 41d: TZ-8Y SPS slinovaný rychlostí 200 °C min<sup>-1</sup>, mód 50:1 – střed vzorku



Obr. 42: Hustoty TZ-8Y dosažené SPS slinováním při použití různých rychlostí ohřevu a modulací proudu

### 5.3.3. Diskuze výsledků SPS slinování

Vzorky TZ-3Y slinované pomocí SPS vykazují vysoké relativní hustoty při použití všech rychlostí ohřevu a modulací proudu. Dosažené relativní hustoty nevykazují žádnou závislost na použité rychlosti ohřevu, což je zajímavé chování. Vizuální porovnání mikrostruktury nevykazuje pozorovatelné rozdíly mezi okrajem a středem vzorku, ani mezi rychlostmi ohřevu a modulacemi proudu. Při porovnání velikostí zrn se rovněž neukazuje žádný vliv rychlosti slinování. Toto chování je pro keramické materiály netypické a je v rozporu s výsledky dosaženými nižšími rychlostmi ohřevu u předchozích metod. Nicméně toto chování již bylo v literatuře popsáno D. Salamonem [24], kdy při beztlakém SPS slinování materiálu 3Y-TZP (shodné složení jako prášek zde použitý) rychlostmi ohřevu 50 a 500 °C min<sup>-1</sup> rovněž nebyla pozorována závislost dosažené hustoty a velikosti zrn na rychlosti ohřevu. Z výsledků zde dosažených, po porovnání s literaturou, lze učinit závěr, že materiál TZ-3Y po překročení určité rychlosti ohřevu nereaguje na další zvyšování rychlosti ohřevu ani poklesem hustoty, ani hrubnutím zrn.

Materiál TZ-8Y vykazuje obdobné chování, kdy sice při rychlosti ohřevu 50 °C min<sup>-1</sup> bylo dosaženo vyšší hustoty, než u vyšších rychlostí ohřevu, ale hustota dosažená rychlostmi 100 - 200 °C min<sup>-1</sup> je již, v rámci odchylky měření, konstantní. Z tohoto chování lze usuzovat, že přechodová rychlost ohřevu, nad níž již nedochází k ovlivnění hustoty rychlostí ohřevu vzorku, leží v blízkosti rychlosti ohřevu 50 °C min<sup>-1</sup>. Rámcové srovnání rychlostí ohřevu spolu s celkovým časem slinování je uvedeno v Tabulce 12. Mikrostruktura vzorků TZ-8Y nevykazuje výrazné rozdíly ve velikosti zrn při použití různých rychlostí ohřevu. Hodnocení pórovitosti vzorků TZ-8Y je věnována kapitola 5.4.2.

Tabulka 12: Dosažená relativní hustota pro různé rychlosti ohřevu u materiálu TZ-8Y

Metoda slinování	Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	T [°C]	Výdrž [min]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	Celkový čas slinování [min]
MW	10	1500	10	99,1	80,0
	20	1500	20	99,2	55,0
	40	1500	30	97,7	47,5
	60	1500	40	96,9	51,7
SPS	50	1400	2	95,0	14,0
	100	1400	2	94,3	8,0
	150	1400	2	94,3	6,0
	200	1400	2	94,2	5,0

*Pozn. U SPS slinování byl aplikován tlak 40 MPa*

## 5.4. Srovnání použitých metod slinování

### 5.4.1. Dosažená hustota při slinování pomocí konvenčního a MW slinování

Rychlosti ohřevu u konvenčního a mikrovlnného slinování byly voleny s ohledem na možnost přímého porovnání těchto dvou metod. Pro oba materiály byly srovnány dosažené hustoty při použití téměř shodných teplotních režimů a rychlostí ohřevu 10 a 20 °C min<sup>-1</sup>. Porovnávány byly jak konečné relativní hustoty, tak hustoty odečtené z dilatometrické křivky před začátkem výdrže. V Tabulce 13 a 14 jsou uvedeny dosažené a odečtené relativní hustoty dosažené oběma metodami a jejich rozdíly, na Obr. 43 a 44 pak grafické znázornění těchto rozdílů.

Tabulka 13: Porovnání dosažené hustoty při použití konvenčního a mikrovlnného slinování TZ-3Y

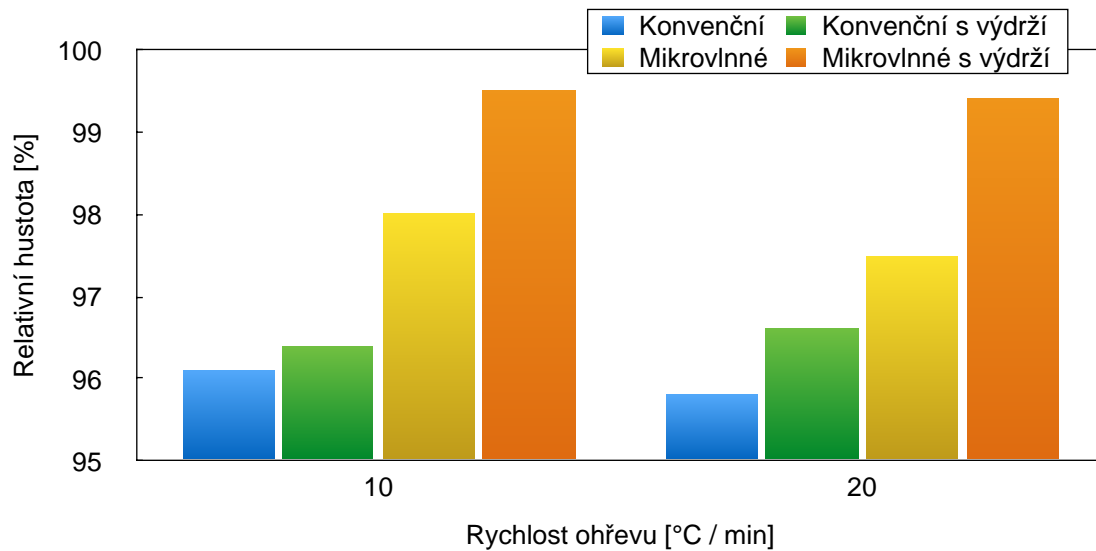
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Výdrž [min konvenční /min mikrovlnné]	Relativní hustota [% t.h.]		$\Delta$ [% t.h.]
		Konvenční	MW	
10	0	96,1	98,0	1,9
20	0	95,8	97,5	1,7
10	10/20	96,4	99,5	3,1
20	20/20	96,6	99,4	2,8

$\Delta$  je rozdíl hustoty mezi konvenčním a mikrovlnným slinováním.

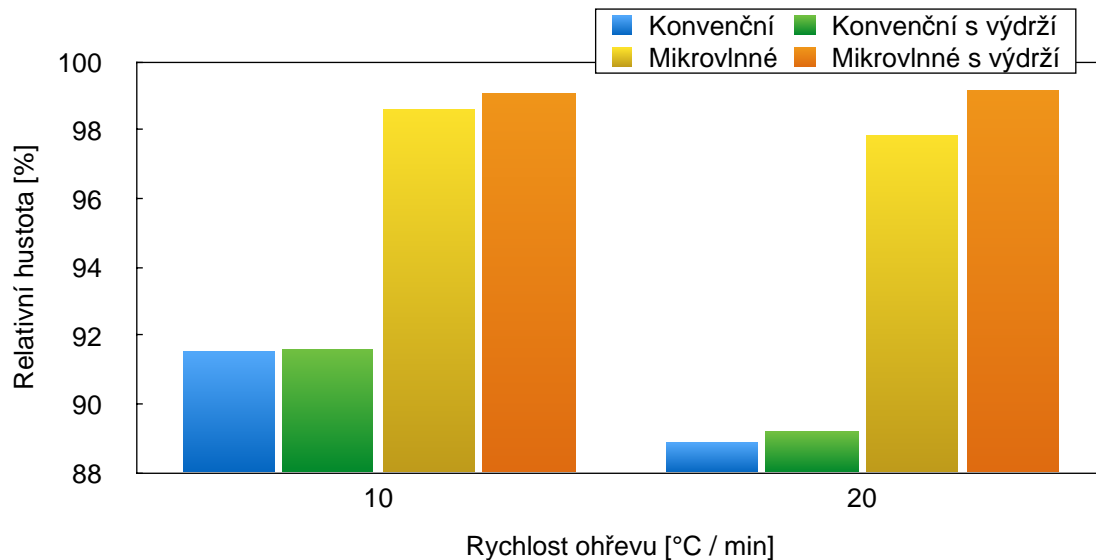
Tabulka 14: Porovnání dosažené hustoty při použití konvenčního a mikrovlnného slinování TZ-8Y

Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Výdrž [min konvenční /min mikrovlnné]	Relativní hustota [% t.h.]		$\Delta$ [% t.h.]
		Konvenční	MW	
10	0	91,5	98,6	7,1
20	0	88,9	97,8	8,9
10	10/10	91,6	99,1	7,5
20	60/20	89,2	99,2	10,0

$\Delta$  je rozdíl hustoty mezi konvenčním a mikrovlnným slinováním.



Obr. 43: Dosažené hustoty při použití konvenčního a mikrovlnného slinování TZ-3Y

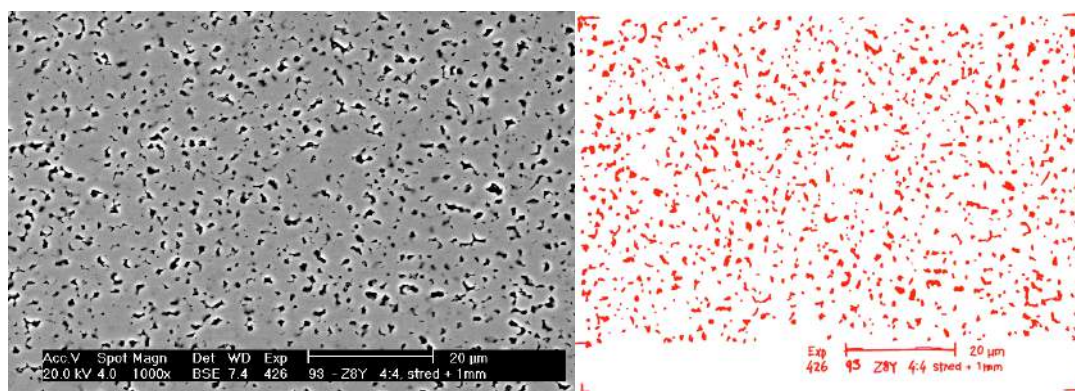


Obr. 44: Dosažené hustoty při použití konvenčního a mikrovlnného slinování TZ-8Y

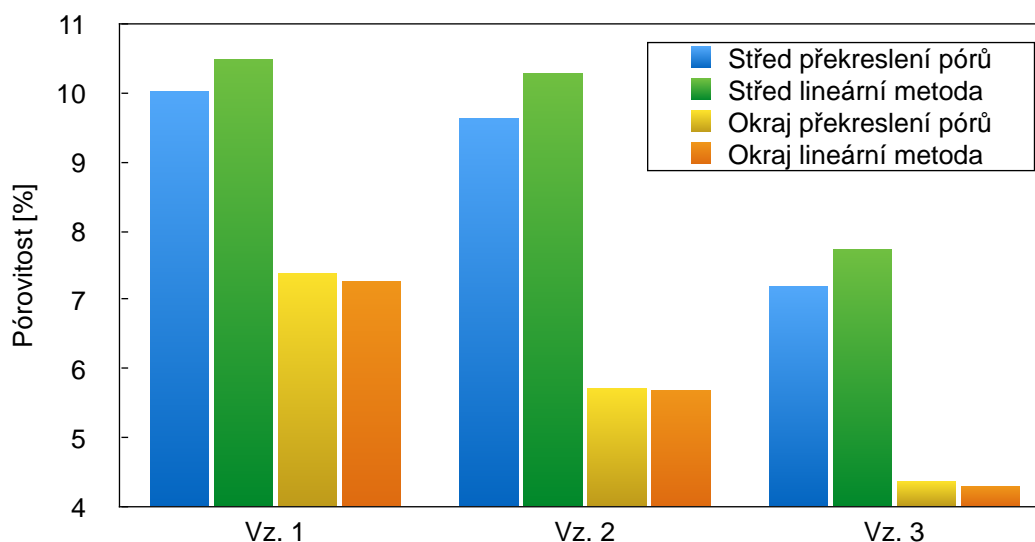
Z výše uvedených výsledků je patrná vyšší dosažená hustota při použití mikrovlnného slinování, kdy bylo dosaženo u materiálů TZ-3Y a TZ-8Y hustoty vyšší až o 3,1 %, resp. 10 %. Protože celý proces slinování byl až na rozdílné doby výdrže shodný, lze pozorované navýšení dosažené hustoty vysvětlit pozitivním vlivem elektromagnetického pole na slinované materiály. Tento jev byl v literatuře popsán J. Wangem [25], K. H. Brosnanem [26] a dalšími jako tzv. mikrovlnný efekt. Tento efekt je vysvětlován řadou teorií, zahrnujících: nižší aktivační energii slinování, zlepšení difuze iontů díky působení elektromagnetického pole, interakce mikrovln s vakancemi a dalšími poruchami krystalové mřížky, excitace fononů v krystalové mřížce a další. Žádná z těchto teorií však zatím nebyla objektivně potvrzena.

### 5.4.2. Rozložení pórovitosti vzorků TZ-8Y slinovaných SPS slinováním

U vzorků TZ-8Y slinovaných pomocí SPS byla, kvůli poměrně nízké dosažené hustotě, hodnocena homogenita rozložení pórovitosti v závislosti na rychlosti ohřevu a zvolené modulaci proudu. Díky překryvu použitých rychlostí ohřevu u SPS a mikrovlnného slinování byly do srovnání použity i mikrovlnně slinované vzorky. Pro efektivní hodnocení pórovitosti byly, s cílem najít nejefektivnější metodu pro hodnocení vzorků, srovnány tyto metody: obrazová analýza ImageJ, obrazová analýza ImageJ použitá na překreslené póry a lineární průsečková metoda (poměr součtu délek úseček ležících přes póry ku celkové délce úsečky). Při použití obrazové analýzy se vyskytly komplikace způsobené nízkým rozlišením fotografií, proto nebyla pro hodnocení použita. Ruční překreslení pórů bylo provedeno na průhlednou fólii z vytištěné fotografie (viz Obr. 45).



Obr. 45: Srovnání fotografie a překreslených pórů



Obr. 46: Srovnání měření pórovitosti

Kombinace ručního překreslení pórů a lineární průsečkové metoda byla srovnána na třech vzorcích okraje vzorku a třech vzorcích středu vzorku. Obě metody vykazovaly srovnatelné výsledky (Obr. 46), pro další hodnocení pórovitosti byla tedy použita časově nejefektivnější lineární průsečková metoda.

Změřené hodnoty pórovitosti pro hodnocené metody, rychlosti ohřevu a modulace proudu jsou uvedeny v Tabulce 15 – 17.

Tabulka 15: Pórovitost TZ-8Y slinovaného pomocí SPS pozorovaná na okraji vzorku

SPS Okraj	4:4		12:2		50:1	
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Pórovitost [%]	s [%]	Pórovitost [%]	s [%]	Pórovitost [%]	s [%]
50	8,33	0,80	6,45	0,98	6,33	0,88
100	7,55	1,04	6,21	0,78	6,59	0,94
150	7,47	0,89	5,98	0,90	7,36	0,68
200	7,28	0,99	5,70	0,67	6,90	0,73

*s je směrodatná odchylka*

Tabulka 16: Pórovitost TZ-8Y slinovaného pomocí SPS pozorovaná ve středu vzorku

SPS Střed	4:4		12:2		50:1	
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Pórovitost [%]	s [%]	Pórovitost [%]	s [%]	Pórovitost [%]	s [%]
50	7,93	1,05	7,17	0,95	6,81	0,63
100	8,85	1,41	7,24	0,95	7,55	0,68
150	9,08	1,23	7,47	0,82	8,16	0,16
200	10,50	0,83	8,07	0,89	7,93	1,16

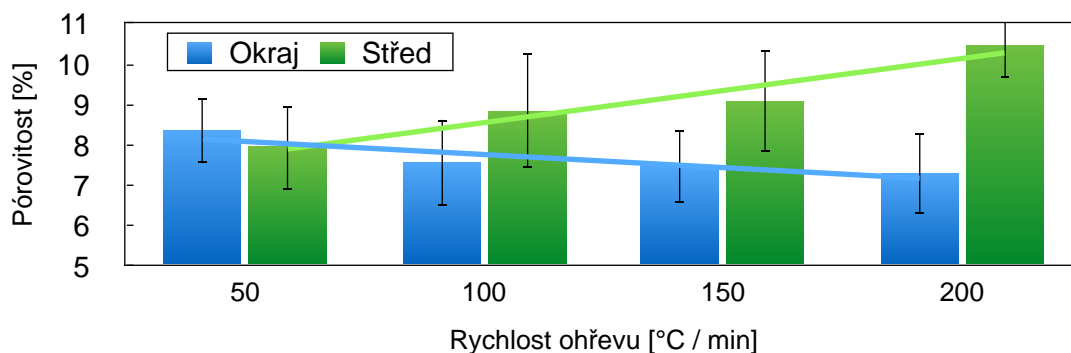
*s je směrodatná odchylka*

Tabulka 17: Pórovitost TZ-8Y slinovaného pomocí mikrovlnného ohřevu

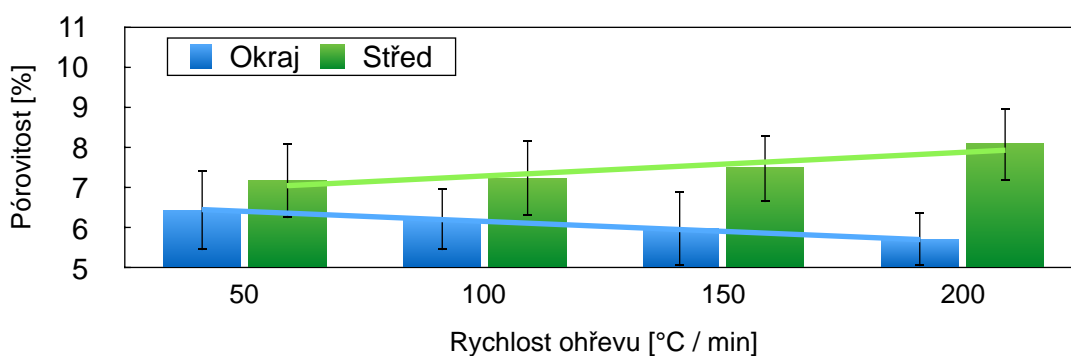
Mikrovlnné	Okraj		Střed	
Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Pórovitost [%]	s [%]	Pórovitost [%]	s [%]
10	1,84	0,53	4,25	0,93
20	1,72	0,61	2,30	0,36
40	3,56	1,23	3,91	2,14
60	3,91	0,65	3,91	0,97

*s je směrodatná odchylka*

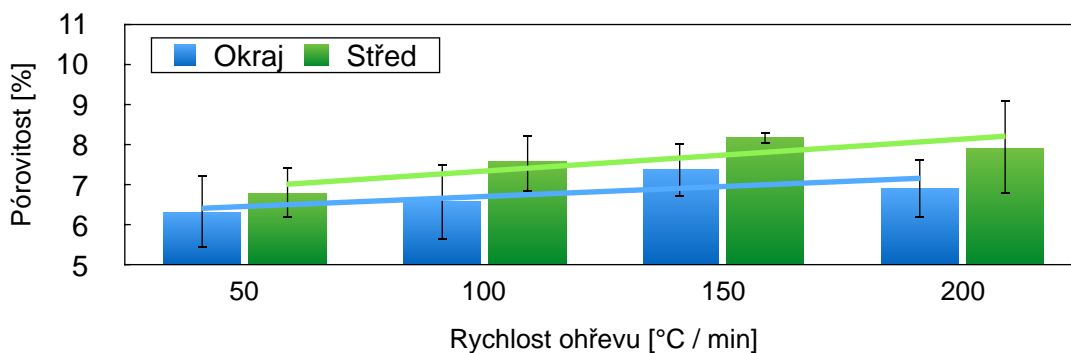
Na Obr. 47 – 50 je zobrazena změřená pórovitost vzorků slinovaných v SPS při čtyřech rychlostech ohřevu a třech modulacích proudu.



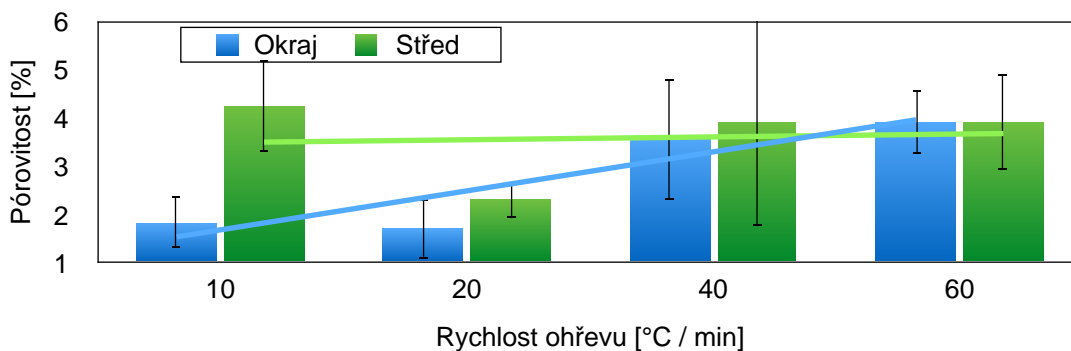
Obr. 47: Pórovitost vzorků TZ-8Y slinovaného v SPS pomocí modulace 4:4



Obr. 48: Pórovitost vzorků TZ-8Y slinovaného v SPS pomocí modulace 12:2



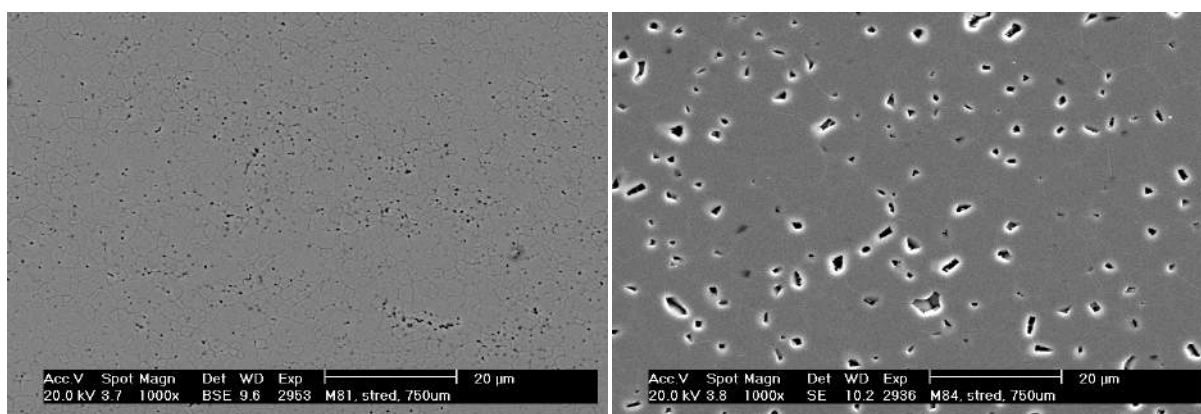
Obr. 49: Pórovitost vzorků TZ-8Y slinovaného v SPS pomocí modulace 50:1



Obr. 50: Pórovitost vzorků TZ-8Y slinovaných mikrovlnným slinováním

Vyhodnocení pórovitosti u SPS slinovaných vzorků ukazuje rozdíly jak mezi okrajem a středem vzorku, tak i mezi jednotlivými rychlostmi ohřevu a modulacemi proudu. Vyšší rychlosti ohřevu u SPS slinování, při použití modulací 4:4 a 12:2, vykazují vyšší nehomogenitu pórovitosti mezi okrajem a středem vzorku. Tato nehomogenita je pravděpodobně dána omezenou tepelnou vodivostí použitého materiálu, kdy se při vysoké rychlosti ohřevu střed zahřívá pomaleji. V literatuře je K. M. Reddym popsána obdobná závislost mechanických vlastností na vzdálenosti od okraje vzorku [27]. Jako vysvětlení autor uvádí nízkou tepelnou vodivost popisovaného t-ZrO<sub>2</sub>. Modulace 50:1 vykazuje opačný trend, kdy se pórovitost s vyšší rychlostí ohřevu zvyšuje rovnoměrně na okraji i ve středu vzorku. Toto chování dosud nebylo v literatuře popsáno a bude podrobeno dalšímu studiu.

Mikrovlnně slinované vzorky vykazují zajímavé chování porozity v závislosti na rychlosti ohřevu. Z grafického zobrazení na Obr. 50 je patrný rozdíl mezi dvěma nejnižšími a dvěma nejvyššími rychlostmi. Tento rozdíl v rozložení pórovitosti je zřetelně patrný na fotografiích mikrostruktury na Obr. 51. Při nízké rychlosti ohřevu je pórovitost rozložena do velkého množství malých pórů. U vysoké rychlosti ohřevu je pórů méně a jsou větší.



Obr. 51: Srovnání pórovitosti mikrovlnně slinovaného TZ-8Y při rychlosti ohřevu 10 a 60 °C min<sup>-1</sup>

Toto chování lze vysvětlit poměrně dlouhou výdrží na vysoké teplotě u vzorku slinovaného rychlostí 60 °C min<sup>-1</sup>. Shodné chování pórů publikoval Y. Xiong pro vývoj velikosti pórů u konvenčně slinovaného t-ZrO<sub>2</sub> pomocí dvoustupňového slinování při dlouhých časech výdrže [28]. Autor tento jev vysvětluje snadnou difuzí po hranicích zrn a migrací samotných hranic zrn. To umožňuje pohyb a slučování pórů, které tak tvoří velké, stabilní póry.

### 5.4.3. Srovnání slinovacích metod pomocí konceptu sintering trajectory

Vzhledem k rozdílným podmínkám slinování (slinovací teplota, rychlost ohřevu, výdrž, mechanický tlak) není přímé porovnání jednotlivých metod možné. Proto byla sestavena závislost dosažené velikosti zrn na relativní hustotě slinutého vzorku. Tato závislost je v literatuře uváděna jako „sintering trajectory“ [29], jejíž matematické vyjádření publikoval R. M. German [30]. Křivka má tvar exponenciály a matematicky je vyjádřena jako:

$$G = \theta \frac{G_0}{\varepsilon^2}, \quad (7)$$

kde:  $G$  je velikost zrn,  $G_0$  je počáteční velikost zrn,  $\theta$  je konstanta,  $\varepsilon$  je relativní pórovitost spočtená z relativní hustoty.

Pokud touto křivkou proložíme experimentálně získaná data, můžeme ji použít pro porovnání výsledků dosažených libovolným slinovacím postupem. Pro tuto závislost platí předpoklad shodné přípravy keramických polotovarů pro porovnávané metody, což bylo u studovaných metod dodrženo. Křivka sintering trajectory byla vynesena pro konvenční slinování, které je v této práci použito jako standard pro porovnávání ostatních metod. Výsledky, které se nacházejí pod touto křivkou lze brát jako lepší, bylo u nich dosaženo jemnější mikrostruktury při stejné, nebo vyšší dosažené hustotě.

Sintering trajectory byla hodnocena pro každý materiál zvlášť, protože dva různé materiály nelze jednou křivkou srovnat. Hodnoty relativních hustot a velikostí zrn pro jednotlivé metody jsou uvedeny v Tabulce 18 a 19. Grafické znázornění pro oba materiály je poté na Obr. 52 a 53 (ST - sintering trajectory).

Tabulka 18: Velikost zrn v závislosti na relativní hustotě pro TZ-3Y

Konvenční slinování			Mikrovlnné slinování			SPS slinování 12:2		
$\rho_{rel}$ [% t.h.]	D [nm]	s [nm]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	D [nm]	s [nm]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	D [nm]	s [nm]
99,1	459	207	99,5	326	115	99,9	314	105
96,7	335	148	99,4	395	144	99,9	318	125
96,4	386	148	98,2	429	174	99,9	312	121
96,6	394	141	96,6	414	226	99,8	336	130

Tabulka 19: Velikost zrn v závislosti na relativní hustotě

Konvenční slinování			Mikrovlnné slinování			SPS slinování 4:4		
$\rho_{rel}$ [% t.h.]	D [ $\mu$ m]	s [ $\mu$ m]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	D [ $\mu$ m]	s [ $\mu$ m]	$\rho_{rel}$ [% t.h.]	D [ $\mu$ m]	s [ $\mu$ m]
97,1	4,93	2,6	99,1	2,57	1,2	95,4	2,63	0,8
94,2	4,24	1,7	99,2	3,10	1,3	94,8	2,55	0,9
91,6	4,28	2,0	97,7	4,29	1,8	94,5	2,96	1,0
89,2	5,92	3,3	96,9	6,06	2,7	94,7	3,08	0,9



Při porovnání výsledků dosažených pomocí nekonvenčních metod slinování se sintering trajectory konvenčního slinování je z Obr. 52 a 53 zřejmé, že nekonvenční slinovací metody poskytují lepší výsledky při slinování, než konvenční slinování.

Materiál TZ-3Y vykazuje výrazné zlepšení dosažené hustoty i menší velikosti zrn při slinování pomocí SPS, než bylo dosaženo jak pomocí konvenčního slinování, tak mikrovlnného slinování. Výsledky dosažení pomocí SPS jsou zajímavé zejména v kontextu parametrů použitých pro slinování ve srovnání s ostatními metodami: nižší teplota slinování (o 100 °C), nižší celkový čas slinování a vyšší rychlosti ohřevu. Tyto výsledky byly zřejmě také podpořeny tlakem aplikovaným v průběhu slinování, jehož pozitivní vliv na slinování je dobře známý.

U materiálu TZ-8Y bylo nejlepších výsledků dosaženo pomocí mikrovlnného slinování, kdy bylo, při srovnatelné velikosti zrn, dosaženo vyšší hustoty, než u SPS slinování a konvenčního slinování. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u nižších rychlostí mikrovlnného slinování, tedy 10 a 20 °C min<sup>-1</sup>. Zde je patrný pozitivní vliv mikrovlnného efektu (viz. Kapitola 5.2.3). Nižší dosaženou hustotu u SPS slinovaných vzorků lze vysvětlit nízkou slinovací teplotou. Z předchozích zkušeností, získaných při konvenčním slinování obou materiálů [31], vyplývá, že materiál TZ-8Y potřebuje, pro dosažení stejné hustoty jako TZ-3Y, přibližně o 40 °C vyšší slinovací teplotu. Tento rozdíl byl pozorován u vzorků s vyšší počáteční relativní hustotou slinovaných konvenčně nízkou rychlostí ohřevu. Kvůli nízké relativní hustotě použitých keramických polotovarů se při SPS slinování tento rozdíl mohl projevit výrazněji.

Použité slinovací metody nebyly dosud v literatuře přímo porovnány mezi sebou. Z výsledků dosažených v této práci a dílčích porovnání s literaturou uvedených u jednotlivých metod lze vyvodit závěr, že nekonvenční metody slinování poskytují lepší výsledky v dosažené hustotě a velikosti zrn, než konvenční slinování. Pro budoucí použití je obzvlášť cenné, že tyto výsledky byly dosaženy ve zlomku času, který byl nutný u konvenčního slinování, což umožňuje výrazné časové úspory při slinování.

Budoucí výzkum těchto metod může přinést ještě slibnější výsledky, kdy je velký prostor pro optimalizaci přípravy keramického polotovaru, studium slinování pomocí SPS při vyšších tlacích a optimalizaci mikrovlnného slinování pro dosažení vyšší rychlosti ohřevu.

## 6. Závěry

Při zpracování této diplomové práce byly slinovány dva keramické materiály na bázi  $ZrO_2$ : TZ-3Y (dopovaný 3 mol %  $Y_2O_3$  s tetragonální krystalovou mřížkou) a TZ-8Y (dopovaný 8 mol %  $Y_2O_3$  s kubickou krystalovou mřížkou) pomocí konvenčního slinování, mikrovlnného slinování a SPS (Spark Plasma Sintering) slinování. Na základě porovnání dosažených relativních hustot a velikostí zrn byly tyto metody porovnány s těmito výsledky:

- Mikrovlnné slinování vykazuje, v porovnání s konvenčním slinováním, u obou materiálů vyšší dosažené hustoty při shodném teplotním režimu. U TZ-3Y byl pozorován rozdíl 3,1 %, u TZ-8Y 10% nárůst hustoty při použití mikrovlnného slinování. U mikrovlnného slinování byl rovněž potvrzen vliv rychlosti ohřevu na dosaženou hustotu, kdy nejvyšších hustot bylo dosaženo nejnižšími rychlostmi ohřevu.
- SPS slinování přineslo u obou materiálů jemnější mikrostrukturu, než konvenční slinování. V případě materiálu TZ-3Y byla potvrzena nezávislost dosažené hustoty a velikosti zrn při vysokých rychlostech ohřevu. Materiál TZ-8Y vykazuje obdobné chování, úplná nezávislost dosažené hustoty a velikosti zrn na rychlosti ohřevu se pravděpodobně vyskytuje u ještě vyšších rychlostech ohřevu, než zde byly studovány.
- Všechny použité metody slinování byly srovnány pomocí konceptu sintering trajectory (velikost zrn v závislosti na dosažené hustotě). Obě nekonvenční metody přinesly proti konvenčnímu slinování lepší výsledky, při kratším celkovém času slinování.

Nekonvenční metody slinování dle zde dosažených, a v minulosti publikovaných, výsledků přináší zajímavé možnosti, jak zlepšit vlastnosti keramických materiálů, které jsou závislé na dosažené hustotě a velikosti zrn. Nezanedbatelný přínos je také zkrácení doby slinování, které se promítne do ekonomických úspor při slinování, které mohou vyvážit vyšší počáteční investice. Další výzkum těchto metod má potenciál přinést další zlepšení výsledků.

## 7. Seznam použitých zkratek a symbolů

TZ-3Y	komerční ZrO <sub>2</sub> prášek firmy Tosoh corp., tetragonální struktura, 3 mol % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TZ-8Y	komerční ZrO <sub>2</sub> prášek firmy Tosoh corp., kubická struktura, 8 mol % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
t-ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> s tetragonální strukturou
SPS	Spark Plasma Sintering
MW	mikrovlnné slinování
ST	sintering trajectory
s	směrodatná odchylka
$\rho$	hustota
$\rho_{rel}$	relativní hustota vztažená k teoretické hustotě materiálu
D	velikost zrn
$\Delta$	rozdíl mezi dvěma hodnotami

## 9. Použitá literatura

- [1] Kingery, W. D. Sintering from Prehistoric Times to the Present, *Sol St Phen*, 1992, vol. 25, pp. 1.
- [2] Rahaman, M. N. *Ceramic processing and sintering*; 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 2003.
- [3] Kang, S. J. L. *Sintering : densification, grain growth, and microstructure*; Elsevier Butterworth-Heinemann: Amsterdam ; Boston, 2005.
- [4] German, R. M. *Sintering theory and practice*; Wiley: New York, 1996.
- [5] German, R. M., Park, S. J. *Mathematical relations in particulate materials processing : ceramics, powder metals, cermets, carbides, hard materials, and minerals*; Wiley: Hoboken, NJ, 2008.
- [6] Carter, C. B., Norton, M. G. *Ceramic materials : science and engineering*; Springer: New York ; London, 2007.
- [7] Mayo, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, *Int Mater Rev*, 1996, vol. 41, pp. 85.
- [8] Maca, K. Základy chemické termodynamiky a kinetiky [online] Dostupné z WWW <[http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/zaklady\\_chemicke\\_termodynamiky\\_a\\_kinetiky/podklady/00-BTK-Ucebni\\_texty.pdf](http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/zaklady_chemicke_termodynamiky_a_kinetiky/podklady/00-BTK-Ucebni_texty.pdf)>.
- [9] Lange, F. F., Kellett\*, B. J. Thermodynamics of Densification: II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification, *J Am Ceram Soc*, 1989, vol. 72, pp. 735.
- [10] Maca, K., Pouchly, V., Zalud, P. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures, *J Eur Ceram Soc*, 2010, vol. 30, pp. 583.
- [11] Groza, J. R., Zavaliangos, A. Sintering activation by external electrical field, *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 287, pp. 171.
- [12] Bernard-Granger, G., Addad, A., Fantozzi, G., Bonnefont, G., Guizard, C., Vernat, D. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparison with hot-pressing, *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 3390.
- [13] Žáček, A. Nová metoda k vytvoření netlumených oscilací (Předběžná zpráva), *Časopis pro pěstování matematiky a fysiky*, 1924, vol. 53, pp. 378.
- [14] Randall, J. T. The Cavity Magnetron, *P Phys Soc Lond*, 1946, vol. 58, pp. 247.
- [15] Spencer, P. *Method of treating foodstuffs*, Raytheon Mfg Co, 1950.
- [16] Mehdizadeh, M. *Microwave/RF applicators and probes for material heating, sensing, and plasma generation : a design guide*; 1st ed.; William Andrew: Oxford, UK; Burlington, MA, 2010.
- [17] Lasri, J., Ramesh, P. D., Schachter, L. Energy conversion during microwave sintering of a multiphase ceramic surrounded by a susceptor, *J Am Ceram Soc*, 2000, vol. 83, pp. 1465.

- [18] Thridandapani, R. R.; University Libraries, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Va., 2011.
- [19] Pouchlý, V. Slinování pokročilých keramických materiálů s využitím vysokoteplotní dilatometrie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 43 s. Vedoucí diplomová práce práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr..
- [20] Heuer, A. H. Transformation Toughening in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics, *J Am Ceram Soc*, 1987, vol. 70, pp. 689.
- [21] Boch, P., Niepce, J.-C. Ceramic materials : processes, properties and applications; ISTE: London ; Newport Beach, CA, 2007.
- [22] Pornprasertsuk, R., Ramanarayanan, P., Musgrave, C. B., Prinz, F. B. Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles, *J Appl Phys*, 2005, vol. 98, pp.
- [23] Bernard-Granger, G., Guizard, C. New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders, *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, pp. 6273.
- [24] Salamon, D., Maca, K., Shen, Z. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 2012, vol. 66, pp. 899.
- [25] Wang, J., Binner, J., Vaidhyanathan, B., Joomun, N., Kilner, J., Dimitrakis, G., Cross, T. E. Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering *Journal of the American Ceramic Society* Volume 89, Issue 6, *J Am Ceram Soc*, 2006, vol. 89, pp. 1977.
- [26] Brosnan, K. H., Messing, G. L., Agrawal, D. K. Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz *Journal of the American Ceramic Society* Volume 86, Issue 8, *J Am Ceram Soc*, 2003, vol. 86, pp. 1307.
- [27] Reddy, K. M., Mukhopadhyay, A., Basu, B. Microstructure-mechanical-tribological property correlation of multistage spark plasma sintered tetragonal ZrO<sub>2</sub>, *J Eur Ceram Soc*, 2010, vol. 30, pp. 3363.
- [28] Xiong, Y., Hu, J., Shen, Z. Dynamic pore coalescence in nanoceramic consolidated by two-step sintering procedure, *J Eur Ceram Soc*, 2013, vol. 33, pp. 2087.
- [29] Galusek, D., Ghillanyova, K., Sedlacek, J., Kozankova, J., Sajgalik, P. The influence of additives on microstructure of sub-micron alumina ceramics prepared by two-stage sintering, *J Eur Ceram Soc*, 2012, vol. 32, pp. 1965.
- [30] German, R. M. Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, vol. 35, pp. 263.
- [31] Hrubý, J. Slinování pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 42 s. Vedoucí bakalářská práce práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr..