



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

VLIV RYCHLOSTI OHŘEVU NA DVOUSTUPŇOVÉ SLINOVÁNÍ POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

THE INFLUENCE OF HEATING RATE ON TWO STEP SINTERING OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

TEREZA KLEVETOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. VÁCLAV POUCHLÝ, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Tereza Klevetová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Václav Pouchlý, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

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

Vliv rychlosti ohřevu na dvojstupňové slinování pokročilých keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Dvojstupňové slinování je speciální slinovací technika, která podle svých autorů umožňuje potlačit růst zrn při dosažení stejné hustoty. Tato technika byla použita na mnohé materiály s menším, či větším úspěchem. Obecně je uznávaným parametrem, že dvojstupňové slinování funguje lépe na materiály s kubickou mřížkou. V odborné literatuře se ale ještě neobjevila práce, která by zkoušela měnit rychlosti ohřevu/chlazení v průběhu tohoto druhu slinování, za účelem zlepšení výsledné mikrostruktury.

Cíle bakalářské práce:

- příprava rešerše na téma slinování pokročilých keramických materiálů s důrazem na dvojstupňové slinování,
- provedení experimentů dvojstupňového slinování s různou rychlostí ohřevu,
- vyvození výsledků z naměřených experimentálních dat.

Seznam doporučené literatury:

GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice. John Wiley and Sons Inc., 1996. ISBN 0-471-057-6-X.

CARTER, S. B., NORTON, M. G. Ceramic materials science and engineering. Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

MACA, K., POUCHLY, V., ZALUD, P. Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 583–589.

BODISOVA, K., SAJGALIK, P., GALUSEK, D., SVANCAREK, P. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 330–332.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Poslední dobou vzrůstá zájem o nové technologie a postupy týkající se zlepšení mikrostruktury pokročilých keramických materiálů. Jednou z nejvíce používaných metod je dvoustupňové slinování (Two step sintering, TSS), dále pak metoda rychlého ohřevu (Rapid rate sintering, RRS) a metoda Spark plasma sintering (SPS). V rámci této bakalářské práce byla provedena řada experimentů pro výzkum vývoje mikrostruktury propojením metody dvoustupňového slinování s metodami Rapid rate sintering a beztlaké Spark plasma sintering. Cílem práce bylo zjištění vlivu rychlosti ohřevu na velikost výsledné relativní hustoty a průměrné velikosti zrna, a to pro keramické materiály na bázi ZrO_2 . Výsledky práce ukazují, že u materiálu ZrO_2 dopovaného 3 mol.% Y_2O_3 (TZ-3Y) byl zjištěn výskyt „core-shell“ struktury, což má za následek vznik nehomogenní mikrostruktury s plně zhutněným povrchem a pórovitým středem. V případě ZrO_2 dopovaného 8 mol.% Y_2O_3 (TZ-8Y) byla tato struktura zjištěna jen v určitých případech, a to při vyšších rychlostech ohřevu, a současně bylo zjištěno, že konečná relativní hustota klesala s rostoucí rychlostí ohřevu. Při využití kubického ZrO_2 s větší velikostí zrn (TZ-8YSB) se „core-shell“ struktura nevyskytovala, nicméně vždy bylo dosaženo nižší relativní hustoty cca 98 % *t.d.* bez ohledu na aplikovaný teplotní profil. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u materiálu TZ-8Y při využití dvoustupňového slinování i metody rychlého ohřevu, kdy bylo dosaženo menší velikosti zrna než při slinování konvenčními metodami provedeném jinými autory. Rozdíl ve velikosti zrna byl však pouze v rámci směrodatné odchylky. V rámci práce tedy nebyl prokázán pozitivní vliv slinování metodou rychlého ohřevu na výslednou velikost zrn.

KLÍČOVÁ SLOVA

Slinování, ZrO_2 , mikrostruktura, Spark plasma sintering

ABSTRACT

Recently, there has been growing interest in new technologies and procedures to improve the microstructure of advanced ceramic materials. One of the most commonly used sintering methods is Two step sintering (TSS), Rapid rate sintering (RRS) and Spark plasma sintering (SPS). Within the framework of this bachelor thesis number of experiments were carried out for the research of the microstructure interconnecting the Two step sintering with the Rapid rate sintering and non-pressure Spark plasma sintering. The aim of this work was to determine the influence of the heating rate on the size of final relative density and the average grain size for ceramic materials based on ZrO_2 . The results of the study show that occurrence of the „core-shell“ structure on the ZrO_2 doped by 3 mol.% Y_2O_3 (TZ-3Y) tend to production of non-homogenous microstructure with a fully compacted surface and a porous center. In the case of ZrO_2 doped by 8 mol.% Y_2O_3 (TZ-8Y) this structure was detected only in several cases at higher heating rates. An the same time it was found that the final relative density decreases with increasing heating rate. Using cubic ZrO_2 with larger grain size (TZ-8YSB), the „core-shell“ structure did not appear, however a lower relative densities of about 98 % *t.d.* was always achieved, regardless of the applied temperature profile. The best results were obtained with TZ-8Y using Spark plasma sintering and Rapid rate sintering. Smaller grain size was obtained as compared with conventional methods of other authors. The difference in grain size was just within the framework of the standart deviation. This work doesn't show any positive influence of Rapid rate sintering on the resulting grain size.

KEYWORDS

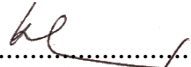
Sintering, ZrO_2 , microstructure, Spark plasma sintering

KLEVETOVÁ, T. *Vliv rychlosti ohřevu na dvojstupňového slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, 2016. 56 s., Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Václav Pouchlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Vliv rychlosti ohřevu na dvoustupňové slinování pokročilých keramických materiálů** vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

V Brně dne 23.5.2017


.....
Tereza Kleyetová

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Václavu Pouchlému Ph.D. za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala všem dalším pracovníkům Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství za pomoc, rady a podněty při zpracování tohoto tématu.

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	CÍLE PRÁCE	2
3	TEORETICKÁ ČÁST	3
3.1	Základy slinovacího procesu	3
3.2	Princip slinování.....	4
3.2.1	Mechanismy slinování.....	4
3.2.2	Difuze	4
3.3	Rozdělení slinovacího procesu.....	7
3.3.1	Slinování v pevné fázi	8
3.3.2	Slinování v kapalně fázi	12
3.3.3	Slinování pomocí viskózního toku.....	12
3.3.4	Přechodné slinování s kapalnou fází	12
3.4	Technologie slinovacího procesu	12
3.4.1	Beztlaké slinování	12
3.4.2	Slinování za přítomnosti tlaku.....	12
3.4.3	Nekonvenční slinování	13
3.5	Metody slinovacího procesu.....	16
3.5.1	Metoda rychlého ohřevu.....	16
3.5.2	Slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu.....	17
3.5.3	Jednostupňové slinování	17
3.5.4	Dvoustupňové slinování.....	17
3.5.5	Třístupňové slinování.....	20
3.6	Metodika měření hustoty pro keramické materiály.....	20
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1	Použité práškové keramické materiály.....	23
4.2	Příprava keramických polotovarů	23
4.3	První stupeň slinování metodou RRS.....	24
4.4	První stupeň slinování metodou SPS	25
4.5	Druhý stupeň slinování v konvenční peci	26
4.6	Měření hustoty vzorků	26
4.7	Příprava vzorků na pozorování mikrostruktury	27

5	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
5.1	Materiál Z3Y.....	29
5.1.1	První stupeň slinování metodou RRS a SPS.....	29
5.1.2	Druhý stupeň slinování v konvenční peci.....	29
5.1.3	Posouzení výskytu „core-shell“ struktury.....	31
5.1.4	Zhodnocení výsledků slinování s využitím metody SPS.....	33
5.2	Materiál Z8Y.....	34
5.2.1	První stupeň slinování metodou RRS a SPS.....	34
5.2.2	Druhý stupeň slinování v konvenční peci.....	34
5.2.3	Posouzení výskytu „core-shell“ struktury.....	38
5.2.4	Zhodnocení výsledky slinování s využitím metody SPS.....	39
5.2.5	Diskuze výsledků a porovnání s ostatními autory	39
5.3	Materiál Z8YSB.....	41
5.3.1	První stupeň slinování metodou RRS a SPS.....	41
5.3.2	Druhý stupeň slinování v konvenční peci.....	41
5.3.3	Zhodnocení výsledků slinování s využitím metody SPS.....	45
5.3.4	Diskuze výsledků a porovnání s ostatními autory	45
6	ZÁVĚR	46
	Bibliografie	47
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	52
	Seznam obrázků	54
	Seznam tabulek	56

1 ÚVOD

Důležitým krokem při zpracování pokročilých keramických materiálů je samotný proces slinování. Existuje mnoho metod, kterými je možné keramické materiály slinovat, nicméně moderní doba si žádá nové postupy a vyšší nároky na kvalitu a vlastnosti mikrostruktury.

Mezi nové metody beztlakého slinování patří například metoda dvoustupňového slinování (Two step sintering, TSS) představená v roce 2000 v časopise *Nature* [1]. Autoři této teorie tvrdí, že lze získat materiály s kontrolovanou mikrostrukturou, resp. s menší velikostí zrna, ve srovnání s konvenčními metodami pouhou změnou teplotního profilu. Získání malé velikosti zrna a současně vysoké relativní hustoty je při slinování pokročilých keramických materiálů důležitým faktorem a podle autorů je možné při této metodě dosáhnout navýšení relativní hustoty bez nárůstu zrna [1].

V posledních letech byl pozorován úspěšný vliv TSS na snížení velikosti zrna převážně u materiálů s kubickou krystalovou mřížkou, mezi které patří například ZrO_2 , $BaTiO_3$, SiC a další. U řady materiálů bylo pozorováno snížení velikosti zrna při použití této metody ve srovnání s konvenčním slinováním, což nám otevírá nové možnosti, jak materiály zpracovávat, abychom dosáhli požadovaných vlastností. Tato práce se zabývá zkoumáním vztahu mezi relativní hustotou a velikostí zrna při aplikaci různých teplotních profilů a zkoumá tak, zda má velikost rychlosti ohřevu zásadní vliv na tyto veličiny, se zaměřením převážně na vliv rychlosti ohřevu na výslednou mikrostrukturu u dvojestupňového slinování s využitím metod Rapid rate sintering (RRS) a Spark plasma sintering (SPS). Výhodou obou metod je možnost vysoké rychlosti ohřevu a chladnutí, což znamená zkrácení celého výrobního procesu.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je studium vlivu rychlosti ohřevu na výslednou mikrostrukturu při použití dvoustupňového slinování. Těchto cílů by mělo být dosaženo splněním následujících dílčích cílů:

- a) Teoretické zpracování rešerše na téma slinování pokročilých keramických materiálů s důrazem na používané metody a technologie slinovacího procesu.
- b) Provedení experimentu a zhodnocení vlivu rychlosti ohřevu na teplotu prvního kroku při dvoustupňovém slinování pokročilých keramických materiálů, a to konkrétně materiálu ZrO_2 dopovaného 3 mol.% a 8 mol.% Y_2O_3 .
- c) Vyhodnocení slinovacího chování a dosažené velikosti zrn pro použité materiály.
- d) Zhodnocení výsledků předslinování při použití metody RRS (Rapid Rate Sintering) a SPS (Spark Plasma Sintering) a jejich vzájemné srovnání a porovnání výsledků s ostatními autory.

3 TEORETICKÁ ČÁST

Slinování je jedním z nejstarších technologických postupů, které lidstvo využívá. Od doby rozvoje tvůrčích schopností člověka vznikala řada keramických výrobků, které byly nejprve sušeny a následně vypalovány. Na území České republiky bylo nalezeno snad nejvyspělejší dílo své doby – Věstonická Venuše, jejíž stáří se odhaduje až na 29 tisíc let. Za objevitele se označuje Karel Absolon, který se prosadil za to, že se tato soška stala známá po celém světě. Slinování bylo s největší pravděpodobností využíváno také při výrobě náradí ze železa v době železné. Mezi nejstarší dochované keramické výrobky, zhotovené našimi předky, patří nádoby objevené v jižní Číně. Stáří těchto nádob bylo vědci datováno na cca 10 tisíc let a jejich předpokládaná teplota výpalu se pohybovala okolo 800 °C [2]. Hlavním materiálem pro výrobu těchto nádob byly jíly s příměsí písku, které se řadí do kategorie tradiční keramiky, která byla vyráběna ze surovin nacházejících se ve volné přírodě.

Ke studiu slinovacího postupu na vědecké úrovni došlo ovšem až po roce 1940. Jedním z nejdůležitějších využití slinování v moderní éře je zhotovování různých slinutých součástí, včetně součástí vyrobených práškovou metalurgií a objemných keramických komponent. Mezi nejčastěji vyráběné keramické komponenty dnešní doby patří například ložiska, které mají lepší odolnost vůči vysokým teplotám a korozi, destičky obráběcích strojů, těsnění, tepelné izolace, pancéřování, statory i rotory plynových turbín, dielektrika pro kondenzátory, měřicí sondy, tuhé elektrolyty atd.

Jako pokročilá keramika se označuje anorganická, nekovová látka připravená vysokoteplotním zpracováním (slinováním) ze syntetických práškových materiálů. Mezi nejčastěji používané keramické materiály patří například oxid hlinitý, modifikovaný oxid zirkoničitý, nitridy a karbidy křemíku nebo oxid ceričitý [3; 4].

3.1 Základy slinovacího procesu

Slinování je technologický proces využíváný k produkci materiálů a komponent s kontrolovanou hustotou, které jsou vyrobeny ze syntetického prášku s využitím tepelné energie [5]. Nejčastěji používanými materiály jsou kovy a pokročilá keramika. Cílem celého procesu slinování pokročilých keramických materiálů je získat materiál s vysokou relativní hustotou a homogenní mikrostrukturou s malými zrny [6].

Dosažením vysoké relativní hustoty a zároveň malého zrna je velmi důležité, jelikož tak můžeme dosáhnout zlepšení mechanických vlastností jako je tvrdost, odolnost proti opotřebení, pevnost ale obecně i zvýšení jiných užitných vlastností, jako je optická propustnost, elektrické, magnetické vlastnosti atd. [6] Specifikace dopadu jednotlivých faktorů na mechanické a užitné vlastnosti je veliký problém, jelikož tyto faktory působí současně a navzájem interagují [7].

3.2 Princip slinování

Slinování je vysokoteplotní proces zhuňování jednotlivých částic prášku za teplot nižších, než je teplota tavení daného materiálu, do finálního hutného tělesa. Tzn., že ke slinování dochází, aniž by se materiál roztavil. Pokud by došlo k roztavení některé ze složek vícefázového materiálu, mluvíme o slinování s přítomností kapalně fáze.

3.2.1 Mechanismy slinování

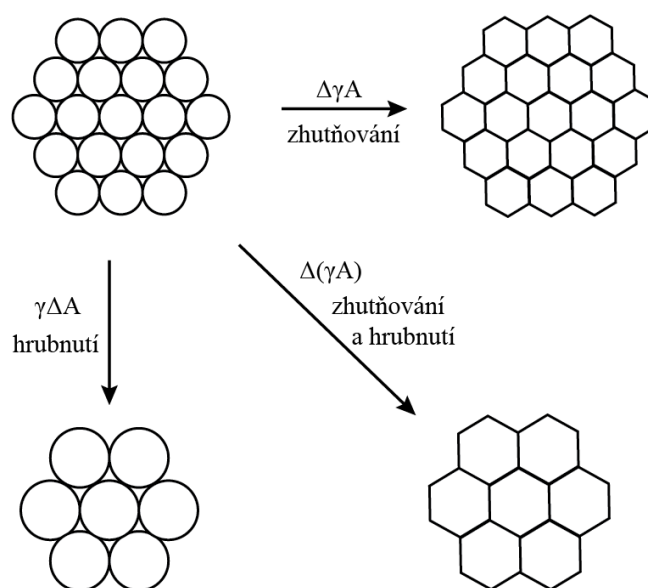
Mechanismem slinování je proces snižování povrchové energie systému, ke kterému dochází prostřednictvím viskózního toku (u skel a polymerů), vypařování a kondenzace, nebo difuze, což je hlavní mechanismus slinování v pevných krystalických látkách [8].

Hnací síla slinování:

Hnací silou slinování je snižování celkové energie soustavy nahrazením mezifázového rozhraní keramika/atmosféra s vysokou energií rozhraním keramika/keramika s nižší energií [8]. Změnu povrchové energie polotovaru znázorňuje Obrázek 3-1 a lze ji vyjádřit rovnicí:

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

kde γ je měrná povrchová energie částic a A je celková plocha povrchu [9].



Obrázek 3-1 Základní jev, který nastává při slinování [9]

3.2.2 Difuze

Difuze je vzájemný proces pronikání látky z míst s vyšší koncentrací, do míst s nižší koncentrací až do jejího úplného vyrovnání. Difuze je tedy způsob přenosu hmoty, při kterém se částice i vakance mohou pohybovat. Podstatou difuze je tepelně aktivovaný pohyb částic [3].

1. Fickův zákon

Tento zákon udává difuzní tok J jako množství difundující látky s koeficientem difuze D , které při jejím gradientu koncentrace dc/dx projde jednotkovou plochou $A=1 \text{ m}^2$ kolmou na směr difuze za jednotkový čas $d\tau = 1 \text{ s}$ [3]. Difuzní tok tedy představuje rychlost difuze a popisuje ho rovnice:

$$J = -D \frac{dc}{dx} [\text{t}^{-1}\text{m}^{-2}], \quad (2)$$

kde J je tok částic (množství částic, které projdou jednotkovou plochou za jednotku času), $c [\text{m}^{-3}]$ je množství částic v jednotce objemu (objemová koncentrace), $x [\text{m}]$ je vzdálenost ve směru difuze a $D [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ je difuzní koeficient. Znaménko mínus značí, že difuzní proces probíhá proti směru gradientu koncentrace dc/dx .

Difuzní koeficient je veličina závislá na teplotě, přičemž tato závislost je Arrheniovského typu, jak popisuje Rovnice (3) [8]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} [\text{m}^2\text{s}^{-1}], \quad (3)$$

kde $D_0 [-]$ je frekvenční faktor, $Q [\text{Jmol}^{-1}]$ je aktivační energie difuze, R je univerzální plynová konstanta rovna $8,314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Difuze v čistých látkách (jednosložková soustava nebo fáze) teoreticky neprobíhá, ale výzkum pomocí radioaktivních izotopů pohyb atomů v čistých látkách prokázal. Jedná se o tzv. autodifuzi, nicméně ji lze pozorovat jen u zmíněných radioaktivních izotopů.

2. Fickův zákon

Tento zákon je odvozen z 1. Fickova zákona a charakterizuje jednorozměrnou nestacionární difuzi (kdy koncentrace roste s časem) probíhající ve směru osy x a definující její rychlost [3]. Jde o parciální diferenciální rovnici 2. řádu, přičemž je nutné znát okrajové a počáteční podmínky [8]:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right), \quad (4)$$

$$\text{pro } D=\text{konst.} \rightarrow \frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (5)$$

kde $dc/d\tau$ je rychlost změny koncentrace.

Mechanismy difuze

Mechanismy difuze lze rozdělit na individuální a skupinové. Při individuálním mechanismu se částice pohybují nezávisle na sobě a lze tedy tento proces dále rozdělit na intersticiální a vakantní mechanismus.

V případě intersticiálního mechanismu je nutné, aby atomy difundujícího prvku byly dostatečně malé a mohlo tak dojít k jejich pohybu v mřížce základního prvku. U vakantního mechanismu, jehož principem je přeskok atomů do blízkých vakancí, vznikají substituční roztoky. Rovnovážné množství vakancí závisí na zakřivení povrchu. Pokud

má povrch zakřivení konvexního charakteru, koncentrace vakancí je v materiálu nižší než u konkávního zakřivení a materiál má tak tendenci ukládat se do „jamek“.

Rovnovážné množství vakancí pod zakřiveným povrchem udává Gibbs -Thomson- Freundlichova relace:

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\gamma M}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right], \quad (6)$$

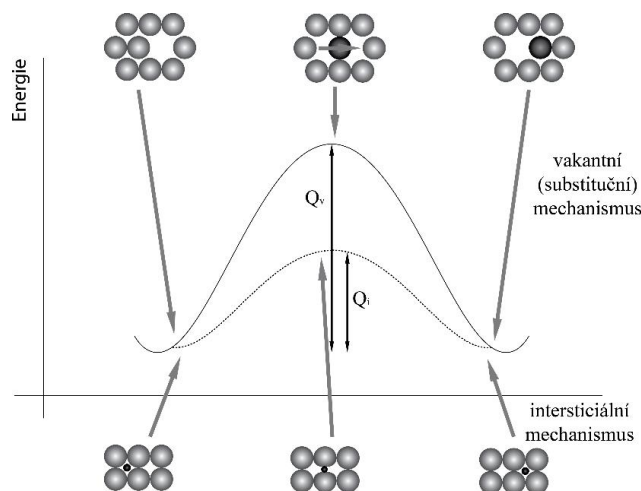
kde C [m^{-3}] je koncentrace vakancí pod zakřiveným povrchem, C_0 [m^{-3}] je rovnovážná koncentrace vakancí, γ [Jm^{-2}] je povrchové napětí, M [$gmol^{-1}$] je molární hmotnost, r [m] je poloměr zakřivení povrchu. [8]

Tato relace říká, že koncentrace vakancí je větší pod konkávním povrchem (negativní poloměr křivosti) než pod konvexním ($r > 0$), což je znázorněno na Obrázku 3-2.



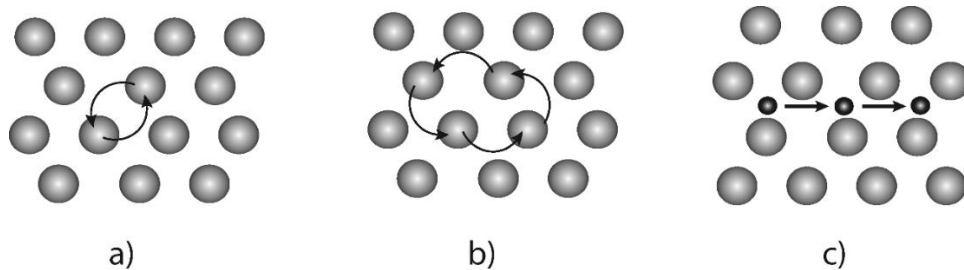
Obrázek 3-2 Koncentrace vakancí [4]

Z Obrázku 3-3 vyplývá, že energeticky méně náročný je mechanismus intersticiální a probíhá tak rychleji než difuze substitučních atomů [3].



Obrázek 3-3 Aktivační energie difúze, Q_v je aktivační energie vakantního mechanismu, Q_i intersticiálního mechanismu [10]

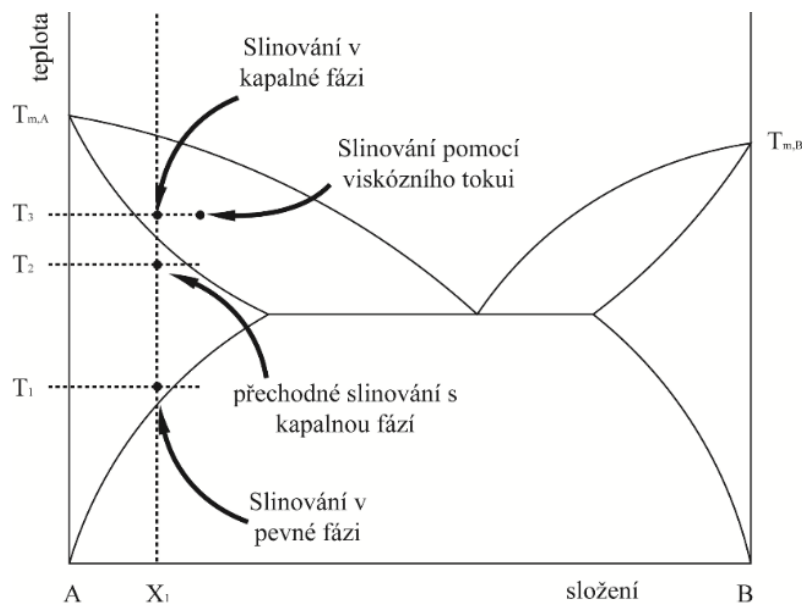
U skupinového mechanismu jde o koordinační pohyb částic a lze ho rozdělit na výměnný, kruhový a nepřímý intersticiální mechanismus (viz Obrázek 3-4). V případě výměnného mechanismu dochází k distorzi mřížky v důsledku výměny dvou sousedních stejně velkých atomů. U kruhového mechanismu se uplatňuje přesun více sousedních atomů a nepřímý intersticiální mechanismus označuje přesun atomů intersticiálními polohami mezi uzlovými polohami v mřížce základního prvku [3].



Obrázek 3-4 Skupinové mechanismy a) výměnný, b) kruhový, c) nepřímý intersticiální [3]

3.3 Rozdělení slinovacího procesu

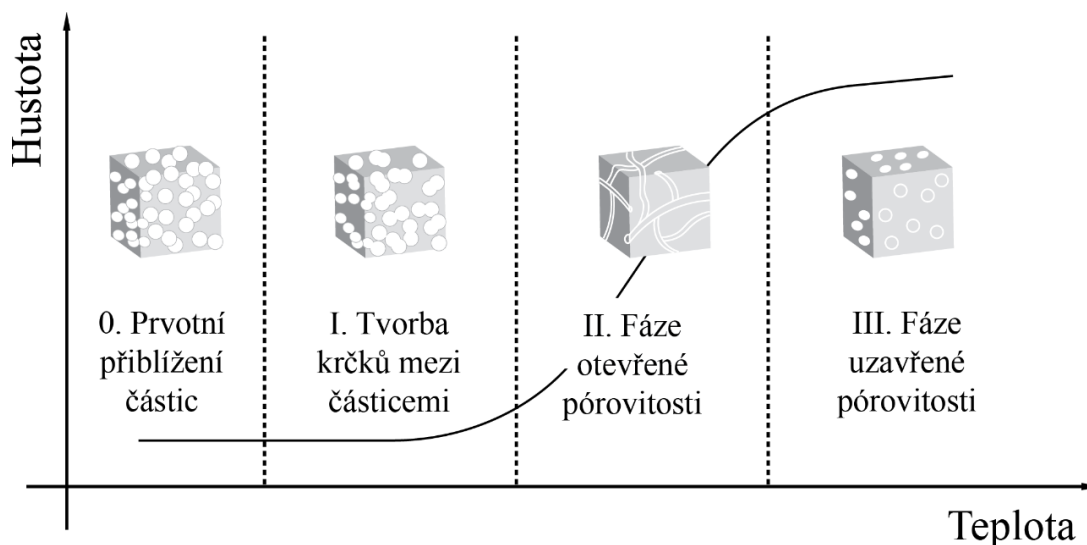
V základě můžeme slinování rozdělit do dvou kategorií: beztlaké slinování a slinování za přítomnosti tlaku. Beztlaké slinování můžeme dále rozdělit na slinování v pevné fázi, v kapalně fázi a další dvě podskupiny (viz Obrázek 3-5). Slinování v pevné fázi nastává, pokud je práškový polotovar plně zhuťněn v tuhé fázi na slinovací teplotu bez přítomnosti kapalně fáze, zatímco slinování za přítomnosti kapalně fáze nastává, pokud se v práškovém polotovaru nachází při slinování kapalná fáze [9].



Obrázek 3-5 Různé typy slinovacího procesu [9]

3.3.1 Slinování v pevné fázi

Jde o tepelně řízený transport materiálu, který je řízen povrchovou energií materiálu složeného z jemných částic bez přítomnosti kapalné fáze. Proces se dělí na 3 fáze: počáteční, prostřední a konečnou (popřípadě nultou, která charakterizuje počáteční přiblížení částic), jak je možné vidět na Obrázku 3-6.



Obrázek 3-6 Fáze slinovacího procesu [11]

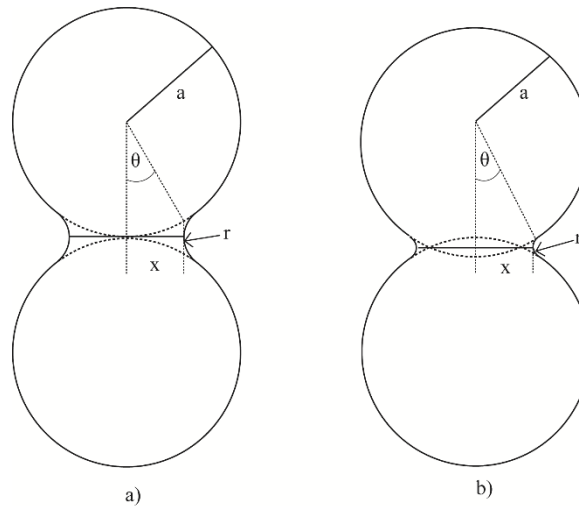
Nultá fáze

Nultá fáze popisuje prvotní přiblížení částic, při kterém dochází ke snižování povrchové energie rozhraní, jelikož se uplatňuje elastická deformace [3]. Tato fáze je významná hlavně u nanočásticových prášků, kvůli enormnímu množství částic na jednotku objemu.

První fáze

Tato fáze popisuje tvorbu krčků mezi jednotlivými částicemi a má difuzní charakter. Dochází k 2-3% smrštění, odstranění rozdílů v zakřivení povrchu částic a k růstu relativní hustoty [9].

Geometrický význam slinování u práškových polotovarů s komplexním tvarem částic s různou velikostí nemůže být jednoduše vysvětlen, nicméně u sférických částic se stejnou velikostí, lze použít zjednodušený model dvou částic [9]. Obrázek 3-7a popisuje dvě sférické částice, jejichž vzdálenost se nemění, zatímco velikost krčku roste s přibývajícím časem. Na Obrázku 3-7b je vidět, že s rostoucím časem se velikost krčku zvětšuje transportem materiálu mezi částicemi a proto dochází ke smrštění (přiblížení středu částic) [9].



Obrázek 3-7 Model dvou částic pro počáteční fázi slinování a) bez smrštění, b) se smrštěním [9]

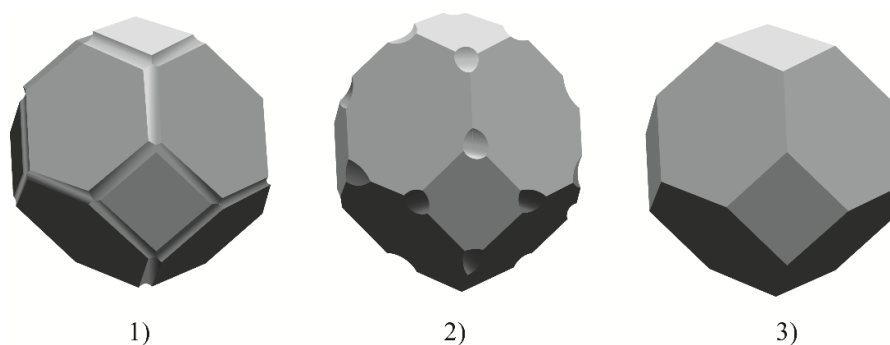
Druhá fáze

Druhá fáze neboli fáze otevřené pórovitosti zaujímá největší část slinovacího procesu. Dochází k největšímu zhutnění částic (až na 90 %) což zapříčiní snížení příčného průřezu pórů, které se následně stanou nestabilními a dochází k jejich zániku, tzn. ke snižování porozity.

Pro popis změny tvaru se používá tzv. Cobleho model mikrostruktury (viz Obrázek 3-8), který uvažuje stejné smrštění pórů v radiálním směru. Je založený na uspořádání tetrakaidekahedrálních částic s válcovými póry podél každé hrany [12]. Toto stadium zahrnuje rozmezí hustot 60-90 % [1].

Třetí fáze

Fáze uzavřené pórovitosti začíná, když se nestabilní póry začnou zaškrcovat, poté se izolují, a nakonec dojde k jejich zániku. Póry mají větší tendenci zanikat, pokud je obklopuje méně než cca 6 zrn. Podle Cobleho (Obrázek 3-8) je na konci třetí fáze geometrickým modelem zrna tvaru tetrakaidekahedronu se sférickými póry v rozích [9].



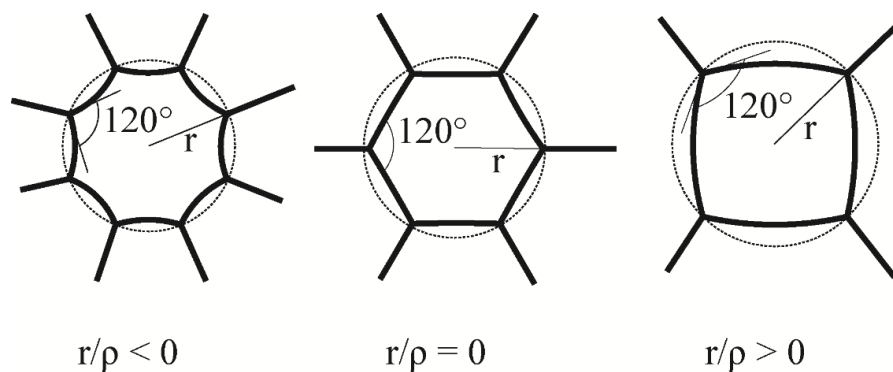
Obrázek 3-8 Cobleho model mikrostruktury 1) Tetrakaidekahedron s tubulárními póry, 2) Tetrakaidekahedron s izolovanými sférickými póry, 3) Tetrakaidekahedron (komolý oktaedron) [9]

Ve třetí fázi slinování tedy dochází k uzavírání pórů a množství zbylých uzavřených pórů nepřímo určuje výsledné vlastnosti materiálu. Termodynamická podmínka uzavírání pórů v jednosložkové soustavě říká, že se pór bude uzavírat jen v případě, že bude obklopen určitým počtem zrn. Energeticky nejvýhodnější pór je takový, který je obklopen 6 zrn a tvoří tak šestiúhelník s dihedrálním úhlem 120° . U této konfigurace je pór stabilní a nemění svoji velikost. Pokud je pór obklopen více jak 6 zrn, má tendenci expandovat, jelikož hranice zrn je konvexně zakřivená. Naopak v případě obklopení póru méně jak 6 zrn daný pór zaniká. Termodynamickou podmínku zániku pórů vyjadřuje rovnice (7):

$$\theta = \left(1 - \frac{2}{n}\right)\pi [^\circ], \quad (7)$$

kde θ je velikost dihedrálního úhlu a n je počet zrn, které daný pór obklopují [13].

Schéma uzavřeného póru obklopeného různým počtem zrn je znázorněno na Obrázku 3-9.



Obrázek 3-9 Zakřivení rozhraní v okolí póru [9]

Uzavírání pórů lze do jisté míry ovlivnit zvýšením teploty, kdy dojde ke zhrubnutí zrna a sníží se tak počet zrn obklopujících pór a následně může dojít ke slinování. Jen mechanismy, které mohou přenášet hmotu z oblasti hranice zrn (difuze po hranici zrna a difuze mřížkou, jak je patrné z Tabulky 3-1), způsobují slinování a zánik pórů [8].

Tabulka 3-1 Mechanismus přesunu hmoty při slinování [9]

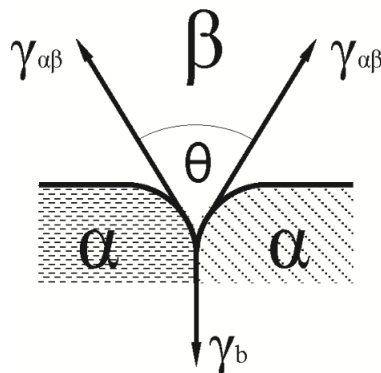
<i>Mechanismus transportu hmoty</i>	<i>Zdroj hmoty</i>	<i>Cíl transportu hmoty</i>	<i>Parametr určující mechanismus</i>
Transport přes pevnou fázi			
Difuze po hranici zrna	Hranice zrna	Krček	Difuzivita po hranici zrn
Viskózní tok	Vnitřní objem	Krček	Viskozita
Povrchová difúze	Povrch zrna	Krček	Povrchová difuzivita
Difúze mřížkou	Hranice zrna	Krček	Mřížková difuzivita
Transport přes plynnou fázi			
Odpařování/kondenzace	Povrch zrna	Krček	Rozdíl v tlaku
Plynná difúze	Povrch zrna	Krček	Difuzivita plynu

Dihedrální úhel

Tento úhel je definován pomocí rovnováhy povrchové energie materiálu a okolí a určuje stabilitu póru. Je to úhel, který svírají hranice zrn v místě kontaktu (viz Obrázek 3-10) [8]. Tento úhel je závislý na energiích v jednotlivých fázích a může nabývat různých hodnot, a tak existuje určitá rovnováha mezi počtem zrn, které obklopují pór a dihedrálním úhlem [9], která je dána vztahem:

$$\gamma_b = 2\gamma_{\alpha\beta} \cdot \cos \frac{\theta}{2}, \quad (8)$$

kde γ_b [J·m⁻²] je energie na hranici zrn, $\gamma_{\alpha\beta}$ [J·m⁻²] mezifázová energie rozhraní α a β , θ [°] je dihedrální úhel.



Obrázek 3-10 Povrchové napětí a dihedrální úhel na hranici dvou zrn [9]

3.3.2 Slinování v kapalně fázi

Z hlediska slinování je přítomnost kapalně fáze příznivě stav, protože s rostoucím kapilárním tlakem roste i tlak mezi částicemi a dochází tak k rychlejšímu přenosu atomů a iontů, a tak i k rychlejší difuzi. Problémem ale je, že kapalně fáze zůstává po slinování na hranici zrn jako skelně fáze a snižuje tak mechanické vlastnosti výsledného produktu.

Tato skutečnost vysvětluje například průsvitnost čínskému porcelánu, což je silikát s obsahem SiO_2 , u kterého dochází při teplotě slinování k zaplnění všech pórů skelnou fází a tím získá průsvitnost. Hlína, ze které je takovýto porcelán vyroben, musí mít ale přesné složení, aby se zaplnily všechny póry a nemusel se výsledný produkt glazovat. Tohoto jevu se v pokročilé keramice využívá jen zřídka kvůli nedostatečným mechanickým vlastnostem.

3.3.3 Slinování pomocí viskózního toku

Pokud je podíl kapalně fáze dostatečně vysoký, může být dosaženo úplného zhutnění výlisku za pomoci viskózního toku směsi kapalina-prášek beze změny tvaru zrna během zhutňování [9].

3.3.4 Přechné slinování s kapalnou fází

Tato metoda kombinuje metody slinování v kapalně i pevně fázi. V počáteční fázi slinování se formuje výlisek, následně kapalně fáze v průběhu slinování vymizí a ke zhutňování dochází už v pevně fázi, jelikož rovnovážnou fází je právě pevně fáze [9].

3.4 Technologie slinovacího procesu

3.4.1 Beztlaké slinování

Konvenční slinování

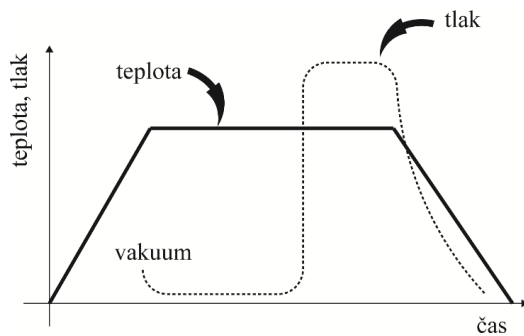
Tato technika je jedna z nejjednodušších metod slinování pokročilých keramických materiálů. Je označována jako „Control rate of heating“, a jde o jednoduché rovnoměrné zahřívání tělesa v peci a následnou výdrž na slinovací teplotě.

3.4.2 Slinování za přítomnosti tlaku

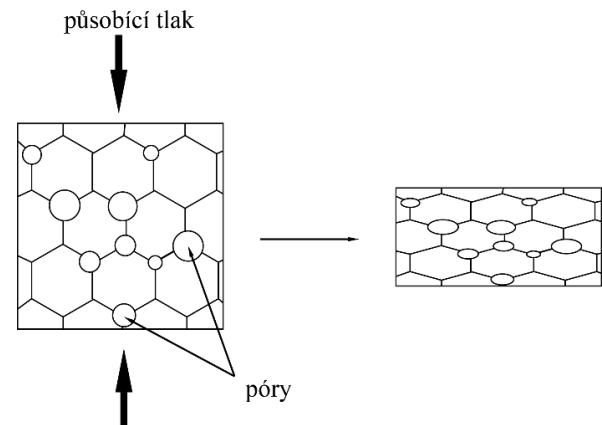
Výhodami této technologie je v první řadě schopnost dosažení vysoké hustoty a současně malých zrn ve struktuře díky snížení slinovací teploty. Tím tak dochází ke zvýšení mechanických a funkčních vlastností [4].

Lisování za horka (Hot pressing, HP)

Jde o nejrozšířenější metodu slinování s použitím externího tlaku, kdy dochází k současně působení tlaku a teploty, tzn., že při slinování vzorku, který je umístěn ve formě, dochází zároveň i ke tvarování [4]. Závislost teploty (tlaku) na čase je znázorněna na Obrázku 3-11. Touto metodou se vyrábí jednoduché tvary jako například disky. Ke zhutňování prášku dochází ve směru působícího tlaku, jak je možné vidět na Obrázku 3-12.



Obrázek 3-11 Schéma teplotního a tlakového cyklu při HP [12]



Obrázek 3-12 Vývoj mikrostruktury během HP [4]

Izostatické lisování za horka (Hot isostatic pressing, HIP)

Izostatické lisování za horka se využívá při výrobě objektů se složitějšími tvary. Keramický polotovár se nachází ve fázi otevřené pórovitosti, proto je nutné uzavřít ho do skleněné nebo kovové kapsle, která se následně umístí do tlakové nádoby [12]. Polotovár není možné bez použití kapsle slinovat, jelikož tomuto procesu brání plyn v pórech [14]. Jinou možností je tzv. předslinutí materiálu za pomoci konvenčního slinování do fáze uzavřené pórovitosti, kdy následné uzavření v kapsli není nutné.

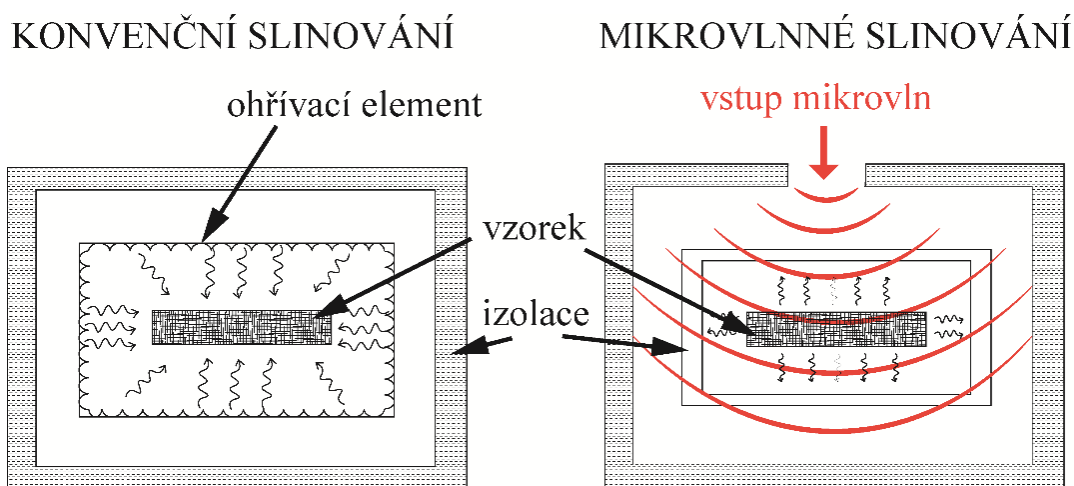
Tlak inertního plynu (například argonu) v komoře umožňuje slinutí keramiky do vyšší hustoty, což eliminuje povrchové praskliny, póry a dutiny [15]. Kvalita takto vyrobené keramiky je nejlepší ve srovnání s ostatními metodami s použitím tlaku, jelikož takto vyrobený materiál má ve všech směrech stejné vlastnosti díky působení okolního tlaku a je eliminován výskyt trhlin a pórů.

3.4.3 Nekonvenční slinování

Mikrovlnné slinování

Procesu slinování je docíleno pomocí interakce elektromagnetického záření a atomů, iontů, popřípadě molekul materiálu. Tento postup lze využít jen u keramických materiálů, které mikrovlnné záření pohlcují a následně ho přetváří na teplo. U materiálů, které nejsou schopny vysokého pohlcování mikrovlnného záření lze využít tzv. susceptor pro přehřev. Obecně s rostoucí teplotou mají materiály větší schopnost pohlcovat mikrovlny.

U složitých tvarů je nevýhodou obtížná kontrola celého slinovacího procesu, kdy může být výsledná struktura materiálu po slinování nehomogenní. Naopak výhodou je možnost využití vysokých rychlostí ohřevu (i více jak $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [16]. Porovnání postupu konvenčního a mikrovlnného slinování je znázorněno na Obrázku 3-13.



Obrázek 3-13 Porovnání konvenčního a mikrovlnného slinování [17]

Spark plasma sintering (SPS)

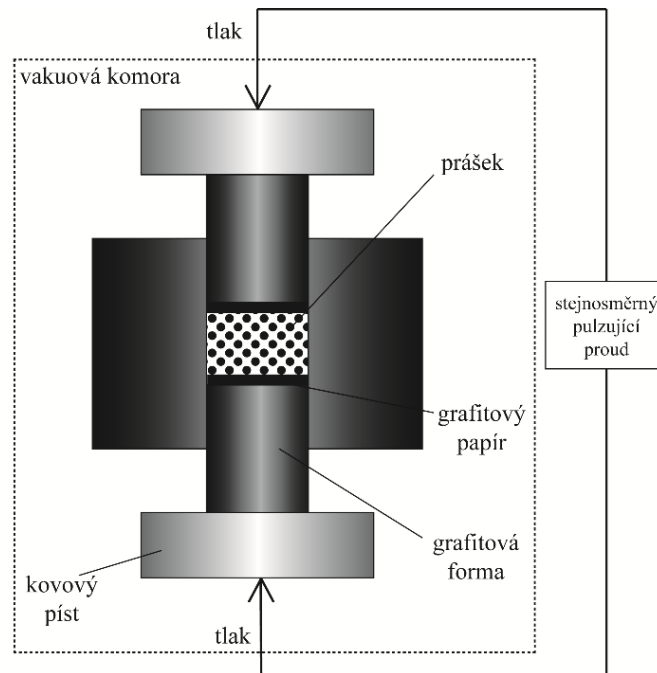
Při této metodě je prášek umístěn do grafitové formy. K ohřevu dochází průchodem pulzujícího stejnosměrného proudu přes kovové písty a grafitovou formu za současného působení vnějšího tlaku (viz Obrázek 3-14). Díky přímému ohřevu je možné dosáhnout vysokých rychlostí ohřevu (až $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Vysoké rychlosti ohřevu pak mají vliv na výslednou strukturu materiálu, jelikož tak může dojít ke snížení slinovacího času, a tedy k zabránění růstu zrn. Nedostatkem této metody je omezení tvaru formy, do které se prášek nebo polotovar umísťuje [16].

Hlavními požadavky na spolehlivé měření teploty v SPS je krátká reakční doba, malé zpoždění a vysoká reprodukovatelnost. Dalším cílem je dosažení měření teploty co nejbližší slinovanému vzorku, což vede k nutnosti použití různých měřících metod pro různé typy aplikací. Teplota je obvykle měřena pomocí termočlánku, který je umístěn v radiálním otvoru uvnitř komory nebo radiálním pyrometrem umístěným vně komory. Jinou možností je měření pomocí axiálního pyrometru, který měří teplotu nad středem vzorku. [18]

Jako nejčastěji používaná atmosféra pro slinování v SPS se používá nízké vakuum (10^{-4} až 10^{-5} bar), inertní plyn (Ar nebo N až do 1,3 bar) nebo redukovaná směs vodíku využívaná u kovových materiálů a neoxidových keramik. Standardní grafitové písty začnou reagovat s kyslíkem přítomným ve vzorcích při teplotách cca $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následná tvorba CO (například v důsledku absorpce vlhkosti) způsobuje redukcí atmosféry a intenzivní přenos plynné fáze mezi vzorkem a grafitovou formou tak dlouho, dokud je vzorek ve fázi otevřené pórovitosti. To může mít za následek redukcí oxidů nebo dokonce precipitaci karbidů a uhlíku ve vzorku. [18]

Složení atmosféry a parciální tlak jejích složek má obvykle vliv na strukturní defekty a difuzivitu slinovaného materiálu. Z tohoto důvodu je tedy v závislosti na volbě slinovací atmosféry ovlivněn růst zrna, stabilita fází i kinetika zhutňování. Obecně platí, že snížení celkové povrchové energie částic vede k absorpci určitých druhů plynů, vody, nebo organických látek, což může způsobit modifikaci termodynamické hnací síly nutné pro zmenšení povrchu a následný proces slinování [19].

Snížení zhutnění bylo pozorováno, pokud byl jako slinovací atmosféra použit oxid uhelnatý. V tomto případě docházelo k tvorbě vrstev uhličitánů inhibujících difuzi (zpomalení procesu) [20]. Navíc plyny uzavřené v pórech brání dosažení plného zhutnění a kvůli nárůstu tlaku může dojít k desinteringu [21]. Coble [22] provedl experiment, ve kterém došel k závěru, že u Al_2O_3 dopovaného MgO můžeme dosáhnout téměř 100 % zhutnění, pokud se použije atmosféra vodíku nebo kyslíku, naopak při použití atmosféry He, N nebo Ar úplného zhutnění nedosáhneme. Tyto plyny nelze odstranit z pórů, jelikož mají nízkou rozpustnost a difuzivitu v Al_2O_3 [18].



Obrázek 3-14 Schéma SPS [16]

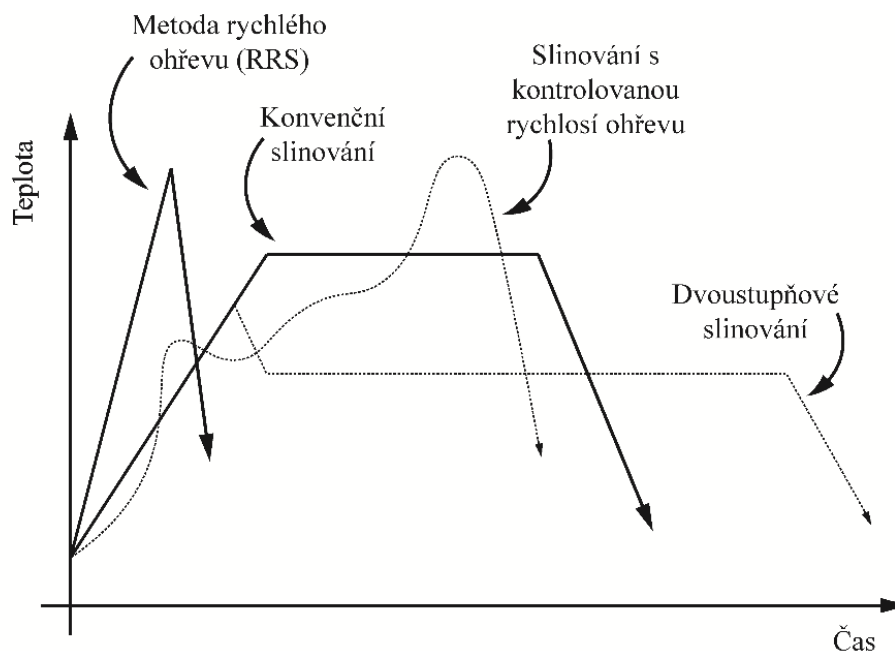
Flash sintering (FS)

Při metodě FS je vzorek z vodivé keramiky předehříván na teplotu, kdy vede elektrický proud. Proces zhutňování se překrývá s náhlým průchodem elektrického proudu přes vzorek, přičemž se měný odpor materiálu postupně s rostoucí teplotou snižuje, což vede ke zvýšení ztrátového výkonu a v důsledku toho k vyšší rychlosti ohřevu. Vzhledem k tomu, že vysoká rychlost ohřevu je pro FS význačnou charakteristikou, je možné že má na rychlé zhutnění větší vliv než přítomnost elektrického pole [23].

U materiálu TZ-3Y (ZrO_2 stabilizovaný 3 mol % Y_2O_3) bylo pozorováno, zda má přítomnost elektrického pole při použití metody FS zásadní vliv na rychlost zhutňování, anebo je keramika slinuta v několika vteřinách vlivem velké rychlosti ohřevu. Z výsledků experimentu bylo vyvozeno, že rychlé zhutnění při FS u materiálu TZ-3Y je alespoň z části dáno vysokou rychlostí ohřevu [23].

3.5 Metody slinovacího procesu

Metody slinování se dělí podle aplikovaného teplotního profilu, což je popsáno pomocí Obrázku 3-15.

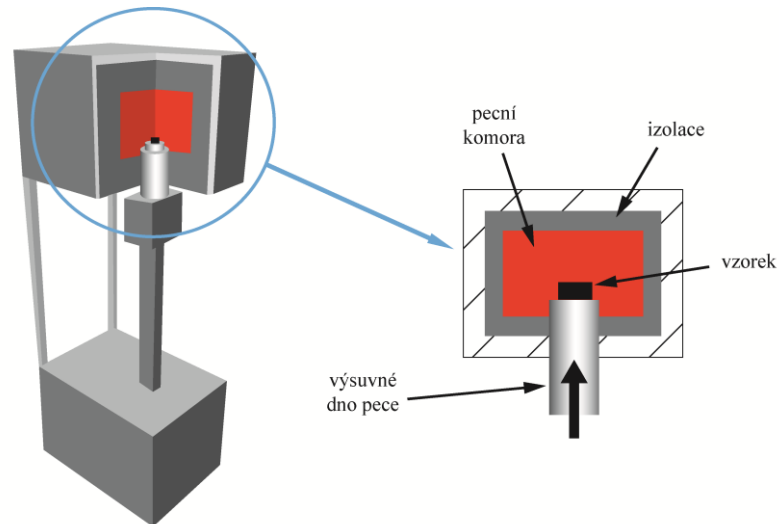


Obrázek 3-15 Závislost teploty na čase pro různé slinovací cykly [24]

3.5.1 Metoda rychlého ohřevu:

Metoda Rapid Rate Sintering (RRS) je metoda využívající rychlý ohřev materiálu, což umožňuje rychlé překonání stádia, kdy probíhá povrchová difuze a růst krčků, který snižuje hnací sílu slinování [1]. Celý proces může probíhat kontrolovaně v rychlé peci s výsuvným dnem, jejíž příklad je znázorněn na Obrázku 3-16. Na výsuvné dno se umístí připravené vzorky a pomocí nastaveného programu dochází k řízenému zasouvání dna do vnitřku pece [25].

Výhodou celého procesu je vysoká rychlost ohřevu a chlazení což znamená zkrácení celého výrobního postupu. Naopak nevýhodou je možný vznik trhlin způsobený velkými teplotními rozdíly při ohřevu (chlazení) [26]. Při slinování může také docházet k různé rychlosti zhutňování povrchové vrstvy a středu materiálu, což má za následek nehomogenní strukturu [27]. Materiál je následkem rychlého ohřevu plně zhutněn na povrchu, zatímco střed je pórovitý, a ani při opakovaných delších výdržích v peci nedochází k dalšímu smrštění. Takovéto uspořádání mikrostruktury se často označuje jako „core-shell“ struktura [27].



Obrázek 3-16 Schéma rychlé pece s výsuvným dnem [25]

3.5.2 Slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu

Tato metoda slinování (Rate controlled sintering, RCS) je metodou s řízenou rychlostí zhutňování, při níž je rychlost smršťování redukována ve fázi otevřené pórovitosti, což by podle [28] mělo směřovat ke vzniku slinovaných vzorků s více homogenní strukturou a menšími zrny. Při této metodě se nejčastěji využívá vysokoteplotní dilatometr, který pomocí zpětnovazebné smyčky reaguje na probíhající rychlost zhutňování změnou teploty tak, aby byla rychlost zhutňování konstantní.

3.5.3 Jednostupňové slinování

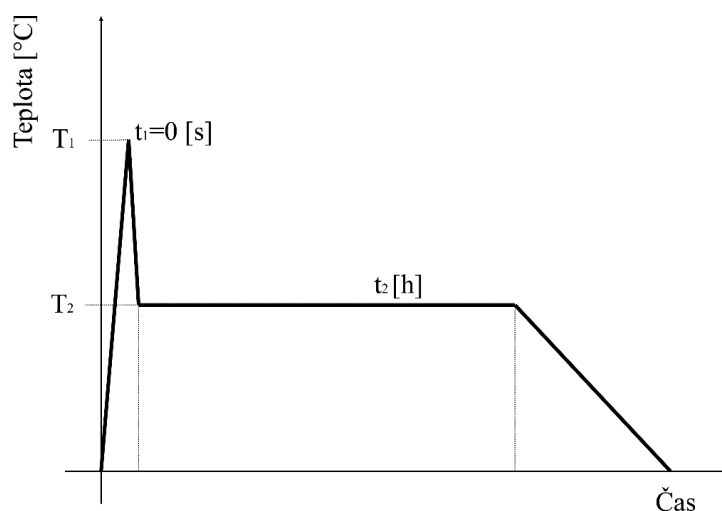
Jednostupňové slinování bývá často označováno jako metoda Constant Rate of Heating [29] nebo konvenční slinování, jelikož jde o zahřívání vzorku konstantní rychlostí s následnou výdrží na dané teplotě. Je to velmi jednoduchý proces a lze jej tak praktikovat v jakékoli běžně dostupné peci.

3.5.4 Dvoustupňové slinování

Metoda dvojstupňového slinování (Two-step sintering, TSS) byla předvedena v roce 2000 v časopise *Nature* [1]. Jde o metodu dvoufázového slinování, patřící mezi postupy beztlakého slinování, která se skládá z následujících kroků:

- 1) Slinování na konstantní rychlosti ohřevu až do relativní hustoty materiálu $>75\%$ teoretické hustoty (*t.d.*). Relativní hustota slinovaných vzorků by měla být $75-92\%$ *t.d.* [1]. Tato hustota zaručuje vymizení superkritických pórů, zatímco ostatní póry se stanou nestabilními, takže je možné slinování za snížené teploty [1].
- 2) Snížování teploty o $100-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následné slinování vzorku po dobu několika desítek hodin na této snížené teplotě (viz Obrázek 3-17).

Podle autorů této teorie je aktivační energie růstu zrn vyšší než aktivační energie slinování, proto může dojít na snížené teplotě k navýšení hustoty bez následného růstu zrna.

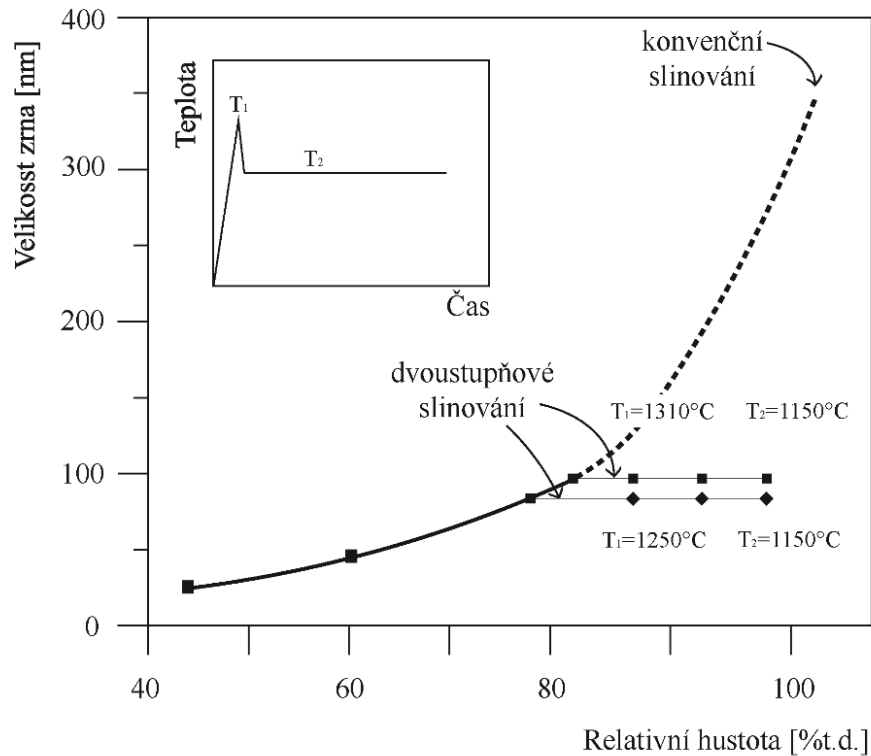


Obrázek 3-17 Dvoustupňové slinování [5]

Úvodní experimenty TSS provedené Chenem a Wangem:

Metoda TSS je široce využívána k získání keramických materiálů s kontrolovanou mikrostrukturou. V článku [5] byl popsán efekt přidání přísad Y_2O_3 do keramického prášku s velikostí zrn od 10 do 100 nm. V tomto experimentu se zkoumal vztah mezi relativní hustotou a velikostí zrna u materiálu Y_2O_3 . Menšího zrna při stejné hustotě bylo dosaženo při zvolení nižší teploty T_1 . Graf na Obrázku 3-18 popisuje vztah mezi relativní hustotou a velikostí zrn u materiálu Y_2O_3 . V případě, kdy byla použita metoda TSS, byla velikost zrn cca 2x menší než při konvenčním slinování [5; 1].

Aplikace TSS u materiálu TZ-3Y měla uspokojující výsledky v oblasti zmenšení růstu zrna ve srovnání s konvenčními metodami. Autoři se také shodují na tom, že dobrá homogenita surových výlisků je podstatnou podmínkou pro dobrou aplikaci tohoto postupu. V experimentu byly vytvořeny cylindrické výlisky z práškového materiálu ZrO_2 stabilizovaného 3 mol % Y_2O_3 . Nejlepších výsledků se dosáhlo v případě, kdy byla teplota T_1 zvolena 1300 °C s výdrží 1 minutu a následně T_2 1150 °C s výdrží 30 hodin. Hustota po prvním kroku byla 83 % t.d. Z pokusů bylo také vyvozeno, že počáteční velikost zrn a proces tvorby green body má vliv na konečnou velikost zrn – při lisování jsme schopni získat u finálního produktu menší zrna než v případě vstřikování [5; 30].



Obrázek 3-18 Vztah mezi relativní hustotou a velikostí zrna u Y_2O_3 při konvenčním slinování a při TSS podle Chena a Wangu [5; 1]

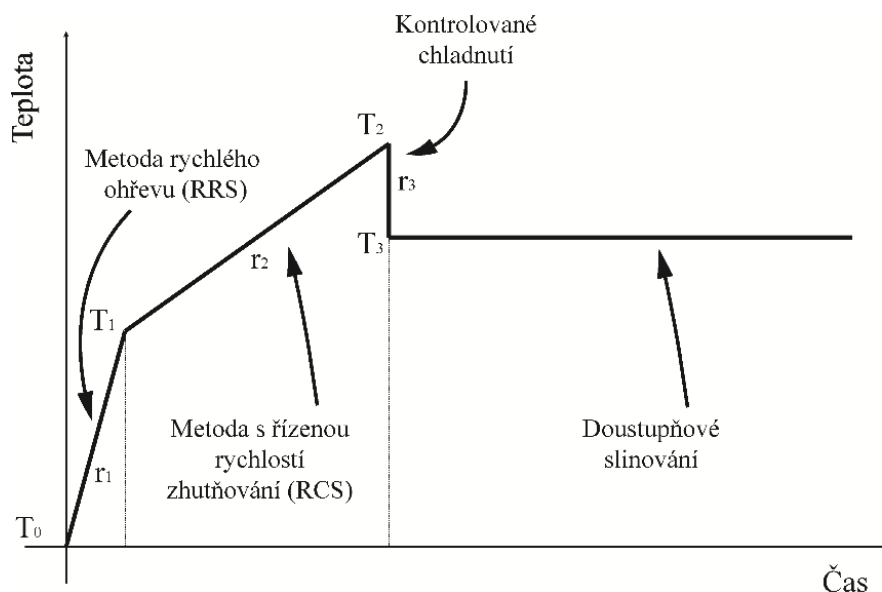
Z výsledků experimentu bylo vyvozeno, že vlastnosti výchozího práškového materiálu, jako jsou například velikost částic, množství pórů v surovém výlisku nebo mikrostrukturní homogenita jsou faktory, které ovlivňují proces TSS hlavně u materiálů Al_2O_3 a ytrem stabilizovaný ZrO_2 [5]. Tato metoda říká, že pokud snížíme teplotu prvního i druhého kroku navzdory delším prodlevám na druhé z teplot, jsme schopni získat menší velikost zrn při dosažení stejných hustot získaných při konvenčním slinování [5]. Metoda dvoustupňového slinování je efektivní metoda, při které lze kontrolovat mikrostrukturu, v porovnání s dražšími metodami jako je například SPS. Nicméně metody jako je SPS a mikrovlnné slinování jsou více efektivní pro určité materiály – konkrétně pro ZrO_2 stabilizovaný pomocí Y_2O_3 [5].

Úspěšnost TSS v závislosti na volbě použitého materiálu

Doposud byl pozorován úspěšný vliv TSS na snížení velikosti zrna převážně u kubických materiálů, jako jsou Y_2O_3 [1; 31], $BaTiO_3$ [24; 32; 33], $SrTiO_3$ [34; 35] nebo kubický- ZrO_2 [36; 37]. Menších úspěchů se dosáhlo u materiálů, jako je např. tetragonální ZrO_2 [35; 38; 39; 40]. Dvoustupňové slinování vedlo u různých materiálů k odlišným výsledkům pravděpodobně z důvodu odlišných prášků, které byly použity, a také kvůli jednotlivým technologiím přípravy green body a následnému slinovacímu postupu [16]. Například v případě tetragonálního ZrO_2 byl poměr velikosti zrn SSS/TSS 2,5 [30] nebo 1,1 [6] a v případě kubického ZrO_2 7 [36] nebo 2 [6].

3.5.5 Třístupňové slinování

Tato metoda byla zveřejněna v roce 2005 a kombinuje 3 různé metody – rychlý ohřev, slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu a dvoufázové slinování (viz Obrázek 3-19). Nejprve dochází k zahřívání vzorku metodou rychlého ohřevu (RRS), kdy lze zabránit povrchové difúzi, jelikož teplota vzroste velmi rychle. Následuje slinování s řízenou rychlostí zhutňování (RCS), kdy nejrychleji roste hustota materiálu. Zahřívání je nutné zpomalit, aby nedošlo k pohlčení póru dovnitř zrna. Posledním krokem je snížení teploty a následná dlouhá výdrž na této teplotě, aby se zabránilo růstu zrna a dosáhlo se plného zhutnění [41; 42].

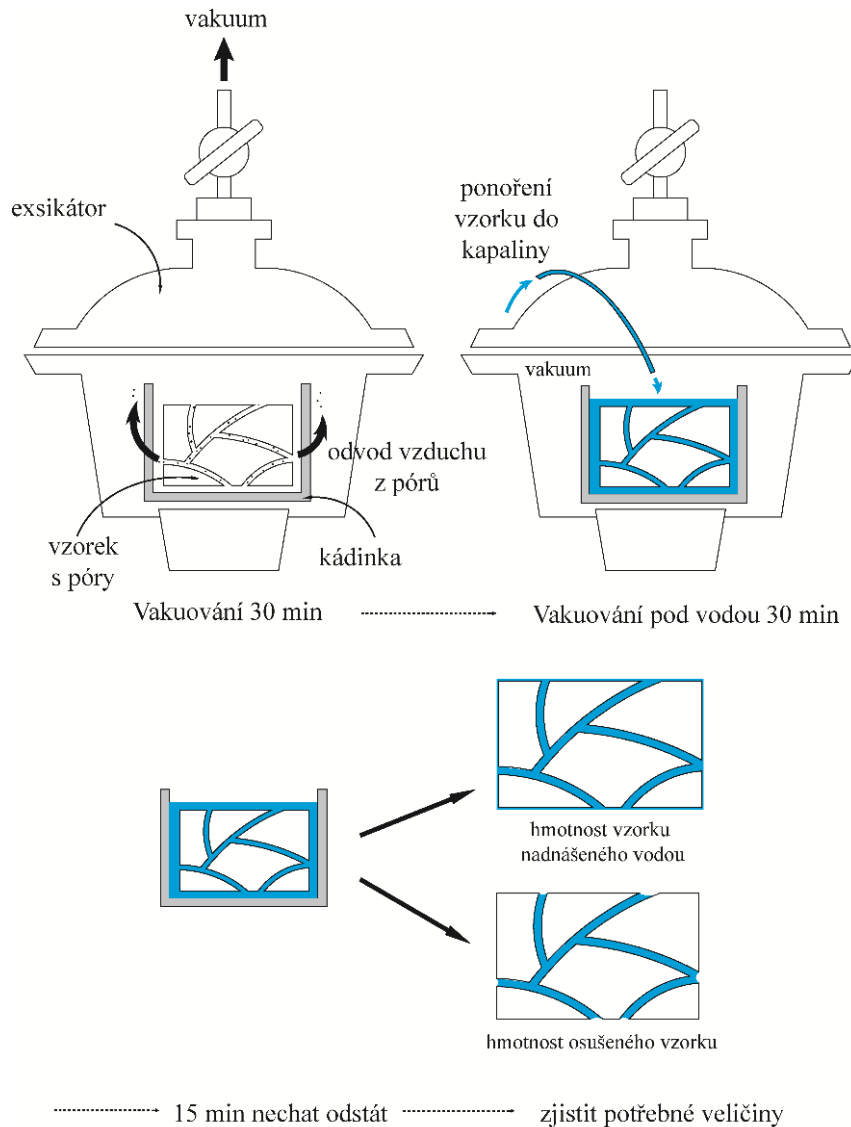


Obrázek 3-19 Schéma trojfázového slinování [42]

3.6 Metodika měření hustoty pro keramické materiály

Při zjišťování hustoty jednotlivých vzorků po první fázi slinování je zaprvé potřeba zjistit hmotnost suchého vzorku. Toho se dosáhne tak, že vzorky necháme alespoň hodinu pod infralampou, abychom je zbavili vzdušné vlhkosti. Po tomto nezbytném kroku můžeme na analytických zkalibrovaných vahách zjistit hmotnost m_1 (hmotnost suchého vzorku).

Dalším krokem je vložení vzorku do exsikátoru, což je tlustostěnná skleněná nádoba se zabroušeným víkem, pomocí které jsme schopni odvést vzduch, který se nachází uvnitř pórů vzorku. Je zapotřebí alespoň 30 minut vakuovat a následně do kádinky se vzorky napustit destilovanou vodou (tak, aby byly vzorky zcela ponořené) a dalších 30 minut vakuovat. Po uplynutí dané doby lze kádinku z exsikátoru vyjmout. Před zjišťováním dalších veličin (m_2 hmotnost vzorku nadnášeného vodou, m_3 hmotnost osušeného vzorku) necháme vzorky alespoň 15 minut odstát na vzduchu za působení atmosférického tlaku. Následně lze vzorky zvážit pod vodou (hmotnost m_2) a po osušení filtračním papírem můžeme zjistit hmotnost m_3 (viz Obrázek 3-20).



Obrázek 3-20 Proces využití exsikátoru a zjišťování jednotlivých hmotností vzorků pro výpočet relativní hustoty slinutých vzorků

Po zjištění všech potřebných veličin, jako jsou hmotnost suchého vzorku, hmotnost vzorku nadnášeného vodou, hmotnost osušeného vzorku a teplota okolí při vážení, jsme schopni spočítat relativní hustotu daného vzorku. Pro větší přesnost proces několikrát opakujeme, abychom získali více dat pro porovnávání.

Do výpočtu relativní hustoty musíme zahrnout hustotu destilované vody, která byla při pokusu použita. Ta však svoji mění hustotu v závislosti na okolní teplotě, což vyjadřuje vztah [43]:

$$\rho_{H_2O} = \left(\frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \right) + 0,9984 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}, \quad (11)$$

kde T_{H_2O} [°C] je aktuální teplota destilované vody při daném měření.

Pokud známe hustotu vody při dané teplotě, může být relativní hustota vzorků spočítána podle rovnice [43]:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor.}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (12)$$

kde, m_1 je hmotnost suchého vzorku, m_2 hmotnost vzorku nadnášeného vodou, m_3 hmotnost vzorku, který byl osušen filtračním papírem a ρ_{H_2O} je hustota vody [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] v závislosti na okolní teplotě podle Rovnice (11).

Při zjišťování hustot vzorků na konci celého procesu dvoustupňového slinování se využívá Archimedova zákona a je opět zapotřebí nechat vzorky vysušit pod infralampou. Poté se zjišťuje hmotnost suchého vzorku a série hmotností vzorku nadnášeného vodou. Následně se provedou náležité výpočty a zjistí se relativní hustota pro každý vzorek podle rovnice [44]:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{H_2O} \quad [\%], \quad (13)$$

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité práškové keramické materiály

Pro experimentální část bakalářské práce byly použity 3 různé materiály. Jejich podrobné informace jsou uvedeny v Tabulce 4-1. Z3Y je označení pro materiál ZrO_2 dopovaný 3 mol. % Y_2O_3 , který má tetragonální krystalovou mřížku. Z8Y označuje ZrO_2 dopovaný 8 mol. % Y_2O_3 a Z8YSB označuje ZrO_2 dopovaný 8 mol. % Y_2O_3 , jehož částice jsou zakulaceny a spojeny do větších granulí pomocí pojiva (SB = smooth binder). Materiály Z8Y i Z8YSB mají kubickou krystalovou mřížku.

Tabulka 4-1 Přehled použitých práškových materiálů

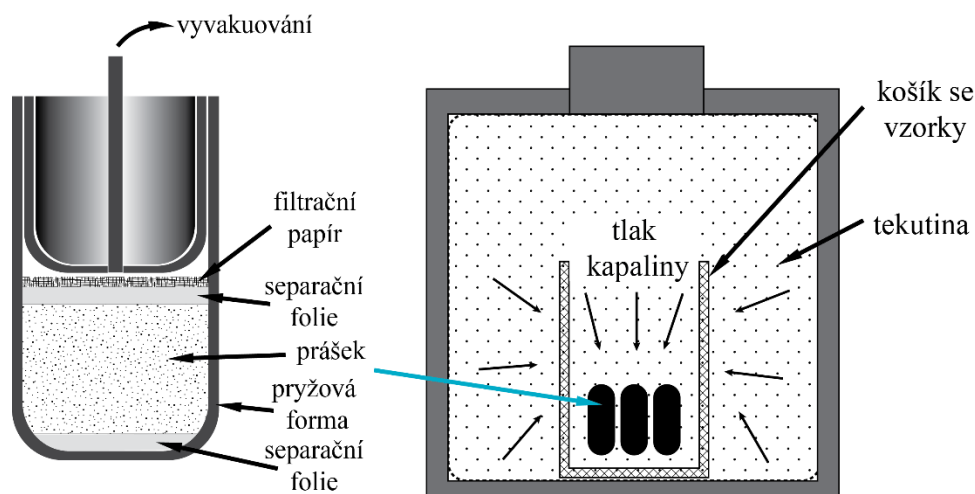
Materiál	Krystalová mřížka	Typ	Výrobce	D^* [nm]	Teoretická hustota [g.cm ⁻³]	Ozn.
ZrO ₂ (+ 3mol% Y ₂ O ₃)	Tetragonální	TZ-3Y	Tosoh, Japonsko	80	6,08	Z3Y
ZrO ₂ (+8mol% Y ₂ O ₃)	Kubická	TZ-8Y	Tosoh, Japonsko	80	5,99	Z8Y
ZrO ₂ (+ 8mol% Y ₂ O ₃)	Kubická	TZ-8YSB	Tosoh, Japonsko	140	5,99	Z8YSB

* D je velikost částic, která je uvedena v materiálových listech

4.2 Příprava keramických polotovarů

12 g prášku bylo napěchováno do cylindrických lisovnic, po dobu 10 minut vakuováno a následně pod tlakem 300 MPa za studena lisováno (CIP, Autoclave engineering Inc., USA), aby se vytvořily keramické polotovary (viz Obrázek 4-1). Takto vytvořené disky byly rozřezány na menší vzorky o hmotnosti cca 1 g.

U materiálu Z8YSB bylo před rozřezáním polotovaru provedeno předžhání rychlostí 1 °C/min na teplotu 400 °C po dobu 1 hodiny. Tento proces byl proveden z důvodu odstranění pojiva.



Obrázek 4-1 Postup manuální výroby práškového polotovaru a schéma CIP

4.3 První stupeň slinování metodou RRS

První slinovací krok na teplotu T_1 byl proveden v rychlé peci HT 180C (Clasic, Česká republika). Teploty tohoto kroku se volily s ohledem na výzkum provedený v roce 2009 s využitím dilatometrických křivek [6]. Rozmezí teplot, pro které je hustota po prvním kroku slinování v oblasti 75 až 92 % *t.d.*, je podle článku [6] vypsáno v Tabulce 4-2.

Tabulka 4-2 Teploty, při kterých dané materiály dosáhnou relativních hustot od 75 do 92 %*t.d.* po prvním kroku [6]

<i>Materiál</i>	$\rho_{rel} = 75 \%t.d.,$	$\rho_{rel} = 92 \%t.d.,$
	$T [^{\circ}C]$	$T [^{\circ}C]$
Z3Y	1263	1343
Z8Y	1313	1376
Z8YSB	1381	1462

Pro dané materiály byly vybrány různé rychlosti ohřevu na příslušné teploty T_1 . Tyto teploty prvního kroku slinování s příslušnými rychlostmi ohřevu pro všechny materiály jsou vypsány v Tabulce 4-3.

Tabulka 4-3 Použité teploty T_1 s danými rychlostmi ohřevu pro materiál Z3Y, Z8Y a Z8YSB

Z3Y		Z8Y		Z8YSB	
T_1 [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	T_1 [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	T_1 [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]
1280	50	1150	50	1330	100
	100		1330		10
	200			15	50
1300	50	1330	50	1440	100
	100		100		200
	200		200		240
1320	50	1330	240	1460	350
	100		300		400
	200		440		50
		1420	50	1460	100
			100		200
			200		200
		1440	50		
			100		
			200		

4.4 První stupeň slinování metodou SPS

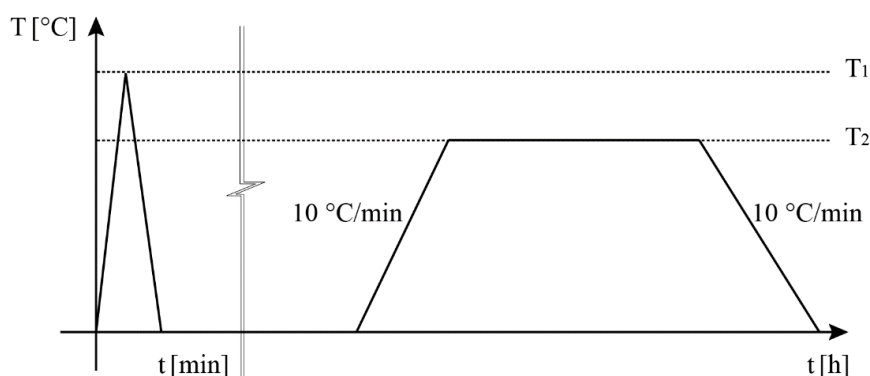
U všech materiálů bylo provedeno slinování na teplotu prvního kroku také v zařízení SPS (SPS 625, Fuji, Japonsko). U tohoto zařízení byly vzorky vloženy do grafitového kelímku tak, aby nedošlo ke slinování za přítomnosti tlaku. Teploty prvního kroku slinování T_1 s danými rychlostmi ohřevu provedeném v SPS jsou pro všechny materiály vypsány v Tabulce 4-4.

Tabulka 4-4 Teploty T_1 s danými rychlostmi ohřevu pro materiál Z3Y, Z8Y a Z8YSB za použití metody SPS

Z3Y SPS		Z8Y SPS		Z8YSB SPS	
T_1 [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	T_1 [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	T_1 [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]
1300	100	1330	100	1440	100
	200		200		200
		1440	100		400
			400		
		1530	100	1530	100
			300		300

4.5 Druhý stupeň slinování v konvenční peci

Po doslinutí všech vzorků, tedy získání konečné hustoty, byly vzorky dále slinovány na teplotě T_2 v peci HT 1780C (Clasic, ČR). Pro materiál Z3Y byla zvolena teplota 1275 °C a výdrž 10 a 20 hodin, pro Z8YSB byla zvolena teplota 1340 °C s výdrží 10 hodin. Tyto teploty a výdrže byly zvoleny na základě článku [6]. Pro Z8Y byla zvolena teplota 1300 °C a 1340 °C a výdrž 10 hodin. Rychlost ohřevu a chladnutí byla 10 °C/min. Schéma celého slinovacího procesu (metodou TSS) je znázorněno na Obrázku 4-2.



Obrázek 4-2 Schéma slinovacího postupu

4.6 Měření hustoty vzorků

Pro měření hmotností vzorků byly použity laboratorní analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 (viz Obrázek 4-3), s přesností až 0,01 mg.



Obrázek 4-3 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 [45]

Relativní hustota vzorků po prvním kroku TSS byla následně stanovena pomocí metody popsané v Kapitole 3.6. Vzorky doslinuté v konvenční peci byly měřeny pomocí metody trojího vážení (viz Kapitola 3.6).

4.7 Příprava vzorků na pozorování mikrostruktury

Řezání

Vzorky byly rozřezány na diamantové pile Accutom-50 (Struers, Německo).

Leštění a broušení

Nařezané vzorky byly zasypány polystyrenem (krasten, ČR) jak je možné vidět na Obrázku 4-4. Polystyren se v peci roztavil a vytvořil pevnou hmotu (viz Obrázek 4-5), pro snadnou manipulaci se vzorky. Takto zalité vzorky byly dále broušeny a leštěny na přístroji TegraPol-25 s hlavou TegraForce-5 od firmy Struers (Německo). Použitá přítlačná síla, otáčky a doba pro jednotlivé procesy jsou vypsány v Tabulce 4-5.



Obrázek 4-4 Nařezané vzorky, které jsou následně zasypány polystyrenem



Obrázek 4-5 Vzorky zalité roztaveným a následně ztuhlým polystyrenem

Tabulka 4-5 Postup broušení a leštění

Krok	Lešticí kotouče/ použitá suspenze	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	Kotouč MD-Piano 120 voda	120 -	300	30	dle potřeby
2	Kotouč MD-Largo Suspenze DiaPro Allergo Largo	9 9	150	30	5
3	Kotouč MD-Largo Suspenze DiaPro Dac	3 3	150	20	5
4	Plátno MD-Dac Suspenze DiaPro NapB	3 3	150	15	3
5	Plátno MD-Dac Suspenze DiaPro NapB	1 1	150	15	3

Po celém procesu broušení a leštění byly vzorky z polystyrenu vypreparovány opětovným ohřevem v peci a následně očištěny pomocí xylenu, ethanolu a destilované vody.

Leptání

Tepelné leptání bylo provedeno ve vysokoteplotní peci (Classic 1620C, Česká republika), kdy bylo dosaženo rychlostí 15 °C/min teploty 1250 °C (teplota tohoto kroku

byla zvolena o 50 až 200 °C nižší, než byla teplota slinování u daných vzorků). Výdrž byla nastavena na 3 minuty a následná rychlost chladnutí byla stejná jako rychlost ohřevu tzn. 15 °C/min až na teplotu 500 °C.

Příprava vzorků pro SEM (skenovací elektronový mikroskop) a studium mikrostruktury

Jednotlivé vzorky byly pomocí oboustranné uhlíkové lepící pásky nalepeny na nosné elementy a nanesením vrstvy tekutého stříbra vodivě spojeny s jejich podstavou, jak je možné vidět na Obrázku 4-6.



Obrázek 4-6 *Vzorky připravené pro SEM*

Zjišťování průměrné velikosti zrna

Průměrná velikost zrn byla následně měřena pomocí lineární průsečkové metody podle normy ČSN EN 623-3.

Inkoustový test

Inkoustový test byl prováděn z důvodu ověření přítomnosti „core-shell“ struktury. Tento test je nutné provést na předem rozřezaných a vyleštěných vzorcích. Na takto připravený povrch se nanese inkoust, který zateče do pórů v mikrostruktuře. Pomocí etanolu se přebytečný inkoust odstraní. Inkoust z pórů za krátký čas vyzlíná, z čehož lze vypořizovat přítomnost a rozložení otevřených pórů.

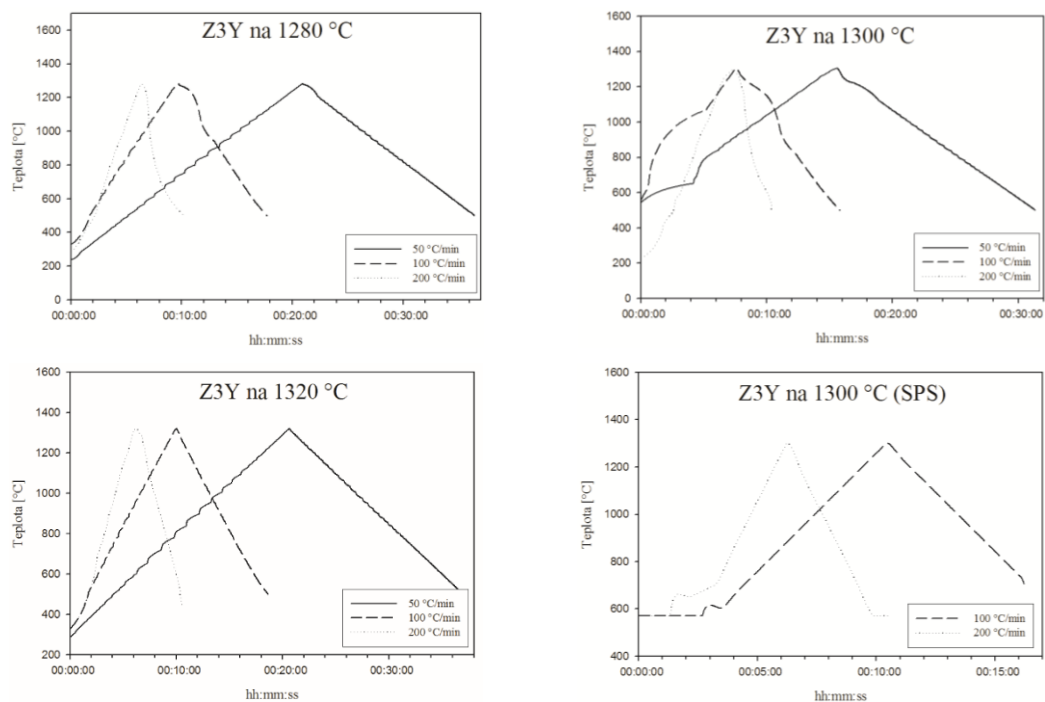
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro přehlednost jsou jednotlivé výsledky rozděleny do kapitol podle zvoleného materiálu.

5.1 Materiál Z3Y

5.1.1 První stupeň slinování metodou RRS a SPS

Na Obrázku 5-1 jsou znázorněny skutečné průběhy teploty jednotlivých předslinovacích cyklů pro materiál Z3Y předslinovaný metodou RRS i SPS. Na obrázcích lze vidět, že ne vždy byla skutečná rychlost ohřevu (na teplotu T_1) a chladnutí rovnoměrná.



Obrázek 5-1 Teplotní závislosti prvního kroku slinování pro Z3Y

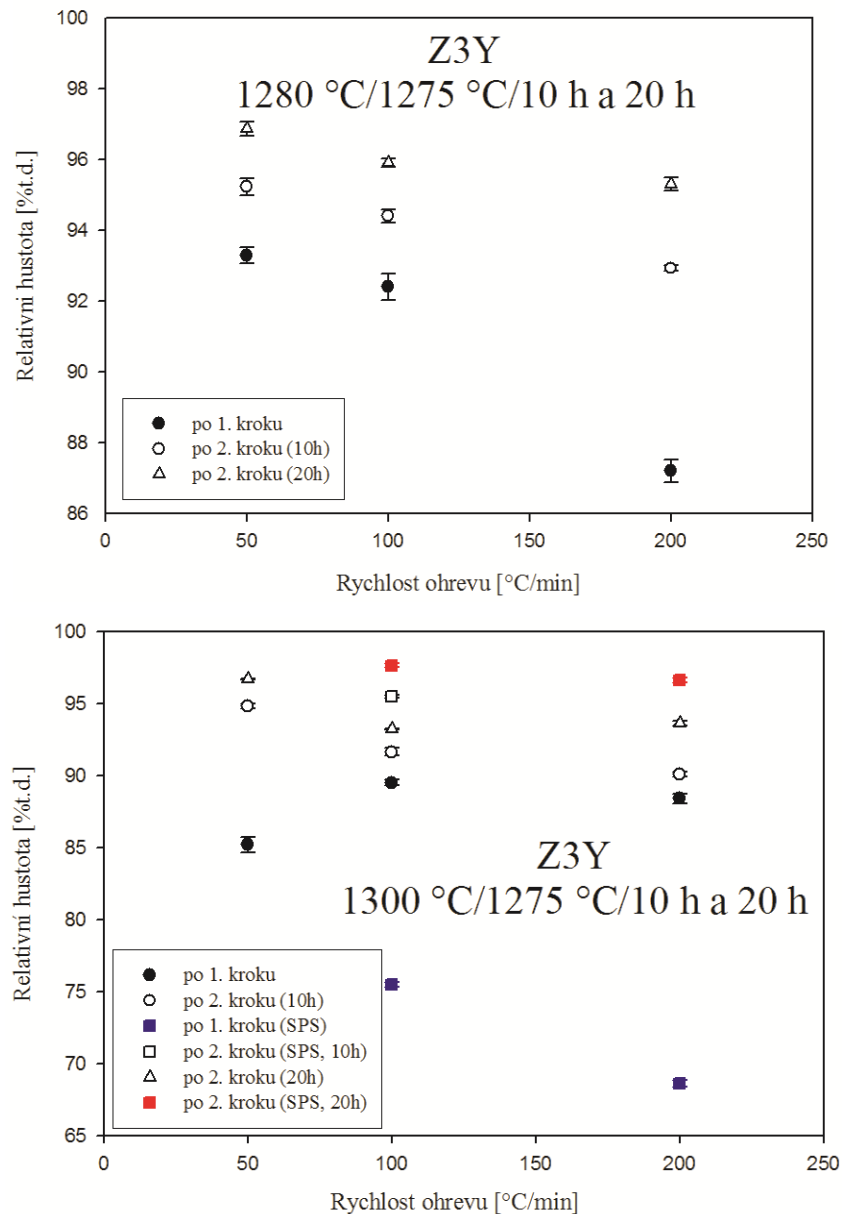
5.1.2 Druhý stupeň slinování v konvenční peci

Výsledné relativní hustoty jednotlivých vzorků lze pozorovat na Obrázku 5-2 a v Tabulce 5-1, ve které jsou uvedeny jednotlivé teplotní cykly i s relativními hustotami po prvním i druhém kroku. Podle očekávání bylo při vyšší rychlosti ohřevu dosaženo menší relativní hustoty. Např. rozdíl výsledných hustot při rychlosti ohřevu 50 °C/min a 100 °C/min pro teplotní profil $1300\text{ °C}/1275\text{ °C}/10\text{ h}$ byl $3\% \text{ t.d.}$ V případě 100 °C/min a 200 °C/min byl rozdíl $1\% \text{ t.d.}$

Tabulka 5-1 Hustoty Z3Y po prvním a druhém kroku TSS při různých rychlostech ohřevu a konkrétních teplotních cyklech

Z3Y					
$\bullet C/\bullet C/h$	Rychlost [$\bullet C/min$]	ρ_{rel} po T_1 [% t.d.]	s/n* [% t.d./-]	ρ_{rel} po T_2 [% t.d.]	s/n* [% t.d./-]
1280/1275/10	50	93,3	0,2/9	95,23	0,24/9
	100	92,4	0,4/9	94,40	0,19/9
	200	87,2	0,3/9	92,81	0,15/9
1280/1275/20	50	93,3	0,2/9	96,88	0,20/9
	100	92,4	0,4/9	95,91	0,12/9
	200	87,2	0,3/9	95,31	0,18/9
1300/1275/10	50	85,2	0,6/9	94,80	0,16/9
	100	89,5	0,2/9	91,63	0,27/9
	100 (SPS)	75,5	0,2/9	95,50	0,11/9
	200	88,4	0,3/9	90,10	0,15/9
1300/1275/20	50	85,2	0,6/9	96,69	0,06/9
	100	89,5	0,2/9	93,22	0,07/9
	100 (SPS)	75,5	0,2/9	97,64	0,13/9
	200	88,4	0,3/9	93,64	0,16/9
	200 (SPS)	68,6	0,2/9	96,62	0,14/9
1320/1285/10	50	96,7	0,5/9	97,07	0,19/9
	100	94,2	0,2/9	95,03	0,15/9
	200	95,9	0,6/9	93,60	0,21/9

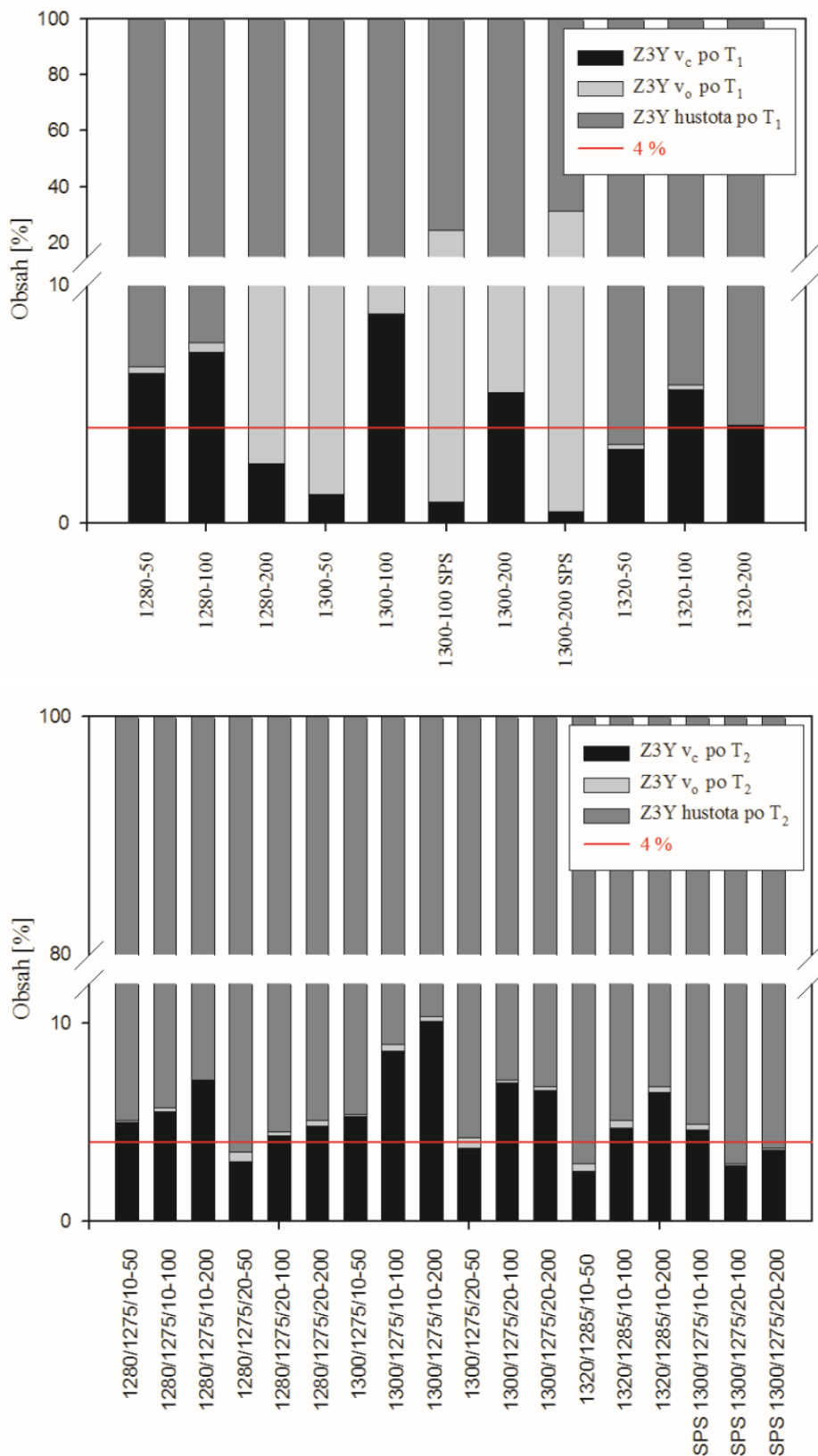
*n je počet měření



Obrázek 5-2 Závislost rychlosti ohřevu na relativních hustotách po prvním a druhém kroku slinování (pro Z3Y)

5.1.3 Posouzení výskytu „core-shell“ struktury

Maximální hodnota relativní hustoty po druhém kroku slinování pro materiál Z3Y byla 97,6 % *t.d.* Článek [6] uvádí hodnoty relativních hustot u tohoto materiálu pro dané teplotní režimy vyšší než 99 % *t.d.* Na základě zkonstruování grafů, které popisují podíl otevřených a uzavřených pórů ve vzorcích (viz Obrázek 5-3) bylo zjištěno, že vyšší rychlosti ohřevu pravděpodobně mají nepříznivý vliv na tvorbu mikrostruktury a materiál s největší pravděpodobností tvoří tzv. „core-shell“ strukturu (Kapitola 3.5.1). Podíl uzavřených pórů by neměl být větší než 4 % [46], což většina vzorků nesplňovala a z tohoto důvodu nebyla na vzorcích sledována výsledná mikrostruktura.



Obrázek 5-3 Podíl uzavřených (v_c) a otevřených (v_o) pórů u vzorků z materiálu Z3Y

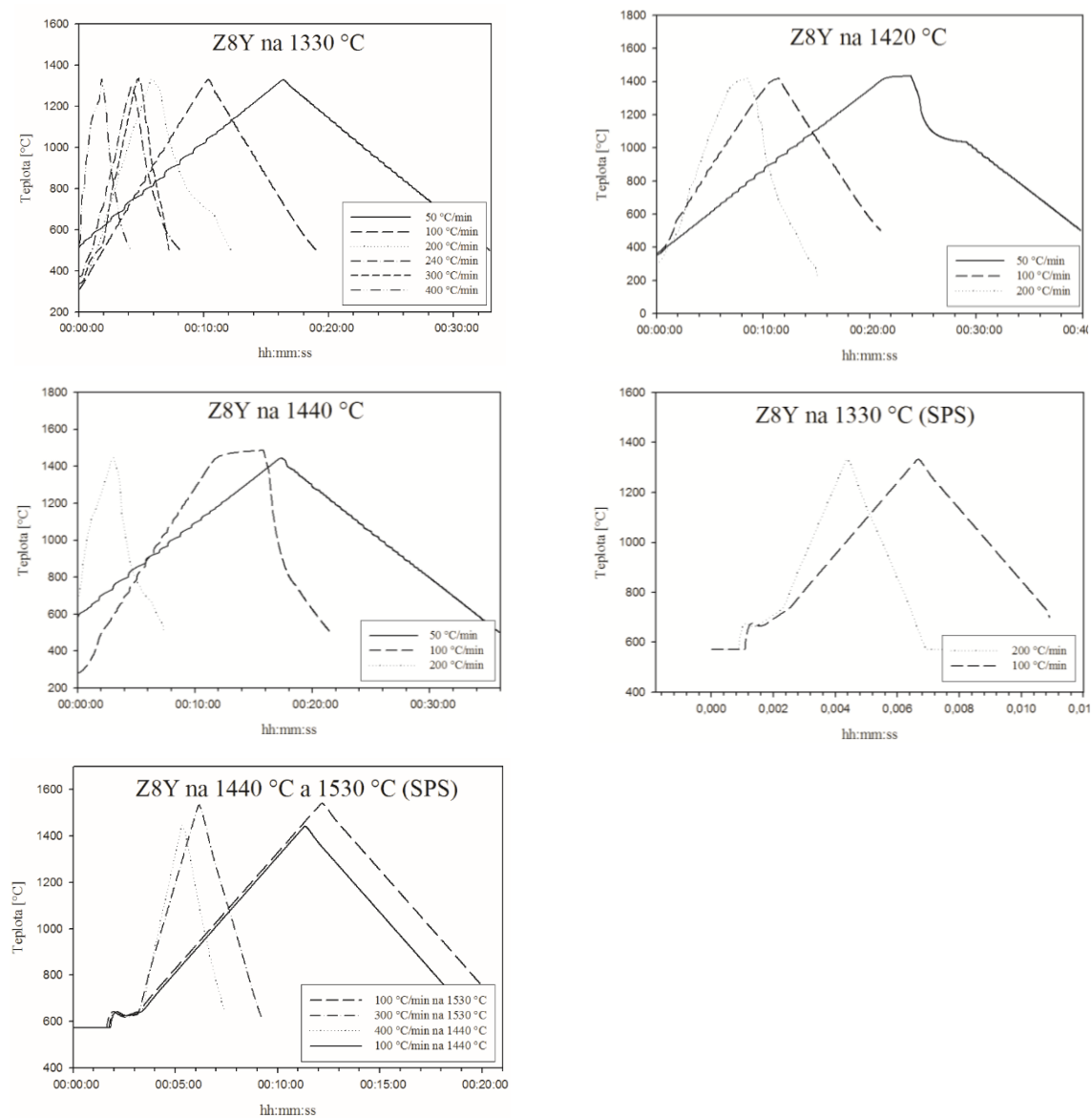
5.1.4 Zhodnocení výsledků slinování s využitím metody SPS

Vzorky předslinuté v zařízení SPS a následně doslinuté v konvenční peci vykazovaly podobné chování, jako vzorky předslinuté v rychlé peci. Ani u metody SPS nebylo dosaženo hustoty vyšší než 96 % *t.d.* V porovnání s rychlou pecí jsme ovšem byli schopni při použití SPS získat vyšší relativní hustotu, a to při stejném teplotním profilu (viz Tabulka 5-1). Po prvním kroku TSS měly vzorky předslinované pomocí metody SPS značný obsah otevřených pórů a minimum uzavřených, jak je patrné z grafu na Obrázku 5-3. Přesto měly i tyto vzorky po doslinutí hustotu pouze cca 96 % *t.d.*

5.2 Materiál Z8Y

5.2.1 První stupeň slinování metodou RRS a SPS

Na Obrázku 5-4 jsou uvedeny skutečné teplotní režimy přeslinování v rychlé peci a SPS pro materiál Z8Y. U tohoto materiálu byl ohřev jednotlivých vzorků víceméně rovnoměrný.



Obrázek 5-4 Teplotní závislost slinování na T_1 materiálu Z8Y

5.2.2 Druhý stupeň slinování v konvenční peci

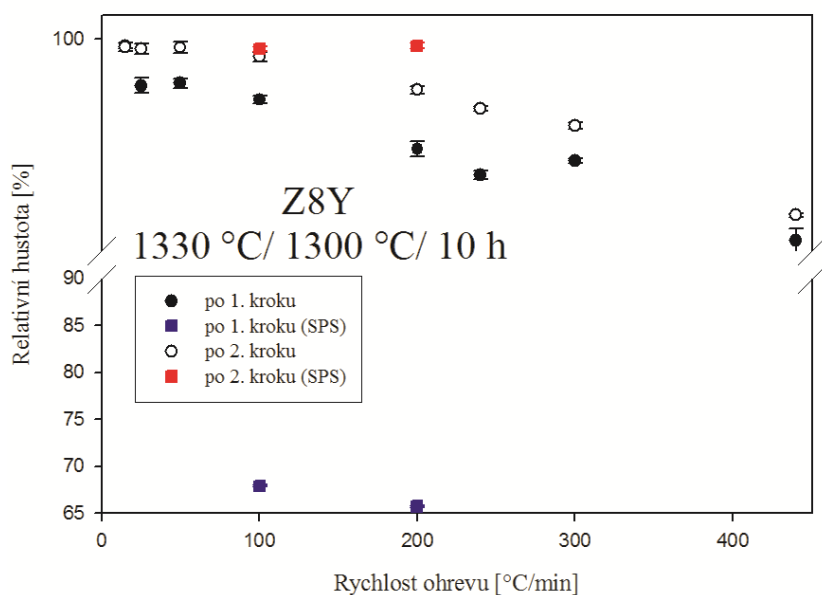
Teplotní režimy i se zjištěnými relativními hustotami po prvním i druhém kroku slinování pro materiál Z8Y jsou vypsány v Tabulce 5-2. Závislost rychlosti ohřevu na relativních hustotách po prvním a druhém kroku je znázorněna na Obrázku 5-5.

Tabulka 5-2 Teplotní režimy se zjištěnými relativními hustotami po prvním i druhém kroku pro materiál Z8Y

Z8Y					
$^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}/\text{h}$	Rychlost [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	$\rho_{\text{rel po } T_1}$ [% t.d.]	s/n^* [% t.d./-]	$\rho_{\text{rel po } T_2}$ [% t.d.]	s/n^* [% t.d./-]
1150/1300/10	50	66,6	0,5/9	99,64	0,17/9
1330/1300/10	15	99,7	0,1/9	99,65	0,19/9
	25	98	0,3/9	99,56	0,23/9
	50	98,1	0,2/9	99,62	0,23/9
	100	97,4	0,2/9	99,23	0,21/9
	100 (SPS)	67,9	0,1/9	99,57	0,09/9
	200	95,3	0,3/9	97,81	0,15/9
	200 (SPS)	65,7	0,1/9	99,70	0,13/9
	240	94,2	0,2/9	97,02	0,10/9
	300	94,8	0,1/9	96,29	0,15/9
	440	91,4	0,5/9	92,48	0,07/9
1300/10 (SSS)	10	-	-	99,25	0,25/9
1420/1340/10	50	97,8	0,4/9	99,45	0,10/9
	100	96,2	0,4/9	98,41	0,11/9
	200	94,9	0,3/9	96,54	0,23/9
1440/1340/10	50	98,1	0,4/9	99,26	0,05/9
	100	96,1	0,2/9	96,76	0,20/9
	100 (SPS)	76,6	0,4/9	89,68	0,09/9
	200	94,4	0,2/9	94,71	0,15/9
1530/1300/10	100 (SPS)	81,1	0,1/9	85,99	0,61/9
	300 (SPS)	79,3	0,2/9	88,57	0,25/9
1440/1300/10	400 (SPS)	75,4	0,1/9	96,90	0,08/9

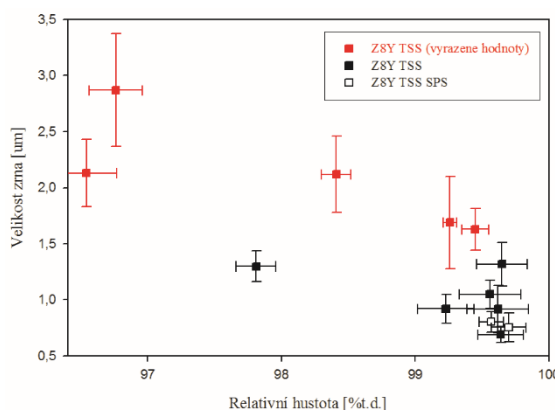
*n je počet měření

Podle očekávání bylo se zvyšující se rychlostí ohřevu dosaženo menší relativní hustoty. Např. rozdíl výsledných hustot při rychlosti ohřevu 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pro teplotní profil 1330 $^{\circ}\text{C}/1300^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$ byl 2 % t.d. V případě 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 300 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byl rozdíl 1 % t.d. a při dalším navyšování rychlosti ohřevu (na 440 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) došlo ke snížení relativní hustoty o 4 % t.d.

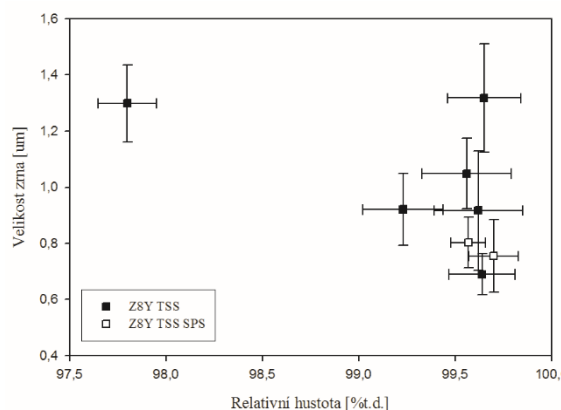


Obrázek 5-5 Závislost rychlosti ohřevu na relativních hustotách po prvním a druhém kroku (materiál Z8Y)

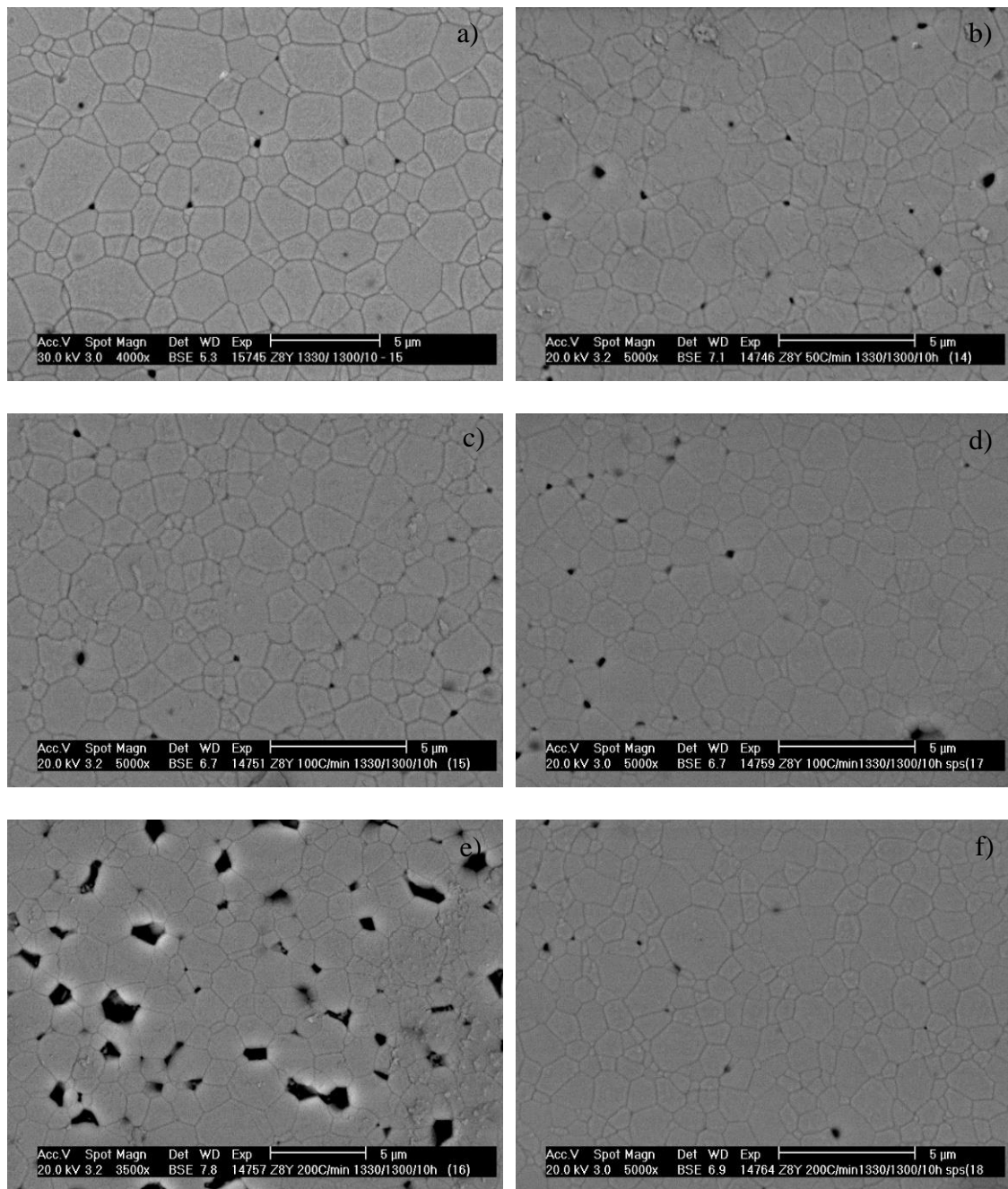
Přehled všech zkoumaných vzorků je vypsán v Tabulce 5-3, ve které jsou také uvedeny zjištěné hodnoty průměrné velikosti zrna. Obrázek 5-6 popisuje grafickou závislost zjištěné průměrné velikosti zrna na relativní hustotě. Obrázek 5-7 popisuje stejnou závislost, jen z něj byly některé hodnoty vyřazeny, jelikož teploty prvního kroku 1420 °C a 1440 °C byly evidentně zvoleny příliš vysoko a zrna abnormálně narostla. Naopak zvolením teploty T_1 1330 °C bylo dosaženo snížení velikosti zrn až o 1/2, přičemž relativní hustota zůstala prakticky stejná. Vybrané fotky mikrostruktur jsou uvedeny na Obrázku 5-8.



Obrázek 5-6 Grafická závislost relativní hustoty na velikosti zrna pro materiál Z8Y



Obrázek 5-7 Grafická závislost relativní hustoty na velikosti zrna pro Z8Y (bez vyřazených hodnot)



Obrázek 5-8 Vybrané fotky mikrostruktur materiálu Z8Y

a) 15 °C/min 1330 °C/1300 °C/10 h
 c) 100 °C/min 1330 °C/1300 °C/10 h
 e) 200 °C/min 1330 °C/1300 °C/10 h

b) 50 °C/min 1330 °C/1300 °C/10 h
 d) 100 °C/min 1330 °C/1300 °C/10 h SPS
 f) 200 °C/min 1330 °C/1300 °C/10 h SPS

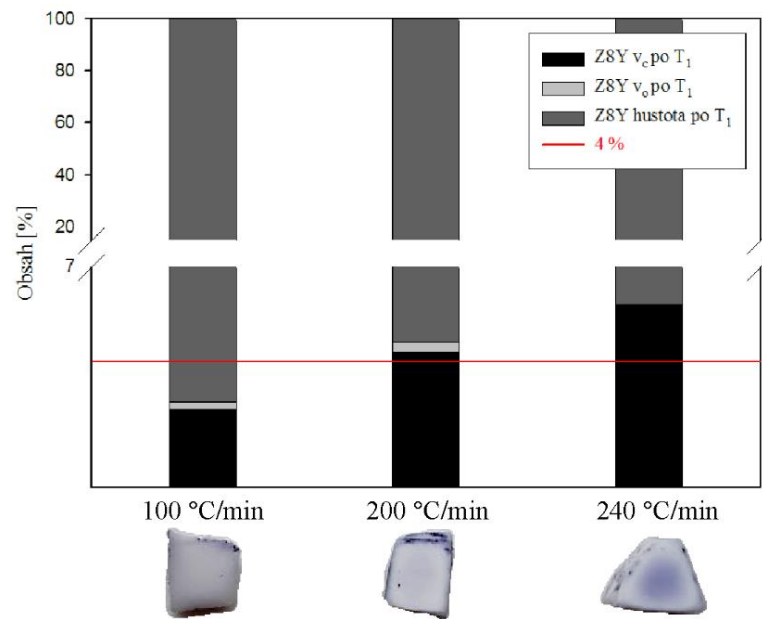
Tabulka 5-3 Teplotní průběhy, relativní hustoty a velikosti zrn u vybraných vzorků materiálu Z8Y

Z8Y					
<i>Průběh °C/°C/h</i>	<i>Rychlost slinování [°C/min]</i>	<i>ρ_{rel} po T_2 [%t.d.]</i>	<i>s/n* [%t.d./-]</i>	<i>Velikost zrn po T_2 [μm]</i>	<i>s/n* [μm/-]</i>
1440/1340/10	50	99,26	0,05/9	1,69	0,41/25
	100	96,76	0,20/9	2,87	0,50/25
1440/1300/10	400 (SPS)	96,90	0,08/9	0,56	0,07/25
1420/1340/10	50	99,45	0,10/9	1,63	0,19/25
	100	98,41	0,11/9	2,12	0,34/25
	200	96,54	0,23/9	2,13	0,30/25
1330/1300/10	15	99,65	0,19/9	1,32	0,19/25
	25	99,56	0,23/9	1,05	0,13/25
	50	99,62	0,23/9	0,92	0,21/25
	100	99,23	0,21/9	0,92	0,13/25
	200	97,81	0,15/9	1,30	0,14/25
	100 (SPS)	99,57	0,09/9	0,80	0,09/25
	200 (SPS)	99,70	0,13/9	0,76	0,07/25
	240	97,02	0,10/9	-	-
1150/1300/10	50	99,64	0,17/9	0,69	0,07/25
1300/10 (SSS)	10	99,25	0,25/9	0,66	0,06/25

*n je počet měření

5.2.3 Posouzení výskytu „core-shell“ struktury

Na základě inkoustového testu (viz Kapitola 4.7) bylo u materiálu Z8Y zjištěno, že po překročení 200 °C/min pravděpodobně dochází k tvorbě „core-shell“ struktury. Obrázek 5-9 ukazuje, že v případě, kdy byla rychlost ohřevu 240 °C/min, inkoustový test prokázal výskyt této struktury. U vzorků, které byly ohřívány rychlostí 100 °C/min se tento jev nepotvrdil, při rychlosti 200 °C/min se objevovaly náznaky „core-shell“ struktury. Bylo tedy obecně zjištěno, že k výskytu „core-shell“ struktury pravděpodobně dochází při vyšších rychlostech ohřevu (vyšších než 100 °C/min).



Obrázek 5-9 Poměr otevřených a uzavřených pórů u vzorků z materiálu Z8Y slinutých různými rychlostmi (dole fotky vzorků po inkoustovém testu)

5.2.4 Zhodnocení výsledky slinování s využitím metody SPS

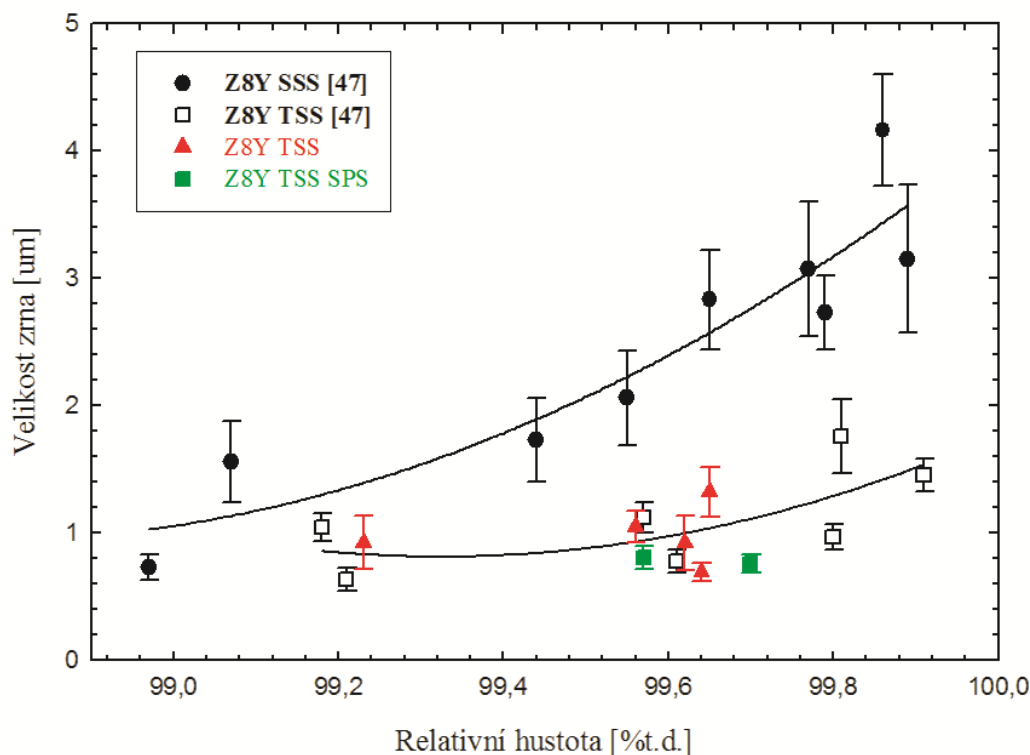
V zařízení SPS byly nejprve vzorky slinovány s využitím podobných teplotních režimů, jako v případě rychlé pece. Jak ukazují výsledky z Tabulky 5-1, v zařízení SPS byla dosažena významně nižší relativní hustota po prvním kroku, čehož bylo pravděpodobně dosaženo kvůli jinému způsobu ohřevu vzorku v zařízení SPS. Konečné relativní hustoty nicméně vzrostly na hodnoty srovnatelné s hodnotami získanými při využití rychlé pece.

Při zvolení vysokých teplot v SPS, došlo ke snížení konečné relativní hustoty (viz Tabulka 5-1).

Při posuzování vlivu SPS na velikost zrna bylo zjištěno, že při rychlosti ohřevu 100 °C/min je vliv SPS v rámci směrodatné odchylky neprůkazný. Naopak při navýšení rychlosti ohřevu na 200 °C/min jsme získali při stejném teplotním profilu v případě použití SPS skoro dvakrát menší velikost zrna než při použití metody RRS.

5.2.5 Diskuze výsledků a porovnání s ostatními autory

Na Obrázku 5-10 jsou uvedeny výsledky autorů článku [47], kteří ve své práci uvádějí rychlost ohřevu 5 °C/min . K těmto výsledkům byly doplněny výsledky získané v rámci této práce. Tyto výsledky nasvědčují, že při slinování metodou TSS byla dosažena porovnatelná velikost zrn, jako v citované práci. Rychlost ohřevu tedy nejspíš u tohoto materiálu nemá žádný vliv. Při předslinutí metodou SPS bylo dosaženo nižší velikosti zrna, nicméně v rámci směrodatné odchylky od ostatních vzorků.



Obrázek 5-10 Závislost relativní hustoty materiálu Z8Y na velikosti zrna doplněné do grafu z článku [47]

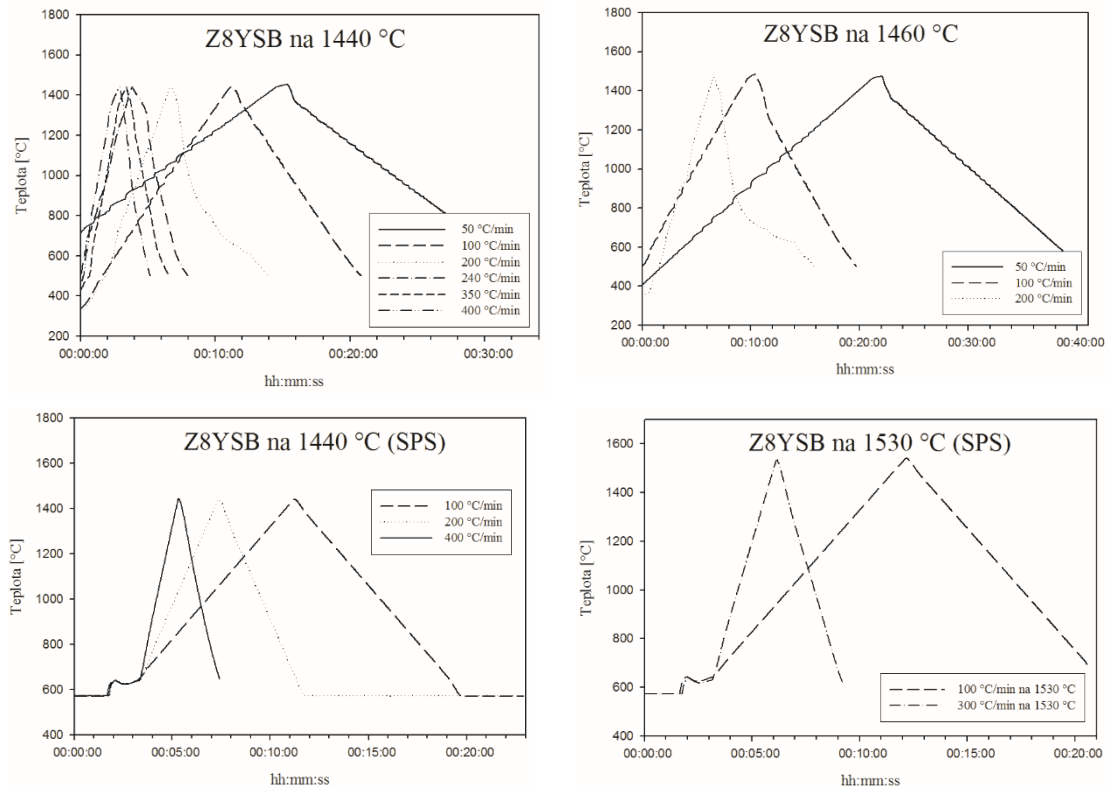
V literatuře se materiálem Z8Y zabývají i další autoři. Např. v článku [36] je psáno, že lze dosáhnout snížení velikosti zrna na 295 nm při aplikaci TSS metody. Autoři však použili prášek s velikostí částic 100 nm , současně nižší slinovací teploty ($1250\text{ °C}/1050\text{ °C}/20\text{ h}$), rychlost ohřevu $5\text{ °C}/\text{min}$ a rychlost chladnutí $50\text{ °C}/\text{min}$. S tímto práškem však nebyli schopni dosáhnout relativní hustoty vyšší než $97,6\% \text{ t.d.}$

Autoři článku [37] použili pro své experimenty s materiálem Z8Y rychlost ohřevu $5\text{ °C}/\text{min}$ na teplotu 1000 °C a poté $1\text{ °C}/\text{min}$ na teplotu 1125 °C s výdrží na této teplotě 3 hodiny. Teplota T_2 byla 1090 °C a výdrž 20 hodin. Získaná velikost zrna se pohybovala v rozmezí $185\text{--}220\text{ nm}$, nicméně dosažená relativní hustota nepřekročila hodnotu $95\% \text{ t.d.}$ Získání vyšší velikosti zrna ($450\text{--}460\text{ nm}$) je popsáno v článku [48], kdy byl použit prášek s počáteční velikostí částic $25\text{--}70\text{ nm}$ a teplotní profil $1320\text{ °C}/1270\text{ °C}/12\text{ h}$. Rozdíl v získaných hodnotách velikostí zrn uvedených v člancích [37; 48] autoři přisuzují použití prášku s různou počáteční velikostí částic.

5.3 Materiál Z8YSB

5.3.1 První stupeň slinování metodou RRS a SPS

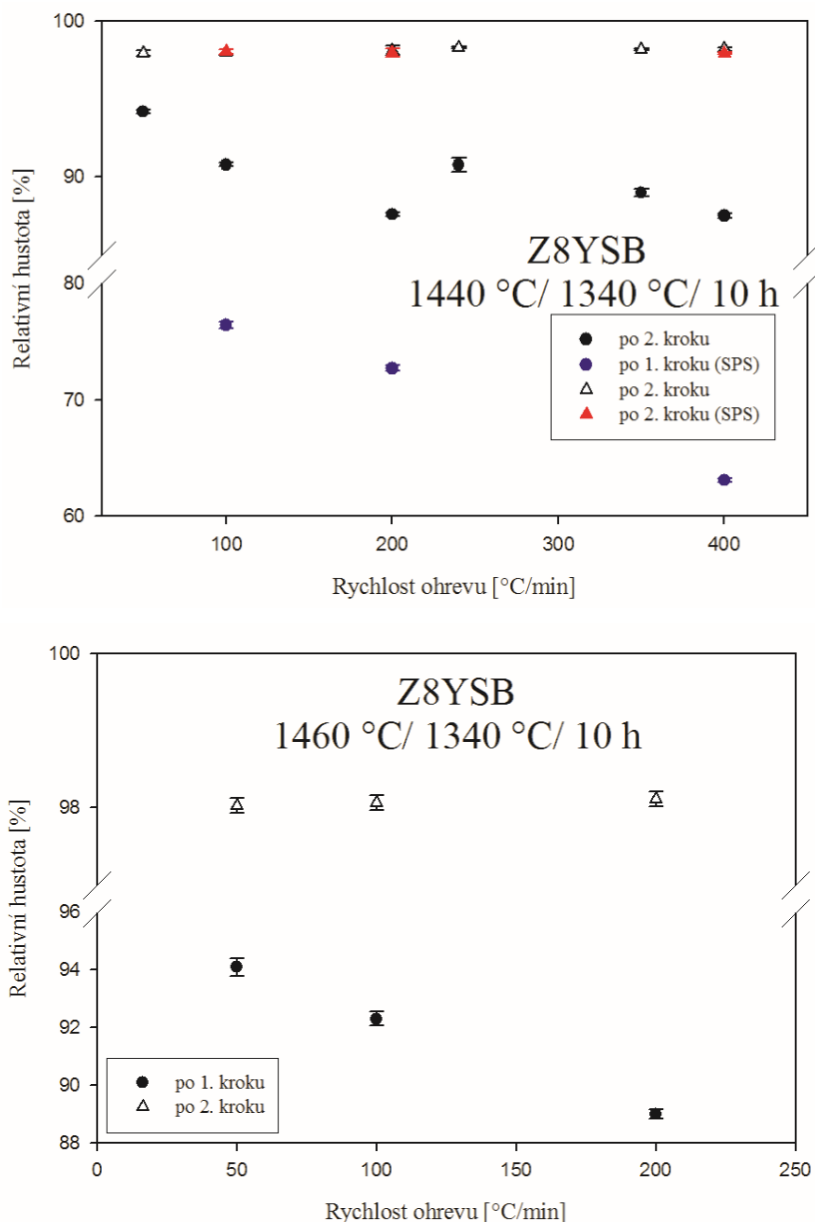
Obrázek 5-11 popisuje skutečné teplotní průběhy pro materiál Z8YSB. V případě ohřevu rychlostí $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ není průběh chlazení zcela rovnoměrný. Na základě výsledků relativních hustot (viz Tabulka 5-4) lze však určit, že odchylka oproti skutečné teplotě je nevýznamná.



Obrázek 5-11 Teplotní závislost slinování na T_1 materiálu Z8YSB

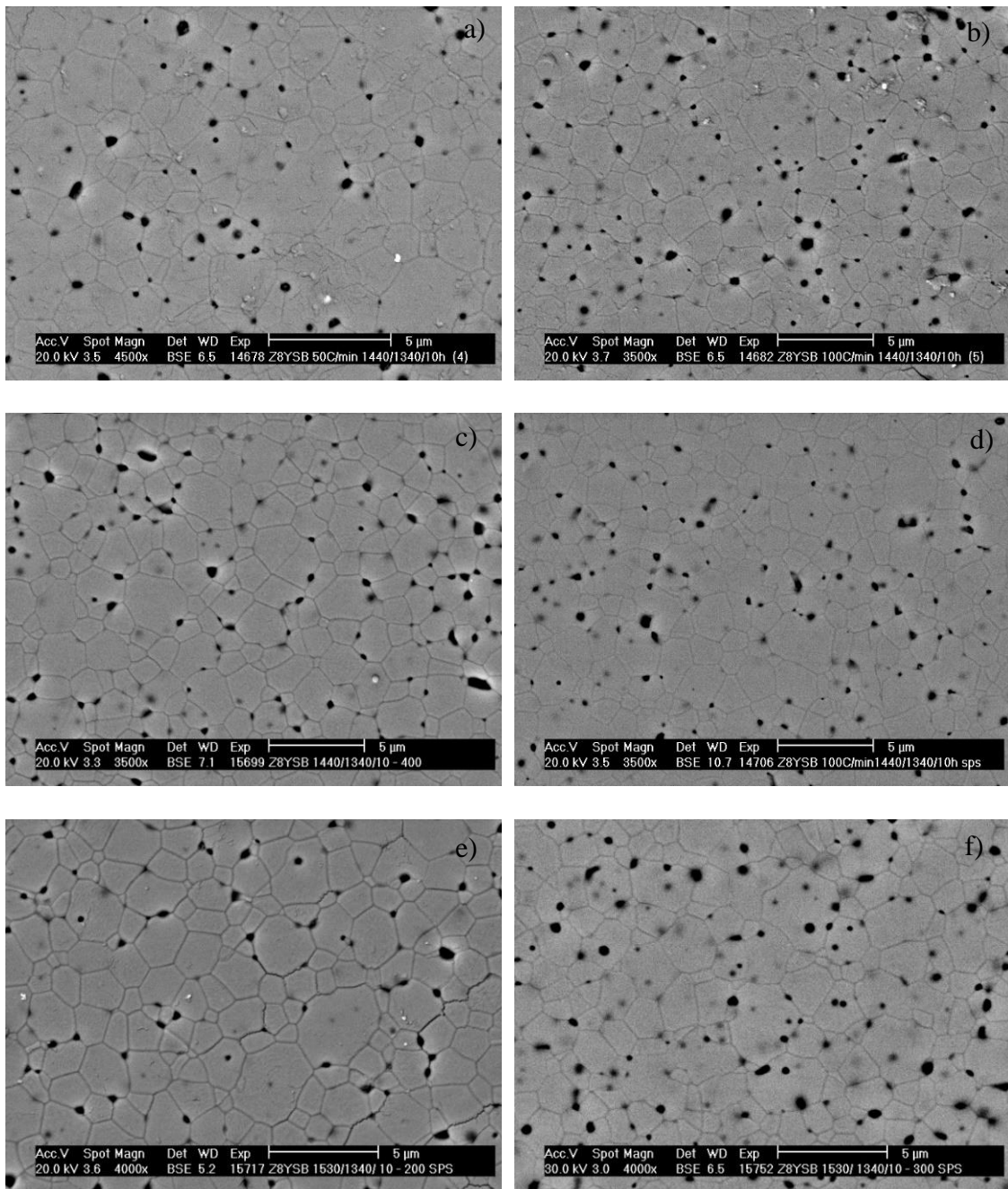
5.3.2 Druhý stupeň slinování v konvenční peci

Grafy na Obrázku 5-12 popisují vliv rychlosti ohřevu na relativní hustotu materiálu jak po prvním, tak i po druhém kroku slinování. Z grafu lze vyvodit, že relativní hustota materiálu po druhém kroku vždy vzrostla na hodnotu cca 98 % *t.d.* Všechny naměřené a zjištěné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 5-4. Závislost relativní hustoty na velikosti zrna je znázorněna na Obrázku 5-13.



Obrázek 5-12 Závislost relativní hustoty na rychlosti ohřevu materiálu Z8YSB pro dané teplotní profily

U materiálu Z8YSB docházelo se zvyšující se rychlostí ohřevu k získání stále stejných relativních hustot 98 % *t.d.* Dosažená velikost zrn je uvedena na Obrázku 5-12. Hodnoty jednotlivých velikostí zrn uvádí Tabulka 5-4. Vybrané fotky mikrostruktur jsou znázorněny na Obrázku 5-13. Při posuzování velikosti zrna pro dané teplotní režimy bylo zjištěno, že v rámci směrodatné odchylky se ve všech případech dosáhlo stejné velikosti zrna bez ohledu na teplotní profil. (viz Obrázek 5-14). Lze tedy vyvodit, že rychlost ohřevu v rychlé peci pravděpodobně žádný vliv na velikost relativní hustoty ani velikost zrna nemá.



Obrázek 5-13 Vybrané fotky mikrostruktur pro materiál Z8YSB

a) 50 °C/min 1440 °C/1340 °C/10 h

b) 100 °C/min 1440 °C/1340 °C/10 h

c) 400 °C/min 1440 °C/1340 °C/10 h

d) 100 °C/min 1440 °C/1340 °C/10 h SPS

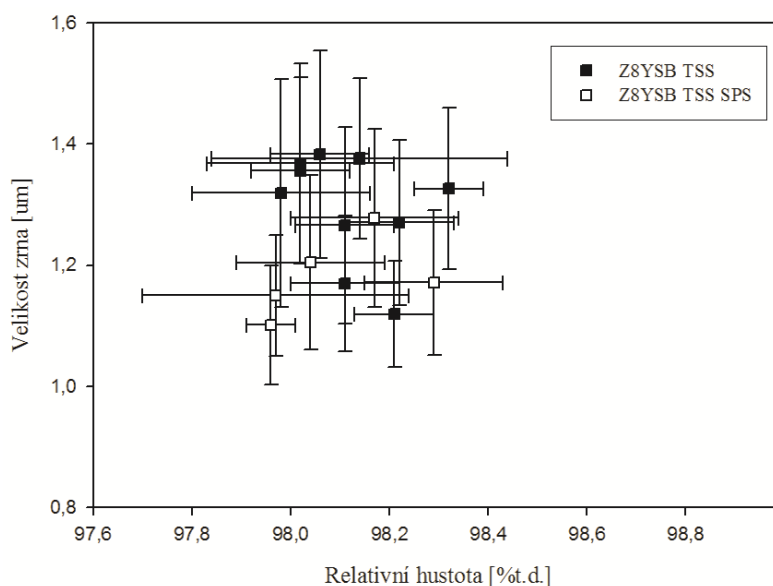
e) 200 °C/min 1440 °C/1340 °C/10 h SPS

f) 300 °C/min 1440 °C/1340 °C/10 h SPS

Tabulka 5-4 Hustoty Z8YSB po prvním a druhém kroku TSS při různých rychlostech ohřevu

Z8YSB							
$\bullet C/\bullet C/h$	Rychlost [$\bullet C/min$]	ρ_{rel} po T_1 [% t.d.]	s/n^* [% t.d./-]	ρ_{rel} po T_2 [% t.d.]	s/n^* [% t.d./-]	Velikost zrn po T_2 [μm]	s/n^* [$\mu m/-$]
1330/1340/10	100	79,9	0,3/9	98,11	0,11/9	1,17	0,11/25
1440/1340/10	10	-	-	97,90	0,08/9	1,19	0,15/25
	50	94,2	0,1/9	97,98	0,18/9	1,32	0,19/25
	100	90,8	0,1/9	98,02	0,19/9	1,37	0,17/25
	100 (SPS)	76,4	0,3/9	98,04	0,15/9	1,20	0,14/25
	200	87,6	0,1/9	98,14	0,30/9	1,38	0,13/25
	200 (SPS)	72,7	0,2/9	97,97	0,27/9	1,15	0,10/25
	240	90,8	0,5/9	98,32	0,07/9	1,33	0,13/25
	350	89,0	0,3/9	98,29	0,08/9	1,12	0,09/25
	400	87,5	0,1/9	98,22	0,11/9	1,27	0,14/25
	400 (SPS)	63,1	0,2/9	97,96	0,05/9	1,10	0,10/25
1460/1340/10	50	94,1	0,3/9	98,02	0,10/9	1,36	0,15/25
	100	92,5	0,5/9	98,06	0,10/9	1,38	0,17/25
	200	89,0	0,2/9	98,11	0,10/9	1,27	0,16/25
1530/1340/10	100 (SPS)	92,0	0,3/9	98,17	0,17/9	1,28	0,15/25
	300 (SPS)	83,5	0,2/9	98,29	0,14/9	1,17	0,12/25

*n je počet měření



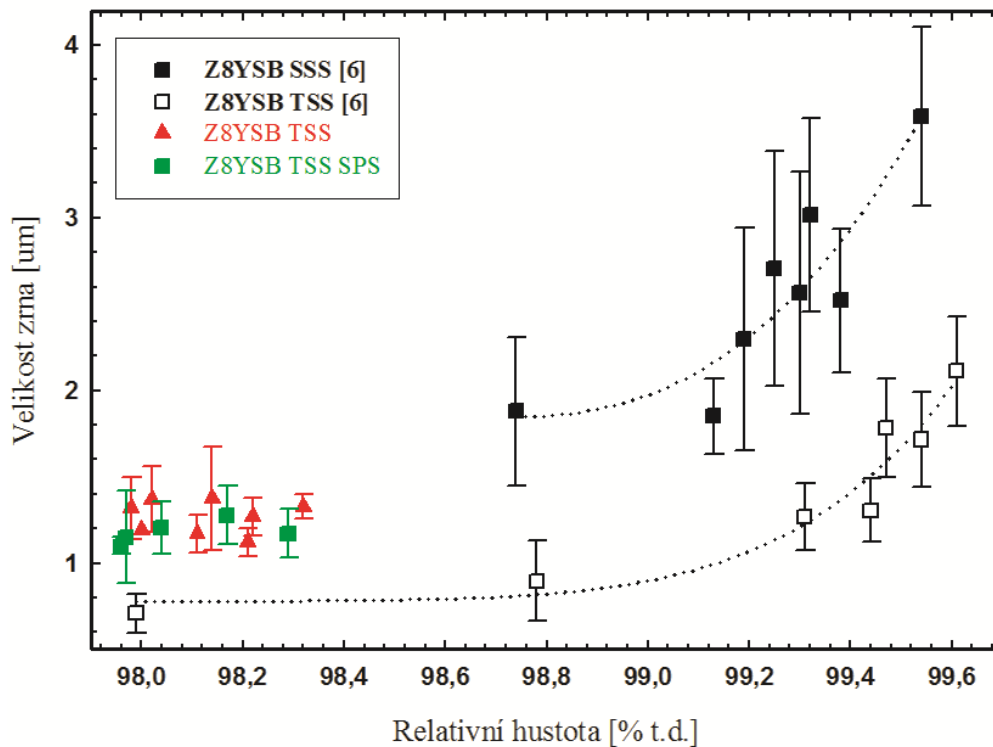
Obrázek 5-14 Závislost relativní hustoty na velikosti zrna pro Z8YSB

5.3.3 Zhodnocení výsledků slinování s využitím metody SPS

V rámci této práce bylo také zkoumáno, zda má nekonvenční slinování v SPS významný vliv na výslednou relativní hustotu nebo velikost zrna pro materiál Z8YSB. Pomocí porovnání hustot po druhém kroku slinování se došlo k závěru, že průběh prvního kroku v SPS pravděpodobně nemá na výslednou velikost relativní hustoty vliv. Ve všech případech se stejně jako při použití metody RRS dosáhlo relativní hustoty cca 98 % *t.d.* (viz Obrázek 5-14). Velikost zrna byla vždy pro stejné teplotní režimy srovnatelná jak při použití SPS, tak i pomocí metody RRS (viz Tabulka 5-3).

5.3.4 Diskuze výsledků a porovnání s ostatními autory

Na Obrázku 5-15 jsou nově zjištěné výsledky experimentu doplněny do grafu z článku [6]. Hodnoty výsledných relativních hustot získaných v tomto experimentu, jsou daleko menší, než se očekávalo. Několik experimentů z této práce dokonce přesně kopíruje teplotní profily z citovaného článku, nicméně je dosaženo hustoty o cca 1 % *t.d.* nižší. Po vyhodnocení snímků z SEM bylo zjištěno, že i velikosti zrn je pro všechny režimy prakticky stejná. Důvodem takového chování by například mohlo být vystárnutí prášku [49].



Obrázek 5-15 Závislost relativní hustoty materiálu Z8YSB na velikosti zrna [6]

6 ZÁVĚR

Závěry této práce lze shrnout do několika bodů podle použitého materiálu a slinovací metody:

- U materiálu Z3Y bylo dosaženo malé konečné relativní hustoty, která s rostoucí rychlostí ohřevu klesala, což bylo pravděpodobně způsobeno tvorbou „core-shell“ struktury.
- V případě materiálu Z8Y byl zjištěn pokles konečné relativní hustoty se zvyšující se rychlostí ohřevu při prvním kroku. Výsledná velikost zrna však volbou rychlosti ohřevu ovlivněna nebyla. Výsledky jsou porovnatelné s výsledky v článku [5].
- Konečná relativní hustota materiálu Z8YSB byla vždy změřena na cca 98 % *t.d.* bez ohledu na teplotní profil. Nebyl zde tedy pozorován vliv rychlosti ohřevu, ani slinovací teploty. Tato skutečnost nastala pravděpodobně z důvodu vystárnutí prášku.

Vliv předslinutí v SPS:

- Při předslinutí green body v zařízení SPS bylo vždy dosaženo nižších relativních hustot po prvním kroku v porovnání s rychlou pecí.
- V případě materiálu Z3Y bylo dosaženo vyšší konečné relativní hustoty v porovnání s RRS metodou a „core-shell“ struktura se nevyskytovala ani při vyšších rychlostech ohřevu.
- U materiálu Z8Y bylo dosaženo při stejném teplotním režimu menšího zrna v porovnání s rychlou pecí. Předslinutí v SPS pravděpodobně nemá na výslednou velikost relativní hustoty vliv. V této práci byla při slinování metodou TSS dosažena porovnatelná velikost zrn, jako v článku [46]. Rychlost ohřevu tedy nejspíš u tohoto materiálu žádný vliv nemá ani při použití SPS.
- Bez ohledu na rychlost ohřevu materiálu Z8YSB byla konečná relativní hustota vždy cca 98 % *t.d.* Velikost zrna byla vždy pro stejné teplotní režimy srovnatelná jak při použití SPS, tak i pomocí metody RRS.

Závěrem lze tedy říci, že ani u jednoho z pozorovaných materiálu se nedokázalo prokázat pozitivní vliv vysoké rychlosti ohřevu na výslednou mikrostrukturu připravených keramických materiálů pro dvojstupňové slinování.

BIBLIOGRAFIE

- [1] CHEN, I.-Wei a X.-H. WANG. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature* [online]. 2000, **404**(6774), 168-171 [cit. 2017-04-15]. DOI: 10.1038/35004548. ISSN 00280836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/35004548>
- [2] HANYKÝŘ, Vladimír. *Technologie keramiky*. 1. vyd. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 8090086063.
- [3] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, s.r.o., 2017. ISBN 8072042831.
- [4] RAHAMAN, Mohamed. *Ceramic processing and sintering*. 2nd edition. New York: Routledge, USA, 2003. ISBN 9780203912263.
- [5] LÓH, N.J., L. SIMÃO, C.A. FALLER, A. DE NONI a O.R.K. MONTEDO. A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(11), 12556-12572 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.065. ISSN 02728842.
- [6] MACA, Karel, Vaclav POUCHLY a Pavel ZALUD. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010, **30**(2), 583-589. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008>. ISSN 09552219.
- [7] KONSTANTINOVA, T., I. DANILENKO, A. GOROKH a G. VOLKOVA. The Ceramic ZrO₂ – 3 mol.% Y₂O₃ Formed by Sintering and Its Behavior at Fracture. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001, **42**(3), 102-105. DOI: 10.1023/A:1011315609519. ISSN 15739139.
- [8] MACA, Karel. *Základy chemické termodynamiky a kinetiky: Učební texty pro studenty 2. ročníku oboru Materiálové inženýrství*. Brno, 2005.
- [9] KANG, Suk-Joong. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0750663855.
- [10] ASKELAND, Donald a Pradeep FULAY. *The science and engineering of materials*. 4th ed. Pacific Grove, CA: Thomson Brooks/Cole, 2003, 1003 s. ISBN 0534953735.
- [11] MAYO, M. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews* [online]. 2013, **41**(3), 85-115 [cit. 2017-04-15]. DOI: 10.1179/imr.1996.41.3.85. ISSN 09506608.
- [12] GERMAN, Randall. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996. ISBN 047105786x.

- [13] LANGE, F. a Bruce KELLETT. Thermodynamics of Densification: II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1989, **72**(5), 735-741 [cit. 2017-04-15]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06209.x. ISSN 00027820.
- [14] ATKINSON, H. a S. DAVIES. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2000, **31**(12), 2981-3000 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1007/s11661-000-0078-2. ISSN 10735623.
- [15] JONŠTA, Zdeněk. *Technické materiály II: učební text*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 9788024825748.
- [16] POUCHLÝ, Václav. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno, 2012, 78 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Karel Maca.
- [17] SUTTON, W.H. Microwave processing of ceramic materials. *Ceramic Bulletin*. 1989, (68), 376–386.
- [18] GUILLON, Olivier, Jesus GONZALEZ-JULIAN, Benjamin DARGATZ, Tobias KESSEL, Gabi SCHIERNING, Jan RÄTHEL a Mathias HERRMANN. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2014, **16**(7), 830-849 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1002/adem.201300409. ISSN 14381656.
- [19] NAVROTSKY, Alexandra. Energetics of oxide nanoparticles. *International Journal of Quantum Chemistry* [online]. 2009, **109**(12), 2647-2657 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1002/qua.21981. ISSN 00207608.
- [20] VARELA, J.A., O.J. WHITTEMORE a E. LONGO. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. *Ceramics International* [online]. 1990, **16**(3), 177-189 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1016/0272-8842(90)90053-I. ISSN 02728842.
- [21] YOON, Byung-Kwon, Eog-Yong CHIN a Suk-Joong KANG. Dedensification During Sintering of BaTiO₃ Caused by the Decomposition of Residual BaCO₃. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2008, **91**(12), 4121-4124 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02772.x. ISSN 00027820.
- [22] COBLE, R. Sintering Alumina: Effect of Atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1962, **45**(3), 123-127 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11099.x. ISSN 00027820.
- [23] JI, W., B. PARKER, S. FALCO, J.Y. ZHANG, Z.Y. FU a R.I. TODD. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(6), 2547-2551 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.033. ISSN 09552219.

- [24] POLOTAI, Anton, Kristen BREECE, Elizabeth DICKEY, Clive RANDALL a Andrey RAGULYA. A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2005, **88**(11), 3008-3012 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00552.x. ISSN 00027820.
- [25] PRAJZLER, Vladimír. *Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2015, 47 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce Karel Maca.
- [26] KIM, Bong-Chull,. *Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: particle size effect* [online]. *Materials Letters* , 2002, (52), s. 114-119 [cit. 2017]. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00377-9.
- [27] CHEN, Da-Jiang a Merrilea MAYO. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO₂-3 mol% Y₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1996, **79**(4), 906-912 [cit. 2017-04-15]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08524.x. ISSN 00027820.
- [28] HAREESH, U. a R. JOHNSON. Rate Controlled Sintering: A Unique Concept for Microstructural Control. *Transactions of the Indian Ceramic Society* [online]. 2014, **66**(4), 157-166 [cit. 2017-05-12]. DOI: 10.1080/0371750X.2007.11012271. ISSN 0371750x.
- [29] MACA, Karel a Sarka SIMONIKOVA. Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics. *Journal of Materials Science* [online]. 2005, **40**(21), 5581-5589 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1007/s10853-005-1332-1. ISSN 00222461.
- [30] MAZAHERI, Mehdi, A. SIMCHI a F. GOLESTANI-FARD. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, **28**(15), 2933-2939 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.030. ISSN 09552219.
- [31] WANG, Xiao-Hui,. *Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y₂O₃*. *Journal of the American Ceramic Society* [online], 2006, s. 431-437. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00763.x.
- [32] WANG, X.-H., X.-Y. DENG, Hai-Lin BAI, H. ZHOU, Wei-Guo QU, L.-T. LI a I.-W. CHEN. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn Ferrite. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2006, **89**(2), 438-443 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00728.x. ISSN 00027820.
- [33] KARAKI, Tomoaki, Kang YAN a Masatoshi ADACHI. Barium Titanate Piezoelectric Ceramics Manufactured by Two-Step Sintering. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2007, **46**(10), 7035-7038 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1143/JJAP.46.7035. ISSN 00214922.

- [34] BALAYA, Palani, Martin AHRENS, Lorentz KIENLE et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline SrTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2006, **0**(0), 060612075903003- [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01133.x. ISSN 00027820.
- [35] MACA, KAREL, VACLAV POUCHLY a ZHIJIAN SHEN. TWO-STEP SINTERING AND SPARK PLASMA SINTERING OF Al₂O₃, ZrO₂ AND SrTiO₃ CERAMICS. *Integrated Ferroelectrics*. Taylor & Francis, 2008, **99**(1), 114-124. DOI: 10.1080/10584580802107841. ISSN 10584587.
- [36] MAZAHERI, Mehdi, M. VALEFI, Z. HESABI a S.K. SADRNEZHAAD. Two-step sintering of nanocrystalline 8Y₂O₃ stabilized ZrO₂ synthesized by glycine nitrate process. *Ceramics International* [online]. 2009, **35**(1), 13-20 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.09.009. ISSN 02728842.
- [37] GHOSH, Abhijit, Ashok SURI, Boddapati RAO a Tallapragada RAMAMOHAN. Low-Temperature Sintering and Mechanical Property Evaluation of Nanocrystalline 8 mol% Yttria Fully Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2007, **90**(7), 2015-2023 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01683.x. ISSN 00027820.
- [38] BINNER, Jon, Ketharam ANNAPOORANI, Anish PAUL, Isabel SANTACRUZ a Bala VAIDHYANATHAN. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, **28**(5), 973-977 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.002. ISSN 09552219.
- [39] BINNER, Jon a Bala VAIDHYANATHAN. Processing of bulk nanostructured ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, **28**(7), 1329-1339 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.024. ISSN 09552219.
- [40] YU, P.C., Q.F. LI, J.Y.H. FUH, T. LI a L. LU. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2007, **192-193**(192), 312-318. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.097. ISSN 09240136.
- [41] WRIGHT, Gary a Julie YEOMANS. Three-step sintering of constrained yttria stabilised zirconia layers and its effect on microstructure and gas permeance. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, **29**(10), 1933-1938. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.013>. ISSN 09552219.
- [42] POLOTAI, Anton, Kristen BREECE, Elizabeth DICKEY, Clive RANDALL a Andrey RAGULYA. A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2005, **88**(11), 3008-3012 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00552.x. ISSN 00027820.

- [43] *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti*. Český normalizační institut, 1996.
- [44] ČSN EN 623-2. *Speciální technická keramika monolitická keramika. Všeobecné a strukturální vlastnosti. Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti*. Český normalizační institut, 1995.
- [45] Analytické váhy XSE. *Mettler Toledo* [online]. b.r. [cit. 2017-04-15]. Dostupné z: http://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/XSE_Analytical_Balance.html
- [46] SPUSTA, Tomas, Jiri SVOBODA a Karel MACA. Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Materialia* [online]. 2016, **115**, 347-353 [cit. 2017-05-21]. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.05.049. ISSN 13596454.
- [47] POUCHLY, Vaclav a Karel MACA. Sintering kinetic window for yttria-stabilized cubic zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, **36**(12), 2931-2936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.044>. ISSN 09552219.
- [48] LOURENÇO, Maria, Gabriel CUNTO, Filipe FIGUEIREDO a Jorge FRADE. Model of two-step sintering conditions for yttria-substituted zirconia powders. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2011, **126**(1-2), 262-271 [cit. 2017-05-23]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.028. ISSN 02540584.
- [49] GHILLÁNYOVÁ K., D. *The influence of ageing on consolidation and sinterability of a sub-micron alumina powder*. 214(3). *Powder Technology* [online], 2011, s. 313-321. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.08.034.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

3SS	Trojstupňové slinování
a	Poloviční délka trhliny [mm]
A	Plocha povrchu
C	Koncentrace vakancí pod zakřiveným povrchem
c	Množství částic v jednotce objemu [m^{-3}]
C_0	Rovnovážná koncentrace vakancí
CIP	Cold isostatic pressing, izostatické lisování za studena
D	Koeficient difuze [m^2s^{-1}]; Velikost částic [nm]
D_0	Frekvenční faktor [-]
dc/dt	Rychlost změny koncentrace
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]
FS	Flash sintering
HIP	Hot isostatic pressing, izostatické stlačování za horka
HP	Hot pressing, stlačování za horka
J	Tok částic [$t^{-1}m^{-2}$]
k	Hall-Petchova konstanta
M	Molární hmotnost [$g\ mol^{-1}$]
m_1	Hmotnost suchého vzorku [g]
m_2	Hmotnost vzorku nadnášeného vodou [g]
m_3	Hmotnost vzorku, který byl osušen filtračním papírem [g]
mol. %	Molární procento [ppm]
n	Počet zrn, které obklopují pór
ppm	Parts per million
Q	Aktivační energie difuze [$Jmol^{-1}$]
r	Poloměr zakřivení povrchu [m]
R	Univerzální plynová konstanta, $8,314472\ J\ K^{-1}\cdot mol^{-1}$
RCS	Rate controlled sintering, slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu
RRS	Rapid rate sintering, rychlý ohřev
s	Směrodatná odchylka [μm]
s/n	Směrodatná odchylka/počet měření [$\mu m/-$]
SB	Smooth binder
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie

SPS	Spark plasma sintering
SSS	Single step sintering, jednostupňové slinování
<i>t.d.</i>	Theoretical density, teoretická hustota
T_1	Teplota prvního kroku při TSS
T_2	Teplota druhého kroku při TSS
T_{H_2O}	Aktuální teplota destilované vody při daném měření [$^{\circ}C$]
TSS	Two step sintering, dvoustupňové slinování
x	Vzdálenost ve směru difuze [m]
Z3Y	ZrO ₂ dopovaný 3 mol% Y ₂ O ₃ s tetragonální krystalovou mřížkou (TZ-3Y)
Z8Y	ZrO ₂ dopovaný 8 mol% Y ₂ O ₃ s kubickou krystalovou mřížkou (TZ-8Y)
Z8YSB	ZrO ₂ dopovaný 8 mol% Y ₂ O ₃ s kubickou krystalovou mřížkou, jehož částice jsou zakulacené a spojeny do větších granulí pomocí pojiva (TZ-8YSB)
γ	Povrchové napětí [Jm^{-2}]
γ_b	Energie na hranici zrn
γ_s	Měrná povrchová energie
$\gamma_{\alpha\beta}$	Mezifázová energie rozhraní α a β
θ	Velikost diherálního úhlu [$^{\circ}$]
ρ_{H_2O}	Hustota vody [$kg\cdot m^{-3}$]
ρ_{rel}	Relativní hustota vzorku [$kg\cdot m^{-3}$]
σ_0	Napětí závislé na pohyblivosti dislokací v krystalové mřížce
σ_{krit}	Napětí, při kterém dojde k nestabilnímu lomu
σ_y	Deformační napětí [MPa]
d	Průměr zrna [mm]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 3-1 Základní jev, který nastává při slinování [9]	4
Obrázek 3-2 Koncentrace vakancí [4]	6
Obrázek 3-3 Aktivační energie difúze, Q_v je aktivační energie vakantního mechanismu, Q_i intersticiálního mechanismu [10]	6
Obrázek 3-4 Skupinové mechanismy a) výměnný, b) kruhový, c) nepřímý intersticiální [3]	7
Obrázek 3-5 Různé typy slinovacího procesu [9]	7
Obrázek 3-6 Fáze slinovacího procesu [11]	8
Obrázek 3-7 Model dvou částic pro počáteční fázi slinování a) bez smrštění, b) se smrštěním [9]	9
Obrázek 3-8 Cobleho model mikrostruktury 1) Tetrakaidekahedron s tubulárními póry, 2) Tetrakaidekahedron s izolovanými sférickými póry, 3) Tetrakaidekahedron (komolý oktaedron) [9]	9
Obrázek 3-9 Zakřivení rozhraní v okolí póru [9]	10
Obrázek 3-10 Povrchové napětí a dihedralní úhel na hranici dvou zrn [9]	11
Obrázek 3-11 Schéma teplotního a tlakového cyklu při HP [12]	13
Obrázek 3-12 Vývoj mikrostruktury během HP [4]	13
Obrázek 3-13 Porovnání konvenčního a mikrovláknového slinování [17]	14
Obrázek 3-14 Schéma SPS [16]	15
Obrázek 3-15 Závislost teploty na čase pro různé slinovací cykly [24]	16
Obrázek 3-16 Schéma rychlé pece s výsuvným dnem [25]	17
Obrázek 3-17 Dvoustupňové slinování [5]	18
Obrázek 3-18 Vztah mezi relativní hustotou a velikostí zrna u Y_2O_3 při konvenčním slinování a při TSS podle Chena a Wangu [5; 1]	19
Obrázek 4-1 Postup manuální výroby práškového polotovaru a schéma CIP	24
Obrázek 4-2 Schéma slinovacího postupu	26
Obrázek 4-3 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 [45]	26
Obrázek 5-1 Teplotní závislosti prvního kroku slinování pro Z3Y	29
Obrázek 5-2 Závislost rychlosti ohřevu na relativních hustotách po prvním a druhém kroku slinování (pro Z3Y)	31
Obrázek 5-3 Podíl uzavřených (v_c) a otevřených (v_o) pórů u vzorků z materiálu Z3Y	32
Obrázek 5-4 Teplotní závislost slinování na T_1 materiálu Z8Y	34
Obrázek 5-5 Závislost rychlosti ohřevu na relativních hustotách po prvním a druhém kroku (materiál Z8Y)	36

Obrázek 5-6 Grafická závislost relativní hustoty na velikosti zrna pro materiál Z8Y	36
Obrázek 5-7 Grafická závislost relativní hustoty na velikosti zrna pro Z8Y (bez vyřazených hodnot)	36
Obrázek 5-8 Vybrané fotky mikrostruktur materiálu Z8Y	37
Obrázek 5-9 Poměr otevřených a uzavřených pórů u vzorků z materiálu Z8Y slnutých různými rychlostmi (dole fotky vzorků po inkoustovém testu)	39
Obrázek 5-10 Závislost relativní hustoty materiálu Z8Y na velikosti zrna doplněné do grafu z článku [47]	40
Obrázek 5-11 Teplotní závislost slinování na T_1 materiálu Z8YSB	41
Obrázek 5-12 Závislost relativní hustoty na rychlosti ohřevu materiálu Z8YSB pro dané teplotní profily	42
Obrázek 5-13 Vybrané fotky mikrostruktur pro materiál Z8YSB	43
Obrázek 5-14 Závislost relativní hustoty na velikosti zrna pro Z8YSB	44
Obrázek 5-15 Závislost relativní hustoty materiálu Z8YSB na velikosti zrna [6]	45

SEZNAM TABULEK

Tabulka 3-1	Mechanismus přesunu hmoty při slinování	11
Tabulka 4-1	Přehled použitých práškových materiálů	23
Tabulka 4-2	Teploty, při kterých dané materiály dosáhnou relativních hustot od 75 do 92 %t.d. po prvním kroku [6]	24
Tabulka 4-3	Teploty T_1 s danými rychlostmi ohřevu pro materiál Z3Y, Z8Y a Z8YSB	25
Tabulka 4-4	Teploty T_1 s danými rychlostmi ohřevu pro materiál Z3Y, Z8Y a Z8YSB za použití metody SPS	25
Tabulka 4-5	Postup broušení a leštění	27
Tabulka 5-1	Hustoty Z3Y po prvním a druhém kroku TSS při různých rychlostech ohřevu a konkrétních teplotních cyklech	30
Tabulka 5-2	Teplotní režimy se zjištěnými relativními hustotami po prvním i druhém kroku pro materiál Z8Y	35
Tabulka 5-3	Teplotní průběhy, relativní hustoty a velikosti zrn u vybraných vzorků materiálu Z8Y	37
Tabulka 5-4	Hustoty Z8YSB po prvním a druhém kroku TSS při různých rychlostech ohřevu	43