



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ v BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD a INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PŘÍPRAVA a VLASTNOSTI PIEZOELEKTRICKÝCH- DIELEKTRICKÝCH KERAMICKÝCH KOMPOZITŮ

PROCESSING AND PROPERTIES OF PIEZO-DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Kučera

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Ondřej Kučera**
Studijní program: Materiálové inženýrství
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**
Akademický rok: 2022/23

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

Příprava a vlastnosti piezoelektrických–dielektrických keramických kompozitů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student zpracuje literární rešerši na téma příprava keramických materiálů a kompozitů a základní vlastnosti keramických materiálů BaTiO₃, BCZT, BCSnT, Al₂O₃ a ZrO₂. v rámci experimentální práce se seznámí s vybranými metodami tvarování (jednoosé a izostatické lisování, odlévání a elektroforetická depozice) a slinování (beztlaké slinování a slinování s využitím tlaku) a připraví několik typů částicových nebo vrstevnatých kompozitů a vyhodnotí jejich mikrostrukturu (hustota, velikost zrn) a piezoelektrické vlastnosti (koeficient d₃₃).

Cíle diplomové práce:

Cílem práce bude využití pokročilých metod tvarování a slinování pro optimalizaci chemického složení a mikrostruktury v kompozitech složených ze silně piezoelektrických bezolovnatých keramických materiálů BTO, BCZT nebo BCSnT a dielektrických Al₂O₃ a ZrO₂ keramik pro zlepšení jejich elektromechanických vlastností.

Seznam doporučené literatury:

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

BIJALWAN, Vijay, Pavel TOFEL, Jiří ERHART a Karel MACA. The complex evaluation of functional properties of nearly dense BCZT ceramics and their dependence on the grain size. Ceramics International [online]. 2019, 45(1), 317-326 [cit. 2022-11-04]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.09.169

BIJALWAN, Vijay, Jiří ERHART, Zdeněk SPOTZ, Dinara SOBOLA, Vladimír PRAJZLER, Pavel TOFEL a Karel MACA. Composition driven (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ lead-free ceramics with large qualityfactor and energy harvesting characteristics. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2021, 104(2), 1088-1101 [cit. 2022-11-04]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.17497

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá materiály kombinujícími dielektrickou a piezoelektrickou keramiku. v první části, literární rešerši, je popsána příprava keramických materiálů a termodynamika jejich slinování. Dále jsou zde shrnuty elektrické vlastnosti keramických materiálů a dosavadní poznatky o bezolovnatých piezokeramikách na bázi BaTiO₃. Experimentální část popisuje postup přípravy piezoelektrických BCZT keramik od vstupních práškových prekurzorů přes jejich reakční slinování až po slinutí práškového kompozitu v hutné těleso. u těchto vzorků byly naměřeny charakteristické vlastnosti jako hustota, tvrdost, velikost zrn, relativní permitivita, piezoelektrický koeficient a ztrátový činitel.

Klíčová slova

Al₂O₃, ZrO₂, BCZT, práškový kompozit, příprava, strukturní vlastnosti, elektrické vlastnosti

Abstract

The diploma thesis deals with piezoelectric materials combining dielectric and piezoelectric ceramics. The first part of this diploma thesis summarizes the preparation of ceramic materials and thermodynamic of sintering. The electric properties of ceramic materials and current knowledge in BCZT ceramics are summarized. The second part of this diploma thesis describes BCZT ceramics preparation process from raw materials in powder form through the reaction of the precursors to sintering the experimental material into the compact body. The properties of prepared BCZT samples such as density, grain size, hardness, relative permittivity, piezoelectric constant, and dielectric loss are summarized in the thesis.

Key words

Al₂O₃, ZrO₂, BCZT, powder composite, processing, structural properties, electrical properties

Bibliografická citace

KUČERA, Ondřej. *Příprava a vlastnosti piezoelektrických-dielektrických keramických kompozitů*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/149992>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Karel Maca.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Příprava a vlastnosti piezoelektrických-dielektrických keramických kompozitů**. vypracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Karla Maci, Dr. a s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Chci poděkovat svému vedoucímu prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracování diplomové práce, Ing. Vojtěchu Mařákovi a Ing. Eriku Ščasnovičovi za pomoc a rady při experimentální práci. Také chci poděkovat Ing. Zdeňku Chlupovi, Ph.D. za změření mechanických vlastností a Ing. Pavlu Tofelovi, Ph.D. za změření elektrických vlastností připravených vzorků.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Cíle práce	10
3	Teoretická část	11
3.1	Keramické materiály.....	11
3.1.1	Oxidové a neoxidové keramické materiály	11
3.1.2	Perovskity	14
3.1.3	BCZT	15
3.1.4	BCST.....	16
3.2	Elektrické vlastnosti keramických materiálů.....	17
3.2.1	Dielektricitá.....	17
3.2.2	Feroelektricitá	19
3.2.3	Piezoelektricitá.....	21
3.2.4	Pyroelektricitá	22
3.3	Zpracování keramických prášků.....	23
3.3.1	Mletí.....	23
3.3.2	Lisování.....	24
3.3	Tepelné zpracování keramických materiálů	26
3.3.1	Žihání	26
3.3.2	Slinování	26
4	Experimentální část.....	29
4.1	Použité materiály	29
4.2	Příprava BCZT prášku.....	29
4.3	Příprava vzorků.....	29
4.4	Tepelné zpracování.....	30
4.5	Charakterizace vzorků	30
5	Výsledky a diskuse	32

5.1	Rentgenová analýza.....	33
5.1.1	Práškový keramický materiál.....	33
5.1.2	Slinutá tělesa	34
5.2	Distribuce velikosti částic.....	37
5.3	Hustota.....	38
5.3.1	Žíhané vzorky	38
5.3.2	Slinuté vzorky	39
5.4	Velikost zrn.....	40
5.5	Mikrostruktura	41
5.5.1	BCZT	41
5.5.2	Kompozity BCZT s Al_2O_3	43
5.5.3	Kompozity BCZT se ZrO_2	52
5.6	Mechanické vlastnosti	59
5.7	Elektrické vlastnosti	61
6	Závěr	64
7	Literatura.....	66
8	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	70
8.1	Seznam zkratk.....	70
8.2	Seznam symbolů.....	71
9	Seznam obrázků	72
10	Seznam tabulek.....	74

1 Úvod

Keramické materiály jsou látky anorganického původu vyznačující se smíšenými chemickými vazbami a nalézají uplatnění v celé řadě odvětví. Například v průmyslu se keramické materiály používají k výrobě polovodičových součástek, součástí brzdových systémů, keramických ložisek, jako filtry nebo stavební materiál v podobě cihel nebo dlaždic. v medicíně se používají keramické náhrady kostí či kloubů. Keramiku lze podle chemického složení rozdělit na oxidovou a neoxidovou. Ta zahrnuje převážně nitridy, karbidy a boridy.

Jedním z hojně rozšířených oxidových keramických materiálů jsou perovskity, což je skupina keramických materiálů s obdobnou krystalovou strukturou jako původní minerál perovskit (CaTiO_3). Předností perovskitů jsou jejich dielektrické a piezoelektrické vlastnosti. Piezoelektrickými vlastnostmi vládnou materiály, jejichž krystalová struktura nemá střed symetrie a ionty, které se při deformaci krystalové mřížky posouvají, způsobují polarizaci materiálu a vznik elektrického dipólu. Jako jedny z nejlepších piezokeramických materiálů se ukázaly olovo zirkonát-titanáty ($\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$). v poslední době se ale od používání olova upouští, jelikož je pro lidský organismus toxické. Jako vhodná náhrada olovnatých perovskitů může posloužit barium titanát (BTO) nebo jeho zirkoniem, cínem, vápníkem, popřípadě dalšími prvky dopované verze. Dopování BTO se provádí z důvodu zlepšení elektrických vlastností.

K přípravě polotovarů z keramických materiálů může být použito několika způsobů tvarování, při kterém získává připravované těleso požadovaný tvar. Během tepelného zpracování zahrnující žíhání k odstranění organického pojiva a slinování pak připravované těleso získává technicky užitečné vlastnosti, jako například vysokou tvrdost a pevnost, a to díky tomu, že roste hustota tělesa a dochází k redukci pórů.

Piezoelektrické materiály mají celou řadu využití, ať už je využíván přímý piezoelektrický jev například v mikrofonech, nebo nepřímý piezoelektrický jev jako je tomu u reproduktorů. Další uplatnění piezoelektrických materiálů je v piezo-dielektrických kompozitech využívaných například jako citlivé snímače vibrací nebo teplotních změn, které převádí mechanickou energii na energii elektrickou. Na podobném principu fungují i například vibrační harvestory, které převádí mechanickou energii z vibrací na elektrickou. Přidáním dielektrických vrstev je možné vytvořit mnohvrstevnaté harvestory, které mají tím pádem i vyšší výkon.

2 Cíle práce

Cílem práce bude využití pokročilých metod tvarování a slinování pro optimalizaci chemického a fázového složení a mikrostruktury v kompozitech složených ze silně piezoelektrických bezolovnatých keramických materiálů BTO, BCZT nebo BCSnT a dielektrických Al_2O_3 a ZrO_2 keramik pro zlepšení jejich elektromechanických vlastností.

3 Teoretická část

3.1 Keramické materiály

Definice keramických materiálů není ustálená a liší se podle autora. Například v knize L. Ptáčka je keramika popsána jako anorganický nekovový materiál, který obsahuje kovové i nekovové prvky vázané především iontovými, nebo iontově kovalentními vazbami [1]. Carter a Norton popisují keramické materiály jako látky se smíšenými vazbami, které se mohou sestávat z vazby kovalentní, iontové a někdy i kovové. Jsou složeny z navzájem provázaných uspořádaných atomů a neobsahují volné molekuly. Tato charakteristika umožňuje odlišit keramické materiály od molekulárních pevných látek, jako jsou například krystaly jodu I_2 , vosk nebo led, který se skládá z jednotlivých molekul vody a v některých případech vykazuje podobné chování jako keramika [2].

Z pohledu chemického složení je možné pokročilé keramické materiály nejjednodušeji rozdělit na oxidové a neoxidové.

3.1.1 Oxidové a neoxidové keramické materiály

Oxidovou keramiku lze charakterizovat jako anorganickou sloučeninu prvků kovů a polokovů, zejména hliníku, zirkonia, titanu, hořčíku a křemíku s kyslíkem [3]. Z pohledu relevance k této diplomové práci budou níže diskutovány pouze materiály oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid zirkoničitý (ZrO_2).

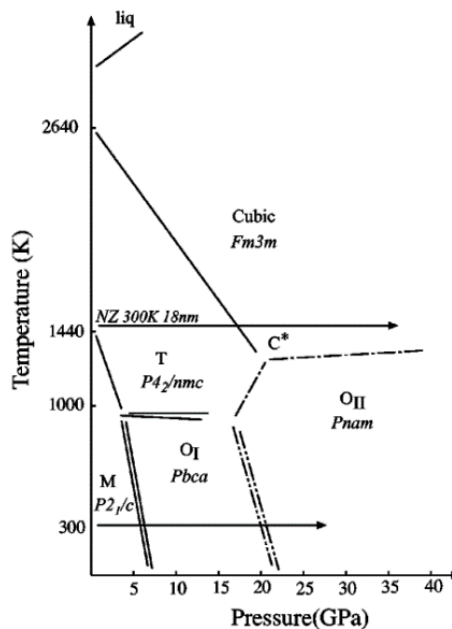
Oxid hlinitý je nejpoužívanějším druhem oxidové keramiky. Nejčastěji je Al_2O_3 používán v polykrystalické podobě, ale poměrně často jsou také využívány optické vlastnosti monokrystalického oxidu hlinitého, a to v praktických aplikacích, kdy je oxid hlinitý používán při výrobě umělých drahých kamenů nebo jako součást laserů [4].

Jeho vlastnosti jako vysoká tvrdost, otěruvzdornost a chemická odolnost naznačují dobrý předpoklad pro použití v náročných odvětvích jako je těžební, chemický a kovozpracující průmysl, balistická ochrana a biomedicínské aplikace. Elektricky izolační povaha oxidu hlinitého doplněná průměrnou tepelnou vodivostí, nízkou dielektrickou permitivitou a dielektrickými ztrátami zase umožňují použití v integrovaných obvodech nebo zapalovacích svíčkách v automobilovém průmyslu. Na

druhou stranu, použití Al_2O_3 musí být vždy dobře uváženo kvůli jeho nízké lomové houževnatosti, pevnosti v tahu a ohybu a nízké odolnosti proti teplotním šokům [5].

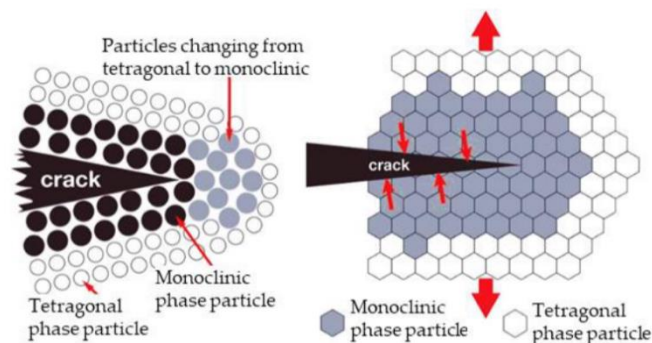
Oxid hlinitý je získáván z bauxitové rudy složené z hydroxidu hlinitého (gibbsit $\gamma\text{-Al(OH)}_3$) a oxyhydroxidu (boehmit $\gamma\text{-AlOOH}$ nebo diaspor $\alpha\text{-AlOOH}$) Bayerovým procesem [5].

Oxid zirkoničitý je polymorfní materiál, což znamená, že krystalizuje ve více krystalových uspořádáních v závislosti na teplotě a tlaku, jak je znázorněno na Obr. 1 [6].



Obr. 1 Unární fázový diagram oxidu zirkoničitého [6]

Polymorfie oxidu zirkoničitého je možné využít k jeho transformačnímu zhouževnatění. Principem tohoto zhouževnatění je, že metastabilní tetragonální oxid zirkoničitý se indukovanou transformací mění na ZrO_2 monoklinický, jehož krystalová buňka má větší objem a tím dochází k distorzi krystalové mříže a vzniku napětí ve struktuře, které není během fázové přeměny relaxováno. Pokud před čelem trhliny probíhá indukovaná transformace, má to výrazný vliv na zpomalení jejího šíření a na nárůst houževnatosti. Princip transformačního zhouževnatění je zobrazen na Obr. 2 [7; 8].



Obr. 2 Princip indukovaného transformačního zhouževnatění oxidu zirkoničitého [41]

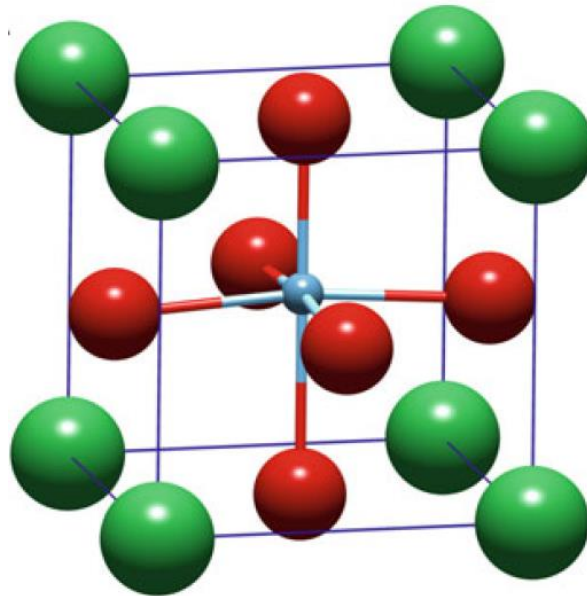
Oxid zirkoničitý je bioinertní materiál, který se v kombinaci s jeho dalšími vlastnostmi jako jsou dobré mechanické a optické vlastnosti nabízí například jako materiál vhodný k ortopedickým a dentálním aplikacím [7]. u plně a částečně stabilizovaných ZrO_2 (Fully stabilized zirconia - FSZ a Partially stabilized zirconia - PSZ) je využívána jejich vysokoteplotní iontová vodivost. Stabilizace oxidu zirkoničitého se provádí dopováním zejména pomocí oxidů (CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3 a Al_2O_3), jejichž kationty nahrazují ve struktuře Zr kationty. Rozdíl kationtových poloměrů má za následek distorzi krystalové mřížce a posunutí fázové transformace k nižším teplotám. Oxid zirkoničitý je tak stabilizován ve své tetragonální fázi ve větším teplotním intervalu než před stabilizací [8]. Princip vysokoteplotní iontové vodivosti je založen na existenci vakancí v krystalové mřížce v kyslíkových polohách, což je způsobeno dopováním ZrO_2 kationty s nižší valencí, než jakou mají Zr^{4+} kationty v mřížce. Vysokoteplotní iontová vodivost FSZ a PSZ je využívána v senzorech plynu nebo palivových člancích. Nízkoteplotní iontová vodivost je pak u oxidu zirkoničitého využívána na povlakování lopatek plynových turbín, kde tvoří teplotní bariéru [5].

Oxid zirkoničitý je vyráběn převážně ze zirkonu ($ZrSiO_4$) několika možnými pochody jako například: karbotermální redukce, chlorace nebo plazmová cesta, ale také z baddeleitu ($\beta-ZrO_2$) fázovou transformací [5].

Neoxidová keramika zahrnuje převážně karbidy, nitridy, boridy, silicidy, ale i další keramické materiály. Nejdůležitějšími a nejpoužívanějšími neoxidovými keramickými materiály jsou karbid křemíku (SiC) používaný například jako abrazivo, součást pláště palivových článků do jaderných elektráren nebo jako balistická ochrana osob a vozidel [11 - 13], nitrid křemíku (Si_3N_4) a sialony ($SiAlON$), které našli uplatnění například při výrobě ložisek, zapalovacích svíček nebo destiček obráběcích nástrojů [14; 2].

3.1.2 Perovskity

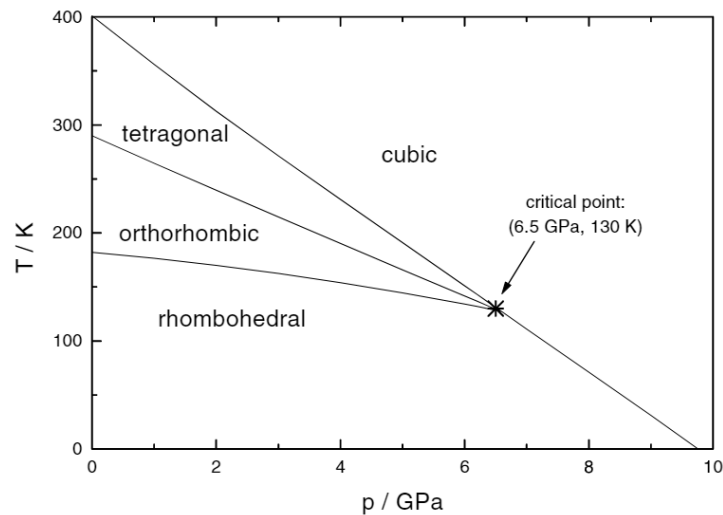
Dalšími oxidovými keramickými materiály, kterými se tato diplomová práce zabývá, jsou perovskitové struktury. Perovskit je označením minerálu CaTiO_3 , ale také krystalové struktury, která odpovídá obecnému vzorci ABO_3 , kde A značí kationt A^{2+} a B představuje kationt B^{4+} . Ideální perovskitová struktura má podobu kubické prosté mřížky, kde ionty A jsou umístěny v rozích základní buňky a s ionty kyslíku O^{2-} tvoří strukturu podobnou fcc mřížce. Anionty kyslíku pak tvoří oktaedr s vrcholy ve středech jednotlivých stran krychle s B kationtem uprostřed, jak je zobrazeno na Obr. 3 [2].



Obr. 3 Základní buňka perovskitové struktury [2]

Kromě původního perovskitu CaTiO_3 existují i další keramické materiály s perovskitovou strukturou jako jsou barium titanát BaTiO_3 (BTO), stroncium titanát SrTiO_3 nebo kalium niobát KNbO_3 .

BaTiO_3 je jedním z nejběžněji používaných perovskitů. Za teplot nad $120\text{ }^\circ\text{C}$ má ideální perovskitovou strukturu, ale při teplotách pod $120\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k vychýlení středového kationtu Ti^{4+} ze symetrické polohy a tím ke tvorbě elektrického dipólu. Tato polarizace způsobuje, že krystalová mříž BaTiO_3 přestává být kubická a mění se na tetragonální [2]. Za ještě nižších teplot má barium titanát další polymorfni modifikace. Jejich přehled je zobrazen na Obr. 4 [9].



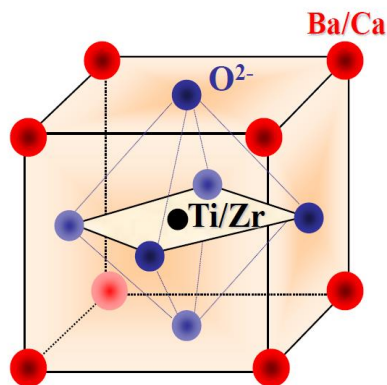
Obr. 4 Unární fázový diagram BaTiO₃ [9]

Vychýlení středového kationtu BTO způsobuje jeho piezoelektricitu, která u jeho symetrické kubické modifikace nenastává [10].

Kationty v perovskitové struktuře BTO mohou být nahrazovány jinými prvky, aby bylo dosaženo lepších požadovaných vlastností, jako je tomu například v případě (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ (BCZT) nebo (Ba, Ca)(Sn, Ti)O₃ (BCST).

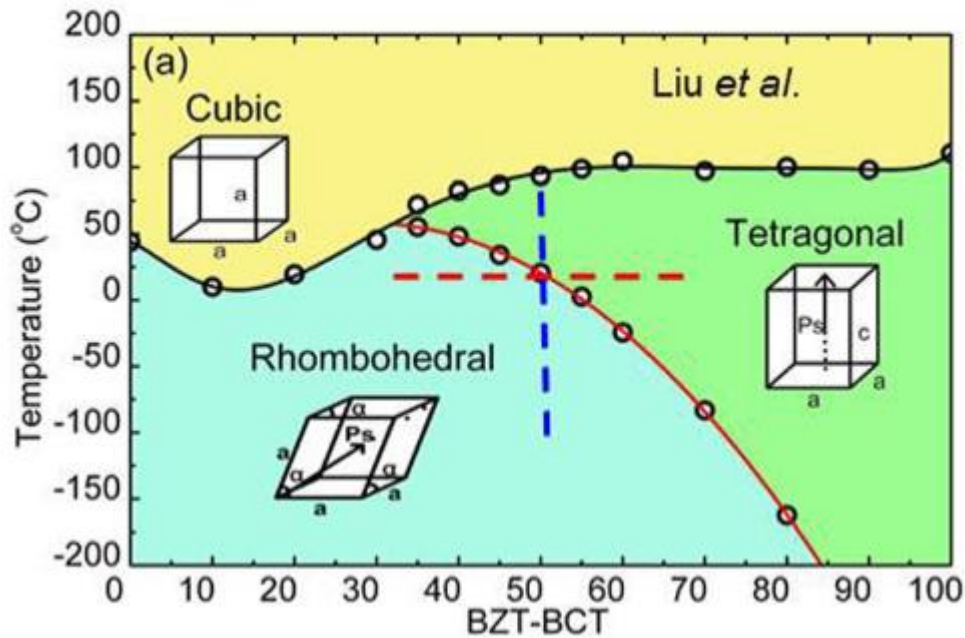
3.1.3 BCZT

Během vývoje bezolovnatých piezokeramických materiálů byl v roce 2006 objeven materiál na bázi barium titanátu dopovaného prvky zirkonia a vápníku vykazující výrazný piezoelektrický efekt. v míře určené stechiometrickými poměry zaujímá vápník polohy A²⁺ kationtů a nahrazuje tak v krystalové struktuře barium a zirkonium zaujímá polohy B⁴⁺ kationtu namísto titanu [11]. Výsledná struktura vycházející ze struktury perovskitové je zobrazena na Obr. 5 [12].



Obr. 5 Základní buňka BCZT struktury [12]

Dlouhodobě se předpokládá, že původ dobrých piezoelektrických vlastností, které má například BCZT materiál o složení $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, spočívá v přítomnosti třífázového rozhraní a vzniku ferroelektrických rozhraní při dosažení specifického chemického složení. Podmínky existence třífázového rozhraní ve struktuře materiálu jsou zobrazeny na Obr. 6 [13].



Obr. 6 Fázový diagram BCZT [13]

Probíhaly také pokusy o zlepšení elektrických vlastností BCZT keramik dalšími způsoby a bylo objeveno, že elektrické vlastnosti keramik jsou silně ovlivněny podmínkami slinování. Také byla již dříve prokázána spojitost mezi elektrickými vlastnostmi keramik a velikostí zrn, kdy elektrické vlastnosti jako piezoelektrický koeficient, nebo relativní permitivita zvyšují svoji hodnotu s rostoucí velikostí zrn až do dosažení určité optimální velikosti zrn, kdy se jejich hodnota snižuje [14].

Velikost zrn má vliv také na mechanické vlastnosti. Zmenšování velikosti zrn způsobuje nárůst například meze kluzu, pevnosti nebo tvrdosti. Tuto závislost vyjadřuje Hallův-Patchův vztah, který definuje hodnotu meze pevnosti v závislosti na průměrné velikosti zrn [15].

3.1.4 BCST

U BCST keramik zaujímá opět kationt Ca^{2+} místo kationtu A^{2+} a na místa kationtu B^{4+} je dopován kationt Sn^{4+} . Toto dopování může být provedeno v různých

stechiometrických poměrech, proto může být obecný vzorec BCST zapsán jako $(\text{Ba}_{x-1}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{y-1}\text{Sn}_y)\text{O}_3$. Dopování BTO prvky vápníku a cínu vede ke zlepšení a stabilizaci elektrických vlastností u těchto materiálů. Výzkum prokázal, že na zlepšení elektrických vlastností má u BCST vliv zejména dopování cínem [16].

3.2 Elektrické vlastnosti keramických materiálů

3.2.1 Dielektricit

Elektrický izolant je takový materiál, u něhož nepřesahuje koncentrace nosičů náboje hodnotu 10^8 cm^{-3} . v extrémním případě neobsahuje elektrický izolant žádné volné částice s elektrickým nábojem a jedná se o tzv. ideální izolant, který je naprosto nevodivý. v případech, kdy izolant obsahuje nosičů náboje zanedbatelné množství, se jedná o reálný izolant, který po vložení do elektrického pole vede jen velmi nízký elektrický proud [17].

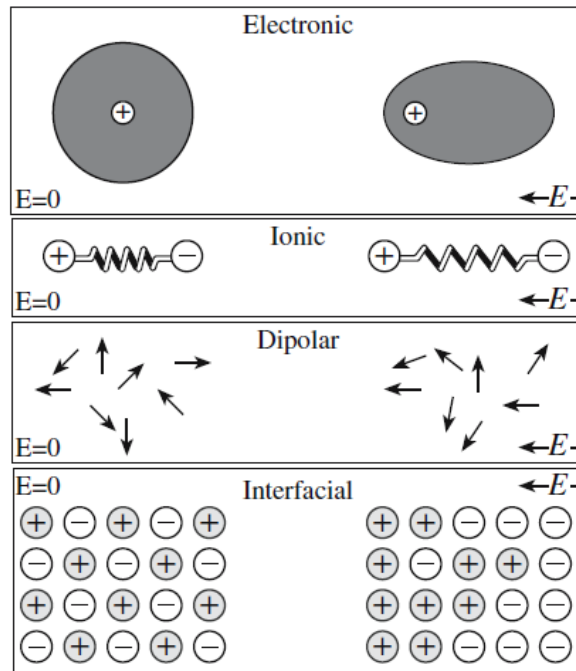
Dielektrikum je elektrický izolant, který se vlivem vnějšího elektrického pole polarizuje. Jediný izolant, který není schopen polarizace, je vakuum, a proto se pojmy elektrický izolant a dielektrikum ztotožňují [17].

Dielektrika se také vyznačují vysokou relativní permitivitou, která charakterizuje odezvu materiálu na vnější elektrické pole [2]. Za dielektrikum lze dle pásové teorie pevných látek zpravidla považovat látku s šířkou zakázaného pásu větší než 3 eV [17].

V tom, jestli má látka vlastnosti dielektrika, hraje roli také teplota. Za vysoké teploty se spousta dielektrik chová jako polovodiče, a naopak za nízké teploty má mnoho polovodičů vlastnosti dielektrik [17].

Jelikož se elektricky nabitě částice nemohou v dielektrických materiálech volně pohybovat, dochází po vložení dielektrika do elektrického pole k redistribuci náboje a tzv. polarizaci, což je děj doprovázený vznikem a pohybem elektrických dipólů. Důsledkem polarizace je vznik, popřípadě změna makroskopického elektrického dipólu. Intenzita vnějšího elektrického pole pak určuje míru polarizace [17].

K polarizaci dielektrik dochází několika mechanismy. Jsou to elektronová, iontová a orientační polarizace a polarizace prostorovým nábojem, jak je zobrazeno na Obr. 7.



Obr. 7 Mechanismy polarizace dielektrik [2]

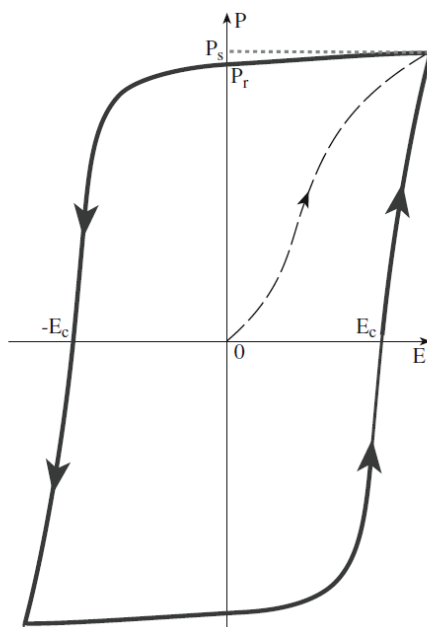
Elektronová polarizace spočívá v deformaci elektronového obalu atomu. Těžiště kladného náboje představované jádrem atomu a těžiště záporného náboje tvořeného elektrony jsou od sebe vlivem elektrického pole posunuty. Kladné jádro se posouvá ve směru intenzity vnějšího elektrického pole a záporný náboj se deformuje ve směru opačném, čímž vzniká elektrický dipól [17].

Principem iontové polarizace je přeměna původně nepolárních molekul na molekuly polarizované. Toho je dosahováno posunem kladných iontů ve směru vnějšího elektrického pole a záporných iontů ve směru opačném, čímž se molekula protáhne a na venek tvoří elektrický dipól [17].

K orientační polarizaci dochází u molekul, které jsou uspořádány tak, že jedna část molekuly nese kladný náboj a druhá část záporný. Molekuly tak tvoří elektrické dipóly, které jsou po vložení do elektrického pole upořádány tak, že se molekuly natočí kladným koncem po směru elektrického pole a záporným koncem opačným směrem. Úplnému uspořádání molekul však brání jejich chaotický tepelný pohyb [17].

Při polarizaci prostorovým nábojem dochází k hromadění náboje na rozhraních jako jsou například hranice zrn nebo volné povrchy vlivem existence nečistot, které se díky vnějšímu elektrickému poli pohybují dielektrikem a hromadí se na rozhraních [2].

Každý mechanismus polarizace přispívá k její celkové míře různou měrou, která závisí na rychlosti změn vnějšího elektrického pole a schopnosti mechanismů tyto změny sledovat. Z hlediska závislosti polarizace na intenzitě vnějšího elektrického pole jsou dielektrika rozdělována na lineární a nelineární, u kterých je polarizace vyjádřena hysterezní smyčkou (Obr. 8). Nelineární dielektrika se nazývají feroelektrika [17].



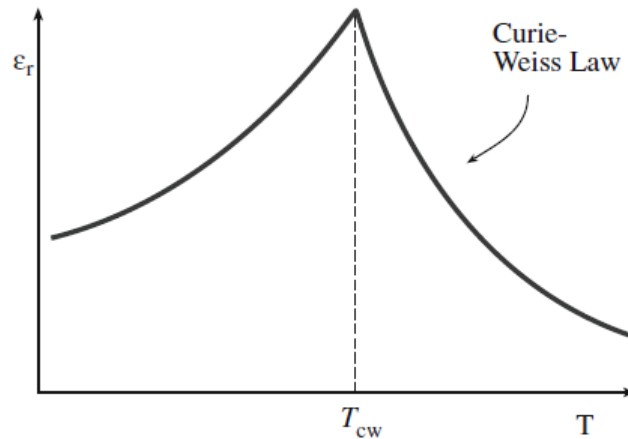
Obr. 8 Hysterezní smyčka nelineární polarizace [2]

U dielektrik lze využít jejich pasivních či aktivních vlastností. Pasivními vlastnostmi jsou elektroizolační schopnost nebo permitivita. Aktivními vlastnostmi jsou pak piezoelektricitá, pyroelektricitá, nebo feroelektricitá [17].

3.2.2 Feroelektricitá

Feroelektrika se projevují spontánní polarizací i při absenci vnějšího elektrického pole. Tato polarizace se vyskytuje v určitém teplotním intervalu ohraničeném tzv. Curieho teplotou, při které dochází k přechodu mezi paraelektrickým a feroelektrickým stavem látky [17].

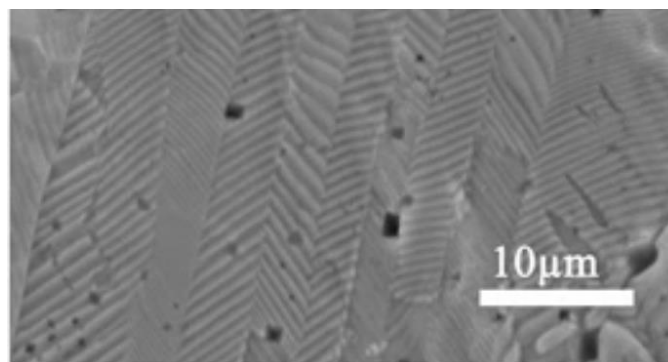
Tento přechod je doprovázen změnou symetrie krystalu, nebo změnou uspořádanosti [2], a také výrazným nárůstem relativní permitivity ϵ_r , která při této teplotě vykazuje ostré maximum, jak je ukázáno na Obr. 9 [17].



Obr. 9 Relativní permitivita feroelektrika jako funkce teploty [2]

Feroelektricitá není spjata pouze s keramickými materiály, ale i s některými polymery s vyšším podílem krystalické fáze [2].

Krystaly feroelektrik jsou složeny z domén. v jedné doméně působí polarizace vždy jedním směrem. v sousedních doménách je pak směr polarizace opačný, jak je zobrazeno na Obr. 10. Výsledná polarizace pak závisí na rozdílech objemů jednotlivých domén. Pokud jsou součty objemů domén jednotlivých směrů polarizace stejné, materiál nevykazuje žádnou polarizaci [2; 24]

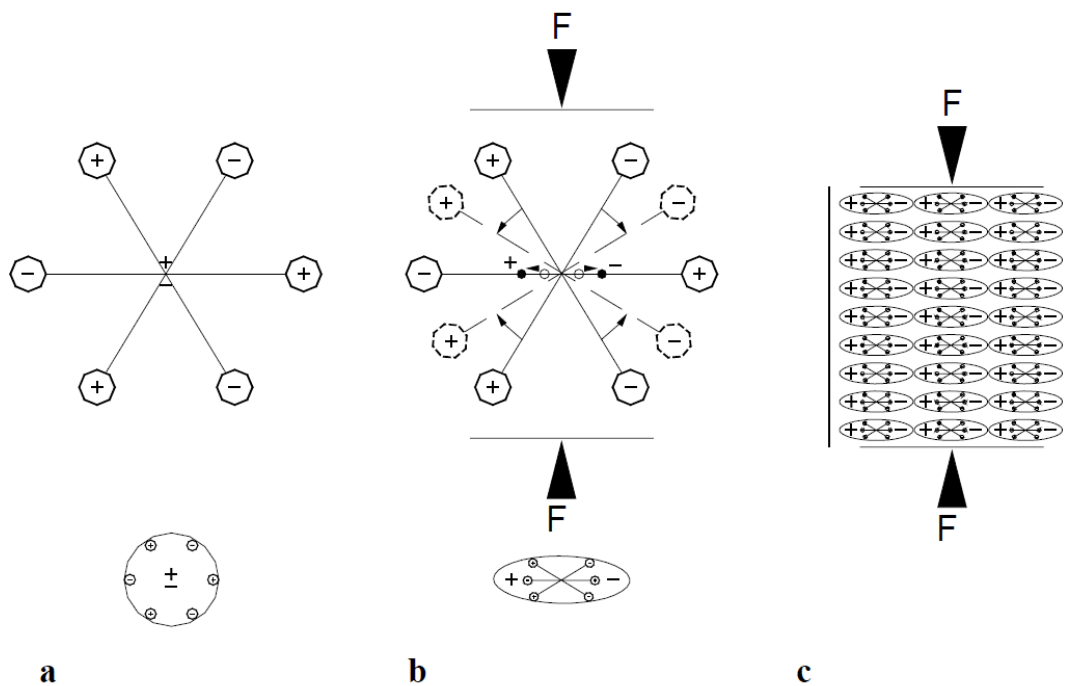


Obr. 10 Příklad uspořádání doménových stěn ve feroelektrickém materiálu [46]

Doménové stěny oddělují sousedící domény a dochází v nich ke změně směru polarizace. Existují dva druhy doménových stěn dělené podle toho, o kolik úhlových stupňů se v nich polarizace otáčí, tedy 90° a 180° stěny [2].

3.2.3 Piezoelectricita

Další aktivní vlastností dielektrik je piezoelectricita. Principem piezoelectrického jevu je, že pokud je na piezoelectrické materiály působeno tlakem, způsobí to deformaci krystalové mřížky a tím pádem i posun iontů ve struktuře. v případě krystalových mřížek bez středu symetrie dochází k nesymetrickému uspořádání náboje a vzniku electrického dipólu. Tento jev se nazývá přímý piezoelectrický jev a jeho princip je znázorněn na Obr. 11 [23; 25]



Obr. 11 Princip piezoelectrického jevu [39]

K přímému piezoelektrickému jevu existuje i jev obrácený tzv. nepřímý piezoelektrický jev. Při nepřímém piezoelektrickém jevu dochází k mechanické deformaci vlivem vnějšího elektrického pole. Bez aplikace mechanické deformace je piezoelektrická látka elektricky neutrální. Stejně tak je piezoelektrikum mimo vnější elektrické pole ve stavu bez indukované deformace [17].

K vyjádření míry piezoelectricity slouží piezoelektrické koeficienty. Prvním z nich je nábojový piezoelektrický koeficient d_{ij} , který vyjadřuje změnu rozměrů zkušebního vzorku v závislosti na intenzitě elektrického pole a napětí přivedeného na elektrody připevněné ke vzorku. Tento koeficient je používán převážně k měření nepřímého piezoelektrického jevu a pokud je možné jej změřit, bývá považován za rozhodující [18].

Dalším piezoelektrickým koeficientem je deformační koeficient h , který charakterizuje přímý piezoelektrický jev a měří se pomocí závislosti elektrického napětí při deformaci vzorku. Také lze vyjádřit přímý piezoelektrický jev napět'ovým koeficientem g , který vyjadřuje změnu elektrického napětí při změně mechanického napětí. Čtvrtým piezoelektrickým koeficientem je piezoelektrický tlakový koeficient e , závisející na změně mechanického napětí při změně elektrického napětí [19].

Piezoelektrické koeficienty lze měřit několika metodami, frekvenční, přímou a pomocí interferometru. Frekvenční metoda měření je založena na vyhodnocení všech piezoelektrických koeficientů, kdy se na vzorek přivede budicí napětí a frekvence a snímá se odezva vzorku. Přímá metoda spočívá v přímém měření piezoelektrického koeficientu d_{33} pomocí pravidelného mechanického stlačování vzorku. Interferometrem lze měřit nepřímý piezoelektrický jev, kdy je na vzorek přiváděno elektrické napětí a jsou snímány změny geometrie vzorku [19].

Vznik mechanické deformace vlivem vnějšího elektrického pole vykazují všechny krystaly bez ohledu na izotropii nebo střed souměrnosti. Tento jev se nazývá elektrostrikce a její projev je výrazně nižší než projev nepřímého piezoelektrického jevu [17].

3.2.4 Pyroelektricitá

Pyroelektrická látka je dielektrikum vykazující spontánní vnitřní polarizaci. Při konstantní teplotě je náboj na povrchu pyroelektrika vyrovnáván volnými nosiči náboje ať už z okolí pyroelektrické látky nebo z jejího vnitřku. Při zahřívání pyroelektrika pak na jeho povrchu vzniká elektrický náboj a vzniknuvší elektrický dipól je pozorovatelný

jen při změně teploty a dokud není opět vyrovnán nosiči náboje. Podstatou pyroelektrického jevu je teplotní závislost spontánní polarizace [17]

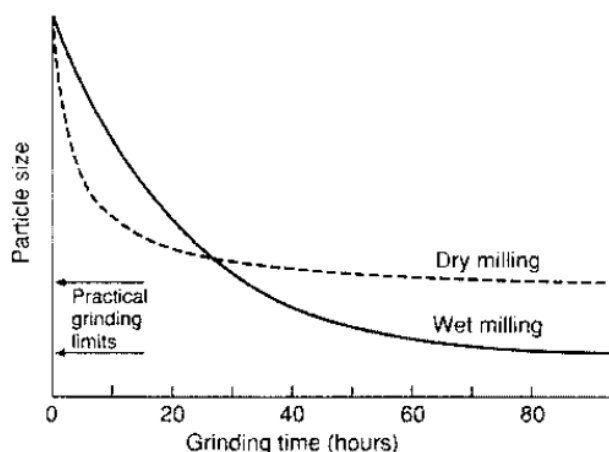
Všechna pyroelektrika jsou zároveň i piezoelektriky, ale obráceně to neplatí [2]. K pyroelektrickému jevu existuje i jev opačný, který se nazývá elektrokalorický jev, jenž spočívá ve změně teploty látky vlivem vnějšího elektrického pole [17].

3.3 Zpracování keramických prášků

3.3.1 Mletí

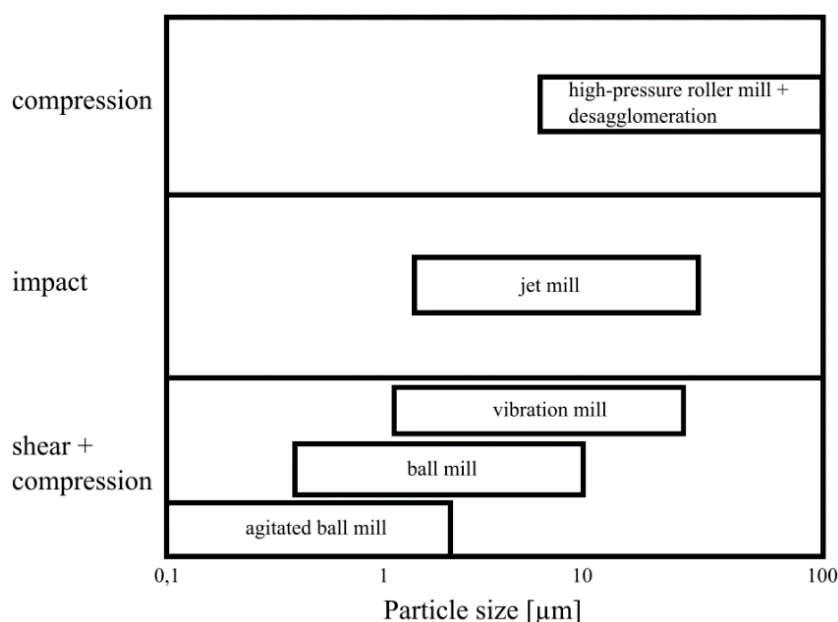
Výchozí surové keramické prášky mají většinou příliš velkou velikost částic pro použití k přípravě například jemnozrnných keramik. Proto je žádoucí keramické prášky před dalším zpracováním rozmělnit. Jako nejčastější technika rozmělnění částic slouží mletí. Pro určení míry, popřípadě efektivity rozmělnění částic, jsou definovány veličiny jako využití energie, která kvantifikuje množství nově vzniklých volných povrchů, a stupeň mletí, který vyjadřuje množství nově vzniklého povrchu na množství částic za jednotku času. Tyto veličiny jsou navzájem propojeny přímou úměrou [20].

V praxi se používá celá řada mlýnů a technik mletí. Mezi základní mlecí techniky patří suché a mokré mletí. Pro ilustraci je na Obr. 12 uveden vliv doby mletí na velikost částic při suchém a mokřém mletí na kulovém mlýně [20].



Obr. 12 Závislost velikosti částic na době mletí [28]

Mlýny můžeme dále dělit podle principu dělení částic (viz Obr. 13). Tlakové dělení částic zahrnuje válcové mlýny, na kterých dochází ke stlačování a následnému dělení částic pomocí jejich průchodem mezi dvěma válci. Do dopadového dělení spadá tryskové mletí, při kterém dochází ke srážkám částic navzájem, anebo jsou částice vrhány proti stěnám mlýna a tím děleny na menší. a třetím typem jsou mlýny kombinující střižné a tlakové síly působící na částice, mezi které spadá například kulový nebo vibrační mlýn. Podstatou kulového mlýnu je rozemílání částic v mlecím prostředí (kuličky, válečky, ...), kdy dochází k drcení částic mezi kuličkami, popřípadě mezi kuličkami a stěnou nádoby [20].

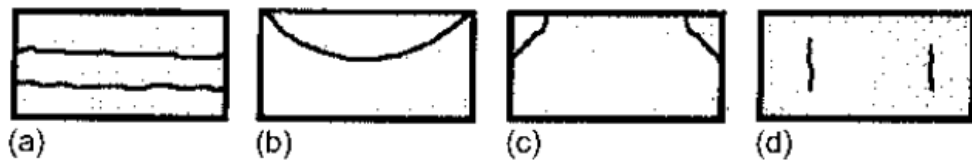


Obr. 13 Rozdělení způsobu mletí částic [20]

3.3.2 Lisování

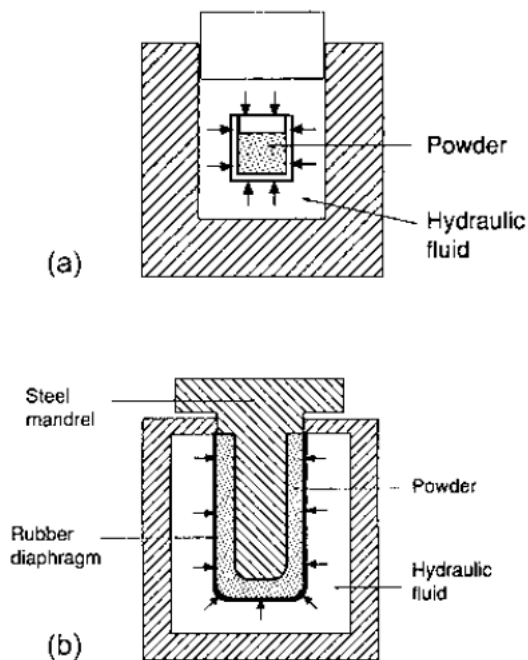
Po získání keramického prášku s dostatečně malými a neaglomerovanými částicemi je třeba ho vytvarovat do kompaktního tělesa. Mezi nejběžnější metody tvarování patří jednoosé lisování ve formě a izostatické lisování. Při lisování ve formě je nejprve forma naplněna tvarovaným práškem, následně je prášek stlačen mezi dvěma písty, a nakonec je získané těleso vyjmuté z formy. Lisování ve formě může probíhat různými způsoby podle zařízení, na kterém je lisování prováděno. Nejjednodušším způsobem je lisování, kdy je stlačování materiálu prováděno jen jedním pístem, který se pohybuje proti druhému. Dále může stlačování probíhat v režimu, kdy se pohybují oba písty proti sobě, anebo se oproti statickému pístu pohybuje druhý píst společně s formou.

Poslední dva zmíněné způsoby mají za následek homogennější stlačení materiálu. Nehomogenní stlačování materiál může mít za následek vznik celé řady vad (Obr. 14) [20].



Obr. 14 Možné vady při nehomogenním stlačování materiálu [20]

Naproti tomu izostatické lisování (CIP – Cold isostatic pressing) je takový způsob komprese prášku, kdy dochází k aplikaci stejnoměrného hydrostatického tlaku. u izostatického lisování se rozlišují dva způsoby zhutňování těles. Prvním je mokré lisování, kdy je těleso zhutňováno zabalené v gumovém obalu uvnitř tlakové nádoby naplněné olejem. Mokrý lisování je vhodné pro tvarově náročnější a objemnější vzorky. Suché lisování je vhodné pro automatizovanou výrobu a probíhá uvnitř gumové membrány s pevným jádrem. Při stlačování vzorku je prášek gumovou membránou stlačován oproti pevnému jádru (Obr. 15) [20].



Obr. 15 Schéma izostatického lisování [20]

V porovnání s lisováním ve formě je izostatické lisování méně náchylné na vznik defektů, ale stále se při rychlé dekompresi mohou objevit delaminace nebo trhliny [20].

3.3 Tepelné zpracování keramických materiálů

U vytvarovaných těles je potřeba provést tepelné zpracování, které lze rozdělit na dva kroky, a to žíhání a slinování.

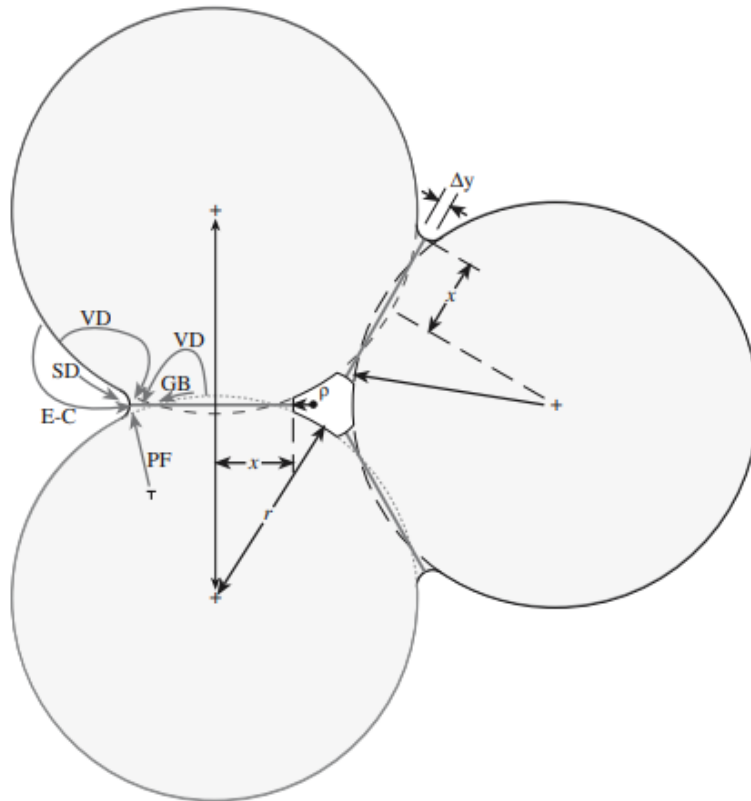
3.3.1 Žíhání

Při žíhání dochází k odstranění pojiva z objemu tělesa, které má být následně slinováno, a vzniku keramického polotovaru, takzvaného green body. Při odstraňování organických pojiv z oxidových keramických materiálů za přítomnosti vzduchu vznikají plynné produkty jako oxid uhelnatý, vodní pára a oxid uhličitý, což v jistých případech může způsobovat problémy, ale při valné většině aplikací probíhá žíhání bezproblémově [2].

3.3.2 Slinování

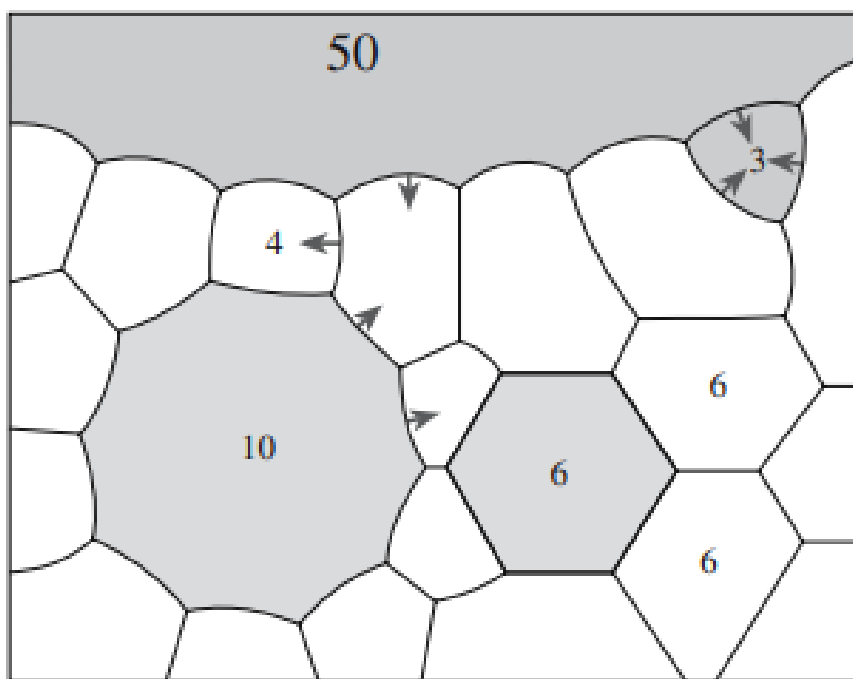
Slinování je tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází pohybem atomů a iontů ke tvorbě vazeb mezi částicemi, k eliminaci pórů v materiálu a ke vzniku koherentního, obvykle hutného tělesa [21]. Při slinování dochází k růstu a změně tvaru zrn bez natavení materiálu. Hnací silou slinování je snížení povrchové energie systému, kdy je energeticky náročnější volný povrch mezi pevnou fází (zrnem) a plynnou fází (pórem) nahrazován méně energeticky náročným rozhraním mezi jednotlivými zrny v podobě hranic zrn.

Během slinování dochází k přemísťování materiálu, tvorbě krčků mezi částicemi a jejich spojování. Transport materiálu směrem do krčků je uskutečňován několika mechanismy, z nichž nejdůležitější je difuze. Při přemísťování materiálu z povrchu pevné fáze se uskutečňuje transport pomocí povrchové (SD) a mřížkové (objemové, VD) difuze, difuze po hranicích zrn (GB) a pomocí mechanismu vypařování a kondenzace látky (E-C). Při transportu látky z hranice zrn se uplatňuje difuze hranicemi zrn a mřížková difuze. Skluz dislokací (PF) má zase za následek plastický tok. Všechny tyto mechanismy jsou zobrazeny na Obr. 16 [2].



Obr. 16 Mechanismy přenosu hmoty při slinování [2]

Během přenosu hmoty z oblasti hranic zrn do oblasti krčků se středy zrn vzájemně přibližují (viz Obr. 16), čímž dochází ke smrštění materiálu. Mezi zrny se nachází hranice zrn, které se mohou, pokud jsou zakřivené, pohybovat. Hranice zrn se pohybuje do středu zakřivení, jelikož to vede k jejímu zkrácení a tím pádem ke snížení energie a vyrovnání tlaků na rozhraní zrn. Tímto způsobem zrna s více než šesti sousedy rostou a zrna s méně, než šesti sousedy jsou pohlcována. Velikost zrn s přesně šesti sousedními zrny se nemění. Tento princip je ve 2D znázorněn na Obr. 17 [2].



Obr. 17 Schéma pohlcování a růstu zrn [2]

Situace znázorněná ve 2D se může lišit od trojrozměrné skutečnosti, protože poskytuje pohled pouze v pomyslné rovině řezu a relativní velikost zrn se může dramaticky lišit. Zrno, které je zobrazeno jako malé, může být ve skutečnosti větší než ta, která se jeví větší. Rychlost růstu, popřípadě pohlcování zrna je úměrná poloměru zakřivení jeho hranice, z čehož plyne, že zrno s více sousedy než ostatní zrna bude růst rychleji [2].

Výše popsaný způsob slinování je nazýván slinování v pevné fázi. Kromě něj existuje ještě například slinování s kapalnou fází nebo viskózní slinování [22]. Slinovat lze nejen keramiku, ale i další materiály, jako třeba kovy při práškové metalurgii [1].

4 Experimentální část

4.1 Použité materiály

K přípravě BCZT prášku byly použity celkem čtyři druhy prekurzorů. Prvním byl monoklinický oxid zirkoničitý (Dakram, Velká Británie, 99,5%), druhým uhličitan barnatý (Dakram, Velká Británie, 99,9%), třetím uhličitan vápenatý (Lachner, Česká republika, 99,7%) a posledním oxid titaničitý (Dakram, Velká Británie, 1,8% rutil, 98,2% anatas).

4.2 Příprava BCZT prášku

Předmětem této diplomové práce bylo připravit BCZT materiál se složením $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$. Postup jeho přípravy byl následující.

Použité prekurzory byly sušeny dvě hodiny na teplotě 220 °C a následně naváženy podle stechiometrických poměrů. Na 100 gramů BCZT prášku připadá navázat 74,24 g BaCO_3 , 6,73 g CaCO_3 , 5,53 g ZrO_2 a 32,24 g TiO_2 . Následně byly prášky smíchány a rozemlety v plastové nádobě na horizontálních mlecích válcích spolu s kuličkami různých velikostí z oxidu zirkoničitého a etanolem v poměru 1:2:2 pro směs prášků, mlecí koule a etanol. Po 24 hodinách míchání a mletí na válcích byla směs sušena 15-24 hodin při 80 °C v sušárně Memmert UF 30 32L a následně přeseta pomocí 300 μm síta. Poté byla směs prášků kalcinována při teplotě 1250 °C po dobu dvou hodin v peci Clasic 1700 °C 5L-P (Clasic, Česká republika) a syntetizovaný BCZT prášek byl znovu přeset pomocí síta.

Vyrobený BCZT prášek byl podroben analýze distribuce velikosti částic, rentgenové analýze a byly pořízeny jeho snímky elektronovým mikroskopem.

4.3 Příprava vzorků

Byly připraveny tři druhy vzorků a sice vzorky čistého BCZT, práškové kompozity BCZT s různými koncentracemi tetragonálního (3mol.% Y_2O_3 stabilizovaného) ZrO_2 (Tosoh Corporation, TZ-Y3-E, čistota 98,3 %, velikost částic podle výrobce 40 nm, Japonsko) a s různými koncentracemi Al_2O_3 (Taimicron, Taimei Chemicals, čistota 99,99 %, velikost částic podle výrobce 120 nm) dvěma různými způsoby.

Prvním z nich bylo smíchání prášků v požadovaných koncentracích a jejich následné promísení na mlecích válcích po dobu 24 hodin, kdy bylo na poslední hodinu mletí do směsi přidáno pojivo (PEG, Aldrich, $M_n = 200$) v množství 3 hm. % vzhledem k hmotnosti smíchaných prášků. Podmínky mletí byly stejné jako ty uvedené výše a poté proběhlo sušení a přesívání taktéž stejným způsobem, jako při výrobě BCZT prášku.

Druhým způsobem přípravy bylo smíchání keramických prášků v požadovaných koncentracích, pojiva (PEG, Aldrich, $M_n = 200$) v množství 3 hm. % vzhledem k hmotnosti prášků v etanolu pomocí magnetické míchačky. Podmínky míchání byly 30 minut míchání při 600 otáčkách za minutu. Sušení a přesívání směsi prášků proběhlo stejným způsobem jako při prvním způsobu přípravy. Vzorky připravené tímto způsobem nesou v názvu příponu m.

Následně bylo provedeno tvarování vzorků pomocí poloautomatického jednoosého hydraulického lisu (BSML 21, Brio Hranice, Česká republika), kdy byly při tlaku 15 MPa a době zátěže 2 minuty vytvarovány tělesa ve tvaru disku o tloušťce 3 mm a průměrech 30 a 16 mm. Poté byly vzorky izostaticky lisovány za studena (P/O/Webber, KIP 300 E) při tlaku 300 MPa a výdrži 5 minut.

4.4 Tepelné zpracování

Tepelné zpracování bylo provedeno ve dvou krocích. Nejprve bylo provedeno odstranění pojiva v peci (muflová pec, Clasic, Česká republika) žháním při rychlosti ohřevu 2 °C/min a výdrži 800 °C/60 min. Takto získané keramické polotovary byly slinovány v peci Clasic 1700 °C 5L-P za podmínek slinování rychlost ohřevu 10°C/min, teplota slinování 1520 °C, doba slinování 120 min, rychlost ochlazování 10°C/min.

4.5 Charakterizace vzorků

Na připravených práscích byla provedena rentgenová analýza (SmartLab 3 kW, Rigaku, Japonsko, Cu anoda) a změřena distribuce velikosti částic laserovou difrakcí (LA-950, Horiba, Japonsko).

Na neslinutých i slinutých vzorcích bylo provedeno měření hustoty Archimedovou metodou podle normy ČSN EN ISO 18754 [23]. Teoretické hodnoty hustoty použité pro výpočet byly 6,05 g/cm³ pro ZrO₂, 3,987 g/cm³ pro Al₂O₃ a 5,74 g/cm³ pro BCZT.

Průměrná velikost zrn byla určena pomocí lineární průsečíkové metody na snímcích tepelně leptaných (1420 °C/60 min) keramografických výbrusů a výsledek byl korigován opravným tvarovým koeficientem 1,56 [24]. Aby bylo dosaženo dostatečně vypovídajícího souboru dat, bylo změřeno více než 200 zrn pro každý vzorek. Snímky mikrostruktury byly pořízeny elektronovým mikroskopem Mira 3 (Tescan, Česká republika).

Fázové složení vzorků bylo určeno za použití rentgenového difraktometru SmartLab 3kW (Rigaku, Japonsko). Na vzorcích bylo určeno rozložení prvků pomocí EDS (energiově disperzní spektrometrie, Oxford Instruments, Velká Británie).

Měření tvrdosti bylo provedeno na instrumentovaném tvrdoměru Z2.5 (Zwick/Roel, Německo) podle normy ČSN EN ISO 14705 [25] s odečtem velikosti vpichů na konfokálním mikroskopu LEXT OLS 3100 (Olympus, Japonsko).

Měření elektrických vlastností proběhlo nepřímou Berlincourt metodou (aixPES, aixACCT Systems, Německo).

V Tabulce 1 jsou shrnuty konkrétní informace o chemickém složení připravených vzorků a způsobu přípravy.

Tabulka 1 Specifikace připravených vzorků a jejich přípravy

vzorek	Koncentrace příměsí Al ₂ O ₃ /ZrO ₂		Metoda mletí	Podmínky žihání	Podmínky slinování
	[obj. %]	[hm. %]			
BCZT	0,00	0,00	Mlecí válce		
1Al99BCZT	1,00	0,70	Mlecí válce		
1Al99BCZT-m	1,00	0,70	Magn. míchačka		
3Al97BCZT	3,00	2,10	Mlecí válce		
3Al97BCZT-m	3,00	2,10	Magn. míchačka		
5Al95BCZT	5,00	3,53	Mlecí válce	800°C/60min	1520°C/120min
5Al95BCZT-m	5,00	3,53	Magn. míchačka		
1Zr99BCZT	1,00	1,05	Mlecí válce		
1Zr99BCZT-m	1,00	1,05	Magn. míchačka		
3Zr97BCZT	3,00	3,16	Mlecí válce		
3Zr97BCZT-m	3,00	3,16	Magn. míchačka		
5Zr95BCZT	5,00	5,26	Mlecí válce		
5Zr95BCZT-m	5,00	5,26	Magn. míchačka		

5 Výsledky a diskuse

Přehled všech získaných strukturních a elektrických vlastností je uveden v Tabulce 2 a jednotlivé vlastnosti jsou dále v práci uvedeny v grafické formě a je provedena jejich diskuse.

Tabulka 2 Přehled naměřených dat

	Rel. hustota žíhaných $\rho_{rel.}$	Sm. odchylka	Rel. hustota slinutých $\rho_{rel.}$	Sm. odchylka	Velikost zrn d	Sm. odchylka	Tvrdoost H_{IT}	Sm. odchylka	Piezoelektrický koeficient d_{33}	Relativní permittivita ϵ_r	Ztrátový čísel $\tan \delta$
jednotky	% t.h.	% t.h.	% t.h.	% t.h.	μm	μm	N/mm^2	N/mm^2	pm/V	$\cdot 10^3$	-
BCZT	62,87	0,24	94,85	0,26	27,80	1,83	3836	1129	400	3,13	0,03
1Al99BCZT	62,98	0,06	96,24	0,10	17,42	1,53	4915	908	175	3,44	0,12
1Al99BCZT-m	62,55	0,06	94,78	0,12	14,49	1,47	-	-	-	-	-
3Al97BCZT	63,5	0,14	95,09	0,15	20,46	2,70	3997	1233	1)	5,22	0,35
3Al97BCZT-m	62,7	0,06	94,14	0,11	16,80	2,72	-	-	-	-	-
5Al95BCZT	64,01	0,10	93,99	0,26	20,48	5,71	3992	665	2)	5,60	0,39
5Al95BCZT-m	62,82	0,10	91,39	0,06	19,92	4,84	-	-	-	-	-
1Zr99BCZT	62,56	0,15	94,92	0,14	34,61	6,14	4677	1236	325	2,78	0,03
1Zr99BCZT-m	62,41	0,11	93,75	0,15	28,40	7,86	-	-	-	-	-
3Zr97BCZT	62,61	0,26	91,08	0,04	26,83	4,45	4597	2132	180	4,48	0,02
3Zr97BCZT-m	62,40	0,03	89,54	0,02	24,28	3,43	-	-	-	-	-
5Zr95BCZT	62,50	0,15	89,31	0,09	25,62	5,17	3991	2309	60	5,80	0,02
5Zr95BCZT-m	62,23	0,08	88,56	0,10	24,39	4,81	-	-	-	-	-

Pozn.: Směrodatná odchylka hustoty žíhaných i slinutých vzorků je spočtena z šesti měření, směrodatná odchylka velikosti zrn je spočtena z dvou set měření, směrodatná odchylka indentační tvrdosti je spočtena z 45 měření.

1) elektrický průraz při 0,649 kV/mm;

2) elektrický průraz při 0,625 kV/mm

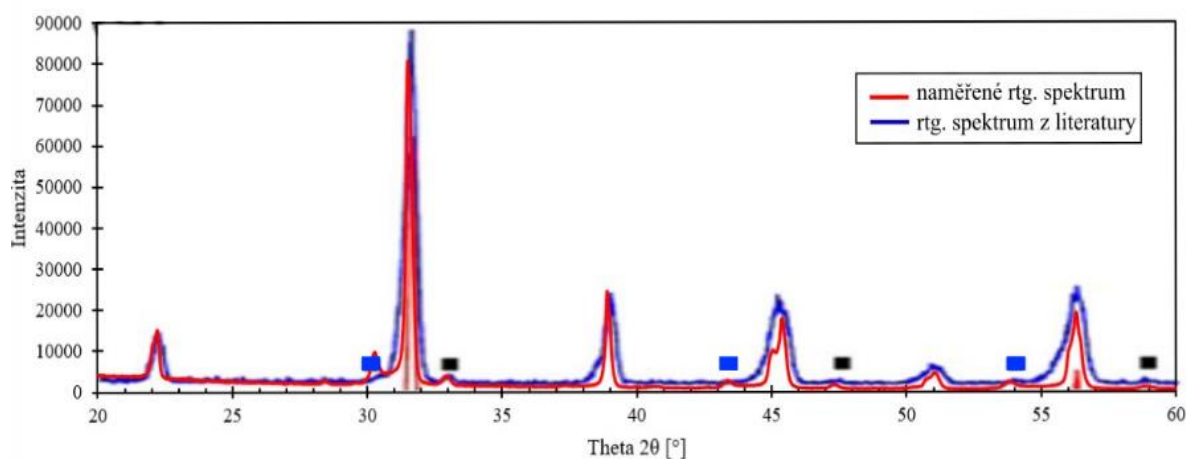
Jak je vidět z Tabulky 2, hodnoty relativní hustoty kompozitů míchaných na magnetické míchače byly nižší než v případě jejich ekvivalentních vzorků míchaných na mlecích válcích. Tyto vzorky byly připravovány s cílem porovnat jejich mikrostrukturu se vzorky míchanými na mlecích válcích. Vzhledem k jejich nedostatečné hustotě, nebudou v této práci diskutovány.

5.1 Rentgenová analýza

5.1.1 Práškový keramický materiál

Z rentgenové analýzy syntetizovaných BCZT prášků byl získán difraktogram zobrazený na Obr. 18.

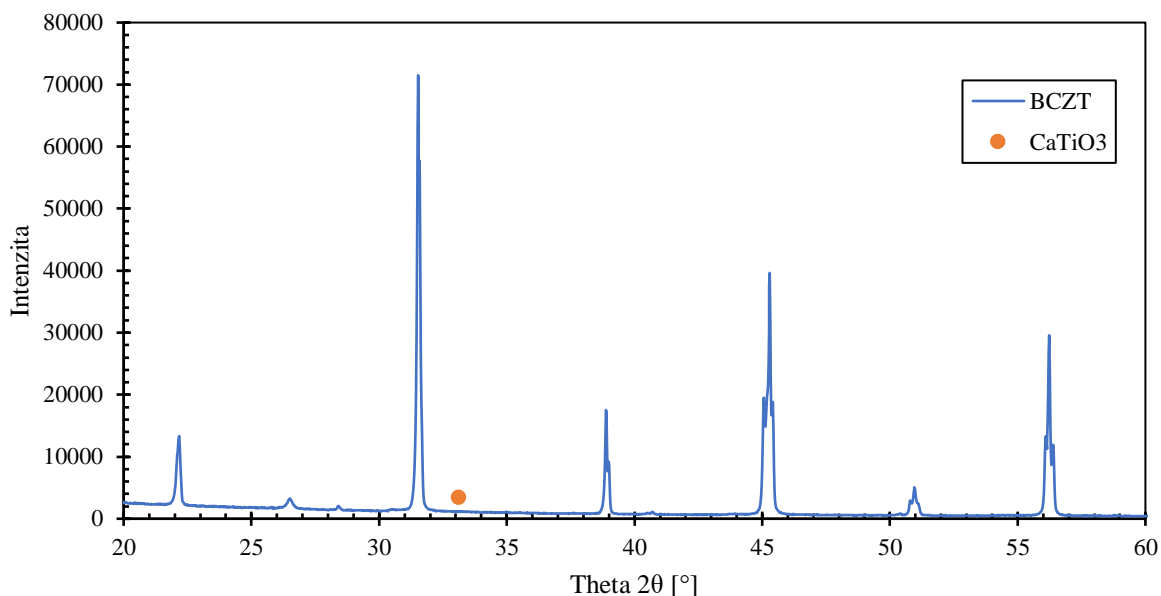
Po porovnání difraktogramu (Obr. 18) s difraktogramem BCZT materiálu z literatury si oba difraktogramy odpovídají, jedná se tak o tentýž materiál. Černé obdélníky označují píky sekundární fáze, která se při syntéze BCZT materiálu vyskytuje běžně. [26]. v literatuře bylo identifikováno, že se jedná o dvě sekundární fáze a sice píky označené modrou značkou odpovídají fázi BaZrO_3 a píky označené černou značkou náleží fázi CaTiO_3 [27].



Obr. 18 Difraktogram BCZT prášku

5.1.2 Slinutá tělesa

Z rentgenové analýzy slinutých těles byly získány difraktogramy, které jsou pro čisté BCZT vykresleny na Obr. 19, pro kompozity BCZT s Al_2O_3 na Obr. 20, a pro kompozity BCZT se ZrO_2 na Obr. 21.

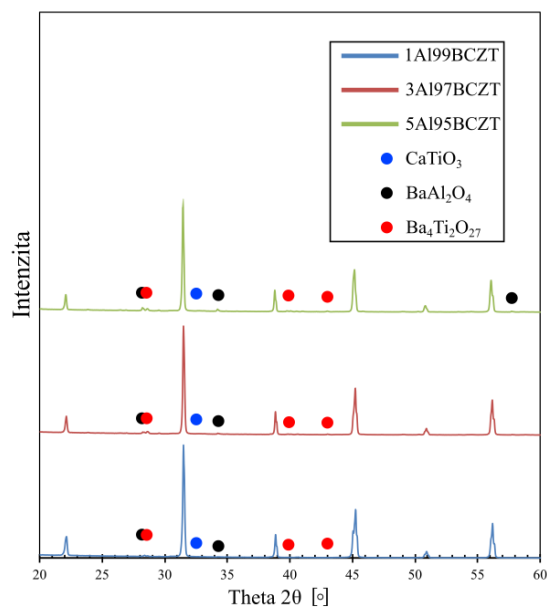


Obr. 19 Difraktogram BCZT

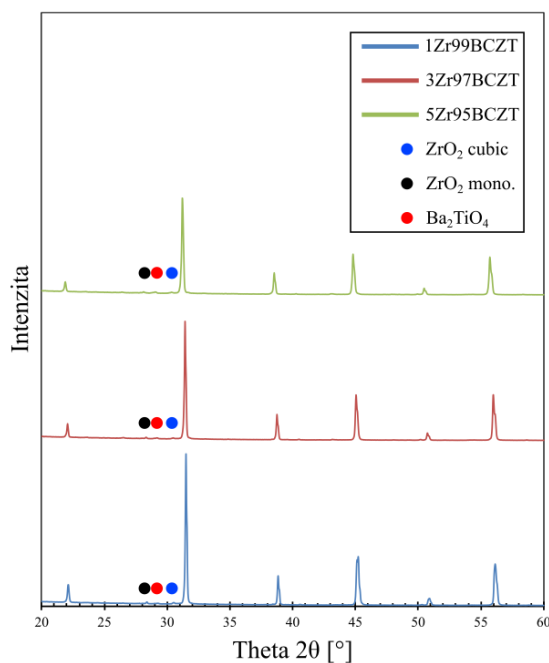
Na Obr. 19 lze vidět kromě neoznačených dominantních píků BCZT fáze také přítomnost fáze CaTiO_3 , která je pozorovatelná také na keramografických výbrusech v kapitole 5.5. Na rozdíl od difraktogramu BCZT prášku není přítomná fáze BaZrO_3 , tudíž pravděpodobně došlo k jejímu rozpuštění během slinování.

Na Obr. 20 je zobrazen difraktogram kompozitů BCZT s různou koncentrací Al_2O_3 . Jak je vidět, kromě píků BCZT fáze jsou zde přítomny i fáze CaTiO_3 , BaAl_2O_4 a $\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}_{27}$. Pozorování těchto fází na SEM je diskutováno v kapitole 5.5. Podíl fází BaAl_2O_4 a $\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}_{27}$ roste se zvyšujícím se obsahem příměsi Al_2O_3 .

Obr. 21 zobrazuje difraktogram kompozitů BCZT s různými koncentracemi příměsi ZrO_2 . Kromě píků patřících čistému BCZT je možné zde spatřit také píky kubického a monoklinického ZrO_2 a Ba_2TiO_4 . Jeví se, že množství těchto fází se zvyšující se koncentrací příměsi ZrO_2 mírně roste. Pozorování těchto fází je diskutováno v kapitole 5.5.



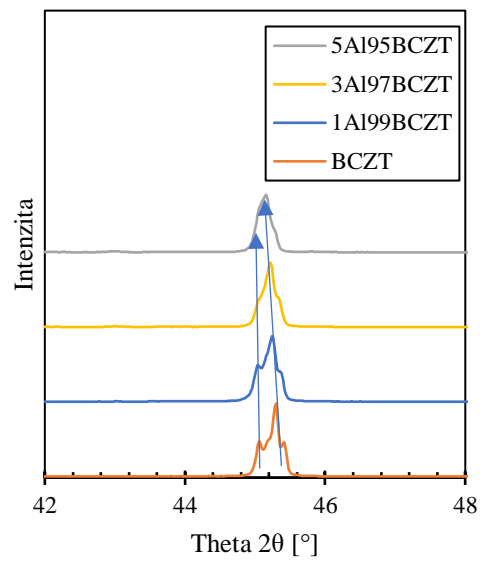
Obr. 20 Difraktogram kompozitů BCZT s Al_2O_3



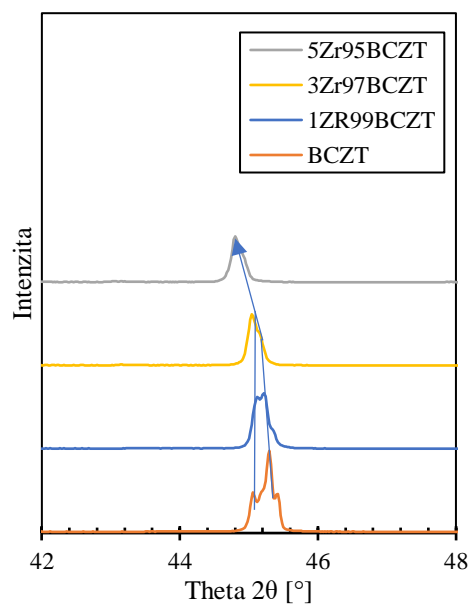
Obr. 21 Difraktogram kompozitů BCZT se ZrO_2

U píky BCZT fáze v okolí 45° jsou vidět dva vrcholy této fáze jak pro kompozity BCZT s Al_2O_3 (Obr. 22), tak i pro kompozity BCZT se ZrO_2 (Obr. 23). Tyto píky se proti sobě posouvají. v případě příměsi Al_2O_3 se k sobě přibližují, ale pořád zůstávají jako dva oddělené píky. u příměsi ZrO_2 při zvyšující se koncentraci příměsi oba píky postupně splývají v jeden. To je způsobeno tím, že s rostoucím množstvím příměsi ZrO_2 roste podíl kubické fáze BCZT a klesá podíl tetragonální fáze, jak bylo popsáno

v literatuře pro BCZT dopované železem [28]. Změna tetragonality se objevuje i u jiných dopovaných materiálů, například u BTO [29] a má vliv na elektrické vlastnosti, což je diskutováno v kapitole 5.7.



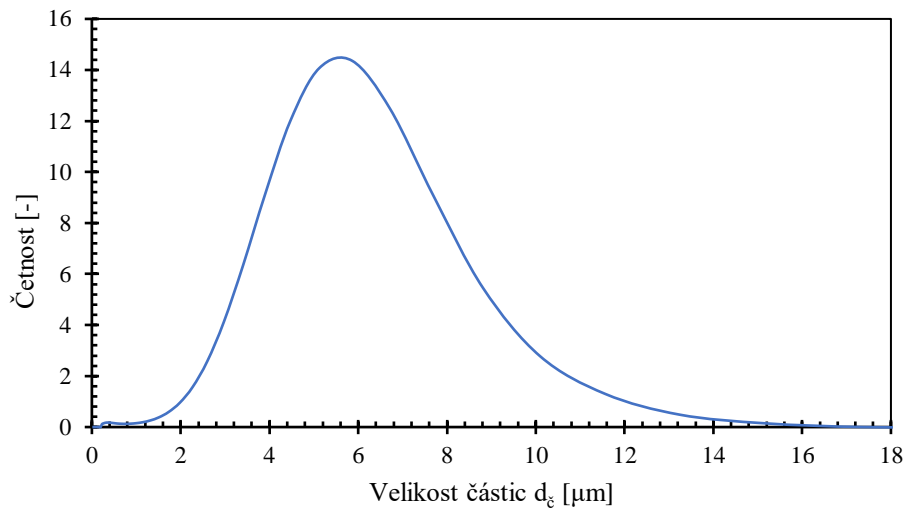
Obr. 22 Detail difraktogramu kompozitu BCZT s Al_2O_3



Obr. 23 Detail difraktogramu kompozitu BCZT se ZrO_2

5.2 Distribuce velikosti částic

Data z měření distribuce velikosti částic mohou být vidět na Obr. 24, ze kterého je patrné, že distribuce velikosti částic je unimodální. Z matematické analýzy získaných dat vyplynulo, že medián velikosti částic d_{50} odpovídá hodnotě 4,94 μm .



Obr. 24 Rozložení distribuce částic

5.3 Hustota

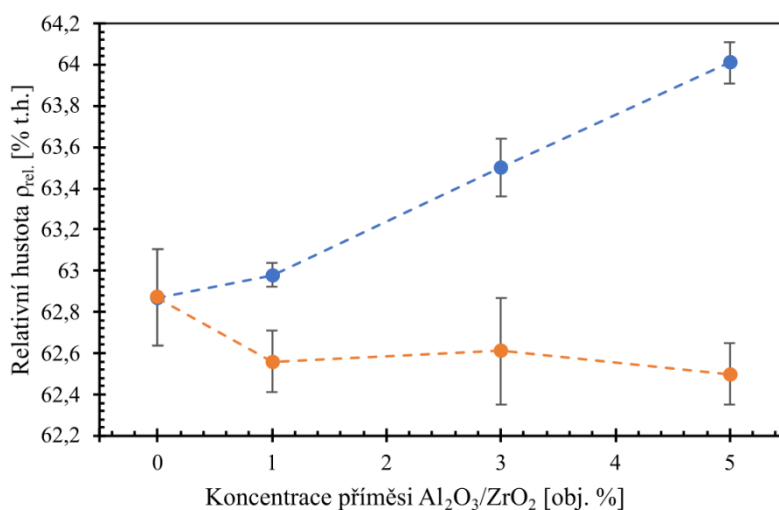
5.3.1 Žíhané vzorky

Hodnoty relativní hustoty naměřené pomocí Archimedovy metody jsou pro žíhané vzorky uvedeny v Tabulce 2 a na Obr. 25. Z těchto dat je patrné, že všechny částicové kompozity BCZT s Al_2O_3 mají vyšší hustotu než čisté BCZT a jejich relativní hustota roste s rostoucím podílem Al_2O_3 , a to z hodnoty 62,87 % pro čisté BCZT až po 64,01 % pro kompozit obsahující 5 obj. % Al_2O_3

Pro částicové kompozity BCZT se ZrO_2 z Obr. 25 vyplývá, že hustota všech žíhaných částicových kompozitů je nepatrně nižší než hustota čistého BCZT a s rostoucí koncentrací příměsi ZrO_2 zůstává přibližně konstantní.

Chybové úsečky na Obr. 25 představují směrodatné odchylky vynesných hodnot relativní hustoty (viz Tabulka 2).

V připravených kompozitech byly smíchány částice BCZT o velikosti $d_{50}=4,94 \mu\text{m}$ s částicemi Al_2O_3 o střední velikosti $0,12 \mu\text{m}$ a částicemi ZrO_2 o velikosti $0,04 \mu\text{m}$. Během následného míchání na mlécích válcích s největší pravděpodobností došlo k dalšímu zmenšování částic [30], [31], ale tak byly tak smíchány částice různých velikostí. Obecně platí, že směs keramických prášků, nebo vícemodální jednosložkový keramický prášek, lze díky přítomnosti částic s různou velikostí d_{50} snadněji uspořádat a dosáhnout tak vyšší hodnoty relativní hustoty než unimodální prášek [32]. To se v tomto případě potvrdilo jen pro kompozit BCZT s Al_2O_3 .

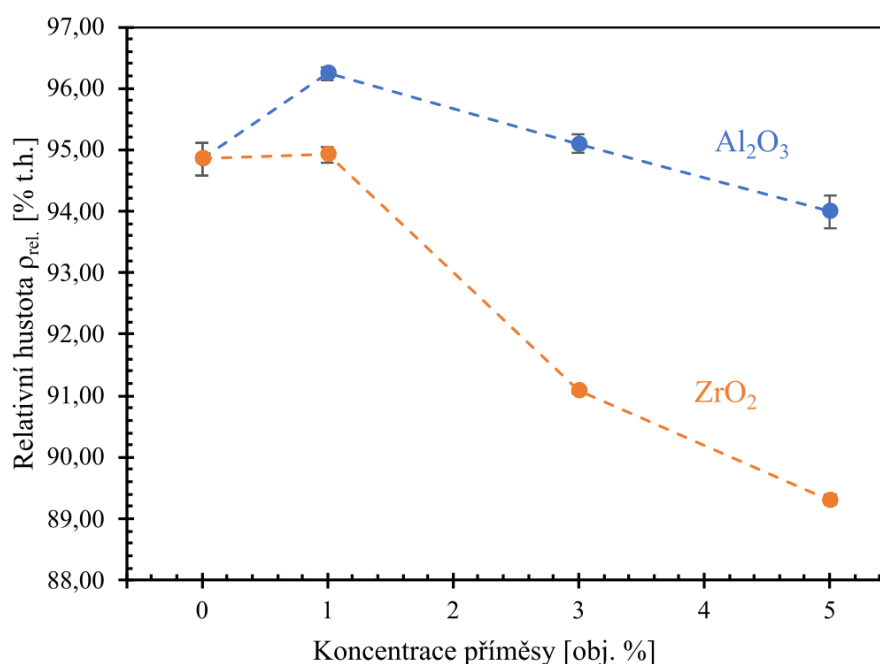


Obr. 25 Závislost relativní hustoty žíhaných vzorků na koncentraci příměsi

5.3.2 Slinuté vzorky

Obr. 26 ukazuje závislost relativní hustoty kompozitů na koncentraci dielektrické složky. Hustota čisté BCZT keramiky je 94,85 %, což je srovnatelné s předchozími pracemi na OKP ÚMVI (cca 94 % [14]). Pro obě příměsové dielektrické fáze platí, že do jejich koncentrace 1 obj. % výsledná relativní hustota neklesá (v případě Al_2O_3 dokonce mírně roste) a pak začíná klesat. Tento pokles je větší u příměsi ZrO_2 (pro 5 obj. % ZrO_2 je výsledná relativní hustota jen 89,31 %) a souvisí to zřejmě s horší mikrostrukturou keramického polotovaru (viz kap. 5.3.1). Chybové úsečky v Obr. 26 představují směrodatné odchylky naměřených hodnot relativní hustoty slinutých vzorků. Některé směrodatné odchylky jsou velmi nízké a na Obr. 26 téměř nejdu vidět, naměřené hodnoty relativní hustoty tak mohou být považovány za přesné. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 2.

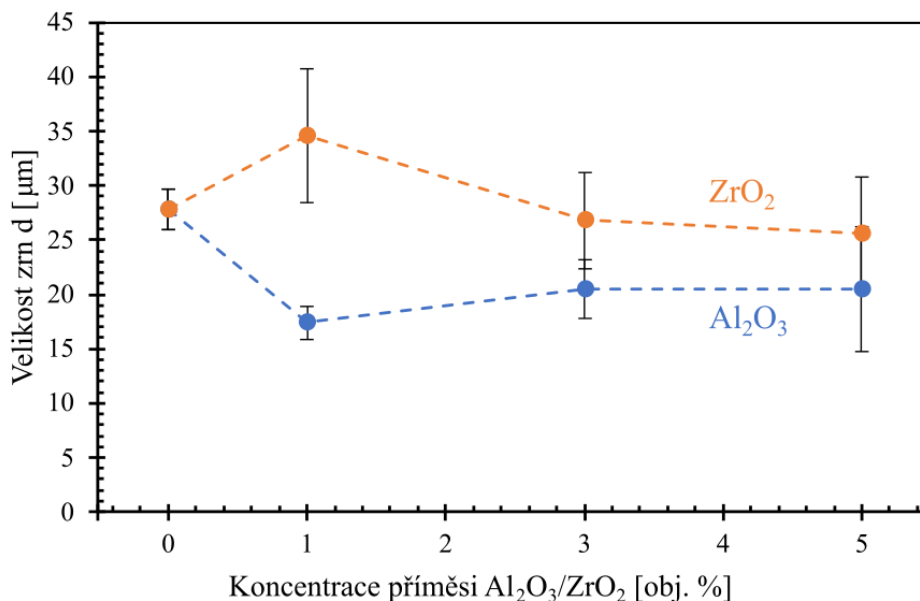
Pokles hustoty s rostoucí koncentrací příměsi může být způsoben nižší homogenitou keramického polotovaru dvousložkového systému. K potvrzení této hypotézy by ale bylo třeba provést analýzu distribuce velikosti pórů v keramickém polotovaru rtuťovou porozimetrií, která však v rámci této práce nebyla provedena. u kompozitů s Al_2O_3 mohl být pokles hustoty s koncentrací dielektrické fáze částečně kompenzován vyšší hustotou keramického polotovaru.



Obr. 26 Závislost relativní hustoty slinutých vzorků na koncentraci příměsi

5.4 Velikost zrn

Data získaná z měření velikosti zrn pro čisté BCZT a kompozity BCZT s Al_2O_3 a ZrO_2 jsou vykreslena na Obr. 27. Byla měřena pouze zrna dominantní fáze BCZT.

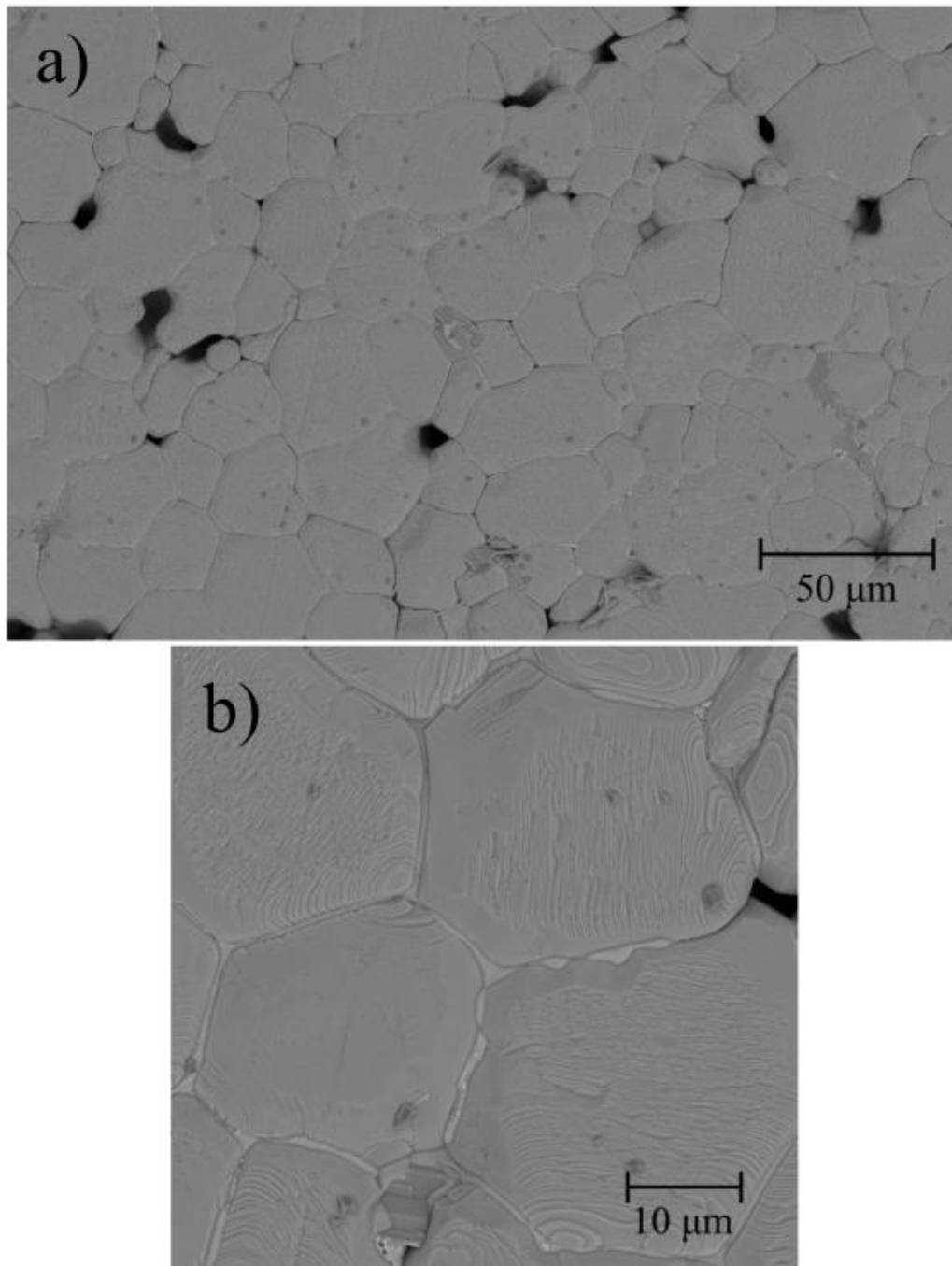


Obr. 27 Velikost zrn kompozitů BCZT s Al_2O_3

Velikost zrn u čistého BCZT dosáhla hodnoty 27,80 μm , což je v porovnání s ostatními pracemi na OKP ÚMVI víc (16,6 μm). v práci [14] byla stanovena optimální velikost zrn cca 20 μm , při které dosahují BCZT materiály nejlepších elektrických vlastností. Pro částicový kompozit se ZrO_2 se projevilo, že velikost zrn nebyla příměsí příliš ovlivněna. Takové chování je poněkud překvapivé, protože v případě částicového kompozitu způsobuje minoritní fáze tzv. pinning efekt [33], který by měl snížit mobilitu hranic zrn a výsledná velikost zrn majoritní fáze kompozitu by měla klesat s koncentrací minoritní fáze. To se projevilo u kompozitu s Al_2O_3 , kdy při koncentraci Al_2O_3 1 obj. % klesla velikost zrn ve srovnání s čistým BCZT o cca 37% (z 27,80 na 17,42 μm , viz Tabulka 2) a dále už v rámci chyby měření zůstávala stejná. Z mikrostrukturní analýzy (viz kapitola 5.5) vyplynulo, že zatímco ve struktuře slinutého kompozitu s Al_2O_3 se částice minoritní fáze zachovaly, v případě kompozitu se ZrO_2 nikoliv, proto se tedy pinning efekt neuplatnil.

5.5 Mikrostruktura

5.5.1 BCZT



Obr. 28 Mikrostruktura čistého BCZT, a) přehledový snímek, b) detail

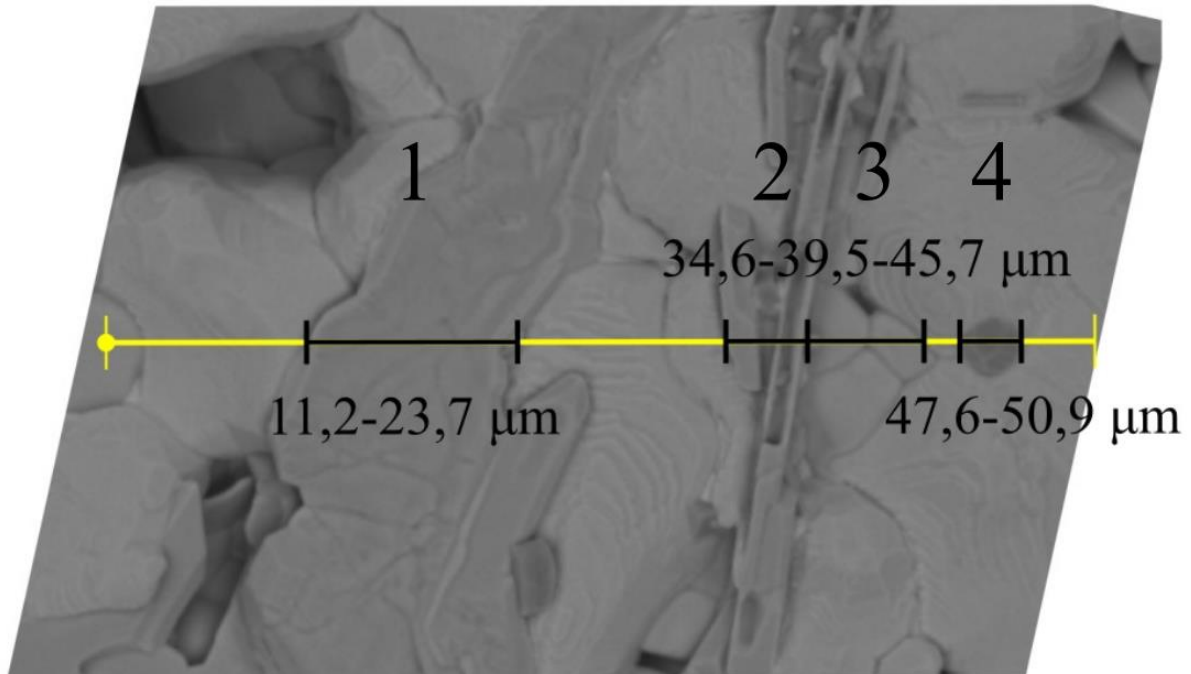
Při pohledu na mikrostrukturu čistého BCZT (Obr. 28a) je patrná pórovitost struktury. Pozorované množství pórů přibližně odpovídá hodnotě relativní hustoty uvedené v Tabulce 2. Hustotě zkoumaných vzorků se podrobně věnuje kapitola 5.3

Je patrná heterogenita velikosti zrn, kdy největší pozorovaná zrna mají velikost přibližně 40 μm , zatímco nejmenší pozorovaná zrna dosahují velikosti okolo 10 μm . Je známo, že velikost zrn se řídí lognormálním rozdělením [24], které s délkou prodlevy na slinovací teplotě zvětšuje svou pološířku, takže po délce prodlevy 120min na teplotě 1520°C je takováto heterogenita očekávaná. Střední velikost zrn je diskutována v kapitole 5.4.

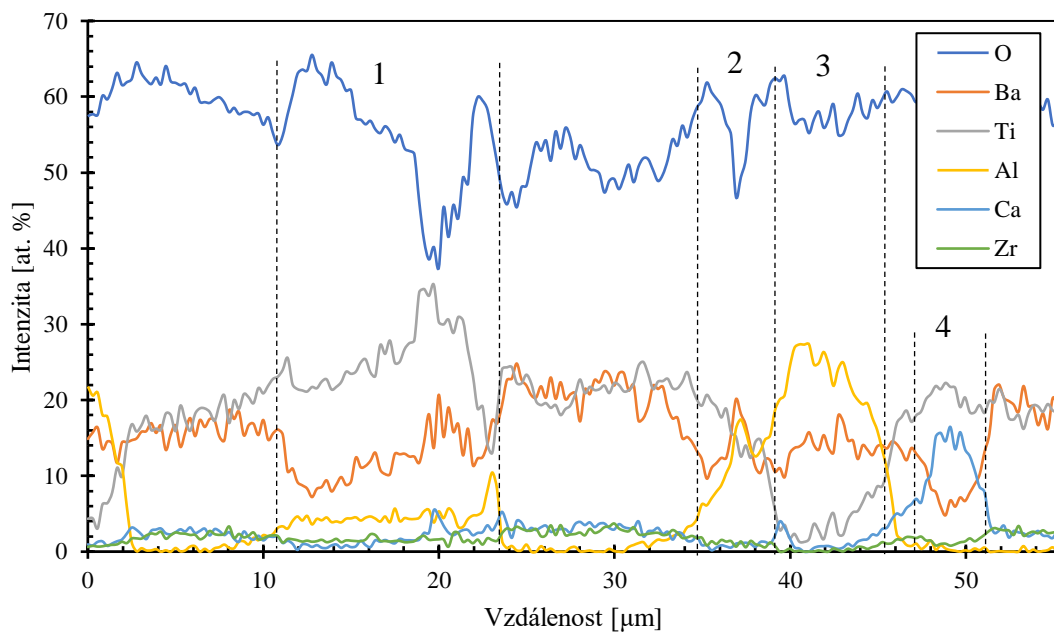
Podrobný detail mikrostruktury čistého BCZT (viz Obr 28b) malé částice CaTiO_3 , jejichž přítomnost potvrzuje rentgenová analýza v kapitole 5.1 a po hranicích zrn vyloučenou další fází. EDS analýza žádnou změnu ve složení neukázala a podobná fáze nebyla v dostupné literatuře pozorována Pro určení fázového složení této fáze by zřejmě bylo zapotřebí provést pozorování vzorku transmisí elektronovou mikroskopií, což je však nad rámec této diplomové práce.

5.5.2 Kompozity BCZT s Al₂O₃

Pro snadnější identifikaci mikrostrukturních útvarů vyskytujících se v kompozitech BCZT s Al₂O₃ byla metodou EDS zjištěna přítomnost prvků napříč pozorovaným vzorkem 5A195BCZT podél žluté čáry, jak je znázorněno na Obr. 29. Získaná data jsou vykreslena na Obr. 30.



Obr. 29 Trasa pro EDS vzorkem 5A195BCZT



Obr. 30 Intenzita naměřených prvků podél trasy měření

Pozorovaná oblast může být rozdělena na několik úseků podle charakteru pozorovaného objektu.

Úsek 1 – Z Obr. 29 je vidět, že v rozsahu 11,2 – 23,7 μm prochází měřicí přímka tmavším, rozsáhlejším útvarem. Křivky na Obr. 30 vypovídají o zvýšené koncentraci titanu a hliníku oproti okolnímu BCZT.

Úsek 2 – v tomto místě prochází měřicí přímka podlouhlými útvary tvořené převážně kyslíkem, bariem, hliníkem a částečně titanem, o čemž svědčí koncentrace těchto prvků na Obr. 30.

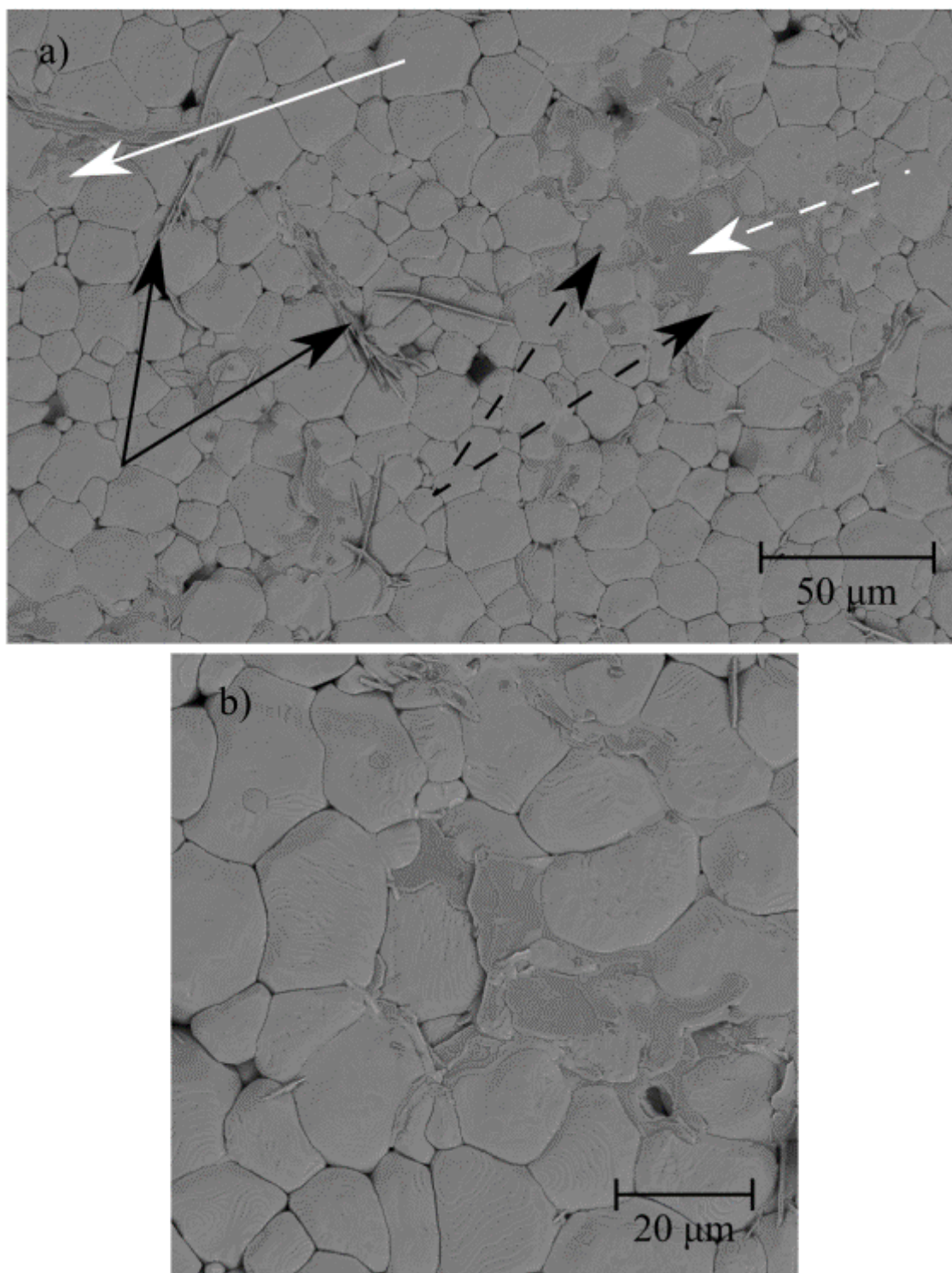
Úsek 3 – Ve vzdálenosti 39,5 – 45,7 μm se nachází, jak vypovídají hodnoty na Obr. 30, zrna Al_2O_3 , která způsobují pinning efekt.

Úsek 4 – Částice v této části je výrazně tmavší než okolí, což z principu EDS poukazuje na přítomnost lehčích prvků. Bodová analýza EDS prozradila, že jedná o částici složením odpovídající CaTiO_3 , což naznačují i výsledky zobrazené na Obr. 30, kde je možné pozorovat zvýšený obsah vápníku a titanu, a naopak koncentrace hliníku a baria klesá.

V oblasti okolo vyznačených úseků klesá množství hliníku k nule (viz Obr. 30), což odpovídá zrnům čistého BCZT.

Při porovnání dat z EDS a rentgenové analýzy vyplývá, že pozorované rovinné útvary s vyšším obsahem titanu jsou pravděpodobně fází $\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}_{27}$ a v případě podlouhlých útvarů ukazují data spíše na fázi BaAl_2O_4 .

1Al99BCZT



Obr. 31 Mikrostruktura 1Al99BCZT, a) přehledový snímek, černé šipky-podlouhlé útvary, bílé šipky-částice Al_2O_3 , černé čárkované šipky-částice CaTiO_3 a bílé čárkované šipky-oblast obohacená titanem, b) detail oblasti obohacené titanem

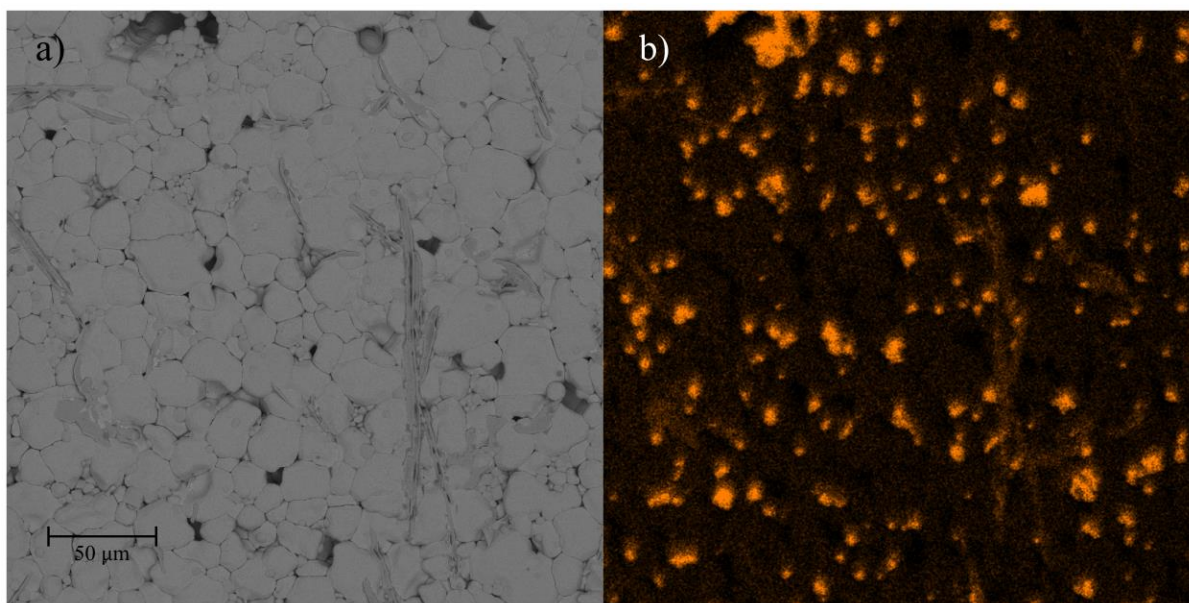
Ve struktuře na Obr. 31a byly pozorovány póry v množství přibližně odpovídajícím naměřeným hodnotám z měření hustoty (viz Tabulka 2).

Černými šipkami jsou na Obr. 31a zvýrazněny podlouhlé útvary, které u vzorku 1Al99BCZT dosahují délky přibližně 40-45 μm .

Malé tmavé částice CaTiO_3 jsou zvýrazněny černými čárkovanými šipkami. Tyto částice jsou pozorovatelné po celé ploše snímku a jsou lokalizované v okolí podlouhlých částic na bázi Al_2O_3 a v okolí zrn bohatých na titan.

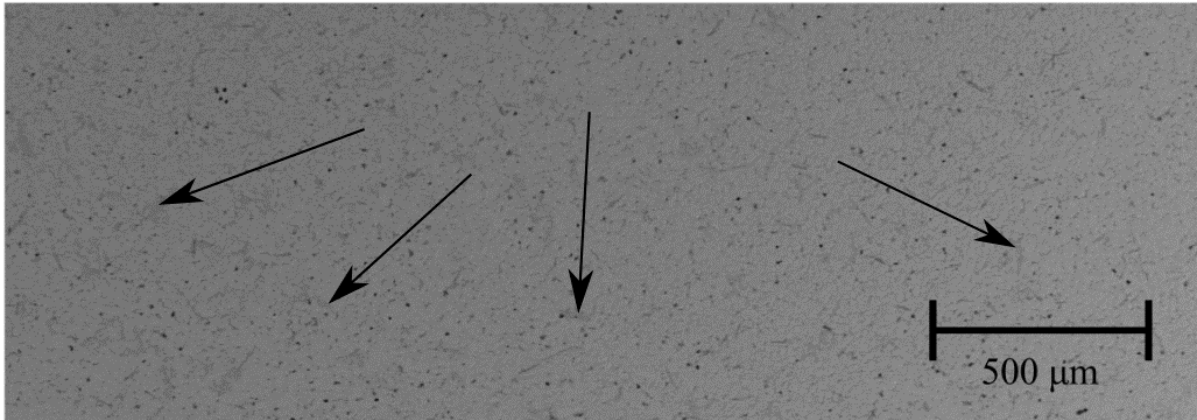
Detail na Obr. 31b přibližuje zrna obohacená titanem. v horní části snímku jsou pozorovatelné CaTiO_3 částice právě v okolí těchto zrn.

Velikost zrn je více homogenní než v případě čistého BCZT, a kromě zrn BCZT jsou ve struktuře patrná zrna Al_2O_3 zvýrazněna bílou šipkou, jak také dokazuje Obr.32.



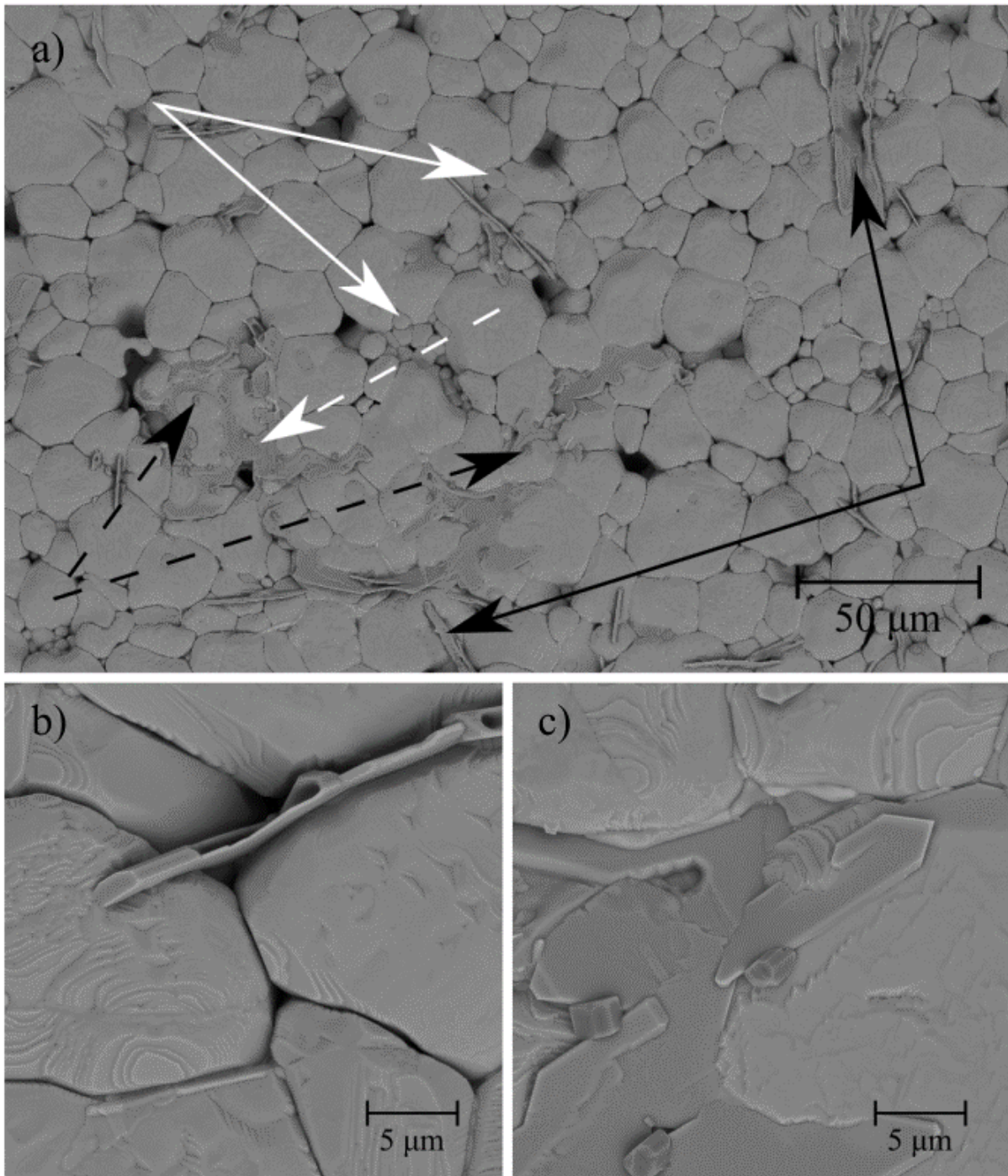
Obr. 32 Snímek z EDS analýzy, a) přehledový snímek ze SEM, b) snímek stejné oblasti s vykreslenou koncentrací hliníku

Bílou čárkovanou šipkou je zvýrazněna oblast s vyšší koncentrací titanu, která zabírá plochu odpovídající několika velkým zrnům (cca 50 μm v průměru). Na Obr. 33 je vidět, že rozložení těchto objektů je rovnoměrné.



Obr. 33 Přehledový snímek mikrostruktury 1Al99BCZT, černé šipky označují příklady oblastí s vyšší koncentrací titanu

3Al97BCZT



Obr. 34 Mikrostruktura 3Al97BCZT, a) přehledový snímek, černé šipky-podlouhlé útvary, bílé šipky-částice Al_2O_3 , černé čárkované šipky-částice CaTiO_3 a bílé čárkované šipky-oblast obohacená titanem, b) detail podlouhlého objektu, c) detail rozmístění částic CaTiO_3

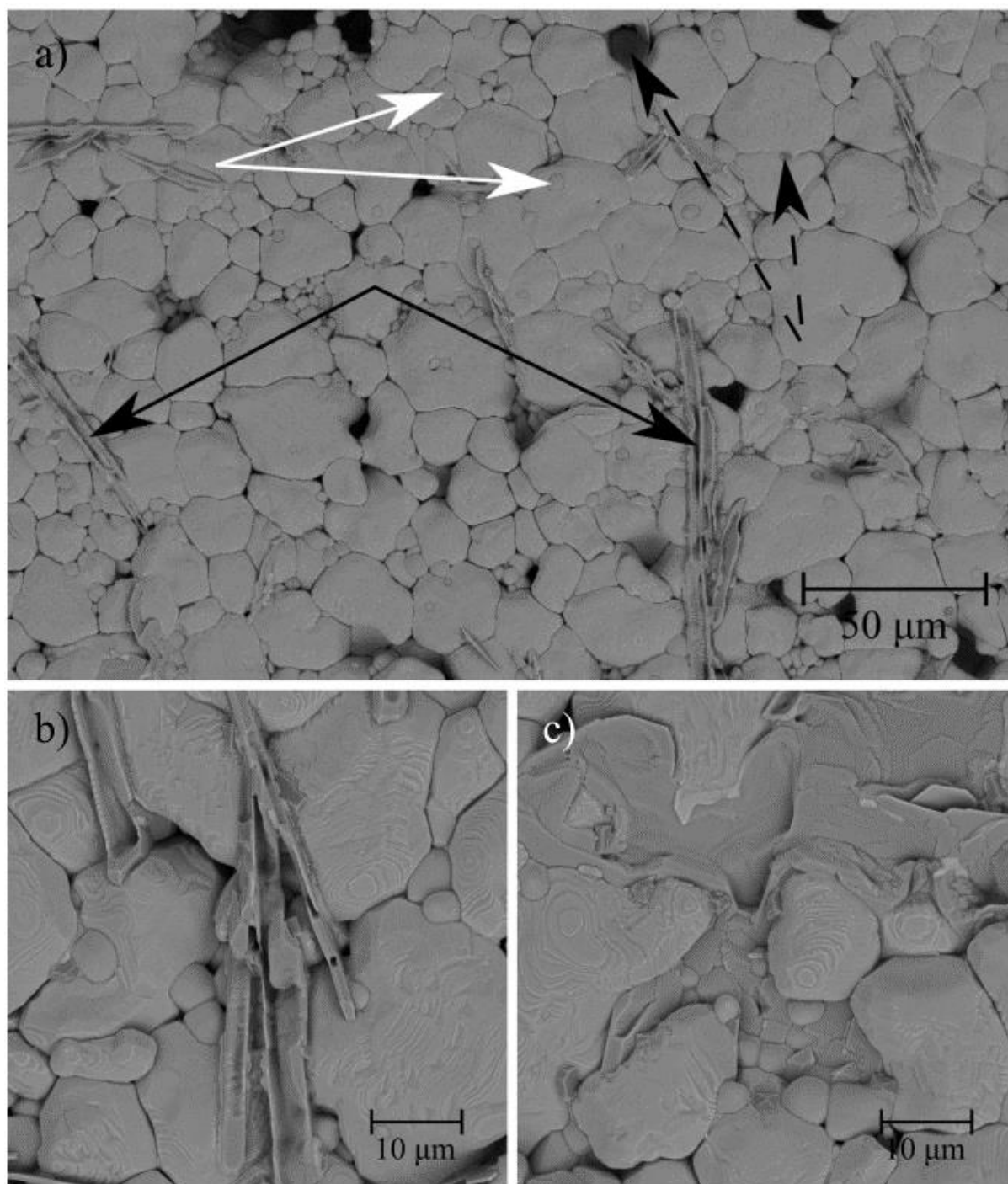
Na Obr. 34a je uvedena mikrostruktura vzorku 3Al97BCZT s obsahem pórů přibližně odpovídajícím naměřeným hodnotám relativní hustoty uvedeným v Tabulce 2.

Obr 34a zobrazuje černými šipkami vyznačené podlouhlé útvary o délce od 20 do 50 μm . Tyto útvary jsou v mikrostruktuře pozorovatelné ve větší míře, než tomu bylo u vzorku 1Al99BCZT a jsou soustředěny v blízkosti části obohacených titanem (zvýrazněny bílou přerušovanou šipkou.). Okolo těchto částic se rovněž vyskytují částice CaTiO_3 ve větší míře než v částech tvořených převážně BCZT.

Ve struktuře vzorku 3Al97BCT se nachází větší podíl zrn fáze Al_2O_3 , než tomu bylo u předchozího vzorku.

Obr. 34b zobrazuje podlouhlého útvaru na bázi Al_2O_3 na hranici zrn. Detail na Obr. 34c přibližuje CaTiO_3 částice lokalizované na okrajích částice bohaté na titan.

5Al95BCZT



Obr. 35 Mikrostruktura 5Al95BCZT, a) přehledový snímek, černé šipky-podlouhlé útvary, bílé šipky-částice Al_2O_3 , černé čárkované šipky-částice CaTiO_3 , b) detail podlouhlého útvaru, c) detail rozložení zrn Al_2O_3

Mikrostruktura pozorovaná na Obr. 35a zobrazuje strukturu s vysokou heterogenitou velikosti zrn a větší porozitu než u předchozích kompozitů, což odpovídá i výsledkům měření uvedeným v Tabulce 2.

Černými šipkami jsou na Obr. 35a označeny podlouhlé útvary, které dosahují délky od 15 do 100 μm . Zrna Al_2O_3 (bílé šipky) jsou u vzorku 5A195BCZT rozmístěny ve struktuře rovnoměrněji a zabírají větší podíl než u vzorků s menším množstvím příměsi Al_2O_3 .

Částice CaTiO_3 zvýrazněné černými čárkovanými šipkami nabývají různých velikostí od jednotek μm po 10 μm .

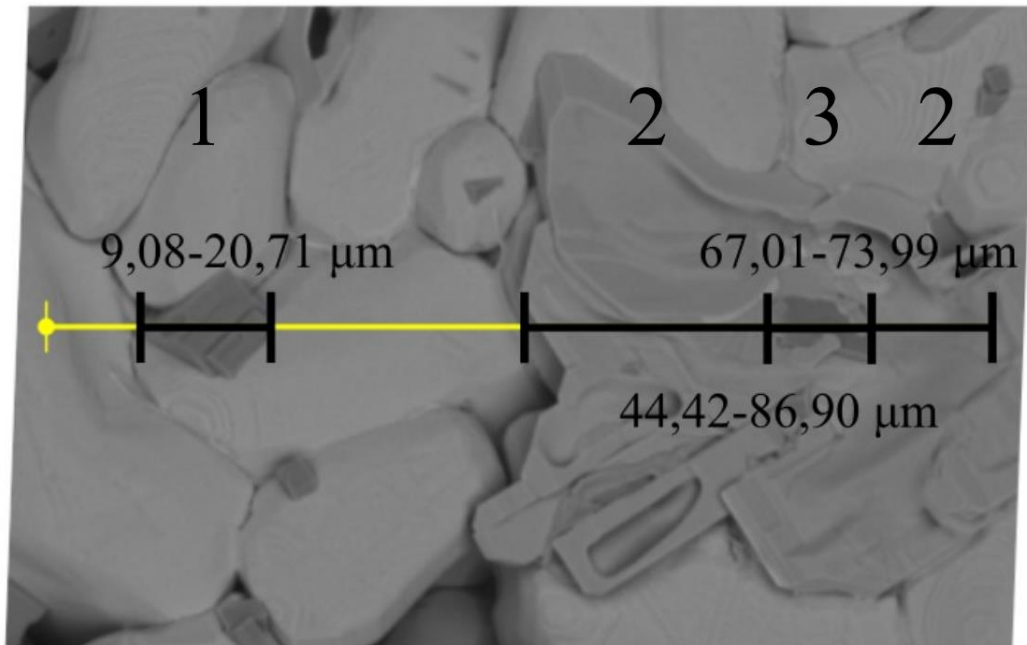
Na Obr. 35b je přiblížena podlouhlý útvar a je patrné, že zrna Al_2O_3 mají tendenci se shlukovat kolem něj.

Obr. 35c zobrazuje opět podlouhlý útvar, ale v tomto případě v podélném řezu. Opět je patrné, že zrna Al_2O_3 se shromažďují na jeho rozhraní se zrny BCZT.

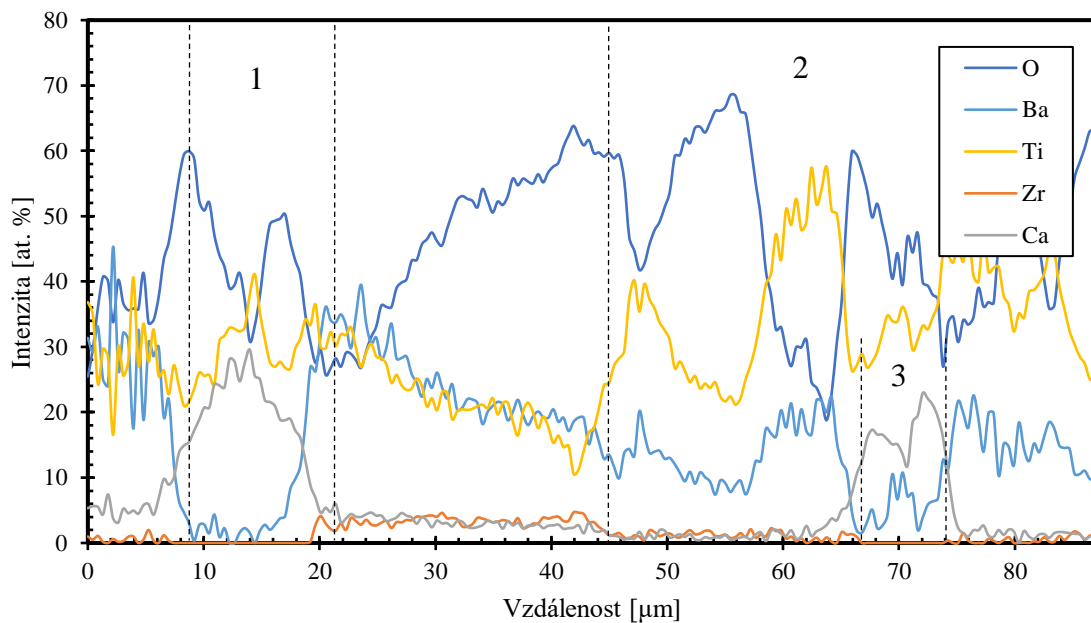
Z výsledků pozorování mikrostruktury kompozitů BCZT s Al_2O_3 vyplývá, že z původně dvoufázového systému se v průběhu slinování stal vícefázový. Vzhledem k vysoké chemické stabilitě Al_2O_3 [34] je pravděpodobné, že interakce byla iniciována reaktivním titanem [35].

5.5.3 Kompozity BCZT se ZrO₂

Pro snadnější identifikaci mikrostrukturních útvarů vyskytujících se v kompozitech BCZT s Al₂O₃ byla metodou EDS zjištěna přítomnost prvků napříč pozorovaným vzorkem 5Zr95BCZT podél žluté čáry, jak je znázorněno na Obr. 36. Naměřená data jsou vykreslena na Obr. 37.



Obr. 36 Trasa pro EDS vzorkem 5Zr95BCZT



Obr. 37 Intenzita naměřených prvků podél trasy měření

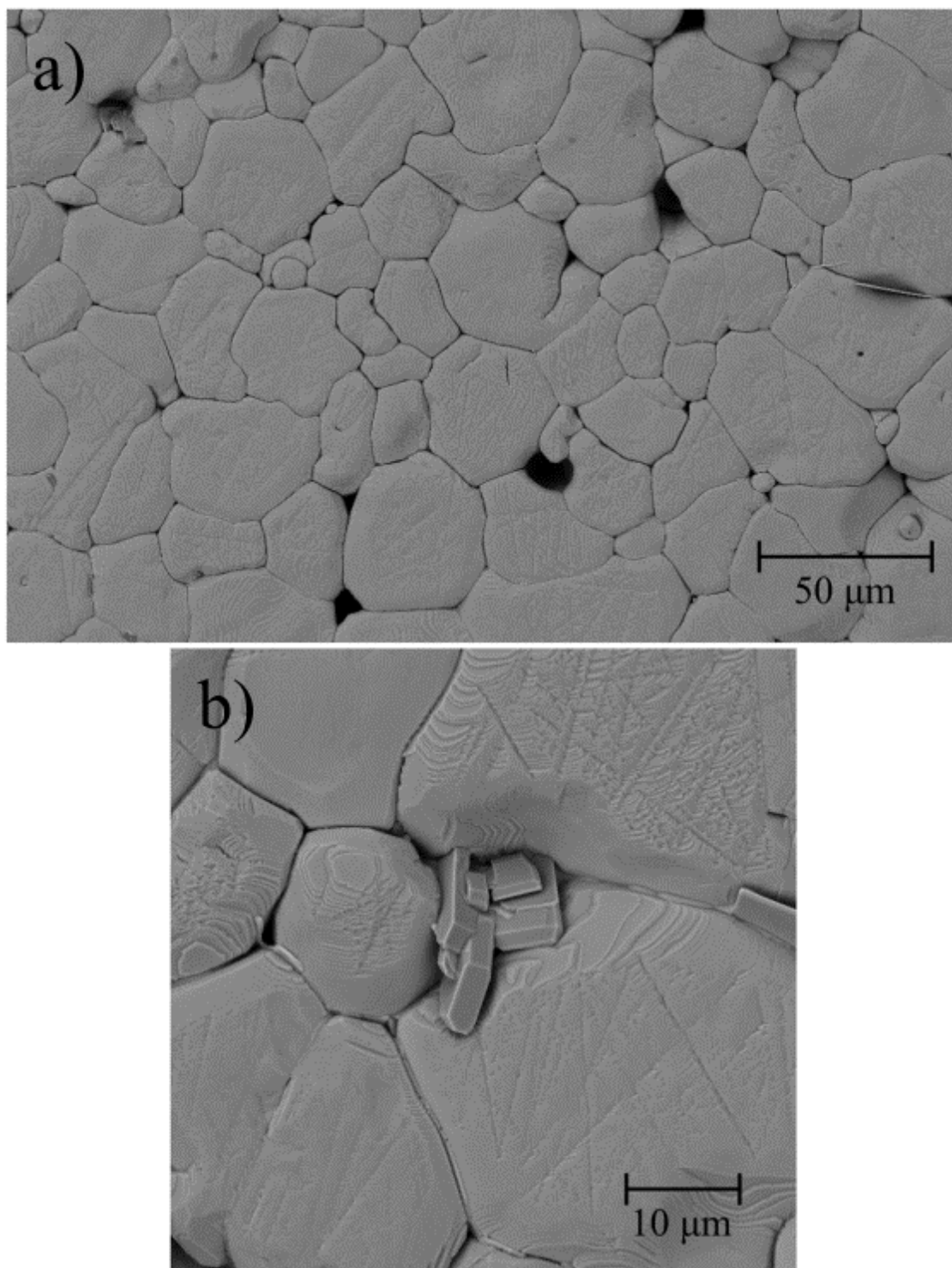
Pozorovaná oblast může být rozdělena na několik úseků podle charakteru pozorovaného objektu.

Úsek 1 – Z Obr. 36 je vidět, že v rozsahu 9,08 – 20,71 μm prochází měřicí přímka tmavou částicí. Křivky na Obr. 37 vypovídají o zvýšené koncentraci vápníku. Jedná se opět o částici CaTiO_3 pozorovanou již na výše popsaných kompozitech s Al_2O_3 .

Úsek 2 – v tomto místě prochází měřicí přímka rozprostřeným útvarem. Z Obr. 37 lze vypočítat, že je tato oblast bohatší na titan než okolní BCZT Naopak zastoupení zirkonia a vápníku klesá téměř na nulu. Z rentgenové analýzy lze usuzovat, že pozorovaný útvar je pravděpodobně fáze Ba_2TiO_4 .

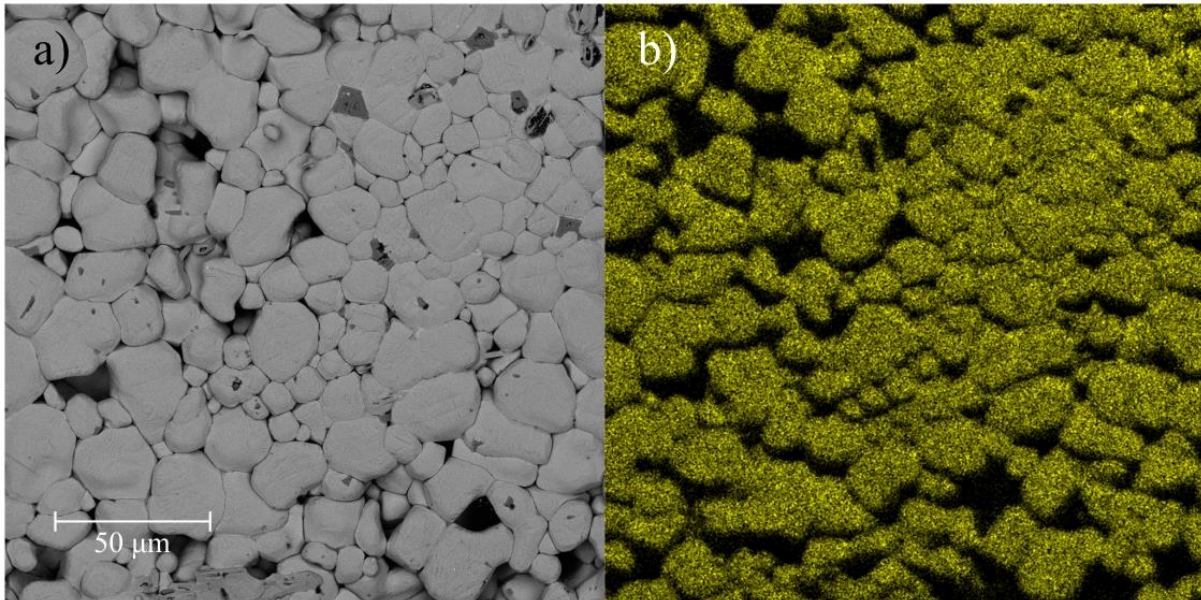
Úsek 3 – Ve vzdálenosti 67,1 – 73,99 μm se nachází, jak vypovídají hodnoty na Obr. 37, opět částice CaTiO_3 .

1Zr99BCZT



Obr. 38 Mikrostruktura vzorku 1Zr99BCZT, a) přehledový snímek, b) detail

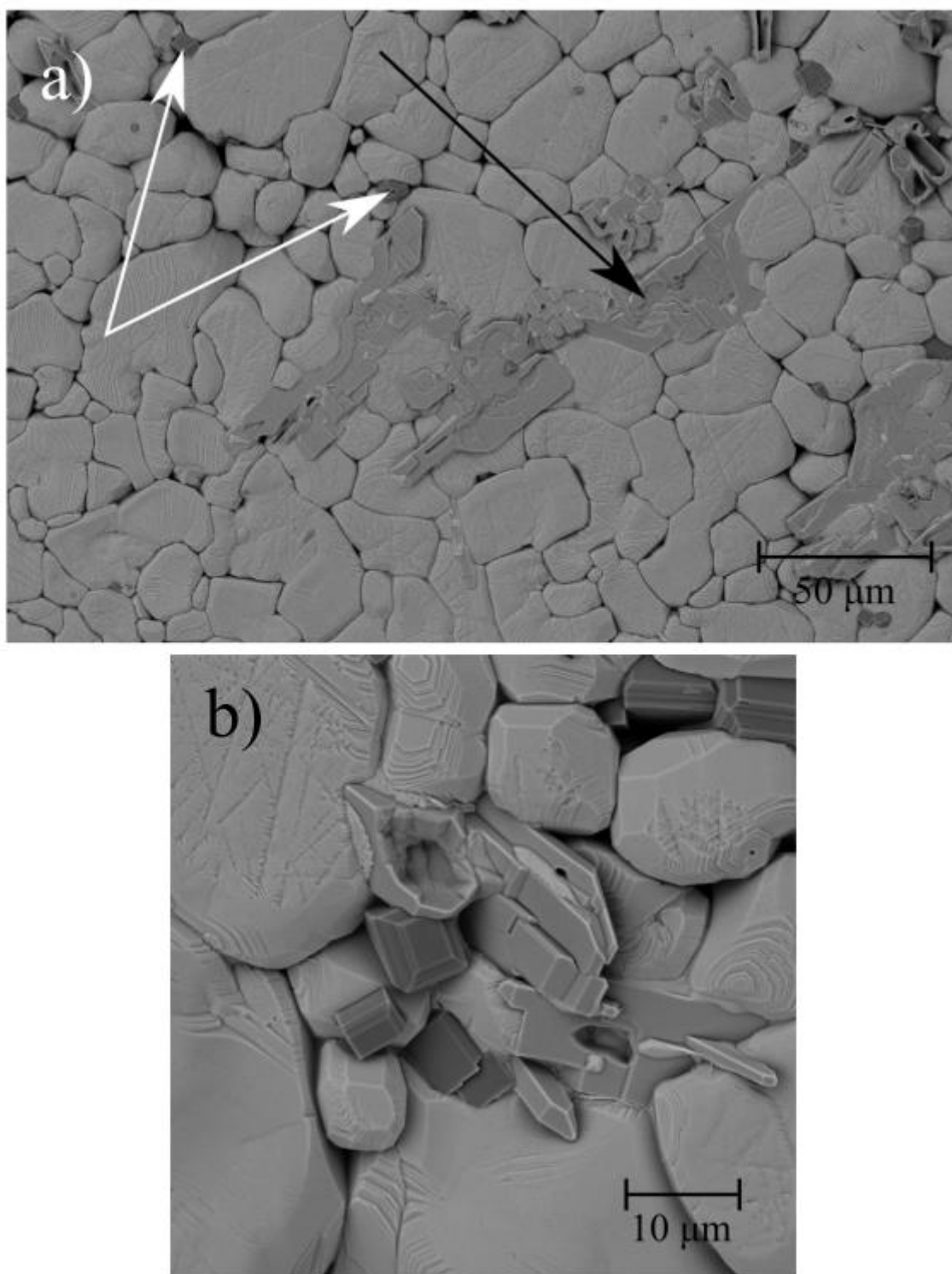
Na Obr. 38a je snímek mikrostruktury vzorku 1Zr99BCZT, ze kterého je patrná výrazná nerovnoměrnost velikosti zrn. Ve struktuře se nachází zrna velká až 50 μm , ale i malá s velikostí přibližně 5 μm , což vyjadřuje vysoká směrodatná odchylka vypočtené velikosti zrn, uvedená v Tabulce 2. Že se jedná o zrna BCZT fáze dokazuje Obr. 39, na kterém je vidět, že jak velká, tak malá zrna mají stejný obsah zirkonia.



Obr. 39 Snímek z EDS analýzy, a) přehledový snímek ze SEM, b) snímek stejné oblasti s vykreslenou koncentrací zirkonia

Na Obr. 38b je detail mikrostruktury zobrazující částici se zvýšeným obsahem titanu, která roste v dutině mezi zrny BCZT. Také je zde patrná další fáze na hranici zrn.

3Zr97BCZT



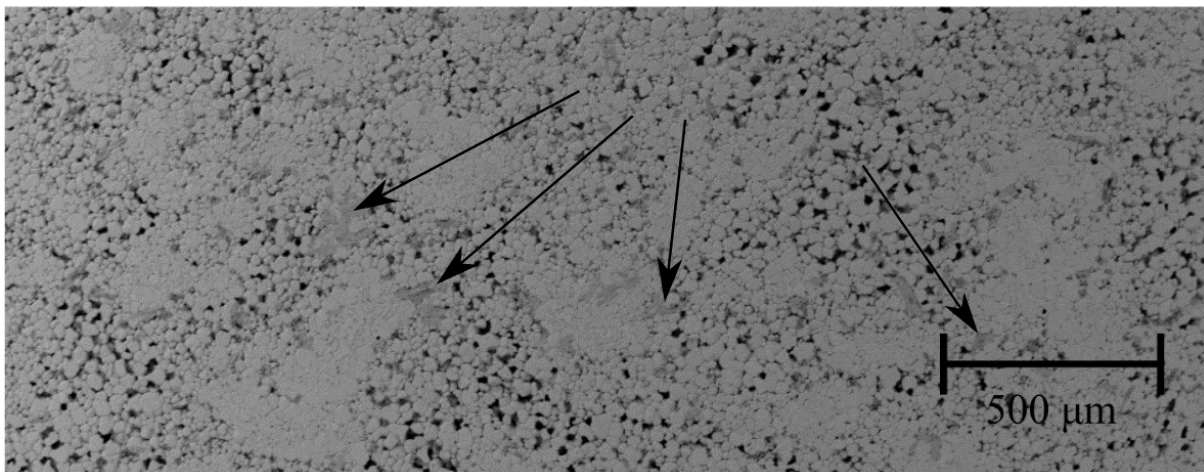
Obr. 40 Mikrostruktura 3Al97BCZT, a) přehledový snímek, černá šipka-částice bohatá na titan, bílé šipky-částice CaTiO_3 , b) detail uspořádání CaTiO_3 částic v okolí útvarů bohatých na titan

Obr. 40a zobrazuje snímek mikrostruktury vzorku 3Al97BCZT s větší heterogenitou velikosti zrn, než jaká byla u předchozího vzorku s menším množstvím příměsi ZrO_2 .

Bílými šipkami jsou zvýrazněny $CaTiO_3$ částice, které pro tento vzorek dosahují poměrně nestejných velikostí. Částice $CaTiO_3$ jsou lokalizované především v okolí na titan bohatých částic, ale také v okolí pórů.

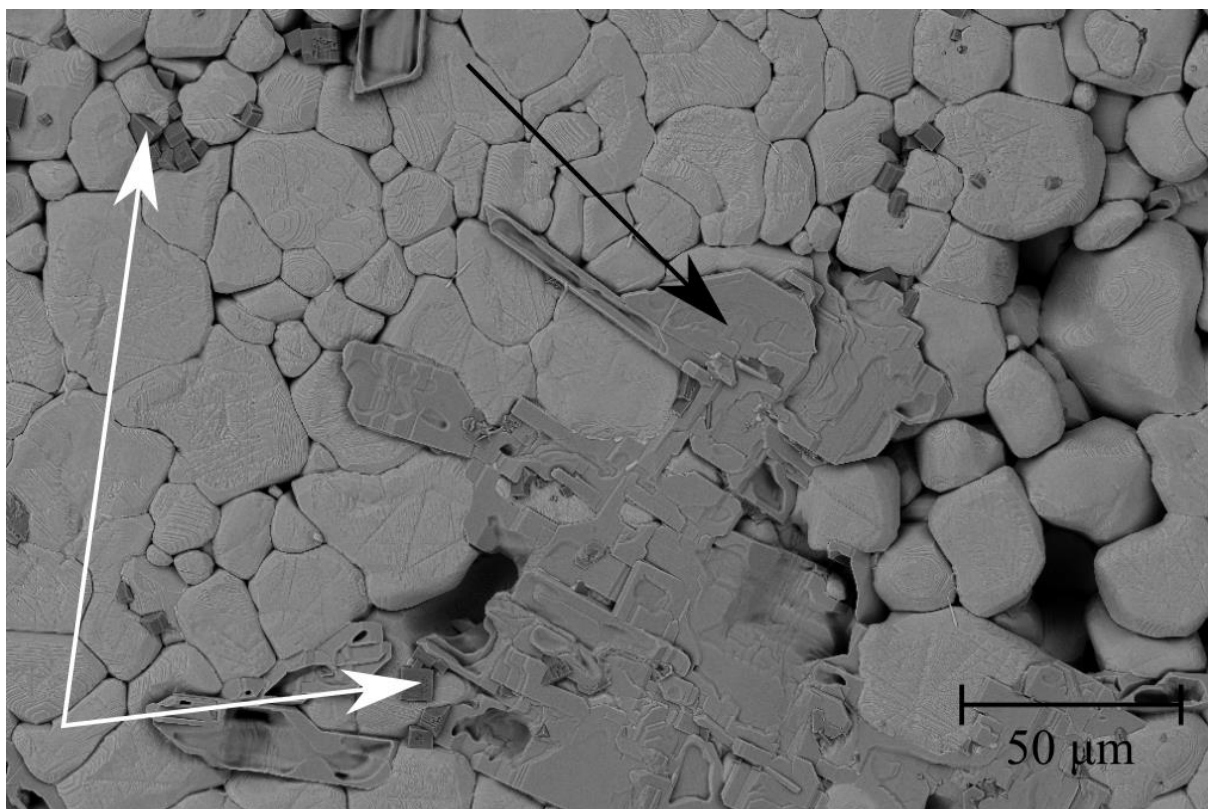
Na Obr. 40b je detail umístění $CaTiO_3$ částic v okolí póru a částice se zvýšeným obsahem titanu.

Černou šipkou je vyznačen rozlehlý útvar bohatý na titan. Těchto útvarů je na snímku zobrazeno několik a jsou rovnoměrně rozmístěné ve struktuře, jak je vidět na Obr. 41.



Obr. 41 Přehled struktury vzorku 3Zr97BCZT, černé šipky označují příklady oblastí s vyšší koncentrací titanu

5Zr95BCZT



Obr. 42 Snímek mikrostruktury vzorku 5Al95BCZT, černá šipka-částice bohatá na titan, bílé šipky-částice CaTiO_3

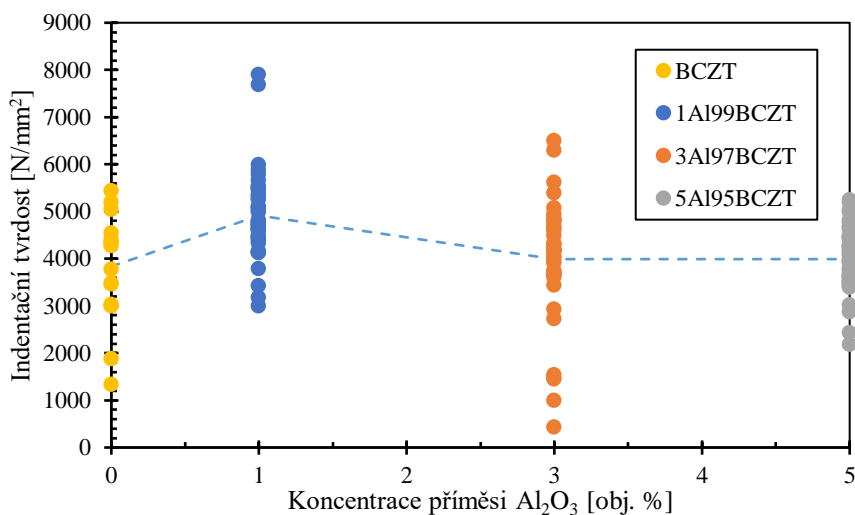
Obr 42 zobrazuje mikrostrukturu s vysokou heterogenitou velikosti zrn. Největší zrna mají přibližně $45\text{-}50\ \mu\text{m}$ a ta nejmenší se pohybují v jednotkách mikrometrů. Na snímku je pozorovatelná rovněž vysoká pórovitost. Obě tyto skutečnosti přibližně odpovídají datům uvedeným v Tabulce 2.

Velký útvar částic bohatých na titan (černá šipka) zaujímá velkou část snímku a dosahuje šířky okolo $120\ \mu\text{m}$ a délky přes $150\ \mu\text{m}$. Na jeho rozhraní a v okolí pórů se nacházejí částice perovskitu (bílé šipky).

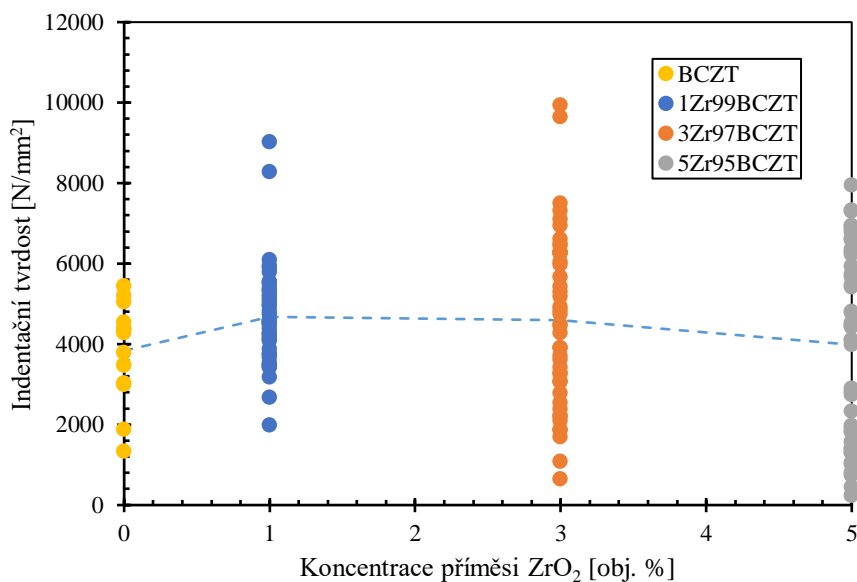
Z výsledků pozorování mikrostruktury BCZT se ZrO_2 vyplývá, že z původně dvoufázového systému se stal systém vícefázový, navíc nebyla pozorována žádná zrna příměsi, jak tomu bylo u mikrostruktury kompozitu BCZT s Al_2O_3 , což je způsobeno tím, že ZrO_2 reaguje s BCZT ochotněji než Al_2O_3 .

5.6 Mechanické vlastnosti

Data získaná z měření tvrdosti HV 0,3 jsou zobrazena na Obr. 43 pro kompozity BCZT s Al_2O_3 a na Obr. 44 pro kompozity BCZT se ZrO_2 . Velikost zatížení byla zvolena tak, aby nedocházelo k „size effect“ a zároveň nedocházelo k masívnímu vytváření trhlin v rozích vtisku.



Obr. 43 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci Al_2O_3

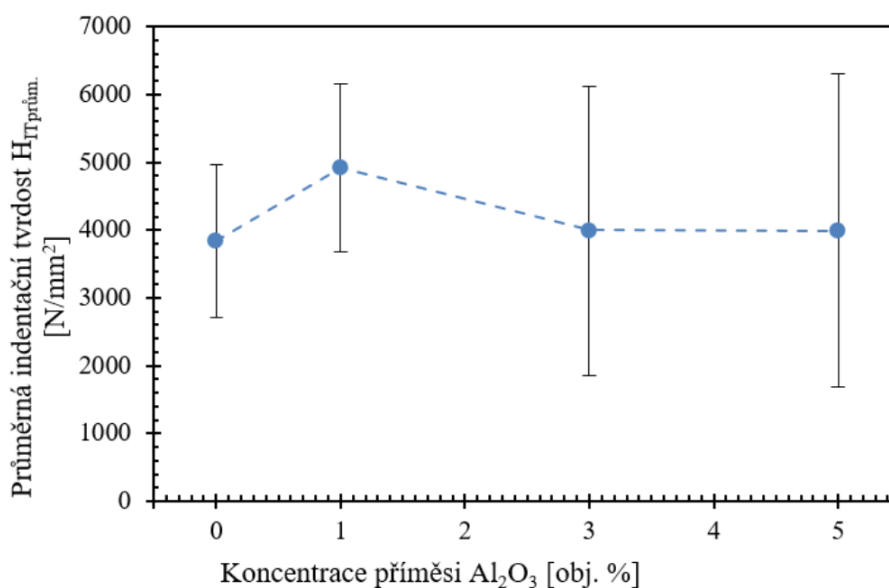


Obr. 44 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci ZrO_2

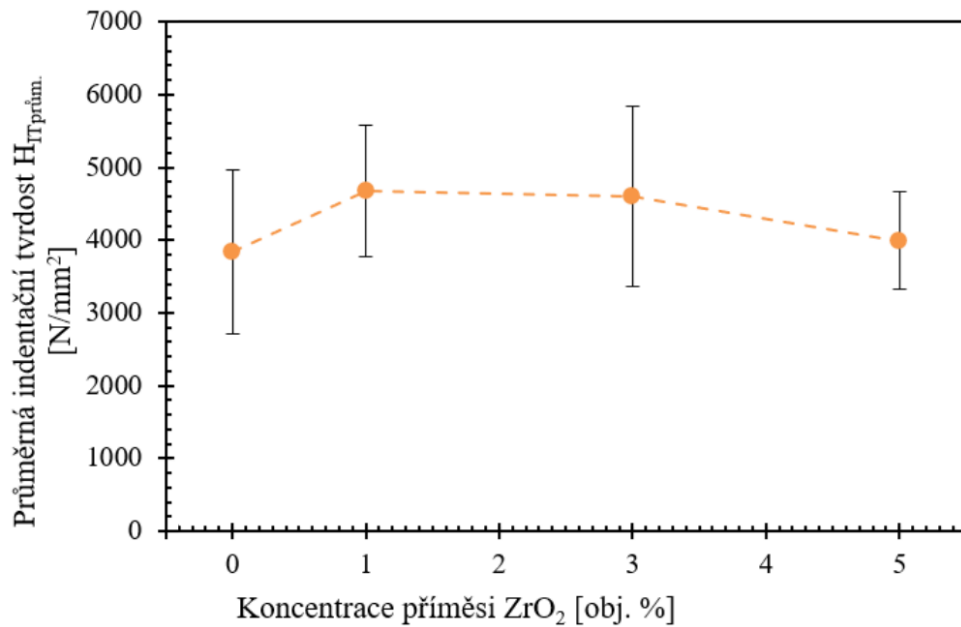
Bylo naměřeno 45 vtisků pro každý vzorek kompozitu a 15 vtisků pro vzorek čistého BCZT. Na Obr. 43 a 44 je patrný velký rozptyl získaných dat. Získané hodnoty lze teoreticky rozdělit do tří skupin. 1) vtisk je v oblasti matrice, tzn. tvrdost by měla

odpovídat tvrdosti čistého BCZT ($3\,836\text{ N/mm}^2 = 3,8\text{ GPa}$). u BCZT materiálů byla dříve naměřena tvrdost $11,6 \pm 1,7\text{ GPa}$ [36]. Naměřená hodnota tvrdosti se od hodnoty v literatuře výrazně liší, měření však probíhalo na odlišně připravených vzorcích a za jiných podmínek měření., 2) vtisk je v oblasti výskytu částic Al_2O_3 nebo ZrO_2 , které mají vyšší tvrdost ($26,1\text{ GPa}$ pro Al_2O_3 [37], 14 GPa pro ZrO_2 [38]) a 3) vtisk se nachází v oblasti výskytu pórů, zde je tvrdost výrazně nižší z důvodu menšího objemu hutného materiálu a drcení a vyštipování vzorku během měření. Se vzrůstajícím podílem částic Al_2O_3 a ZrO_2 by tedy měla průměrná tvrdost růst, jelikož se zvyšuje pravděpodobnost zasažení tvrdší částice, proti tomu trendu jde ovšem pokles hustoty (viz Obr. 26). Ve výsledku se střední hodnota příliš nemění (viz Obr. 45 a 46). Na snímcích mikrostruktury nebyla ZrO_2 fáze pozorována, ale na rtg. analýza se objevila. Z globálního trendu zobrazeného na Obr 45 a 46 je patrné, že při koncentraci 1% je zrcadlen efekt přítomnosti tvrdší fáze a nárůstu hustoty. Při vyšších koncentracích se již vliv poklesu hustoty kompenzuje s nárůstem podílu tvrdší fáze. Konkurence těchto dvou aspektů se projevuje nárůstem rozptylu hodnot tvrdosti (viz Tabulka 2).

Vysoké hodnoty směrodatné odchylky, které jsou takto velkým rozptylem dat dány jsou vykresleny na Obr. 45 pro kompozity BCZT s Al_2O_3 a na Obr. 46 pro kompozity BCZT se ZrO_2 . Pro výpočet středních hodnot byla použita data ze všech tří skupin 1), 2) a 3) (viz výše). Chybové úsečky na Obr. 45 a 46 odpovídají směrodatným odchýlkám naměřených dat.



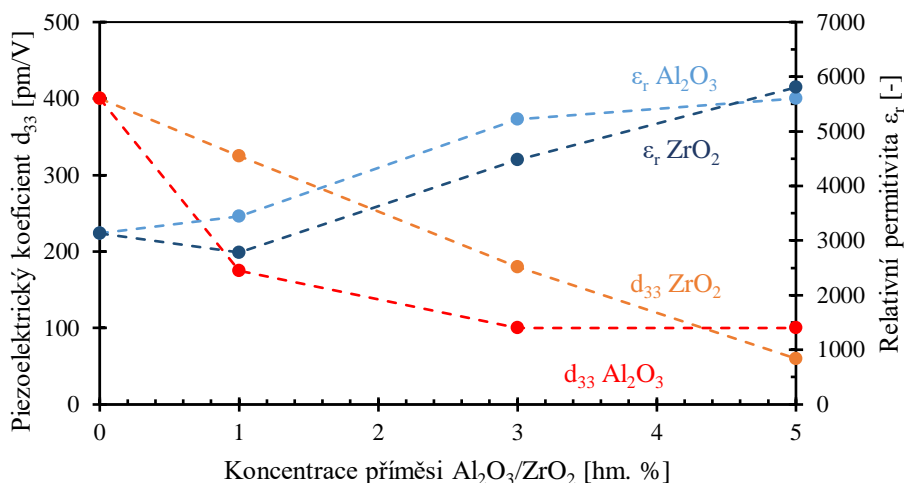
Obr. 45 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci příměsi Al_2O_3



Obr. 46 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci příměsi ZrO₂

5.7 Elektrické vlastnosti

Na Obr. 47 je vykreslen piezoelektrický koeficient d_{33} a relativní permitivita ϵ_r v závislosti na koncentraci Al₂O₃ a ZrO₂. Piezoelektrický koeficient je nejvyšší pro čisté BCZT a jeho hodnota je 400 pm/V. v práci [14] byla naměřena hodnota $d_{33} = 470$ pC/N a výsledky ukazují, že hodnota piezoelektrického koeficientu roste s rostoucí velikostí zrn (410 pC/N pro 14,8 μm a 470 pC/N pro 16,6 μm). Tato závislost neplatí v celém intervalu dosažitelných hodnot velikosti zrn. Po překročení určité velikosti zrn dále hodnoty piezoelektrického koeficientu klesají. v práci [14] bylo objeveno, že je tato velikost zrn rovna přibližně 19,5 - 20 μm . Hodnoty obou měření jsou porovnatelné díky metodě měření piezoelektrického koeficientu, kdy hodnoty naměřené v pm/V přibližně odpovídají stejným hodnotám v pC/N. Data získaná pro vzorky 3Al97BCZT a 5Al95BCZT byla zatížena velkou chybou, protože u těchto vzorků došlo k výraznému snížení průrazného napětí, kdy jsou pak vzorky nepolarizovatelné. Proto je nutné tyto hodnoty brát s velkou rezervou.

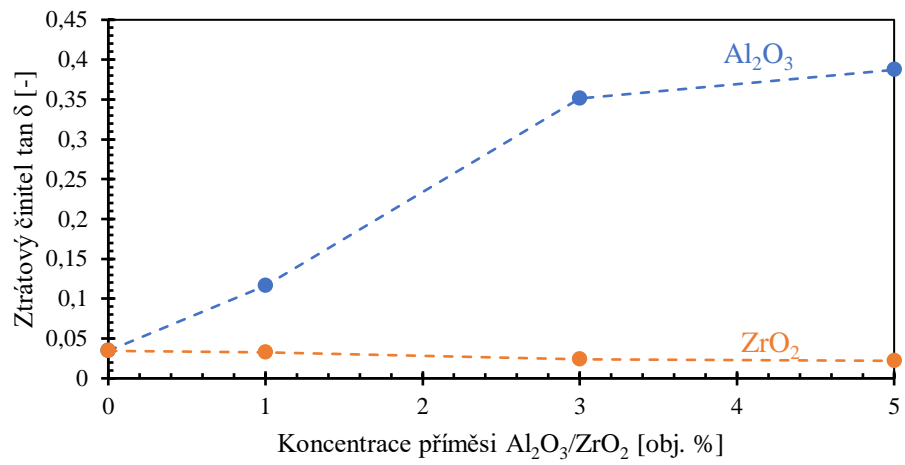


Obr. 47 Závislost d_{33} a ϵ_r na koncentraci příměsi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Z Obr. 47 vyplývá, že relativní permitivita roste s rostoucí koncentrací dielektrické příměsi. Jak vyplynulo z rentgenové analýzy (Obr. 23), u kompozitů BCZT se ZrO_2 klesá tetragonalita BCZT fáze se vzrůstajícím podílem příměsi. Při porovnání výsledků z rtg. analýzy a měření elektrických vlastností, lze konstatovat, že s klesající tetragonalitou BCZT fáze vzrůstá relativní permitivita vzorku a zároveň klesá jeho piezoelektrický koeficient.

Na Obr. 48 je vykreslena závislost ztrátového činitele na koncentraci příměsi. Je patrné, že v případě kompozitů BCZT s Al_2O_3 má ztrátový činitel rostoucí charakter, zatímco v případě kompozitů BCZT se ZrO_2 zůstává jeho hodnota přibližně konstantní.

I přes vysokou hodnotu relativní permitivity se BCZT kompozit s příměsí Al_2O_3 ukázal jako nevhodný dielektrický materiál kvůli vysokému ztrátovému činiteli. Materiály s vysokou permitivitou mají své uplatnění v celé řadě aplikací, například jako součásti fotovoltaických zařízení, komponenty polovodičových součástek, zejména kondenzátorů, nebo třeba jako nosiče léku v medicíně.



Obr. 48 Závislost elektrických ztrát na koncentraci příměsi Al₂O₃/ZrO₂

6 Závěr

Diplomová práce se zabývá materiály kombinujícími dielektrickou a bezolovnatou piezoelektrickou keramikou. v literární rešerši je popsána příprava keramických materiálů a jsou zde shrnuty elektrické vlastnosti keramických materiálů a dosavadní poznatky o bezolovnatých piezokeramikách na bázi BaTiO₃. Experimentální část popisuje postup přípravy piezoelektrických BCZT keramik od vstupních práškových prekurzorů přes jejich reakční slinování až po slinutí práškového kompozitu v hutné těleso.

K charakterizaci byly vyrobeny vzorky piezoelektrického materiálu BCZT a kompozitů BCZT s příměsí Al₂O₃ a ZrO₂ v koncentracích 1, 3 a 5 obj. % dvěma různými způsoby, mícháním na mlecích válcích a mícháním na magnetické míchače. Vzorky připravené na magnetické míchání nedosáhly po slinutí uspokojivých hodnot relativní hustoty a od jejich další charakterizace bylo upuštěno. u vzorků míchaných na mlecích válcích bylo dosaženo u čistého BCZT, u všech kompozitů s Al₂O₃ a u kompozitu s 1 obj. % ZrO₂ relativních hustot 94 % a vyšších, což jsou dostatečně vysoké hustoty pro aplikace v piezoelektrických aplikacích. Pro oba druhy kompozitů měla relativní hustota se vzrůstajícím množstvím příměsí převážně klesající charakter, kdy nejnižší hodnota 89,31 % byla naměřena u vzorku 5Zr95BCZT (5 obj. % ZrO₂), což bylo pravděpodobně způsobeno horší mikrostrukturou keramického polotovaru. u obou druhů kompozitů bylo dosaženo různé velikosti zrn, kdy kompozity BCZT s Al₂O₃ měly významně menší zrna BCZT fáze než kompozity se ZrO₂. To bylo zapříčiněno tzv. pinning efektem sekundární fáze Al₂O₃, který se v případě kompozitů se ZrO₂ neuplatnil kvůli zreagování ZrO₂ s BCZT.

Pro analýzu struktury připravených vzorků byla data z rtg. analýzy a SEM doplněna daty z EDS analýzy.

Ve struktuře částicových kompozitů BCZT s Al₂O₃ byly pozorovány fáze BCZT a Al₂O₃, dále malé částice CaTiO₃, velké útvary pravděpodobně Ba₄Ti₂O₂₇ a fáze BaAl₂O₄ v podobě podlouhlých útvarů. Pro vzorky s příměsí ZrO₂ byla pozorována mikrostruktura zahrnující zrna BCZT fáze, částice CaTiO₃ a mohutné objekty, o kterých lze na základě EDS a rentgenové analýzy usuzovat, že se jedná o fázi Ba₂TiO₄.

Z mechanických vlastností byla změřena indentační tvrdost. Její závislost na koncentraci dielektrické fáze měl pro oba druhy kompozitů obdobný charakter. Tvrdost po počátečním nárůstu s rostoucím podílem příměsí klesala. Počáteční nárůst tvrdosti lze

vysvětlit přítomností tvrdších fází v BCZT matrici při zachování vysoké hustoty kompozitu. Následný klesající trend tvrdosti byl pravděpodobně způsoben kvalitou mikrostruktury, jejíž pórovitost s rostoucí koncentrací příměsi rostla zejména u kompozitů se ZrO₂.

Byly změřeny elektrické vlastnosti všech vzorků, konkrétně piezoelektrický koeficient, relativní permitivita a ztrátový faktor. Relativní permitivita pro oba druhy kompozitů rostla s rostoucí koncentrací dielektrické fáze a pro nejvyšší koncentraci příměsi dosáhla hodnot $\epsilon_r > 5\,500$.

Piezoelektrický koeficient dosáhl pro čistý BCZT relativně vysoké hodnoty $d_{33} = 400$ pm/V a s rostoucím množstvím dielektrické příměsi klesal. u vzorků se ZrO₂ byl efekt dielektrické fáze na relativní permitivitu a piezoelektrický koeficient ještě podpořen klesající tetragonalitou BCZT fáze, Ztrátový faktor měl pro čisté BCZT hodnotu 0,03, která s rostoucí koncentrací ZrO₂ mírně poklesla na hodnotu 0,02. Naopak u kompozitů s Al₂O₃ ztrátový faktor postupně narůstal až na hodnotu 0,39 pro koncentraci 5 obj. % Al₂O₃.

7 Literatura

- [1] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 1999. ISBN 80-720-4130-4.
- [2] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [3] SOLATI-HASHJIN, Mehran a Masoumeh Haghbin NAZARPAK, Elnaz Sadat MIRDAMADI, ed. Metal oxide-based ceramics. In: WEN, Cuie. *Biomaterials, Structural Biomaterials, Woodhead Publishing*. Woodhead Publishing, 2021, s. 301-331. ISBN 978-0-12-818831-6.
- [4] CAWLEY, James D. a William E. LEE. Oxide Ceramics. In: *Materials Science and Technology*. 1st. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, s. 47 - 117. ISBN 9783527313952.
- [5] HEIMANN, Robert B. Oxide Ceramics: Structure, Technology, and Applications. In: *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, s. 175 - 252. ISBN 9783527325177.
- [6] BOUVIER, P., E. DJURADO, G. LUCAZEAU a T. LE BIHAN. High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia. *Physical Review B*. 2000, **62**(13), 8731-8737. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.62.8731
- [7] TRECCANI, Laura, Tanja Yvonne KLEIN, Fabian MEDER, Karoline PARDUR a Kuroschi REZWAN. Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications: Issue 7. *Acta Biomaterialia*. 2013, (9), 7115-7150. ISSN 1742-7061.
- [8] YANAGIDA, H., K. KOUMOTO a M. MIYAYAMA. *The Chemistry of Ceramics*. John Wiley & Sons, 1996. ISBN 047195627 9.
- [9] HAYWARD, S a a E K H SALJE. The pressure temperature phase diagram of BaTiO₃: a macroscopic description of the low-temperature behaviour. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, **14**(36), 599-604. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/14/36/101
- [10] CHENG, Li-Qian a Jing-Feng LI. a review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric applications. *Journal of Materiomics*. Elsevier, 2016, **2**(1), 25-36. ISSN 2352-8478.
- [11] LIU, Wenfeng a Xiaobing REN. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters*. 2009, **103**(25). ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.103.257602
- [12] HANANI, Zouhair. *Design of flexible lead-free ceramics/biopolymer composites for energy storage and energy harvesting applications*. Slovina, 2020. a dissertation. Jožef Stefan Institute.
- [13] GAO, Jinghui, Dezhen XUE, Yu WANG et al. Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free Ba(Zr 0.2 Ti 0.8)O₃ -(Ba 0.7 Ca 0.3)TiO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*. 2011, **99**(9). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3629784
- [14] BIJALWAN, Vijay, Pavel TOFEL, Jiří ERHART a Karel MACA. The complex evaluation of functional properties of nearly dense BCZT ceramics and their dependence on the grain size. *Ceramics International*. 2019, **45**(1), 317-326. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.09.169
- [15] CALLISTER, William D. *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e-text*. New York: Wiley, 2000. ISBN 04-713-9551-X.

- [16] CHITRA, Nutan TRIPATHY a K. CHANDRAMANI SINGH. Probing the dielectric behavior of lead-free BCST ceramic composite: An impedance spectroscopic approach. *Materials Today: Proceedings*. 2022, **59**, 489-495. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.11.472
- [17] KRAUS, Ivo a Jaroslav FIALA. *Elementární fyzika pevných látek*. 2. přepracované vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2016. ISBN 978-80-01-05942-5.
- [18] JING-FENG, Li. *Lead-Free Piezoelectric Materials*. First Edition. WILEY-VCH GmbH, 2021. ISBN 978-3-527-34512-0.
- [19] OBRAZ, Jaroslav. *Zkoušení materiálu ultrazvukem: celost. vysokošk. příručka pro strojí fakulty vys. škol*. Praha: SNTL, 1989. ISBN 80-030-0097-1.
- [20] RAHAMAN, Mohamed M. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd Ed. New York: CRC press, 2003. ISBN 9780824709884.
- [21] GERMAN, Randall M. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996. ISBN 04-710-5786-X.
- [22] PAN, J., W. NIU, ed. Computer modelling of sintering: theory and examples. In: FANG, Zhigang Zak. *Sintering of Advanced Materials*. Woodhead Publishing, 2010, s. 86-109. ISBN 978-1-84569-562-0.
- [23] *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) - Stanovení hustoty a zdánlivé pórovitosti*. 2022.
- [24] MENDELSON, MEL I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1969, **52**(8), 443-446. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x
- [25] ČSN EN ISO 14705. *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) - Zkušební metoda tvrdosti monolitické keramiky při pokojové teplotě*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.
- [26] DI LORETO, A., R. MACHADO, A. FRATTINI a M. G. STACHIOTTI. Improvement in the sintering process of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ ceramics by the replacement of Zr by Hf. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017, **28**(1), 588-594. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-016-5562-6
- [27] MUREDDU, Marzia, José F. BARTOLOMÉ, Sonia LOPEZ-ESTEBAN, Maria DORE, Stefano ENZO, Álvaro GARCÍA, Sebastiano GARRONI a Lorena PARDO. Solid State Processing of BCZT Piezoceramics Using Ultra Low Synthesis and Sintering Temperatures. *Materials*. 2023, **16**(3). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma16030945
- [28] GAO, Mingze, Wenwei GE, Xia LI, Hongming YUAN, Changyi LIU, Hongwei ZHAO, Yaqing MA a Yunfei CHANG. Enhanced Dielectric and Energy Storage Properties in Fe-Doped BCZT Ferroelectric Ceramics. *Physica status solidi (a)*. 2020, **217**(16). ISSN 1862-6300. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.202000253
- [29] DRDLIK, Daniel, Vojtech MARAK, Karel MACA a Katarina DRDLIKOVA. Modification of barium titanate sintering via rare earth oxides addition: Dilatometric and microstructural study. *Ceramics International*. 2022, **48**(17), 24599-24608. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.05.105

- [30] TOOZANDEHJANI, Meysam, Khamirul MATORI, Farhad OSTOVAN, Sidek ABDUL AZIZ a Md MAMAT. Effect of Milling Time on the Microstructure, Physical and Mechanical Properties of Al-Al₂O₃ Nanocomposite Synthesized by Ball Milling and Powder Metallurgy. *Materials*. 2017, **10**(11). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma10111232
- [31] GOYAL, R. K., S.P. DESHPANDE a S.S. SINGARE. Synthesis of ZrO₂ Nanopowder using High Energy Ball Mill and Characterization. *Journal of Materials Science & Surface Engineering*. 2016, **2**(4), 360-363.
- [32] MANOTHAM, Supalak a Passakorn TESAVIBUL. Effect of particle size on mechanical properties of alumina ceramic processed by photosensitive binder jetting with powder spattering technique. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, **42**(4), 1608-1617. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.062
- [33] RIOS, Paulo Rangel a Gláucio Soares FONSECA. Grain Boundary Pinning by Particles. *Materials Science Forum*. 2010, **638-642**, 3907-3912. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.3907
- [34] DIXIT, D., R. PAL, G. KAPOOR a M. STABENAU. Lightweight composite materials processing. *Lightweight Ballistic Composites*. Elsevier, 2016, 157-216. ISBN 9780081004067. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100406-7.00006-4
- [35] MACA, Karel, Martin KACHLIK, Premysl VANEK, Devendraprakash GAUTAM a Markus WINTERER. The influence of sintering conditions on the phase purity of bulk EuTiO₃ and Eu_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃ ceramics. *Phase Transitions*. 2013, **86**(7), 737-747. ISSN 0141-1594. Dostupné z: doi:10.1080/01411594.2012.722633
- [36] SRINIVAS, A, R.V. KRISHNAIAH, V.L. NIRANJANI, S.V. KAMAT, T. KARTHIK a Saket ASTHANA. Ferroelectric, piezoelectric and mechanical properties in lead free (0.5)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(0.5)(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ electroceramics. *Ceramics International*. 2015, **41**(2), 1980-1985. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.127
- [37] 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*. 2017, **37**(14), 4271-4277. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.007
- [38] ZHANG, Fei, Benedikt C. SPIES, Jef VLEUGELS, Helen REVERON, Christian WESEMANN, Wolf-Dieter MÜLLER, Bart VAN MEERBEEK a Jérôme CHEVALIER. High-translucent yttria-stabilized zirconia ceramics are wear-resistant and antagonist-friendly. *Dental Materials*. 2019, **35**(12), 1776-1790. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2019.10.009
- [39] Fundamentals of Piezoelectricity. In: *Piezoelectric transducers and applications*. 2nd ed. New York: Springer, 2008, s. 1-38. ISBN 978-3-540-77507-2.
- [40] JONŠTA, Zdeněk. *Technické materiály II: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2574-8.
- [41] ŽMAK, Irena, Danko ČORIĆ, Vilko MANDIĆ a Lidija ČURKOVIĆ. Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics. *Materials*. 2020, **13**(1). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13010122

- [42] MOEMA, Joseph S., M. Jones PAPO, Waldo E. STUMPF a D. SLABBERT. The role of retained austenite on performance of grinding media. *First International Brazilian Conference on Tribology - TriboBr*. Copacabana, Rio de Janeiro, Brazil, 2010, **2010**(1), 319-334. ISSN 2179-3956. Dostupné z: [doi:https://www.researchgate.net/publication/287731442_The_role_of_retained_austenite_on_performance_of_grinding_media](https://www.researchgate.net/publication/287731442_The_role_of_retained_austenite_on_performance_of_grinding_media)
- [43] LÓPEZ-HONORATO, E., J. TAN, P.J. MEADOWS, G. MARSH a P. XIAO. TRISO coated fuel particles with enhanced SiC properties. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **392**(2), 219-224. ISSN 00223115. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jnucmat.2009.03.013](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.013)
- [44] HAZELL, Paul J., Colin J. ROBERSON a Mauricio MOUTINHO. *The design of mosaic armour: The influence of tile size on ballistic performance*. 2008, **29**(8), 1497-1503. ISSN 02613069. Dostupné z: [doi:10.1016/j.matdes.2008.03.003](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.03.003)
- [45] KITA, Hideki, Kiyoshi HIRAO, Hideki HYUGA, Mikinori HOTTA a Naoki KONDO. Review and Overview of Silicon Nitride and SiAlON, Including their Applications. *Handbook of Advanced Ceramics*. Elsevier, 2013, 245-266. ISBN 9780123854698. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-12-385469-8.00015-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00015-0)
- [46] DAI, Bowen, Xiaoping HU, Renqiang YIN et al. Piezoelectric grain-size effects of BaTiO₃ ceramics under different sintering atmospheres. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017, **28**(11), 7928-7934. ISSN 0957-4522. Dostupné z: [doi:10.1007/s10854-017-6494-5](https://doi.org/10.1007/s10854-017-6494-5)

8 Seznam použitých zkratek a symbolů

8.1 Seznam zkratek

BaTiO ₃	barium titanát
BCZT	barium titanát dopovaná vápníkem a zirkoniem
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
ZrO ₂	oxid zirkoničitý
CaTiO ₃	vápník titanát
PbZrO ₃	olovo zirkonát
PbTiO ₃	olovo titanát
BTO	barium titanát
BCSnT	barium titanát dopovaný vápníkem a cínem
I ₂	molekulární jód
γ-Al(OH) ₃	gibbsit
γ-AlOOH	boehmit
α-AlOOH	diaspor
FSZ	fully stabilized zirconia
PSZ	partially stabilized zirconia
CaO	oxid vápenatý
MgO	oxid hořečnatý
CeO ₂	oxid ceričitý
Y ₂ O ₃	oxid yttritý
ZrSiO ₄	zirkon
β-ZrO ₂	beddeleit
SiC	karbid křemíku
Si ₃ N ₄	nitrid křemíku
SiAlON	sialon
ABO ₃	obecný vzorec perovskitu
SrTiO ₃	stroncium titanát
KNbO ₃	kalium niobát

BCST	barium titanát dopovaný vápníkem a cínem
CIP	cold isostatic pressing
SD	povrchová difuze
VD	objemová difuze
GB	difuze hranic zrn
E-C	difuzní mechanismus vypařování a kondenzace
PF	skluz dislokací
PEG	polyetylen glykol
EDS	energieově disperzní spektrometrie
BaZrO ₃	barium zirkonát
BaAl ₂ O ₄	barium aluminát
BaTiO ₂₇	barium titanát
Ba ₂ TiO ₄	barium titanát

8.2 Seznam symbolů

ϵ_r	[-]	relativní permitivita
d_{ij}	[pm/V]	piezoelektrický koeficient
h	[V/m]	deformační piezoelektrický koeficient
g	[V/MPa]	napěťový piezoelektrický koeficient
e	[MPa/V]	tlakový piezoelektrický koeficient
ρ_{rel}	[%]	relativní hustota
d	[μm]	střední velikost zrn
$d_{\check{c}}$	[μm]	střední velikost částic
H_{IT}	[N/mm ²]	indentační tvrdost
$\tan \delta$	[-]	ztrátový činitel
d_{50}	[μm]	medián velikosti částic
HV0,3	[GPa]	tvrdost podle Vickerse se ztížením 2,942 N

9 Seznam obrázků

Obr. 1 Unární fázový diagram oxidu zirkoničitého [6]	13
Obr. 2 Princip indukovaného transformačního zhouževnatění oxidu zirkoničitého [8]	14
Obr. 3 Základní buňka perovskitové struktury [2]	15
Obr. 4 Unární fázový diagram BaTiO ₃ [15]	16
Obr. 5 Základní buňka BCZT struktury [18]	16
Obr. 6 Fázový diagram BCZT [19]	17
Obr. 7 Mechanismy polarizace dielektrik [2]	19
Obr. 8 Hysterezní smyčka nelineární polarizace [2]	20
Obr. 9 Relativní permitivita feroelektrika jako funkce teploty [2]	21
Obr. 10 Příklad uspořádání doménových stěn ve feroelektrickém materiálu [24]	21
Obr. 11 Princip piezoelektrického jevu [25]	22
Obr. 12 Závislost velikosti částic na době mletí [20]	24
Obr. 13 Rozdělení způsobu mletí částic [20]	25
Obr. 15 Možné vady při nehomogenním stlačování materiálu [20]	26
Obr. 15 Schéma izostatického lisování [20]	26
Obr. 16 Mechanismy přenosu hmoty při slinování [2]	28
Obr. 17 Schéma pohlcování a růstu zrn [2]	29
Obr. 18 Difraktogram BCZT prášku	34
Obr. 19 Difraktogram BCZT	35
Obr. 20 Difraktogram kompozitů BCZT s Al ₂ O ₃	36
Obr. 21 Difraktogram kompozitů BCZT se ZrO ₂	36
Obr. 22 Detail difraktogramu kompozitu BCZT s Al ₂ O ₃	37
Obr. 23 Detail difraktogramu kompozitu BCZT se ZrO ₂	37
Obr. 24 Rozložení distribuce částic	38
Obr. 25 Závislost relativní hustoty žíhaných vzorků na koncentraci příměsi	39
Obr. 26 Závislost relativní hustoty slinutých vzorků na koncentraci příměsi	40
Obr. 27 Velikost zrn kompozitů BCZT s Al ₂ O ₃	41
Obr. 28 Mikrostruktura čistého BCZT, a) přehledový snímek, b) detail	42

Obr. 29 Trasa pro EDS vzorkem 5Al95BCZT	44
Obr. 30 Intenzita naměřených prvků podél trasy měření	44
Obr. 31 Mikrostruktura 1Al99BCZT, a) přehledový snímek, černé šipky-podlouhlé útvary, bílé šipky-částice Al_2O_3 , černé čárkované šipky-částice CaTiO_3 a bílé čárkované šipky-oblast obohacená titanem, b) detail oblasti obohacené titanem	46
Obr. 32 Snímek z EDS analýzy, a) přehledový snímek ze SEM, b) snímek stejné oblasti s vykreslenou koncentrací hliníku	47
Obr. 33 Přehledový snímek mikrostruktury 1Al99BCZT	47
Obr. 34 Mikrostruktura 3Al97BCZT, a) přehledový snímek, černé šipky-podlouhlé útvary, bílé šipky-částice Al_2O_3 , černé čárkované šipky-částice CaTiO_3 a bílé čárkované šipky-oblast obohacená titanem, b) detail podlouhlého objektu, c) detail rozmístění částic CaTiO_3	49
Obr. 35 Mikrostruktura 5Al95BCZT, a) přehledový snímek, černé šipky-podlouhlé útvary, bílé šipky-částice Al_2O_3 , černé čárkované šipky-částice CaTiO_3 , b) detail podlouhlého útvaru, c) detail rozložení zrn Al_2O_3	51
Obr. 36 Trasa pro EDS vzorkem 5Zr95BCZT	53
Obr. 37 Intenzita naměřených prvků podél trasy měření	53
Obr. 38 Mikrostruktura vzorku 1Zr99BCZT, a) přehledový snímek, b) detail	55
Obr. 39 Snímek z EDS analýzy, a) přehledový snímek ze SEM, b) snímek stejné oblasti s vykreslenou koncentrací zirkonia	56
Obr. 40 Mikrostruktura 3Al97BCZT, a) přehledový snímek, černá šipka-částice bohatá na titan, bílé šipky-částice CaTiO_3 , b) detail uspořádání CaTiO_3 částic v okolí útvarů bohatých na titan	57
Obr. 41 Přehled struktury vzorku 3Zr97BCZT	58
Obr. 42 Snímek mikrostruktury vzorku 5Al95BCZT, černá šipka-částice bohatá na titan, bílé šipky-částice CaTiO_3	59
Obr. 43 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci Al_2O_3	60
Obr. 44 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci ZrO_2	60
Obr. 45 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci příměsi Al_2O_3	61
Obr. 46 Závislost indentační tvrdosti na koncentraci příměsi ZrO_2	62
Obr. 47 Závislost d_{33} a ϵ_r na koncentraci příměsi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	63
Obr. 48 Závislost elektrických ztrát na koncentraci příměsi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	64

10 Seznam tabulek

Tabulka 1 Specifikace připravených vzorků a jejich přípravy	32
Tabulka 2 Přehled naměřených dat	33