



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SLINOVÁNÍ POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

SINTERING OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MILOŠ PRŮDEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. KAREL MACA, Dr.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Miloš Průdek

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

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

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

Slinování pokročilých keramických materiálů

v anglickém jazyce:

Sintering of advanced ceramic materials

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

K dosažení vytýčených cílů se diplomant naučí využívat vysokoteplotní dilatometrie, kromě toho zvládne také přípravu keramických těles, stanovení hustoty porézních a slinutých těles a přípravu leštěných vzorků pro elektronovou mikroskopii a vyhodnocení velikosti zrn lineární průsečíkovou metodou.

Cíle diplomové práce:

Diplomant bude ověřovat, zda je možné volbou slinovacího cyklu ovlivnit mikrostrukturu slinovaného tělesa (zejména snížit střední velikost zrn při zachování vysoké dosažené hustoty) z oxidových keramik s různou krystalovou strukturou.

Seznam odborné literatury:

1. German, R.M.: Sintering Theory and Practice, John Willey&Sons, New York, 1996
2. Maca, K., Pouchlý, V., Žalud, P.: Two-Step Sintering of Oxide Ceramics with Various Crystal Structures, J.Eur.Ceram.Soc., 2010, vol. 30, no. 2, p. 583-89.3. <http://apps.isiknowledge.com>

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

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

V Brně, dne 18.11.2010

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V předložené diplomové práci bylo studováno slinování hexagonálního Al_2O_3 a kubického MgAl_2O_4 pomocí slinovacích cyklů složených z beztlakého předslinutí metodou dvojstupňového slinování s následným doslinutím s využitím tlaku (HIPováním). Cílem bylo pokusit se snížit (při zachování vysoké dosažené hustoty) střední velikost zrn a tím zvýšit tvrdost keramiky popř. optickou transparentci.

Hlavní úsilí bylo věnováno optimalizaci předslinutí pomocí různých slinovacích cyklů. Přestože bylo vyzkoušeno velké množství různých kombinací teplot a prodlev dvojstupňového slinování, nepodařilo se výrazným způsobem zvýšit výslednou tvrdost vzorků. V případě kubického MgAl_2O_4 bylo dosaženo hustot blížících se teoretické hustotě, což se projevilo v optické transparentnosti vzorků.

ABSTRACT

The sintering of hexagonal Al_2O_3 and cubic MgAl_2O_4 ceramics is presented in this diploma work. A combined sintering model composed of pressureless presintering (mainly by Two Step Sintering) followed by postHIPing was used. The aim of the work was to decrease the mean grain size and to increase the hardness and optical transparency of sintered ceramics. The main effort was dedicated to the optimization of presintering cycles. Although many of them were tested, an increase in hardness was not observed. On the other hand, nearly full density was reached in the case of cubic MgAl_2O_4 ceramics, which resulted in the optical transparency of the selected samples.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , dvojstupňové slinování, izostatické lisování za horka, slinovací cyklus

KEYWORDS:

Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , Two Step Sintering, Hot Isostatic Pressing, sintering schedule

PRŮDEK, M. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 47 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 27.5. 2011

Miloš Průdek

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce Doc. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za pedagogické vedení a pomoc při vypracování této diplomové práce. Děkuji všem pracovníkům Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství za odbornou pomoc, rady a připomínky k diplomové práci. Zvláštní poděkování patří Ing. Václavu Pouchlému, Ing. Zdence Skálové a Ing. Drahomíře Janové.

OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. CÍLE PRÁCE	2
3. TEORETICKÁ ČÁST	3
3.1 Rozdělení keramických materiálů	3
3.2 Technologie tvarování keramických prášků.....	3
3.2.1 Lisování	4
3.2.2 Suspenzní lití	4
3.2.4 Vytlačování.....	5
3.2.5 Injekční vstřikování	5
3.3 Slinování, kinetika slinování a její studium	5
3.3.1 Slinování.....	5
3.3.2 Hnací síla slinování	6
3.3.3 Fickovy zákony	7
3.3.4 Mechanismy difuze	7
3.3.5 Fáze slinovacího procesu.....	9
3.4 Slinovací cykly	10
3.4.1 Druhy slinovacích cyklů.....	10
3.4.2 Vliv slinovacího cyklu na mikrostrukturu slinutých materiálů	17
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
4.1 Použité keramické materiály	21
4.2 Příprava keramických materiálů před slinováním	21
4.3 Slinování keramických těles.....	22
4.4 Příprava vzorků pro studium mikrostruktury	24
4.5 Vyhodnocovací metody	24
5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	27
5.1 Slinování vzorků ve vysokoteplotním dilatometru.....	27
5.2 Předslinutí keramických vzorků bez použití tlaku	28
5.3 Doslinutí keramických vzorků metodou HIP	29
5.4 Mikrostruktura a střední velikost zrn slinutých keramických materiálů	32
5.5 Závislost tvrdosti vzorků na relativní hustotě	40
5.6 Mikrostruktura a transparentnost slinutých keramických materiálů	42
6. ZÁVĚR.....	44
LITERATURA	45

1. ÚVOD

Slinování je druh tepelného zpracování, který je využíván zejména v práškové metalurgii a při výrobě keramických materiálů. Slinování je tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází k tvorbě vazeb mezi keramickými částicemi v důsledku pohybů atomů a iontů. Čím menší jsou částice keramického prášku, tím větší má měrný povrch a vyšší povrchovou energii. Ke snižování povrchové energie dochází mechanismem difuze. Přestože je proces slinování studován již více než šedesát let, neexistuje dosud žádná jednotná teorie kinetiky slinování a jejího vlivu na mikrostrukturu slinovaného materiálu. Příčinou je složitá povaha vysokoteplotního přenosu hmoty v polykrytalických materiálech [1-3].

Snahou při slinování pokročilých keramických materiálů je získat materiál s vysokou relativní hustotou, homogenní strukturou a co nejmenšími zrny. Historie popisu kinetiky slinovacích cyklů sahá do první poloviny 20. století, kdy se objevily první snahy co nejlépe popsat a teoreticky vysvětlit kinetiku slinování a její vliv na mikrostrukturu. Do dnešní doby není jednotná teorie, která by tyto děje vysvětlila.

Jednou z metod, která byla již dříve publikována je „rate controlled sintering“ [4, 5], kde se objevila myšlenka, že vhodnou volbou teplotního cyklu lze ovlivnit výslednou velikost zrn slinuté keramiky. Novou metodou, která byla publikována v roce 2000 je metoda „Two Step Sintering“ (dvojstupňové slinování). Princip metody je dosažení relativní hustoty 75% teoretické hustoty a poté rychlý pokles o několik desítek stupňů s prodlevou na této teplotě až několik desítek hodin [6]. Výsledkem tohoto slinovacího cyklu by měla být mikrostruktura s vysokou relativní hustotou a malými zrny.

Metoda dvojstupňového slinování byla studována na Odboru keramiky a polymerů VUT FSI Brno s materiály Al_2O_3 a ZrO_2 (dopovaný 3 mol % Y_2O_3 a 8 mol % Y_2O_3) [7]. Bylo zjištěno, že u výše uvedených keramických materiálů byla efektivita metody Two Step Sintering více závislá na krystalové struktuře než na velikosti částic. Více senzitivní k volbě slinovacího cyklu se jevil kubický ZrO_2 dopovaný 8 mol % Y_2O_3 .

Další metodou, která byla studována na Odboru keramiky a polymerů VUT bylo konveční jednostupňové slinování v kombinaci s hot isostatic pressing při přípravě transparentního nanočásticového $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MgO}$ bez použití aditiv [8]. Jako zajímavá možnost se jeví využití metody Two step sintering jen do fáze uzavřené pórovitosti s následným použitím hot isostatic pressing. Tato kombinace metody Two Step Sintering a Hot Isostatic Pressing nebyla dosud v literatuře publikována.

2. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo ověření, zda je možné volbou slinovacího cyklu ovlivnit mikrostrukturu slinovaného tělesa (zejména snížit střední velikost zrn při zachování vysoké dosažené hustoty) z oxidových keramik s různou krystalovou strukturou.

K dosažení tohoto cíle bylo využito spojení metod Two Step Sintering a Hot Isostatic Pressing. Bylo zkoumáno, zda kombinace předslinutí tělesa metodou Two Step Sintering s následním zařazením HIPování má vliv na výslednou mikrostrukturu a tvrdost hexagonální Al_2O_3 keramiky a kubické $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ keramiky. V případě spinelu $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ byla posuzována i její transparentnost.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Rozdělení keramických materiálů

Definovat termín keramika není jednoduché, neboť neexistuje jednotná definice se kterou by všichni souhlasili. Definice keramiky záleží na úhlu pohledu, odlišnou definici mají historici, vědci, inženýři nebo výrobci materiálů [9]. Keramické materiály se většinou dělí na tradiční keramiku a na keramiku pokročilou.

Mezi tradiční keramiku se řadí materiály, které jsou známy již před několika tisíci lety. Vyrábí se ze surovin nacházejících se v přírodě, např. z jílu, křemene a živce, a vyznačující se nízkou čistotou jako např. cihly, porcelán, hrnčířské výrobky. Historie pokročilé keramiky sahají do první poloviny 20. století.

Pokročilou keramikou se uvažuje anorganická, nekovová tuhá látka, která je připravena z práškových materiálů za působení tepla. V keramice jsou kovové a nekovové prvky vázané iontovými nebo iontově-kovalentními vazbami, které své charakteristické vlastnosti získávají slinováním. Keramické materiály se vyskytují v širokém rozmezí chemického složení [10, 11]. Pokročilá konstrukční keramika se vyrábí z čistých, práškových, uměle připravených sloučenin, jako jsou oxidy, karbidy nebo nitridy. Mezi nejznámější pokročilé konstrukční keramiky patří oxid hlinitý, nitrid křemíku, karbid křemíku, oxid ceritý a oxid zirkoničitý modifikovaný dalšími žáruvzdornými oxidy. Pokročilé keramické materiály jsou pro své vlastnosti jako je například vysoký bod tání, chemická stabilita a vysoká tvrdost důležité konstrukční a funkční materiály v oblasti špičkových technologií.

3.2 Technologie tvarování keramických prášků

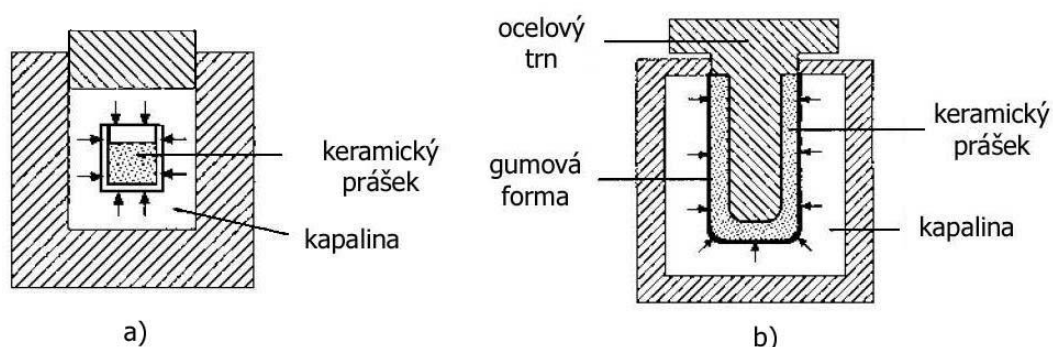
Při zpracování keramických materiálů je nejprve prášek zpevněn do požadovaného tvaru, tímto vzniká „green body“ (dále jen GB). Nejčastěji je prášek tvarován ve formách při tlaku větším než 200 MPa [12]. Tvarování se obvykle provádí za studena, ale používá se i tvarování za tepla. Nejčastěji využívanými tvarovacími metodami při výrobě keramických dílů je lisování, lití suspenzí, vytlačování a vstřikování. Tyto metody jsou používány již delší dobu a většina z nich vychází z tradičních metod výroby keramiky v průmyslu [10, 11].

Výsledné GB má velkou porositu (až 60 %) a je velmi křehké. Částice jsou spolu drženy pomocí mechanických sil a různých sloučenin na zlepšení soudržnosti (tzv. binder) jako je například polyvinyl alkohol. Pro získání keramiky s malým množstvím pórů a požadovanými mechanickými vlastnostmi je potřeba GB vysokoteplotně zpracovat. Vysokoteplotní zpracování (výpal) je většinou prováděno v rozmezí teplot 700 – 1700 °C v závislosti na druhu materiálu. Během vypalování probíhá několik procesů, mezi nejdůležitější patří slinování, které snižuje poróznost [13].

Po vypálení by keramické těleso mělo mít požadované vlastnosti. Často následují další technologické operace jako je broušení, aby byly získány požadované rozměry. V případě keramiky pro použití v elektrotechnice patří mezi nejběžnější konečné operace nanesení kovového povlaku.

3.2.1 Lisování

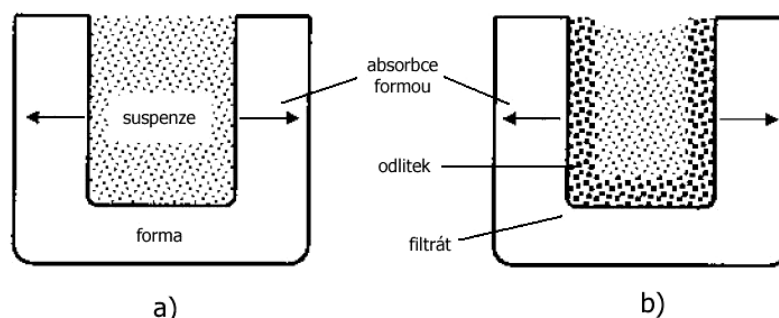
Částice keramického prášku se lisují za sucha nebo v plastickém stavu (suspenzi) v závislosti na typu zpracovávaného materiálu. Lisovací tlak je vyvinut buď mechanicky (pístem), pak jde o tzv. jednoosé lisování, nebo je vyvinut kapalinou, pak jde o tzv. izostatické lisování za studena (CIP – Cold Isostatic Pressing, viz obr. 1). V keramickém průmyslu se tato technologie používá zejména pro výrobu tvarově jednoduchých elektrotechnických součástek jako jsou izolátory, při výrobě brusných karbidových nástrojů, kelímků, ložisek, biokeramických součástí apod. Někdy se využívá tzv. lisování za tepla, které umožňuje výrobu keramických dílů o vysoké hustotě a s výbornými mechanickými vlastnostmi [10,11].



Obr 1. Dva modely izostatického lisování: a) lisování metodou „wet bag“, b) lisování metodou „dry bag“ [10]

3.2.2 Suspenzní lití

Suspenzní lití je typickou metodou tvarování keramických materiálů za mokra. Nejprve se připraví stabilní suspenze práškového materiálu v kapalině. Suspenze se lije do porézní formy a část kapaliny ze suspenze se nechá absorbovat formou. Jak kapalina odchází ze suspenze, vytvoří se na povrchu formy polotvrdá vrstva keramického materiálu (viz obr. 2). Poté se lití proces zastaví a zbytek suspenze se vylíje z formy. Chceme-li zaplnit celou dutinu, postup opakujeme. Keramický díl se nechá ve formě částečně vyschnout, po získání manipulační pevnosti se dá vyjmout z formy a slinovat [10].



Obr. 2 Schéma dispenzního lití: a) počáteční fáze, b) po formaci tenkého odlitku [10]

Zakřivení volného povrchu a popř. použitý tlak tvoří hnací sílu slinování. Aby slinovací proces proběhl v přiměřeném čase, je nutné brát do úvahy také kinetiku přesunu hmoty. V krystalických keramikách se transport hmoty uskutečňuje převážně difuzí atomů nebo iontů. Difuze v pevných látkách může probíhat několika způsoby, které definují mechanismus difuze a tím mechanismy slinování (viz kap. 3.3.4). Stupeň difuze závisí na typu a koncentraci mřížkových a bodových poruch v tuhé látce, proto je důležité porozumění struktury keramických materiálů. Je nutné taky rozumět klíčovým proměnným v procesu slinování, jako jsou teplota, okolní atmosféra a použítá aditiva [14].

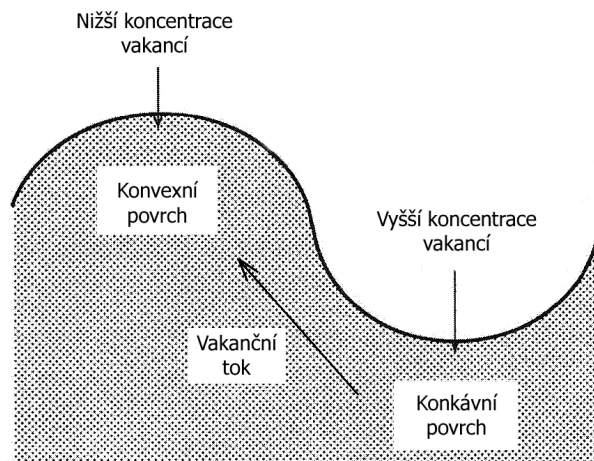
3.3.2 Hnací síla slinování

Slinování je proces hnaný snižováním Gibbsovy energie systému. K jejímu snižování dochází zmenšováním fázového rozhraní tuhá fáze – plyn přechodem na energeticky výhodnější fázové rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze. Tím vznikají hranice zrn. S klesající velikostí keramických částic roste jejich specifický povrch a slinování probíhá rychleji. Povrchová energie částic keramického materiálu je závislá na zakřivení povrchu. Se zmenšujícím se poloměrem se zvyšuje podíl plochy povrchu na jednotku objemu a roste chemický potenciál atomů pod povrchem. Se zakřivením povrchu se zvyšuje i napětí v povrchové vrstvě definované Laplaceovou rovnicí [3].

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

kde σ je napětí v povrchové vrstvě,
 γ je měrná povrchová energie,
 r_1 a r_2 jsou poloměry zakřivení povrchu.

Pro hutnou kulovou částici ($r_1 = r_2$) se vztah redukuje na $\sigma = 2\gamma / r$. V reálném materiálu se během slinování vyskytují konkávní i konvexní plochy různých poloměrů křivosti. Pod konkávním povrchem (viz obr 4.) působí napětí tahová, zatímco povrch konvexní (viz obr 4.) je zatížen napětím tlakovým. Velikost napětí závisí na poloměru křivosti (rovnice 1). Pod konkávním povrchem je největší koncentrace vakancí (viz obr 4.) [3]. Díky tomuto koncentračnímu spádu dochází k toku vakancí z oblasti konkávní do oblasti konvexní, respektive k toku atomů opačným směrem (viz obr. 4).



Obr 4. Vznik toku vakancí mezi konkávním a konvexním povrchem [14]

3.3.3 Fickovy zákony

Difuzní procesy jsou nejefektivnějšími mechanismy slinování krystalických látek. Pohyb difundujících atomů (iontů, molekul) je většinou řízen koncentračním gradientem. Koncentrace i gradient koncentrace se může měnit v čase a prostoru.

Případ, kdy gradient koncentrace nezávisí na čase, popisuje I. Fickův zákon:

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

kde $\vec{J}$ je vektor toku částic, $[\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
 D je difuzní koeficient (difuzivita), $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
 $\vec{\nabla} C$ je gradient koncentrace, $[\text{m}^{-4}]$.

Uvažujeme-li koncentraci jako funkci času a za předpokladu, že D je ve všech směrech stejné a nezávisí na koncentraci, lze difuzi popsat II. Fickovým zákonem:

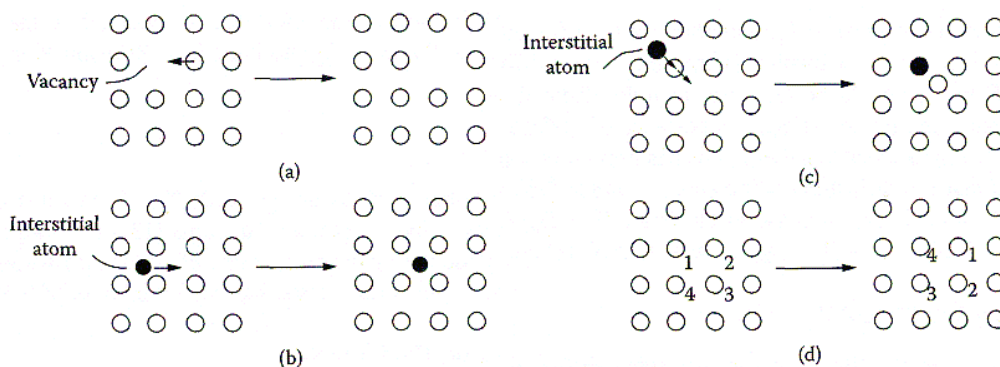
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (3)$$

3.3.4 Mechanismy difuze

Různé druhy defektů ovlivňují způsob transportu hmoty a difuze. Při slinování pokročilých keramických materiálů se nejčastěji vyskytuje difuze mřížkou (objemová difuze), difuze po hranicích zrn a difuze povrchová.

Difuze mřížkou

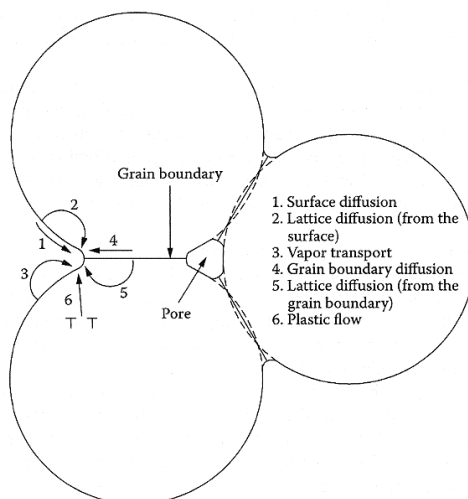
Objemová difuze se uskutečňuje pohybem bodových poruch. Podle druhu poruchy (vakance, intersticiál), se uskutečňuje vakantním mechanismem nebo intersticiálním mechanismem (viz obr. 5). Vakance a intersticiální mechanismy jsou nejdůležitější mechanismy difuze mřížkou.



Obr 5. Difuze mřížkou a) vakantním mechanismem, b) intersticiálním mechanismem, c) kruhovým mechanismem, d) kruhový mechanismem

Difuze po hranicích zrn

V polykrystalických materiálech jsou zrna krystalů od sebe oddělena oblastmi mřížkové nespojitosti a hranicemi zrn. Kvůli vysoce poruchové povaze hranic zrn je difuze po hranicích zrn mnohem rychlejší než difuze mřížkou přilehlých zrn [14].



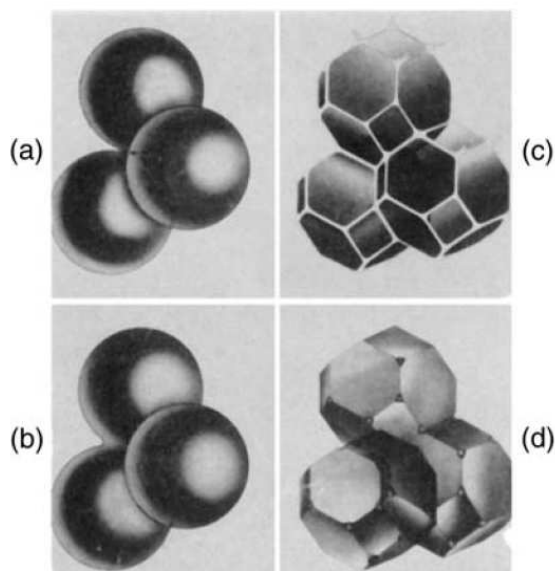
Obr. 6 Šest základních směrů toků hmoty při slinování v tuhé fázi [14]

1. povrchová difuze
2. difuze mřížkou (objemová)
3. difuze plynnou fází
4. difuze po hranicích zrn
5. difuze mřížkou (z hranic zrn)
6. plastickým tokem

3.3.5 Fáze slinovacího procesu

U slinování se obvykle uvažují tři po sobě následující fáze, popsané jako první fáze tvorby krčků mezi částicemi, druhá fáze otevřené pórovitosti a poslední fáze uzavřené pórovitosti. V některých analýzách o slinování se uvažuje jedna fáze navíc, tzv. nultá fáze, která popisuje kontakt mezi částicemi v okamžiku, kdy se poprvé k sobě přiblíží a uplatňuje se elastická deformace způsobující snížení povrchové energie rozhraní [15].

Každá fáze reprezentuje interval času nebo hustoty, kdy je mikrostruktura považována za přiměřeně definovanou. Pro polykrystalické materiály (viz obr. 7) ukazuje idealizovaný model geometrickou strukturu tak, jak byla navržena Coblem [16] jako propagátorem konceptu tří fází slinování [12].



Obr. 7 Idealizovaný model pro tři fáze slinování [16]

- a) I. fáze slinovacího cyklu – model koulí v těsném kontaktu
- b) konec I. fáze slinovacího cyklu – vytváření krčků
- c) II. fáze – tmavá zrna získala tvar tetrakaidekahedron (komolý oktaedr), bílé válcovité kanálky na hranicích zrn jsou otevřené póry
- d) III. fáze slinovacího cyklu – tetrakaidekahedron s izolovanými sférickými póry v rozích

I. fáze slinování - fáze tvorby krčků mezi částicemi

První fáze se skládá z velmi rychlého difuzního růstu krčku mezi částicemi, který může být podporován transportem par, plastickým nebo viskózním tokem. Velké počáteční rozdíly v zakřivení povrchu jsou v této fázi odstraněny a doprovází růst krčku při zhutňovacím mechanismu. Pro práškové soustavy sestávající se ze sférických částic je první fáze reprezentována jako přechod mezi obr. 7a a 7b. Pro práškové soustavy s relativní počáteční hustotou 50 – 60 % teoretické hustoty (t.h.), to odpovídá smrštění 3 – 5 % nebo nárůstu relativní hustoty na přibližně 65 % t.h. [14].

II. fáze slinování – fáze otevřené pórovitosti

Ve druhé fázi slinování je struktura obvykle idealizována na základě uspořádání válcových pórů umístěných podél okrajů hranic zrn (viz obr. 7c). Přepokládá se, že zhutňování pórů probíhá jednoduchým smršťováním, čímž se snižuje jejich příčný průřez. Nakonec se póry stanou nestabilními, zaškrtnou se a zůstanou izolované, a tím začíná poslední fáze slinování. Druhá fáze zahrnuje největší část slinovacího procesu a končí, když je hustota přibližně 90 – 94 % t.h. [14].

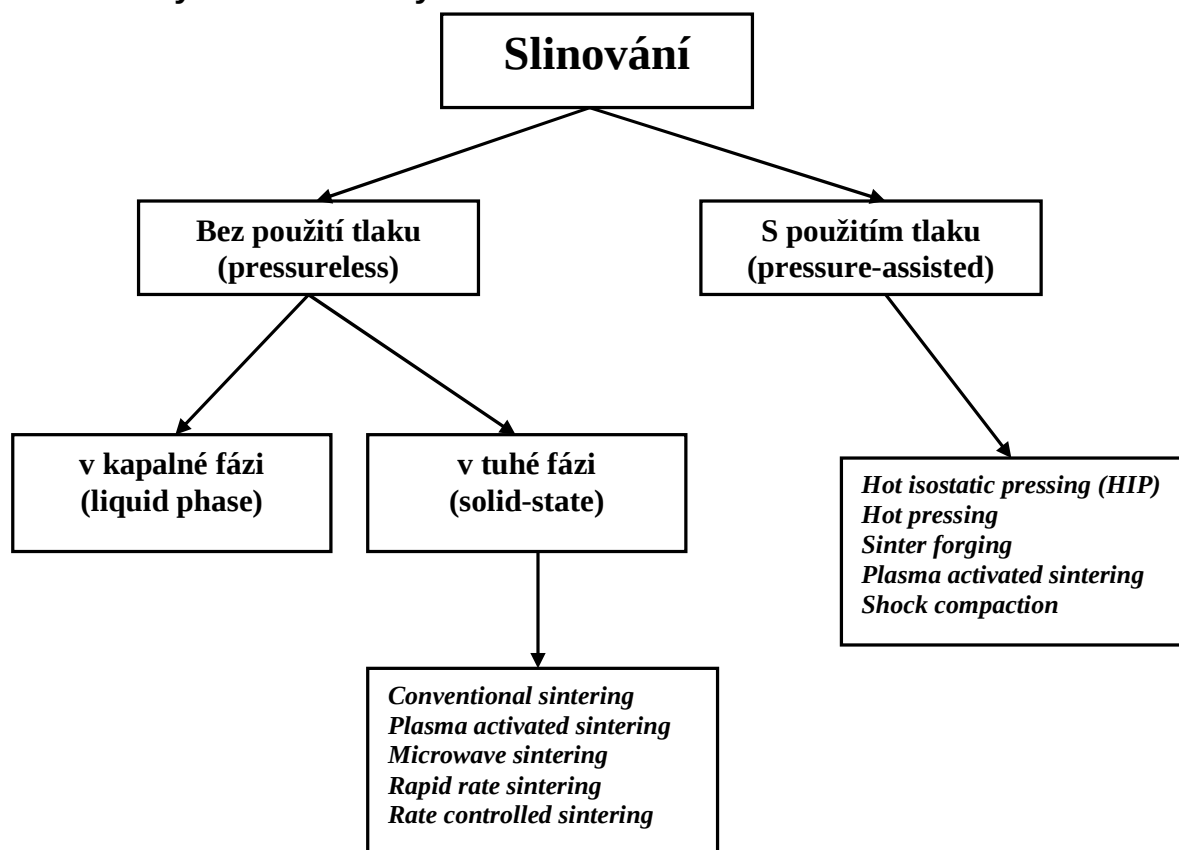
III. fáze slinování – fáze uzavřené pórovitosti

Třetí fáze slinování začíná, když se válcové póry zaškrtnou a izolují se v rozích zrn, jak je ukázáno na obr. 7d. Předpokládá se spojitě smršťování pórů, jejich izolace v rozích a následné zániknutí.

Teoretický model pro polykrystalické materiály je idealizován jako systém stejně velkých tetrakaidekahedronů se stejnými kulovitými póry v rozích (viz obr. 7d), kde každý pór je společný pro 4 tetrakaidekahedrony [14].

3.4 Slinovací cykly

3.4.1 Druhy slinovacích cyklů



Obr. 8 Schéma rozdělení slinovacích cyklů [17]

Slinovací proces má výrazný vliv na výslednou mikrostrukturu keramických materiálů. I když je zvolena vhodná příprava prášku a technologie tvarování, stále záleží na nastavení slinovacího cyklu, který je důležitou možností jak upravit a dosáhnout požadované struktury vzorku. Byla vyvinuta široká škála slinovacích technik, aby se dosáhlo keramik s požadovanou hustotou, mikrostrukturou a složením. Obecně tyto metody zahrnují nastavení a kombinace slinovacích cyklů, atmosféry a použitého tlaku [11, 18].

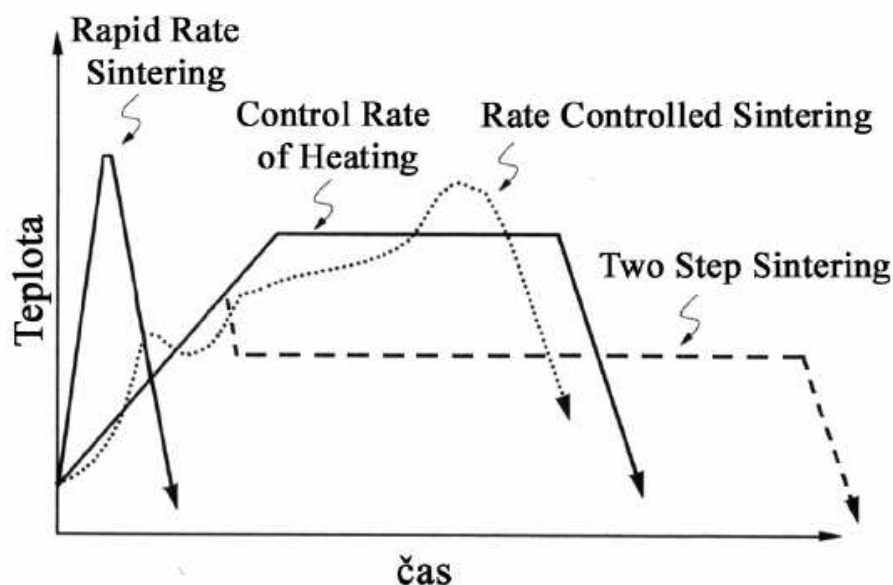
Všeobecně se dají techniky rozdělit za použití tlaku, nebo bez použití tlaku jak je uvedeno na obr. 8. Většina slinovacích technik je prováděna bez použití přídavného tlaku. Slinování s použitím tlaku patří mezi metody novější a lze při něm dosáhnout vyšší hustoty a jemnější mikrostruktury. Tato metoda je nejužitečnější u materiálů, které nereagují na slinovací cykly bez použití tlaku, patří sem například kompozity, dále při výrobě drahých keramických výrobků a prototypů, kde musí být zaručena vysoká hustota. Mezi hlavní techniky za použití tlaku patří hot pressing a hot isostatic pressing [11, 18, 19].

Hlavní rozdíl u technik bez použití tlaku je mezi slinováním v kapalně fázi a tuhé fázi. Slinování v tuhé fázi byla věnována velká pozornost z teoretického hlediska. Bylo napsáno několik rešerší věnující se modelu single-step sintering [18].

Mezi další důležité možnosti ovlivnění struktury patří také volba atmosféry. Při přesné kontrole parciálního tlaku kyslíku a dusíku jako funkce teploty, může být v některých případech přínosné nebo dokonce nezbytné.

Jako alternativa ke konvenčnímu slinování byla věnována pozornost posledních 20 let použití mikrovlnné energie pro ohřev a slinování keramických materiálů. Metoda je rozdílná od konvenčního slinování tím, že teplo vzniká uvnitř materiálu interakcí mikrovln s materiálem. Výhoda této metody je rychlost ohřevu, mezi negativa patří nejednotné teplotní pole a různá teplota v různých částech vzorku [11].

Slinování bez použití tlaku



Obr. 9 Závislost teploty na čase pro různé druhy slinovacích cyklů [20]

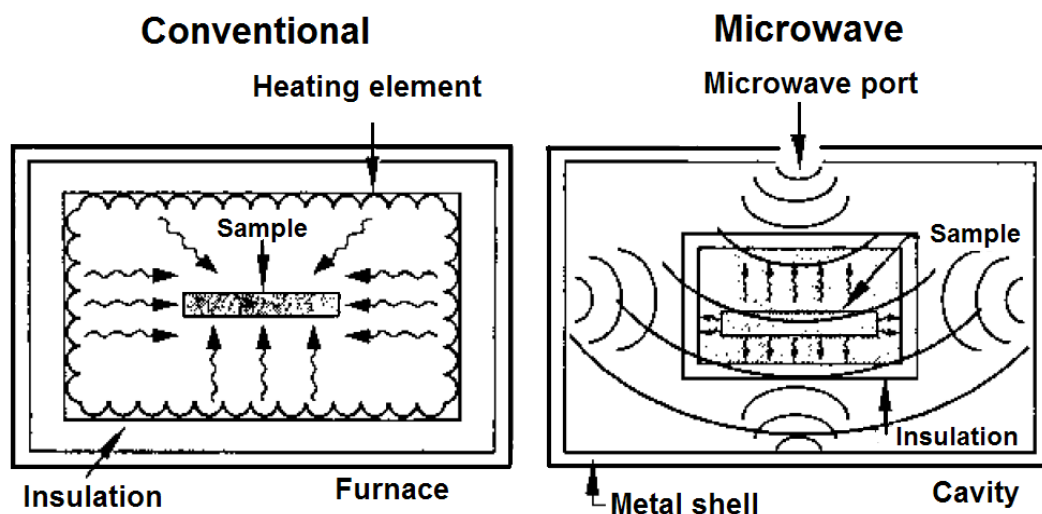
Nejběžněji používaným slinovacím cyklem je „Control rate of heating“, kterému se také říká konvenční slinování (viz obr. 9). Při tomto cyklu se rovnoměrně zvyšuje teplota na zvolenou hodnotu, kde je výdrž po požadovaný čas. Poté se stejným způsobem snižuje až se dosáhne pokojové teploty [11].

Další z teplotních režimů, který byl publikován v roce 2000 je „Two-step Sintering“ (dvojstupňové slinování, TSS) [6]. Princip metody je v dosažení relativní hustoty nad 75% t.h. vzorku v prvním kroku a jako druhý krok následuje pokles teploty o několik desítek stupňů a prodleva na této teplotě i několik desítek hodin jak je uvedeno na obr. 9. Při prvním kroku zmizí superkritické póry. Zbytek pórů je nestabilní, a proto může vzorek slinovat při nižší teplotě, čímž se také omezí růst zrna. Hlavním důvodem, proč je snaha získat vysokou hustotu a malé zrno souvisí s mechanickými vlastnostmi, které jsou na těchto parametrech závislé. Jedná se hlavně o tvrdost, odolnost proti opotřebení, pevnost a lomová houževnatost, v případě Al_2O_3 se jedná také o optickou transparentnost [6, 7].

U „Rate controlled sintering“ je rychlost zhutňování (densification) spojena s kontrolou teploty v peci takovým způsobem, aby byla udržena rychlost smršťování na konstantní hodnotě nebo pod touto hodnotou. Výsledkem je dosti komplikovaný teplotní režim, který se s časem blíží několikastupňovým slinovacím cyklům (multi-stage sintering schedules) [11].

Metoda „Rapid rate sintering“ byla úspěšně použita pro získání produktů s vysokou hustotou a jemnozrnnou strukturou u několika druhů submikronových prášků. Koncept této metody je rychle obcházet oblasti s různou teplotou ve kterých dominuje difuze na hranici zrn nebo objemová difuze, což jsou většinou nižší teploty. Tímto tato metoda zároveň podporuje růst hustoty a zpomaluje růst zrna. Nevýhodou této metody je nemožnost přípravy vzorků většího objemu a nebezpečí vzniku trhlin [21]. Vzhledem k tomu, že základní mechanismy „Rapid rate sintering“ nejsou plně pochopeny, příznivý vliv na mikrostrukturu byl několikrát publikován včetně případů kdy docházelo k chemickým reakcím během zhutňování. Manipulace s teplotním režimem je nutně omezena tepelnou impedancí slinovací pece a také velikostí vzorku [21].

Zhruba od 70tých let je rostoucí zájem o použití mikrovln pro ohřev a slinování keramik. Mikrovlnný ohřev se liší od konvenčního ohřevu při kterém se běžně používají elektrické odporové pece. Při mikrovlnném ohřevu vzniká teplo uvnitř vzorku interakcí mikrovln s atomy, ionty a molekulami materiálu (viz obr. 10). Může být dosaženo rychlosti ohřevu přesahující i $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Nicméně kontrola mikrovlnného slinování může být obtížná. Tvar keramického tělesa výrazně ovlivňuje lokální teplotní gradienty, a proto není jednoduché dosáhnout dostatečně jednotného rozložení teploty, významnou roli při vzniku těchto gradientů může hrát také mikrovlnná frekvence, špatná tepelná vodivost materiálu. Při mikrovlnném ohřevu absorpce elektromagnetické energie zvyšuje teplotu celého vzorku, ale tepelné ztráty z povrchu způsobují, že povrch se stává chladnějším na rozdíl od vnitřku [11].



Obr. 10 Porovnání ohřevu vzorku při konvenčním slinování a při mikrovlnném slinování [22]
 (překlad: Conventional = konvenční pec; Microwave = mikrovlnná pec; Insulation = izolace; Metal shell = kovový obal; Sample = vzorek; Heating element = topné těleso; Microwave port = vstup mikrovlnných vln)

Plasma Sintering

Variantou mikrovlnného slinování je slinování v plasmě generované v mikrovlnné dutině (cavity) nebo pomocí radio frekvenční indukce. Velké rychlost ohřevu (až 100 °C/min) a rychlého slinování (slinovací smrštění rychlostí až 3 % za sekundu) může být dosaženo bez zničení vzorku s malým průměrem ve tvaru tyčinek a trubiček. Významné zvýšení hustoty bylo zjištěno u různých druhů keramik, ale mechanismy zatím nejsou jasné. Při slinování v mikrovlnně indukovaném plazmatu zjistil Su a Johnson [23] významné zvýšení hustoty ve srovnání s konvenčním slinováním při stejném slinovacím cyklu (teplotě a prodlevě). Tyto výsledky ukazují, že kromě rychlého ohřevu dosažitelného pomocí plasma sintering, atermální efekt způsobený plazmou také přispívá zvýšení slinování. Su a Johnson připisovali tento atermální efekt u Al_2O_3 zvýšené koncentraci intersticiálů Al. Difuze intersticiálů Al podél hranic zrn je pokládána za hlavní slinovací mechanismus, takže vyšší koncentrace intersticiálů Al vede ke zlepšení slinování v plasmě [11].

Slinování s použitím tlaku

Slinování s použitím externího tlaku je často označováno jako pressure sintering nebo pressure-assisted sintering. Tato metoda je zvláště důležitá pro přípravu keramických vzorků s vyšším číslem kovalentní vazby (jako SiC, Si_3N_4) a kompozitů s keramickou maticí, které je běžně problém připravit konvenčním slinováním. Jsou tři hlavní způsoby, při kterých je aplikován tlak na vzorek:

- 1) Hot pressing, kde je tlak aplikován uniaxiálně na prášek ve formě
- 2) Sinter forging, které je podobné hot pressing, ale bez omezování vzorku ve formě
- 3) Hot isostatic pressing, u kterého je použit izostatický tlak plynu
- 4) Plasma assisted sintering

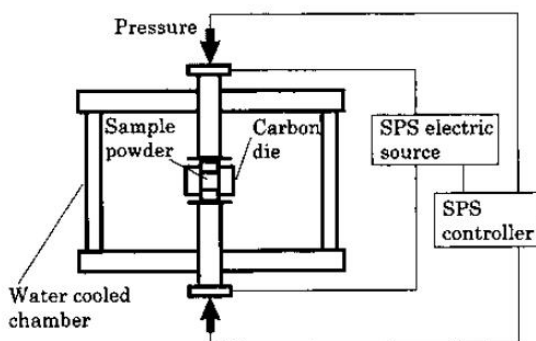
Hot pressing je nejrozšířenější z tří výše uvedených metod, kdežto sinter forging je při přípravě keramiky používán velmi málo [11].

Hlavní výhodou slinování za použití tlaku je schopnost výrazně zvýšit růst hustoty vzhledem k rychlosti hrubnutí, čímž je ve většině případů garantováno dosažení vysoké hustoty a malé velikosti zrn, což má za následek zvýšení mechanických, ale mnohdy i funkčních vlastností [11]. Vylepšení hustoty také znamená, že při hot pressing mohou být použity nižší teploty a kratší prodlevy než u konvenční slinování. Výrazně nižší teploty mohou být důležité u systémů, které obsahují nestálé složky nebo u nich při vyšších teplotách hrozí dekompozice.

Nevýhodou slinování s použitím tlaku je vysoká cena výroby, proto v průmyslových aplikacích se této metody využívá pouze pro speciální druhy keramik, kde musí být zaručena vysoká hustota. Pressure sintering nemůže být jednoduše automatizováno a v případě hot pressing a sinter forging je metoda limitována přípravou výrobků s jednoduchým tvarem. Zatímco při HIP mohou být vyrobeny výrobky složitějších tvarů, dalším problémem je zprohýbání tvaru. Pressure sintering má také omezení ve velikosti výrobků. Pro výrobu kusů větších než 1 m jsou tato zařízení velice nákladná.

Plasma Assisted sintering

Při uskutečnění několik pokusů pro zvýšení rychlosti ohřevu, vznikly termíny jako superfast a ultrafast sintering. Jednou z popisovaných metod je Spark plasma sintering (SPS), při této metodě dochází k průchodu pulsu jednosměrného proudu (DC current) skrz kompaktní těleso (powder compact) umístěné v grafitové formě pod aplikovaným tlakem až stovek MPa (viz obr. 11).



Obr. 11 Schéma Spark plasma sintering [11]

(překlad: Sample powder = prášek; Carbon die = uhlíková forma; SPS electric source = el. zdroj SPS; SPS controller = řízení SPS; Pressure = působící tlak)

Odhadnout teplotu vzorku při této metodě je obtížné, většinou se používají optické pyrometry. Forma i vzorek jsou současně ohřívány průchodem pulzního stejnosměrného proudu (current pulse). Byly publikovány i rychlosti ohřevu nad 600 °C/min. Předpokládá se, že velké rychlosti ohřevu jsou způsobeny částečně jiskrovým výbojem vznikajícím mezi částicemi. Stojí za povšimnutí, že při těchto podmínkách může být dosaženo velké rychlosti ohřevu a to s minimálním růstem zrna, protože doba slinování je krátká. Tento postup je užitečný hlavně při výrobě keramik s vysokou hustotou z nanočásticových prášků. Mezi omezující faktory patří tvar vzorku, který může být pouze disk či váleček.

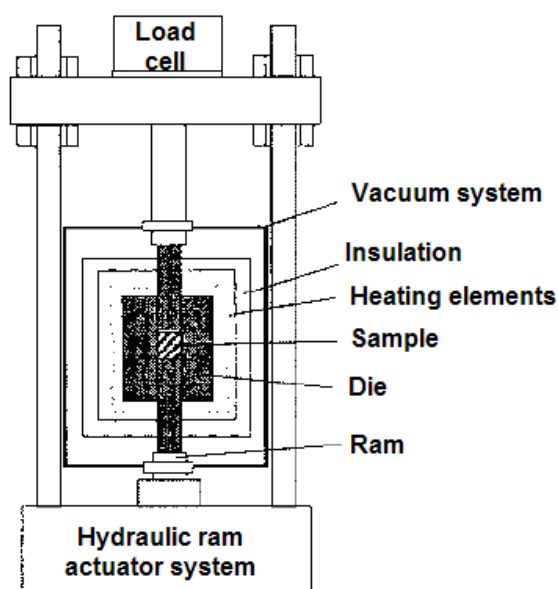
Podobnou metodou je thermal explosive forming (formování pomocí termální exploze) při které je připravena reaktivní směs (např. Ti a C) ohřátá ve formě a poté zapálena procházejícím

pulsem elektrického proudu. Tento proces může být popřípadě považována za samopropagační vysokoteplotní syntézu pod tlakem (self-propagating high temperature synthesis under pressure). Tato metoda byla již použita při formaci hustých boridů, nitridů a karbidů [11].

Hot Pressing

Na obrázku obr. 12 je schématický obrázek s hlavními částmi laboratorního zařízení pro hot pressing (dále HP). Na vzorek ve formě působí teplota a tlak. V závislosti na druhu pece mohou provozní teploty přesahovat 2000 °C, zatímco typické rozpětí tlaků je 10 – 75 MPa. Grafit patří mezi nejběžnější tvarové formy díky své relativně nízké ceně, dobré obrobitelnosti a vynikající odolnosti vůči vysokým teplotám a creepu.

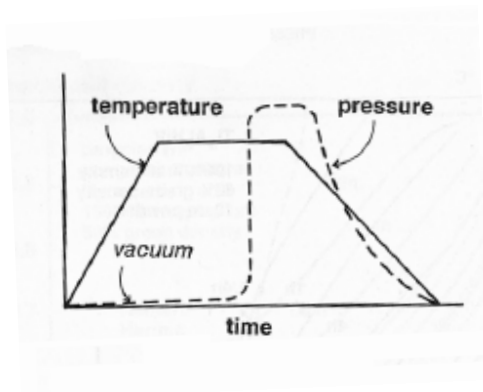
Standardními laboratorními procesy se vyrábí jednoduché tvary jako jsou disky. Změna umožňující tvarovou flexibilitu byla vyvinuta díky Langeovi a Terwilligerovi [11]. Při této metodě je na GB v HP lisu vyvíjen zhruba izostatický tlak.



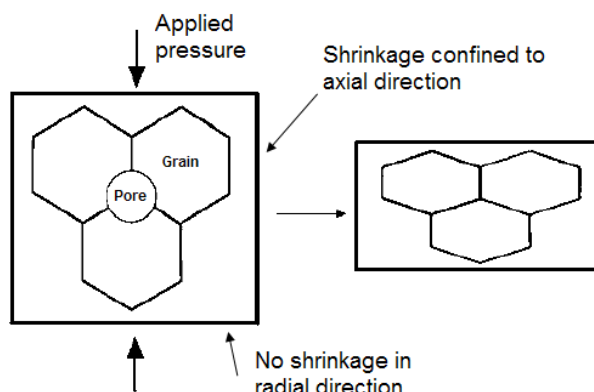
Obr. 12 Schéma Hot pressing [11]

(překlad: Load cell = zatížení; Vacuum systém = vakuový systém; Insulation = izolace; Heating elements = topná tělesa; Sample = vzorek; Die = forma; Hydraulic ram actuator system = hydraulický píst s pohonem)

Tlak je většinou aplikován během konce prodlevy. Schématický obrázek je uveden na obr. 13 [18]. Díky značnému axiálnímu napětí při hot pressing, se může objevit textura ve finální mikrostruktuře. Pro prášky, které obsahují podlouhlé částice je důležité brát v potaz rotaci částic pod působícím tlakem a z toho vzniklou texturu vzorku. Textura samozřejmě může také vzniknout u rovnoosých částic. Vzhledem k tomu, že stěny formy jsou pevné, zhutnění prášku během HP se děje pouze ve směru aplikovaného tlaku. Jak je naznačeno na obr. 14 částice prášku projdou stejnou relativní změnou tvaru jako celý vzorek. Tím se zrna stávají plošší ve směru kolmém na aplikovaný tlak.



Obr. 13 Schéma teplotního a tlakového cyklu při HP [18]



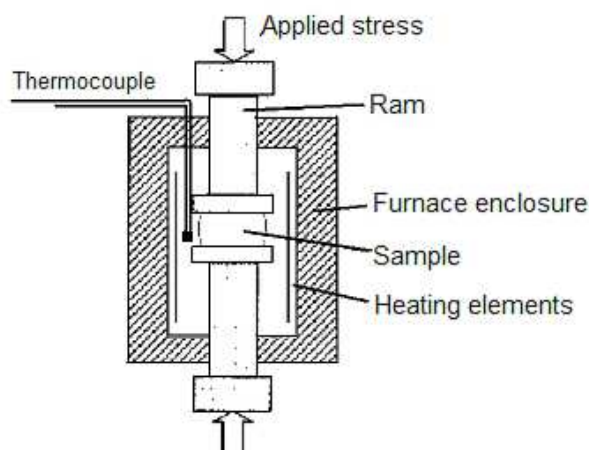
Obr. 14 Schéma zobrazující vývoj mikrostrukturní textury během hot pressing [11]

(překlad: temperature = teplota; pressure = tlak; vacuum = vakuum; time = čas; applied pressure = aplikovaný tlak; shrinkage confined to axial direction = smrštění v axiálním směru; no shrinkage in radial direction = bez smrštění v radiálním směru)

Sinter Forging

Sinter forging nebo také označovaný jako hot forging, může být definován jako lisování prášku při zvýšených teplotách bez použití formy (viz obr. 15). Typicky je green body nebo částečně slinované těleso ohříváno zatímco je aplikován uniaxiální tlak. Díky tomu, že při beztlakém slinování dochází k výraznému růstu zrna, stal se sinter forging technikou využívanou při přípravě například nanokrystalických keramik. Hlavní výhodou této metody je zvýšení hustoty u vzorků s velkými interaglomerovanými póry a možnost získání vysoké hustoty bez významného nárůstu zrna [11, 24].

Uniaxiální tlak ve směru působení aplikovaného napětí je výrazně vyšší než při hot pressing, tato velká napětí byla efektivně použita při výrobě textury (zarovnání zrn – grain alignment) pro některé ferroelektrické keramiky z důvodu dosažení anizotropních dielektrických vlastností [11, 25].



Obr. 15 Schéma procesu sinter forging [11]

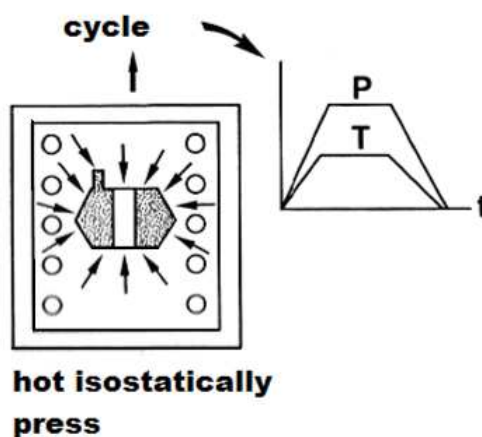
(překlad: thermocouple = termočlánek; applied stress = aplikovaný tlak; ram = beran (píst), furnace enclosure = skříň pece; sample = vzorek; heating elements = topná tělesa)

Hot isostatic pressing (HIP)

Při HIP je vzduchotěsně GB těsně uzavřen ve skleněném nebo kovovém kapsli, která je uzavřena a umístěna do tlakové nádoby jak je uvedeno na obr. 16. Další možností je předslinutí vzorku pomocí konvenčního slinování do fáze uzavřené pórovitosti, při které není potřeba použití skleněné nebo kovové kapsle. Vzorky s otevřenými póry nemohou být slinovány bez použití obalu, protože použitý plyn v pórech odolává slinovacímu tlaku [26].

Tlakováním pomocí kompresoru je dosaženo počátečního tlaku a vzorek je ohřát na slinovací teplotu (viz obr. 16). Během tohoto kroku se tlak dále zvyšuje na požadovanou hodnotu, obal vzorku kolabuje a tím se přenáší izostatický tlak na vzorek. Hlavním cílem HIP u předslinutých vzorků je odstranění zbytkové porozity bez významného zhrubnutí zrna, což je často velmi složité dosáhnout konvenčním slinováním.

Pro HIP jsou běžně používány jsou elektrické odporové pece (např. grafitové, Mo) a inertní plyny (Ar, He). V závislosti na peci, HIP soustavy jsou dimenzovány pro použití s inertními plyny až do teplot 2000 °C a tlaku 200 MPa. K dispozici jsou také soustavy s reaktivními plyny jako je O_2 nebo N_2 u kterých není potřeba využívat tak vysokých teplot. Kvalita vyrobené keramiky pomocí HIP je asi nejvyšší možná dosažitelná pomocí metod s použitím tlaku, protože externě vyhřívané formy nevydrží takový tlak jaký je používán při HIP.



Obr. 16 Schéma postupu při HIP, graf znázorňující cyklus tlaku a teploty [18]

3.4.2 Vliv slinovacího cyklu na mikrostrukturu slinutých materiálů

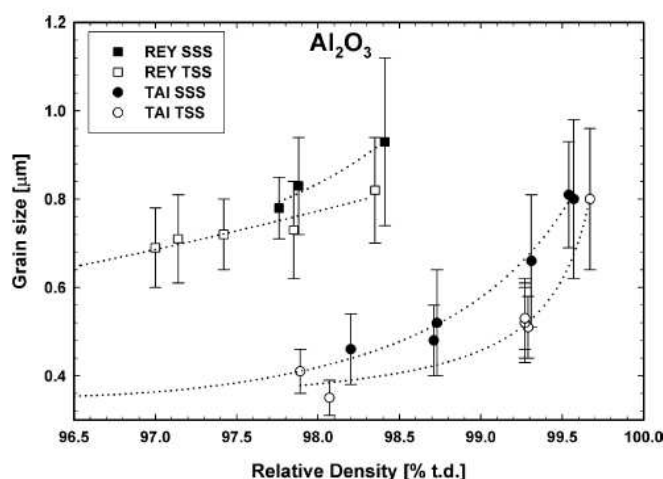
Vlastnosti keramických materiálů jsou ovlivněny jejich mikrostrukturou, jako např. hustotou, velikostí zrn a pórů. Jedna z metod ovlivňující mikrostrukturu, která byla studována na Odboru keramiky a polymerů VUT FSI Brno je dvojstupňové slinování (Two-Step Sintering-TSS, viz kapitola 3.4.1). Metoda TSS byla zkoušena s materiály s různou krystalovou strukturou. Jednalo se o dva prášky Al_2O_3 s různou velikostí částic (TAI, Taimicron Chemicals, Japan; REY, Malakoff Industries, USA), dále ZrO_2 dopovaný 3 mol % Y_2O_3 (Z3Y, Tosoh, Japonsko) a ZrO_2 dopovaný 8 mol % Y_2O_3 (Z8Y, Tosoh, Japonsko). Snahou bylo zjistit, zda při dosažení stejné hustoty pomocí TSS, lze získat menší velikost zrn než při cyklu jednostupňového slinování (Single-Step Sintering - SSS) [6, 7].

Z uvedených materiálů byly připraveny vzorky izostatickým lisováním (tlak 300 MPa), předslinuty na teplotu 800 °C pro zvýšení manipulační pevnosti a dále upraveny do tvaru hranolů vhodných pro dilatometrické měření. Na základě dilatometrických měření byly zvoleny různé slinovací cykly pro SSS a TSS, které jsou uvedeny v tabulce č 1 [7].

Tabulka 1 Porovnání hustot a velikostí zrn u vzorků připravených pomocí SSS a TSS

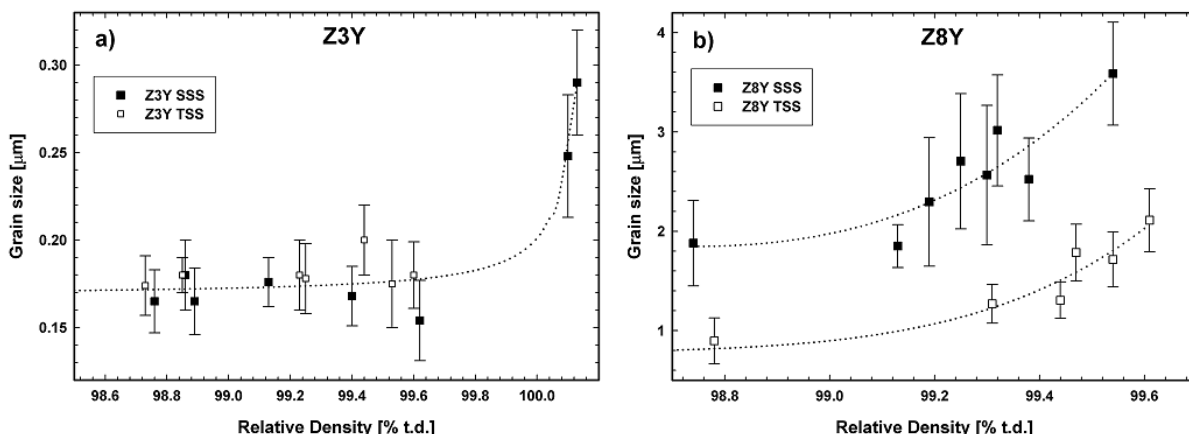
Material	Single-Step Sintering				Two-Step Sintering			
	Sintering [°C/min]	ρ_{rel} [% t.d.]	D [μm]	s/n [μm/-]	Sintering [°C/°C/h]	ρ_{rel} [% t.d.]	D [μm]	s/n [μm/-]
TAI	1350/30	99.31	0.66	0.15/30	1328/1228/15	99.29	0.51	0.07/20
REY	1550/1	97.88	0.83	0.11/15	1390/1360/15	97.85	0.73	0.11/15
REY	1550/10	98.41	0.93	0.19/15	1390/1360/20	98.35	0.82	0.12/15
Z3Y	1405/0	98.76	0.16	0.018/15	1305/1275/10	98.73	0.17	0.017/25
Z3Y	1450/0	99.62	0.15	0.023/20	1330/1275/15	99.60	0.18	0.019/25
Z8Y	1530/60	99.32	3.01	0.560/30	1440/1290/15	99.31	1.26	0.195/20
Z8Y	1530/120	99.54	3.58	0.518/30	1440/1340/10	99.54	1.71	0.276/30

Při experimentu s prášky Al_2O_3 byly použity materiály s různou velikostí částic, což bylo také důvodem rozdílného chování při stejných slinovacích cyklech. Porovnáním výsledků TSS a SSS pro materiály TAI a REY, bylo zjištěno snížení velikosti zrna při použití u metody TSS. snížení však bylo pouze v mezích směrodatné odchylky, čímž se neprokázal výrazný vliv na strukturu při použití TSS oproti SSS (viz obr. 17). Snížení pro vzorek TAI bylo asi 22 % a pro vzorek REY zhruba 12 %. Rozdíly ve velikosti zrn u všech vzorků byly v rámci směrodatných odchylek. Nízkou efektivitu metody TSS lze v případě Al_2O_3 keramik vysvětlit jako důsledek malého rozdílu mezi aktivací energií slinování a růstem zrn.



Obr. 17 Závislost velikosti zrna na relativní hustotě slinovaných vzorků REY a TAI pomocí SSS a TSS [7]

U keramik ZrO_2 měla volba slinovacího cyklu výrazný vliv na velikost zrna. V případě Z3Y byla velikost zrna stejná jak při SSS, tak při TSS (viz obr. 18). Velký rozdíl velikosti zrn byl u vzorku Z8Y, kde velikost při TSS cyklu byla v porovnání s SSS cyklem při dosažení podobné relativní hustoty dvakrát menší (viz obr. 18).



Obr. 18 Závislost velikosti zrna na relativní hustotě slinovaných vzorků TZ-3Y a TZ-8Y [7]

Uvedené experimenty ukazují, že efektivita TSS u oxidových keramik je více závislá na jejich krystalové struktuře než na velikosti částic a mikrostruktuře green body. Metoda TSS byla s úspěchem využita u oxidu zirkoničitého s kubickou strukturou, méně výrazného efektu měla u hexagonálního oxidu hlinitého a téměř žádného u tetragonálního oxidu zirkoničitého.

Další z materiálů, který byl také studován na Odboru keramiky a polymerů VUT FSI Brno je příprava jemnozrnného spinelu MgAl_2O_4 z nanočásticového prášku bez přídavku aditiv (LiF , CaO , B_2O_3), která jsou běžně přidávána pro zlepšení slinovatelnosti. Tato aditiva ovlivňují mikrostrukturu, mohou také vznikat nečistoty, sekundární fáze na hranicích zrn, čímž se snižuje transparentnost keramik. Materiál MgAl_2O_4 je jeden z nejvíce slibných transparentních keramik, které se dají díky své vynikající kombinaci vlastností například v optických zařízeních, transparentních pancířích.

Na základě dilatometrických měření byly zvoleny slinovací cykly metodou SSS (uvedeny v tabulce č. 2), které probíhaly v elektrické odporové peci bez použití tlaku, kde byly vzorky slinuty na hustotu 93-100 % relativní hustoty. Tato oblast hustot je pokládána za oblast uzavřené pórovitosti. [27] Dále byly vzorky HIPovány při 1500 °C, po dobu jedné hodiny a při tlaku argonu 200 MPa bez použití kapsle. Pro získání nejvyšší hustoty při HIP byly nejvhodnější vzorky, které měly při konvenčním slinování relativní hustotu 94,9 %. Vzorky s nižší hustotou neměly všechny póry uzavřeny, proto také HIPování nebylo dostatečně efektivní.

Tabulka 2 Přehled relativních hustot vzorků předslinutých při SSS a po HIPování [8]

Pressureless sintering (°C)/(min)	ρ_{rel} (%)	V_0 (%)	HIP (°C)/(min)/(MPa)	ρ_{rel} (%)	s/n (%)/(-)	RIT (%)	s/n* (%)/(-)
1550/3	93.5	0.1	1500/60/200	99.80	0.03/6	42.8*	30.6/35
1550/5	94.9	0	1500/60/200	100.00	0.02/9	60.2	6.7/39
1550/60	97.9	0	1500/60/200	99.95	0.03/9	37.9	1.9/36
1600/120	99.5	0	1500/60/200	99.88	0.04/9	7.3	1.3/34

* s is standard deviation and n is number of measurements

* RIT values vary significantly (from 0.2 to 70 %) with the position of the measurement

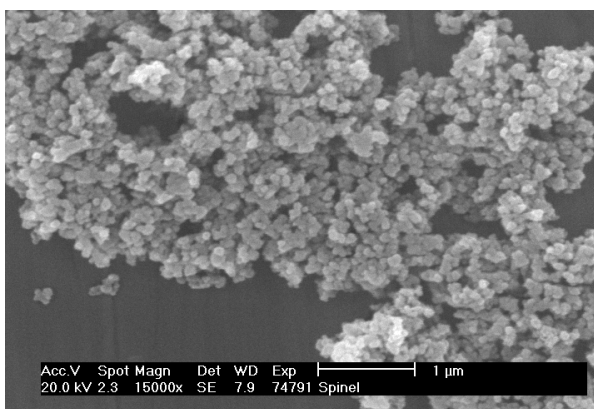
Lze usuzovat, že při použití nanočásticových prášků spinelu můžeme vzorky slinovat na teoretickou hustotu při nižší teplotě bez použití aditiv. Konečná hustota vzorků silně ovlivňuje optické vlastnosti. Vzorky s nejvyšší hustotou mají také nejlepší optické vlastnosti. Bylo zjištěno, že hustota předslinutých vzorků ovlivňuje relativní hustotu dosaženou při HIPování a tím také jejich transparentnost. Nejvyšší transparentnost byly pozorována u vzorku, který byl předslinut na 94,9 % relativní hustoty a při HIPování dosáhl relativní hustoty 100 % jak je uvedeno v tabulce 2.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

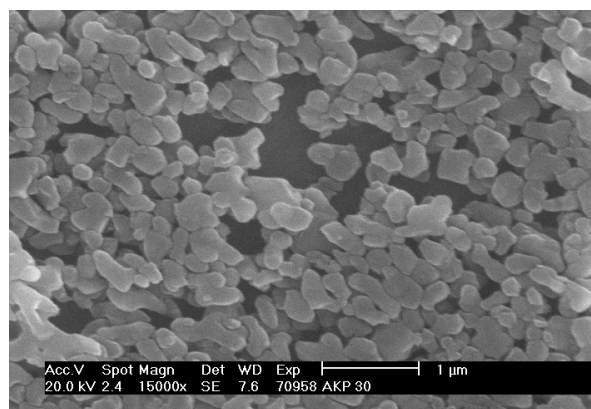
4.1 Použité keramické materiály

Při přípravě keramických vzorků byly použity 2 typy komerčních prášků:

- práškový MgAl_2O_4 , čistota 99,99 %, velikost částic 58 nm, výrobce Baikowski (Francie), typ prášku Baikalox S30CR (bude dále používáno pro označení v této práci). Velikost částic prášku je zobrazena na obrázku 19.
- práškový $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, čistota 99,99 %, velikost částic 0,3 μm , výrobce Sumitomo Chemical (Japonsko), typ AKP 30 (bude dále použito pro zkrácené označování prášku). Ukázka částic je na uvedena na obr. 20



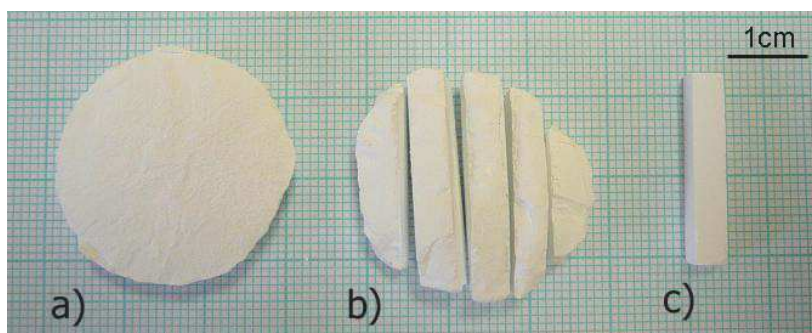
Obr. 19 Velikost částic materiálu S30CR



Obr. 20 Velikost částic materiálu AKP 30

4.2 Příprava keramických materiálů před slinováním

Z výše uvedených materiálů byl navážen nasypaný materiál o hmotnosti 12 g pro materiál AKP a 5,25 g pro materiál S30CR do pryžové formy o průměru 33 mm. Vzorek byl poté izostaticky lisován (Autoclave Engineering Inc., USA) po dobu 5 minut tlakem 300 MPa. Izostaticky vylisovaný vzorek (obr. 21a) byl dále předslinut při teplotě 800 °C s prodlevou 1 hod a rychlostí ohřevu 2 °C/min. Předslinutí bylo provedeno hlavně z důvodu zvýšení manipulační pevnosti. Následovalo rozřezání a vybroušení předslinutých vzorků (obr. 21b) do tvaru hranolů s rozměry 3,5x3,5x15 mm (obr. 21c). U vzorků pro dilatometrické měření je důležitou podmínkou, aby čelní plochy vzorku byly planoparalelní.

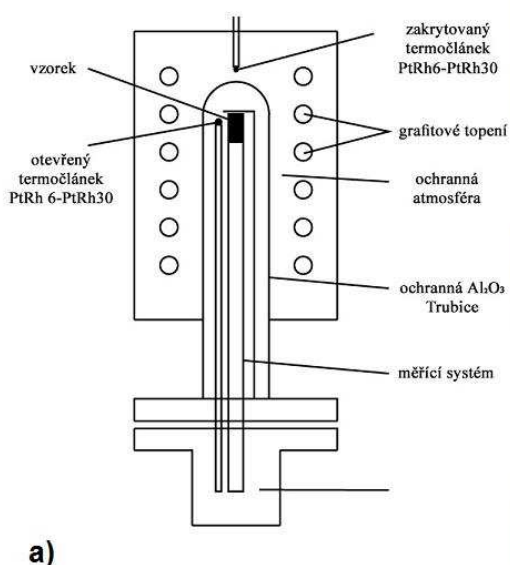


Obr. 21 a) izostaticky vyliovaný vzorek, b) rozřezaný vzorek, c) vzorek pro dilatometrické měření

4.3 Slinování keramických těles

Nejprve byl vzorek od každého materiálu slinován ve vysokoteplotním dilatometru se vzdušnou atmosférou L70/1700 (Lineseis, Německo). Vzorek byl umístěn vertikálně do trubice z Al_2O_3 a ohřev byl prováděn pomocí grafitové pece s mírným přetlakem dusíku (1,4 atm). Snímání teploty v peci bylo provedeno termočlánkem WRe3-WRe25 a teplota vzorku termočlánkem PtRh6-PtRh30. Schéma dilatometru je na obr. 22. Dilatometrická měření byla provedena pro vzorky S30CR a AKP 30 při teplotě 1500 °C, a pomocí nich pak byla vyhodnocena kinetika zhutňování pro oba materiály.

Při dilatometrickém měření byl vzorek ohříván rychlostí 10 °C/min na teplotu 800 °C, dále byla teplota zvyšována o 5 °C/min až do konečné teploty, na níž byla zařazena izotermická prodleva. Ochlazování probíhalo rychlostí 25 °C/min do teploty 1000 °C, dále již vzorek chladl volně.



Obr. 22a Schéma uspořádání dilatometru



Obr. 22b Dilatometr L70/1700

Kinetika smršťování těles během slinování v dilatometru byla vyhodnocena pomocí měřicího softwaru Tawin (Linseis, Německo), který také provedl korekci z důvodu tepelné roztažnosti měřicího zařízení.

Naměřené hodnoty smrštění z dilatometrického měření byly přepočteny na relativní hustoty podle vztahu:

$$\rho_{rel}(t, T) = \rho_{rel-f} \cdot \left(\frac{100 + \varepsilon_f}{100 + \varepsilon(t, T)} \right)^3 \quad [\text{g.cm}^{-3}], \quad (4)$$

kde ρ_{rel} je relativní hustota vzorku

ρ_{rel-f} je konečná relativní hustota změřená na základě Archimédova zákona

ε_f je podélné smrštění vzorku v konečné fázi.

Protože všechny vzorky při slinování smršťovaly izotropně, při přepočítání objemové změny z délkového smrštění se vycházelo ze vzorce (4). Hodnoty relativní hustoty v závislosti na teplotě byly použity pro navržení slinovacích cyklů dvojstupňového slinování. Tyto experimenty byly prováděny ve standardní odporové superkanthalové peci KT1700/1 (Heraeus, Německo) ve vzdušné atmosféře (obr. 23a). Pro vzorky z materiálu S30CR a AKP 30 bylo zvoleno několik slinovacích cyklů k dosažení optimální relativní hustoty zhruba 94 % t.h. a co nejmenšího podílu otevřených pórů. Vzorek s označením 1390/1290 Naber byl na rozdíl od ostatních vzorků předslinut v peci Nabertherm HT 08/17 (Německo, vzorek bude mít dále v textu vedle cyklu označení Naber).



Obr. 23a Vysokoteplotní pec Heraeus



Obr. 23b Izostatický lis ABRA Shirk

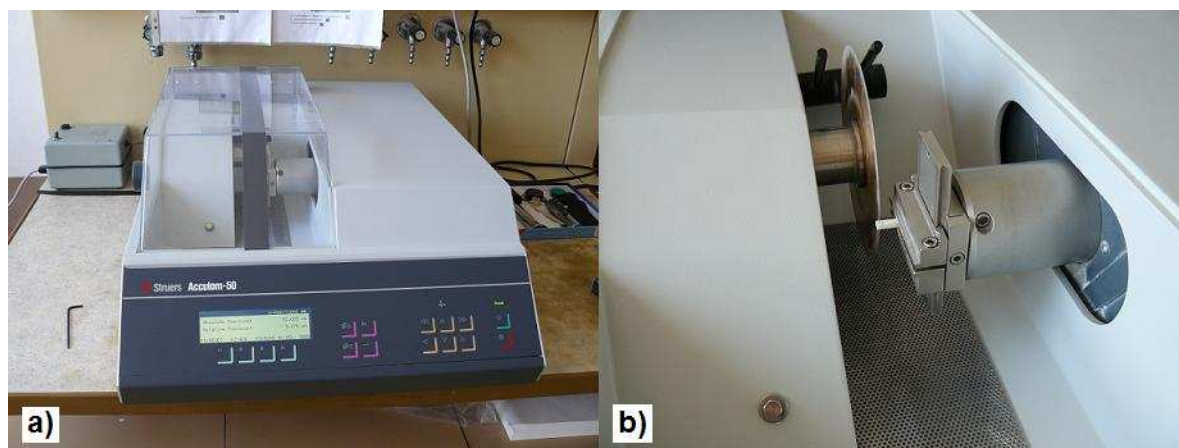
Vzorky slinuty TSS (popř. metodou SSS) byly dále doslinuty metodou hot isostatic pressing v zařízení ABRA Shirk (Švýcarsko, viz obr. 23b) v argonové atmosféře a tlaku 198 MPa bez použití kovové nebo skleněné kapsle.

4.4 Příprava vzorků pro studium mikrostruktury

Pro studium mikrostruktury řezu byly vzorky příčně rozříznuty na dělicím zařízení Accutom-50, Struers (Dánsko, obr. 24). Vzorky byly dále zasypány do polystyrenu Krasten 127. Zasypané vzorky byly umístěny do laboratorní sušárny Binder, teplota byla nastavena na 210 °C po dobu 1 hod, kdy se polystyren roztavil a vznikl disk, který byl vhodný pro další manipulaci vzorku při broušení a leštění. Vzorek byl broušen a leštěn na přístroji Tegra Pol-25 s leštící hlavou Tegra Force-5 (Struers, Dánsko), který pracuje se stlačeným vzduchem (0,6MPa). Postup broušení a leštění pro oba druhy vzorků je uveden v tabulce 2.

Tabulka 3 Postup broušení a leštění vzorků AKP 30 a S30CR

Krok	Prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	kotouč MD Piano 120 voda	120	300	30	10
2	kotouč MD Largo 9 suspenze DiaPro Allegro Largo	9 9	150	30	5
3	kotouč MD Largo 3 suspenze DiaPro Dac	3 3	150	20	5
4	plátno MD DacSatén 3 suspenze DiaPro NapB	3 3	150	15	3
5	plátno MD DacSatén 1 suspenze DiaPro NapB	1 1	150	15	3
6	plátno MD Chem 1/4 suspenze OP-S	0,25 0,25	150	15	1



Obr. 24 Dělicí zařízení Accutom-50 **a)** celkový pohled na přístroj, **b)** detail keramického vzorku a řezného kotouče

4.5 Vyhodnocovací metody

Hustota a pórovitost vzorků

U vzorků byla měřena hustota na základě Archimédova zákona podle normy EN 623-2. Hmotnost vzorků byla měřena s přesností 0,0001 g na analytických vahách Mettler AG 64 (SRN, na obr. 25). Před prvním vážením (m_1) byly vzorky nejprve vysušeny pod infralampou při teplotě zhruba 110 °C po dobu 1 hodiny. Vysušené vzorky byly vloženy do exsikátoru, ve kterém byly

vakuovány 30 minut pomocí rotační vývěvy. Po vyvakuování byly vzorky zality destilovanou vodou s malým množstvím smáčedla a opět vakuovány po dobu 30 minut. Poté byly vzorky zavzdušněny a ponechány po dobu 30 minut. Tímto postupem by se mělo dosáhnout nasáknutí vzorků pokud obsahovaly otevřenou pórovitost. Vzorky byly pak zváženy pod hladinou vody (m_2). Po jemném osušení povrchu filtračním papírem byla změřena hmotnost vzorků bez přebytečné vody (m_3). Ze získaných hodnot hmotností a teoretické hmotnosti bylo pomocí rovnic (5) - (7) stanovena relativní hustota (ρ_{rel}) a relativní podíl otevřených ($V_{o_{rel}}$) a uzavřených pórů ($V_{c_{rel}}$).

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

$$V_{o_{rel}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

$$V_{c_{rel}} = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 - \rho_{rel} [\%] \quad (7)$$

Jako teoretické hustoty u materiálu AKP 30 byla použita hodnota $3,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pro materiál S30CR byla použita hodnota $3,58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [7, 8].



Obr. 25 Laboratorní váhy Mettler AG 64 s přesností 0,0001g se zařízením na měření hustoty

Mikrostruktura vzorků

Vyleštěné vzorky zalité v polystyrenu byly vypreparovány z disku pomocí ohřevu na teplotu cca 210°C . Zbytky polystyrenu na vzorku byly odstraněny xylenem v ultrazvukové pračce (Tesla, ČR) a opláchnuty v izopropanolu. Takto očištěné vzorky byly tepelně naleptány v peci Heraeus z důvodu zvýraznění hranic zrn pro elektronovou mikroskopii. Vzorky AKP 30 byly leptány při teplotě 1250°C po dobu 10 minut, vzorky S30CR byly leptány při teplotě 1500°C po dobu 5 minut. Tepelně naleptané vzorky byly umístěny na kovové držáky a pro zvodivění byly napájeny vrstvou slitiny zlato-paladium (viz obr. 26). Mikrostruktura vzorků byla studována na rastrovacím elektronovém mikroskopu REM Philips XL30 (Nizozemí).



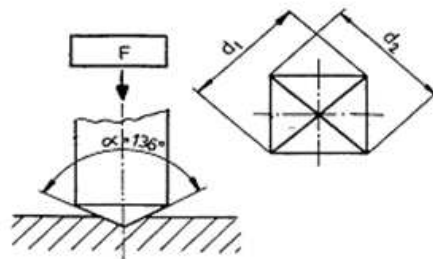
Obr. 26 Vzorky pro elektronovou mikroskopii napařené vrstvou slitiny zlato-paladium

Při studiu střední velikosti zrn slinutých keramických vzorků byla použita lineární průsečíková metoda [28]. Pro vyhodnocení byly použity snímky pořízené na REM. Od každého vzorku bylo zhotoveno 5 snímků. Z fotek REM se vyhodnocovala velikost zrn dle normy ČSN EN 623-3. Na každé m snímku byly zkonstruovány tři úsečky vodorovně a dvě úsečky ve směru úhlopříček. Hodnotil se počet protnutých hranic zrn na jednotlivých úsečkách. Velikost zrn byla určena ve vztahu k měřítku snímků. Střední velikost zrn a směrodatná odchylka byly vypočteny z celkového počtu měření.

Měření tvrdosti vzorků

Tvrdost vzorků byla měřena na tvrdoměru LECO LV 700 (USA, viz obr. 27). Zkouška tvrdosti podle Vickerse byla provedena podle normy ČSN EN ISO 6507-1. Měření spočívá ve vtlačování diamantového pravidelného čtyřbokého jehlanu (s daným vrcholovým úhlem, viz obr. 27) zatěžující silou F po zvolený čas. Zátěžná síla musí působit kolmo na povrch, proto všechny vzorky byly zalisovány do Isofastu, tak aby plochy byly planoparalelní. Po zatížení se vyhodnocuje střední délka vtisku u obou úhlopříček. Zátěžující síla se může volit v rozmezí 10 – 1000 N. Doba zatížení se volí od 10 do 180 s. Použité zatížení píšeme do označení (např. HV 100) [29].

Pro naše měření byla zvolena zatížení 10 kg (což odpovídá působící síle 9,81 N) po dobu 15 sekund. Na každém vzorku bylo provedeno 10 vtisků, ze kterých byla stanovena průměrná tvrdost včetně směrodatné odchylky.

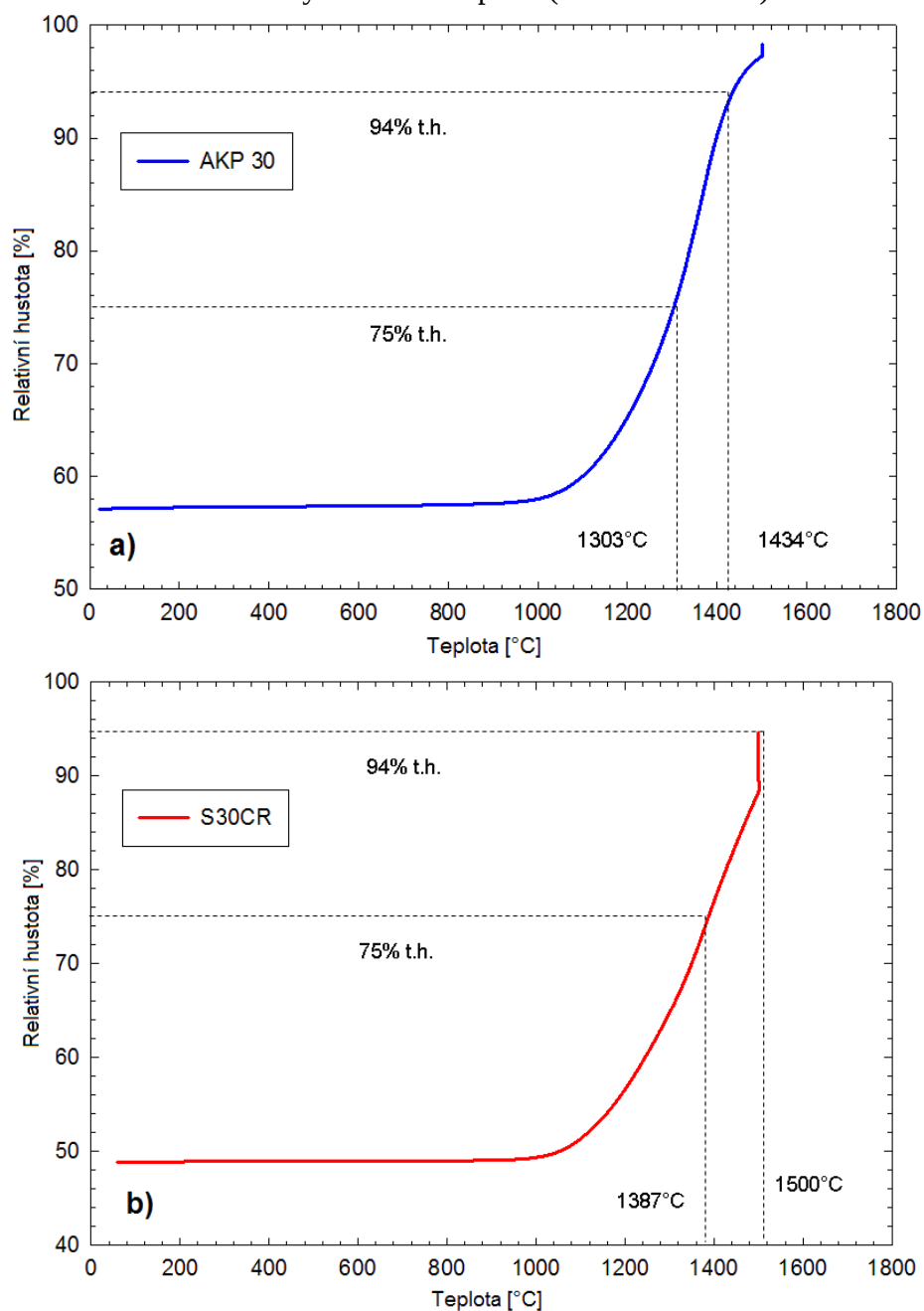


Obr. 27 Tvrdoměr LECO LV 700 [30], schéma rozměrů diamantového nože a vtisku [31]

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Slinování vzorků ve vysokoteplotním dilatometru

Na základě měření provedených ve vysokoteplotním dilatometru byla získána data pro stanovení závislosti relativní hustoty vzorků na teplotě (viz obr. 28a 28b).



Obr. 28 Křivky z dilatometrického měření
a) dilatometrická křivka pro materiál AKP 30
b) dilatometrická křivka pro materiál S30CR

Dilatometrické měření pro materiál AKP 30 bylo provedeno při teplotě 1500 °C po dobu 30 minut. Pro materiál S30CR byla teplota jako u předchozího materiálu 1500 °C, délka prodlevy na teplotě byla 1 hodinu. Konečné dosažené hustoty jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Zvolené slinovací cykly pro dilatometrická měření a relativní hustoty

Materiál	Slinovací teplota [°C]	Délka prodlevy [hod]	Konečná ρ_{rel} [%]
AKP 30	1500	0,5	98,32
S30CR	1500	1	94,93

Z uvedených výsledků je zřejmé, že kinetika slinování byla vyšší pro materiál AKP 30, přestože tento měl výrazně větší velikost vstupních částic (300 nm vs. 58nm). To je v rozporu s teoriemi uvedenými v kapitole 3.3, která popisuje slinovací napětí jako nepřímo úměrné poloměru křivosti povrchu. Zřejmě u těchto materiálů hrály významnější roli parametry povrchového napětí γ a difuzních koeficientů D .

5.2 Předslinutí keramických vzorků bez použití tlaku

Na základě publikovaných článků [6, 8] a dilatometrických měření byly zvoleny slinovací teploty zaručující relativní hustotu vyšší jak 75 % teoretické hustoty. Podle předchozích experimentů prováděných na Odboru keramiky a polymerů VUT FSI, které byly také publikovány [8], bylo zjištěno, že nejvhodnější dosažená hustota pro vzorky slinuté před HIPování je zhruba 94 %, kdy se již nevyskytují otevřené póry. Proto byly voleny slinovací cykly při kterých vzorky dosáhly stádia uzavřené pórovitosti. Přehled slinovacích cyklů provedených v konvenční odporové peci Heraeus a dosažené relativní hustoty se směrodatnou odchylkou včetně poměru otevřených a uzavřených pórů je uveden níže v tabulkách 5 a 6.

Tabulka 5 Závislost relativní hustoty vzorků S30CR na slinovacím cyklu

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	ρ_{rel} [%]	s/n [%/-]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]
1340/1240	20	75,8	0,2/6	23,5	0,7
1390/1290	10	80,7	0,2/6	18,6	0,7
1440/1340	12	88,9	1,2/6	9,0	2,2
1440/1380	20	88,9	0,6/6	8,8	2,3
1440/1400	15	93,0	0,2/6	0,6	6,3
1440/1400	20	94,6	0,2/6	0,2	5,2
1440/1400	20	93,7	0,2/6	0,7	5,6
1440/1400 disk	20	94,3	0,2/6	0,3	5,4
1500/1400	2	90,2	0,2/6	2,5	7,4
1500/1450	2	93,1	0,2/6	0,3	6,6
1500/1450 disk	2	93,3	0,2/6	0,2	6,6
1500/1450	2	92,7	0,2/6	0,2	7,2
1500/1450	2,5	93,9	0,2/6	0,2	5,9
1500/1450 disk	2,5	93,8	0,1/6	0,2	6,0
1500/1450	3	93,8	0,1/6	0,2	6,0
1500/-	3min	89,6	0,2/6	9,7	0,7
1500/- disk	3min	89,7	0,2/6	8,3	2,0
1550/-	3min	94,8	0,4/6	0,2	5,0
1550/- disk	3min	95,2	0,3/6	0,1	4,7

Pozn.: s – směrodatná odchylka; n – počet měření; $V_{o,rel}$ – otevřená pórovitost, $V_{c,rel}$ – uzavřená pórovitost

Z tabulky 5 je patrné, že vzorky S30CR požadované relativní hustoty zhruba 94 % t.h. a co nejnižší počet otevřených pórů je možno dosáhnout buď cykly s nižší teplotou a delší prodlevou nebo cykly, které jsou na vyšší teplotě po kratší čas. Například z porovnání cyklů 1440°C/1400°C/20hod (TSS) a 1550°C/3min (SSS) lze pozorovat, že hustoty slinutých keramických vzorků dosáhly podobné relativní hustoty a procenta otevřených pórů 0,2 % při zcela rozdílných slinovacích cyklech.

Tabulka 6 Závislost relativní hustoty vzorků AKP 30 na slinovacím cyklu

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	ρ_{rel} [%]	s/n [%/-]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]
1340/1240	13	92,8	0,8/6	4,3	2,9
1340/1240	20	93,7	0,2/6	0,7	5,6
1350/1250	10	93,1	0,3/6	2,8	4,2
1390/1290	1	91,8	0,2/6	5,7	2,5
1390/1290	2	93,1	0,3/6	1,6	5,2
1390/1290	3	94,3	0,2/6	0,3	5,3
1390/1290	5	95,5	0,1/6	0,4	4,1
1390/1290 Naber	5	95,9	0,2/6	0,4	3,7
1390/1290	10	96,6	0,3/6	0,3	3,1
1440/1340	3	96,9	0,2/6	0,5	2,5
1440/1340	12	97,7	0,4/6	0,4	1,9
1450/-	0	95,8	0,2/6	0,2	4,0

5.3 Doslinutí keramických vzorků metodou HIP

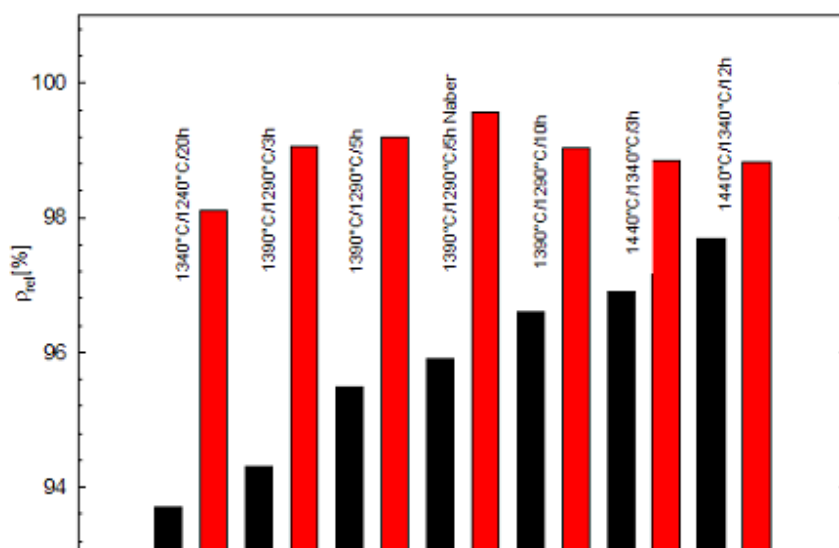
Ze všech vzorků AKP 30 a S30CR, které byly vysokoteplotně zpracovány v konvenční odporové peci Heraeus byly vybrány ty, které měly relativní hustotu kolem v intervalu 90,2 – 97,7 % t.h. a otevřenou pórovitost maximálně 0,1 do 0,7 %. Vzorky AKP 30 byly dále slinovány v izostatickém lisu ABRA Shirp při teplotě 1250 °C po dobu jedné hodiny (výjimku tvoří vzorek 1390/1290 Naber, který byl HIPován při 1500 °C po dobu jedné hodiny společně se vzorky S30CR). Pro vzorky z materiálu S30CR byla zvolena teplota 1500 °C s časovou prodlevou 1 hodina. U obou cyklů byl použit tlak 198 MPa a argonová atmosféra. V tabulce 7 a 8 je uveden přehled vzorků, které byly zpracovány HIPováním.

Tabulka 7 Přehled vzorků AKP 30 po HIP

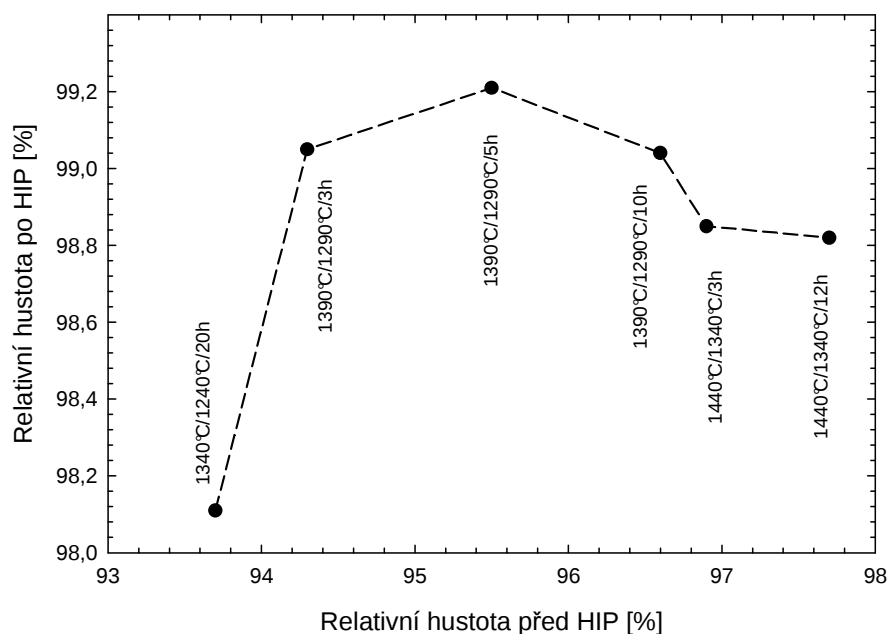
Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	ρ_{rel} před HIP [%]	s/n [%/-]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]	ρ_{rel} po HIP [%]	s/n [%/-]
1340/1240	20	93,7	0,2/6	0,7	5,6	98,11	0,03/6
1390/1290	3	94,3	0,2/6	0,3	5,3	99,05	0,13/6
1390/1290	5	95,5	0,1/6	0,4	4,1	99,21	0,11/6
1390/1290 Naber	5	95,9	0,2/6	0,4	3,7	99,56	0,05/6
1390/1290	10	96,6	0,3/6	0,3	3,1	99,04	0,04/6
1440/1340	3	96,9	0,2/6	0,5	2,5	98,85	0,11/6
1440/1340	12	97,7	0,4/6	0,4	1,9	98,82	0,09/6

Vzorky AKP 30 slinované v peci Heraeus s relativní hustotou 93,7 – 97,7 % t.h. (s intervalem otevřené pórovitosti 0,3 – 0,7 %) byly dále HIPovány, aby bylo dosaženo co nejvyšší možné relativní hustoty. Nejvyšší relativní hustotu 99,21 % t. h. ze vzorků předslinutých v peci

Heraeus získal vzorek připravený slinovacím cyklem 1390°C/1290°C s prodlevou 5 hodin s předslinutou relativní hustotou 95,5 % t.h. a 0,4 % otevřených pórů (obr. 29). Dále je z obr. 29 a 30 patrné, že nejvyšší efektivity při zvýšení relativní hustoty měly vzorky s relativní hustotou 94,3 % t.h. a 96,6 % t. h. s otevřenou pórovitostí v rozmezí 0,3 – 0,4 %.



Obr. 29 Přehled relativních hustot jednotlivých vzorků AKP 30 předslinutých (černé sloupce) a relativních hustot vzorků po HIP (červené sloupce)



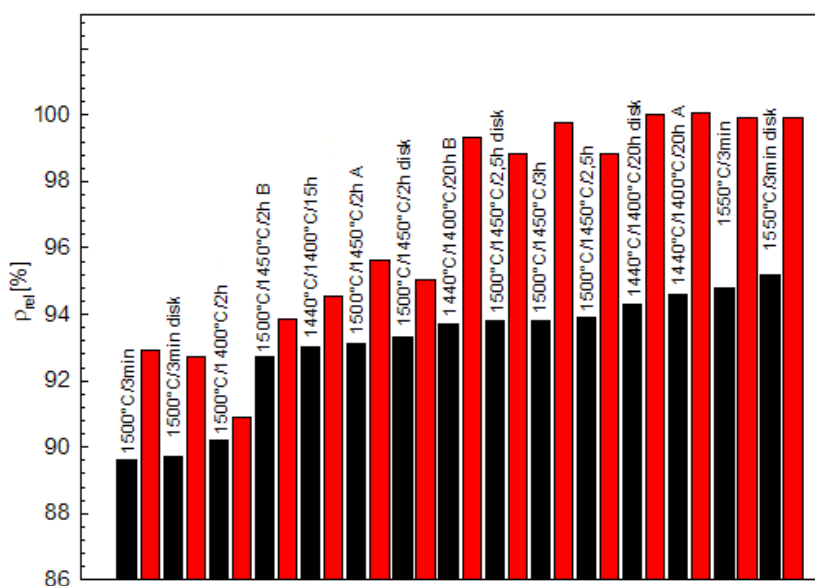
Obr. 30 Přehled závislosti relativních hustot jednotlivých vzorků AKP 30 před HIP a po HIP

Podobným způsobem byly zpracovány výsledky získané i pro spinel S30CR. Z tabulky 8 a z obrázku 31 a 32 jsou patrné výsledky měření hustoty vzorků po beztlakovém předslinutí a po doslinutí v HIPu.

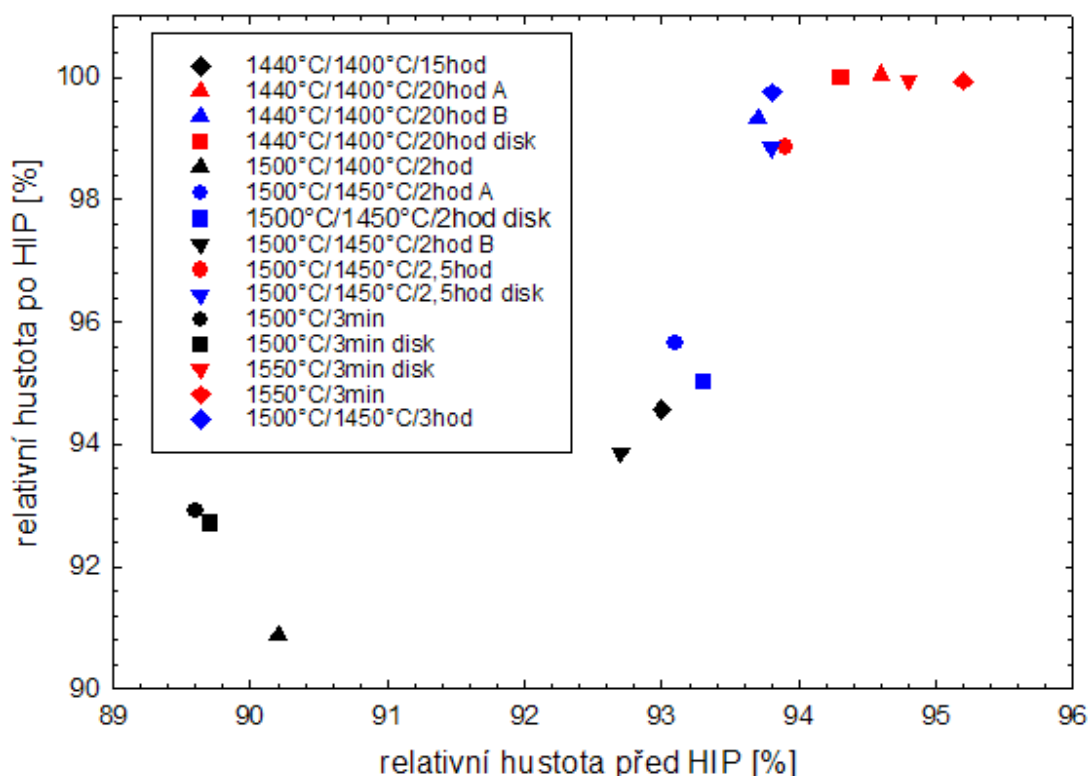
Tabulka 8 Přehled vzorků S30CR po HIP

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	ρ_{rel} před HIP [%]	s/n [%/-]	$V_{\text{O,rel}}$ [%]	$V_{\text{C,rel}}$ [%]	ρ_{rel} po HIP [%]	s/n [%/-]
1440/1400	15	93,0	0,2/6	0,6	6,3	94,56	0,13/6
1440/1400	20	94,6	0,2/6	0,2	5,2	100,05	0,19/6
1440/1400	20	93,7	0,2/6	0,7	5,6	99,33	0,13/6
1440/1400 disk	20	94,3	0,2/6	0,3	5,4	100,00	0,13/6
1500/1400	2	90,2	0,2/6	2,5	7,4	90,88	0,03/6
1500/1450	2	93,1	0,2/6	0,3	6,6	95,65	0,08/6
1500/1450 disk	2	93,3	0,2/6	0,2	6,6	95,02	0,07/6
1500/1450	2	92,7	0,2/6	0,2	7,2	93,86	0,05/6
1500/1450	2,5	93,9	0,3/6	0,2	5,9	98,85	0,11/6
1500/1450 disk	2,5	93,8	0,1/6	0,2	6,0	98,85	0,11/6
1500/1450	3	93,8	0,1/6	0,2	6,0	99,75	0,03/6
1500/-	3min	89,6	0,2/6	9,7	0,7	92,91	0,07/6
1500/- disk	3min	89,7	0,2/6	8,3	2,0	92,72	0,09/6
1550/-	3min	94,8	0,4/6	0,2	5,0	99,94	0,14/6
1550/- disk	3min	95,2	0,2/6	0,1	4,7	99,94	0,17/6

Porovnáním hodnot relativních hustot vzorků v tabulce 8 lze zjistit, že nejvyšších hodnot po HIPování dosáhly vzorky S30CR s relativní hustotou před HIP v rozmezí 93,7 – 95,2 % t.h. jak je také graficky znázorněno na obr. 31 a 32. Otevřená pórovitost byla u vzorků 0,2 – 0,3 %. Nejvyšší relativní hustotu po HIP 100% dosáhl vzorek předslinutý metodou TSS, jednalo se o cyklus 1440°C/1400°C s prodlevou 20 hodin. Pro porovnání podobné relativní hustoty bylo dosaženo metodou SSS při teplotě 1550 °C s délkou prodlevy 3 min.



Obr. 31 Přehled relativních hustot jednotlivých vzorků S30CR předslinutých (černé sloupce) a relativní hustoty vzorků po HIP (červené sloupce)



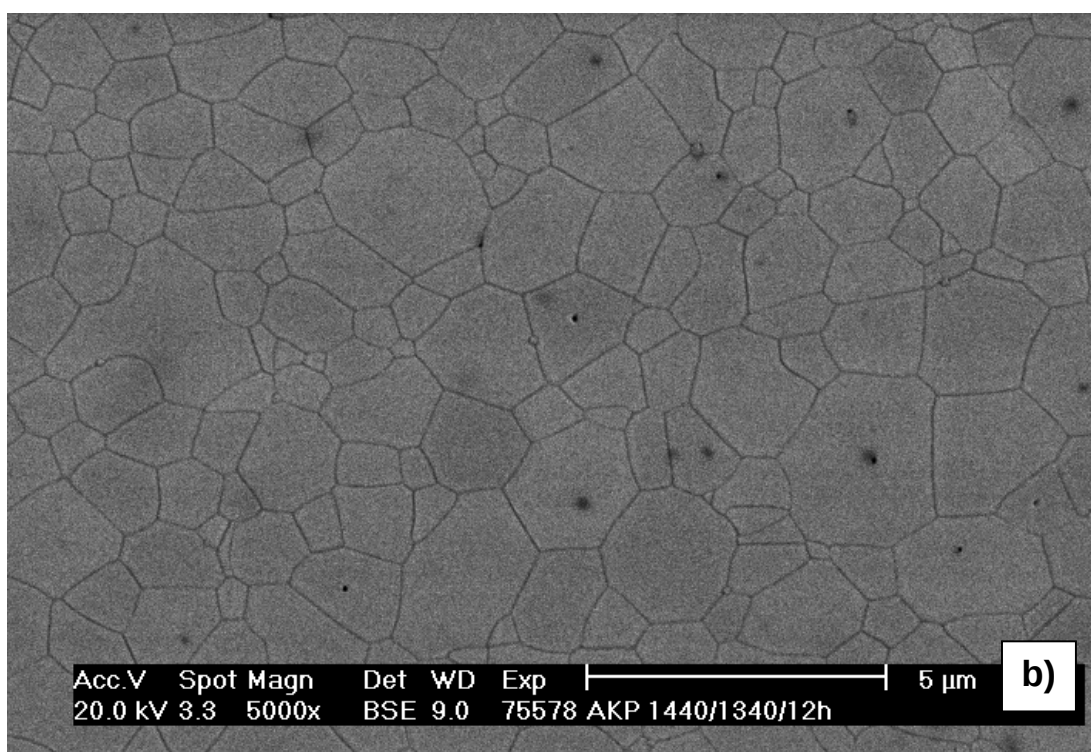
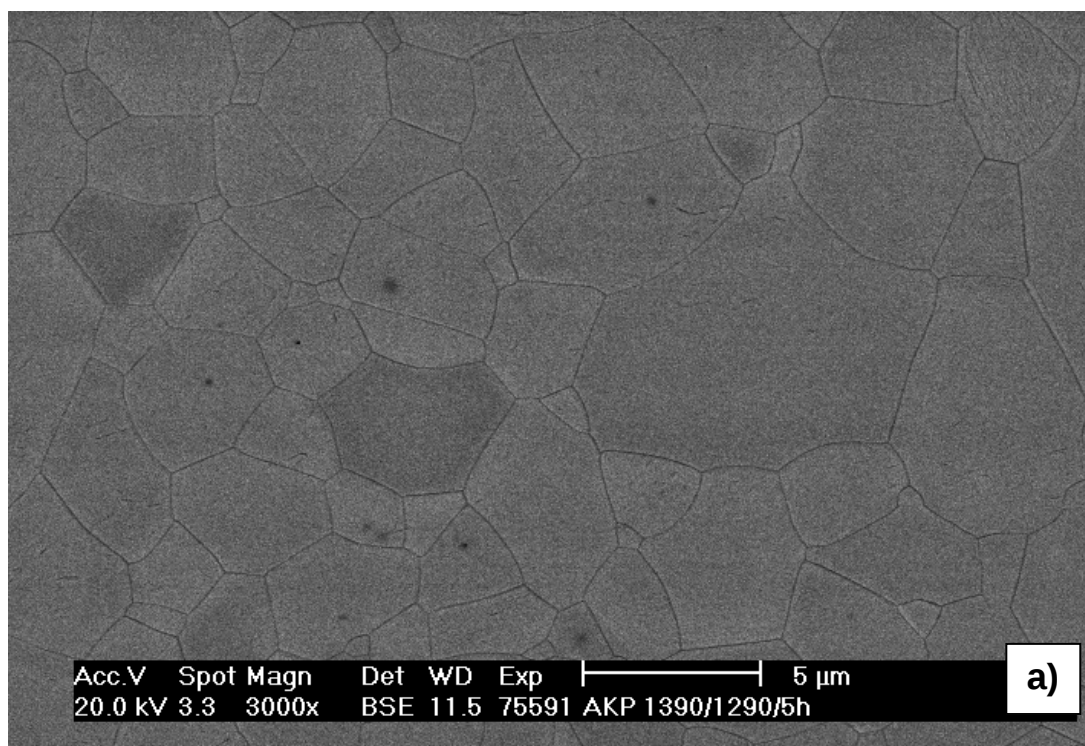
Obr. 32 Přehled závislosti relativních hustot jednotlivých vzorků S30CR před HIP a po HIP

5.4 Mikrostruktura a střední velikost zrn slinutých keramických materiálů

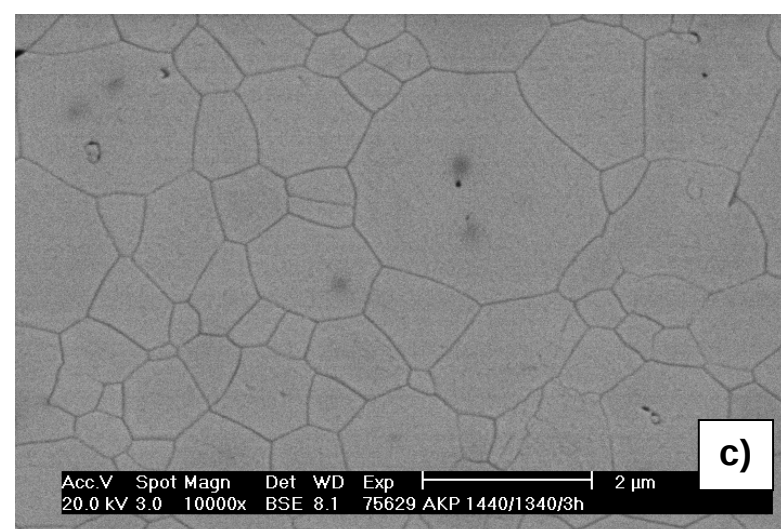
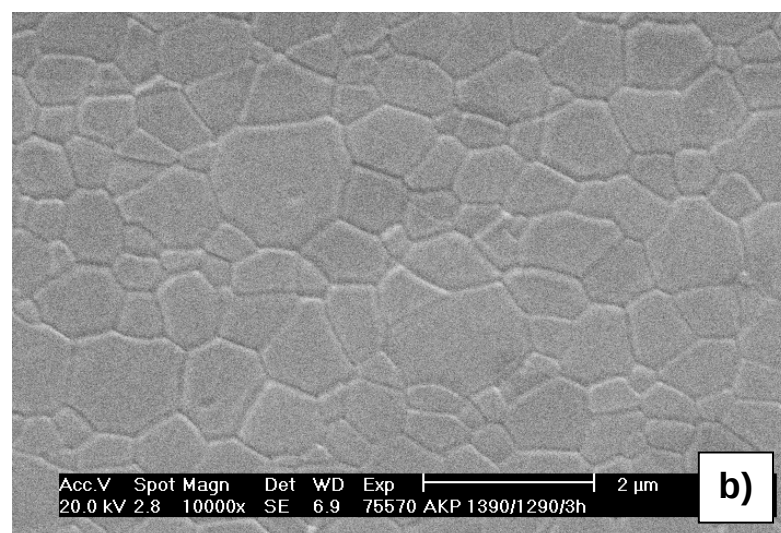
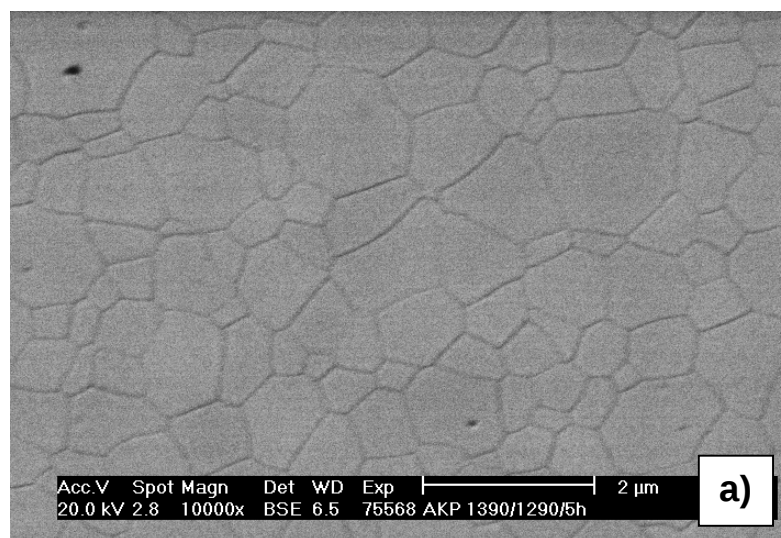
Vzorky, které byly rozřezány byly dále vyleštěny a tepelně naleptány z důvodu zvýraznění hranic zrn. Na obrázcích 33 - 35 jsou uvedeny mikrostruktury vybraných vzorků AKP 30, které dosáhly relativní hustoty od 98,1 do 99,6 % t.h. Na obrázcích jsou viditelné hranice zrn, póry. Tyto obrázky byly podkladem pro určení střední velikosti zrn lineární průsečíkovou metodou. V tabulce 9 jsou uvedeny vybrané vzorky materiálu AKP 30 s naměřenými velikostmi zrn včetně směrodatných odchylek (s) a počtu měření (n).

Tabulka 9 Střední velikost zrn vybraných vzorků AKP 30

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	$\rho_{\text{rel po HIP}}$ [%]	s [%]	D_{st} [μm]	s [μm]	n [-]
1340/1240	20	98,1	0,0	0,73	0,15	25
1390/1290	3	99,1	0,1	0,66	0,11	25
1390/1290	5	99,2	0,1	0,74	0,16	25
1390/1290 Naber	5	99,6	0,1	3,34	0,82	25
1390/1290	10	99,0	0,0	0,73	0,10	25
1440/1340	3	98,9	0,1	0,75	0,23	25
1440/1340	12	98,8	0,1	1,26	0,22	25

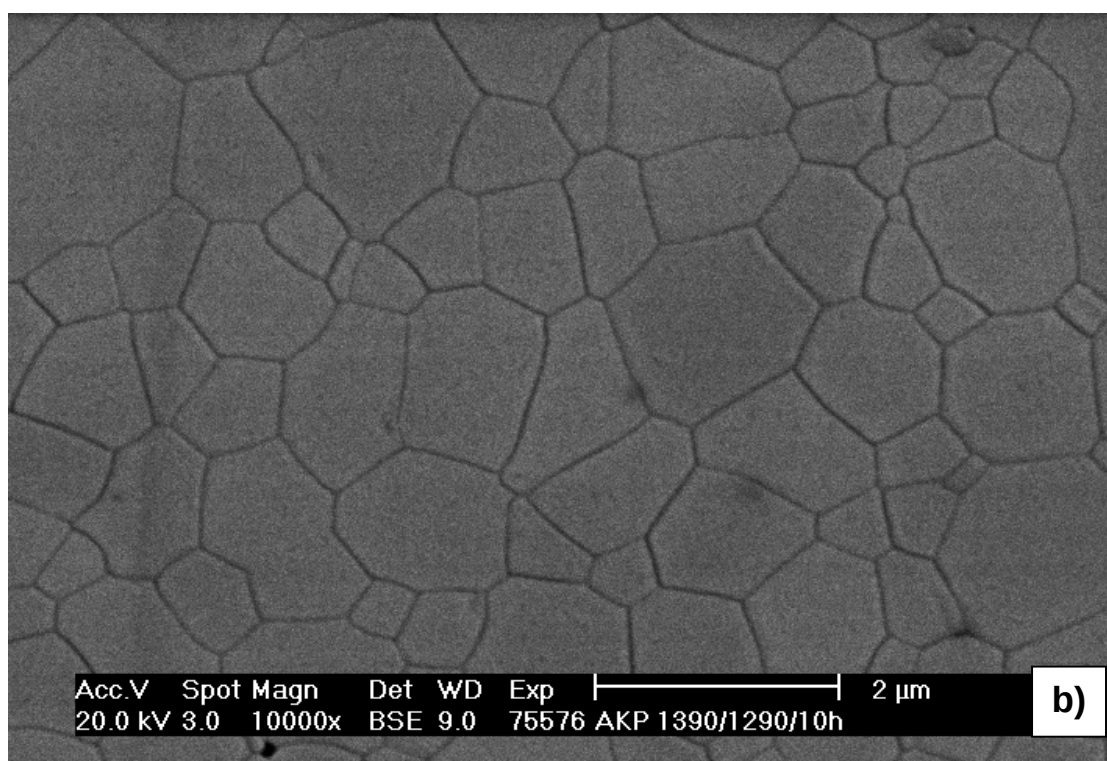
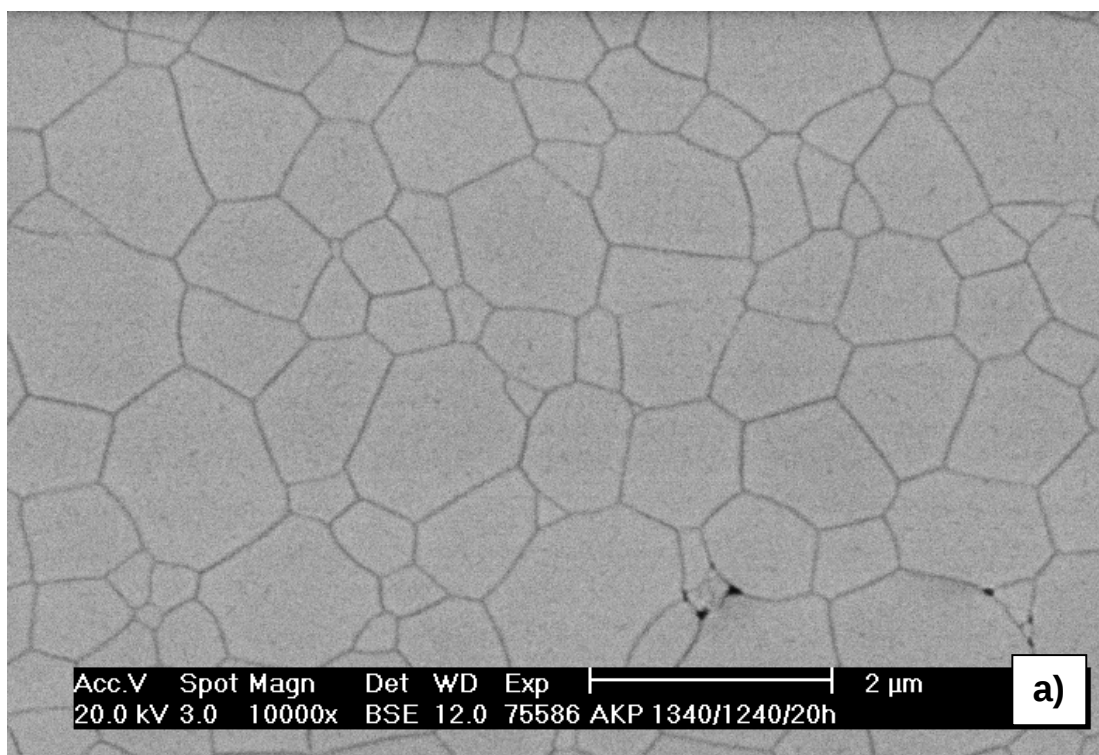


Obr. 33 Mikrostruktura vybraných vzorků AKP 30
a) AKP 30 1390°C/1290°C/5h Naber; b) AKP 30 1440°C/1340°C/12h

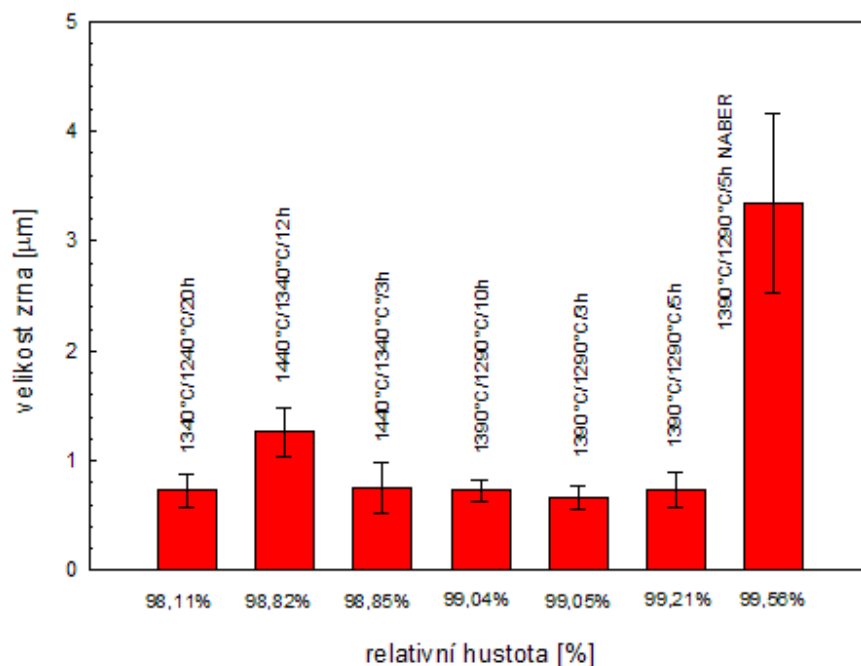


Obr. 34 Mikrostruktura vybraných vzorků AKP 30

a) AKP 30 1390°C/1290°C/5h; b) AKP 30 1390°C/1290°C/3h; c) 1440°C/1340°C/3h



Obr. 35 Mikrostruktura vybraných vzorků AKP 30
a) AKP 30 1340°C/1240°C/20h; b) AKP 30 1390°C/1290°C/10h



Obr. 36 Střední velikost zrn vzorků AKP 30 v závislosti na relativní hustotě

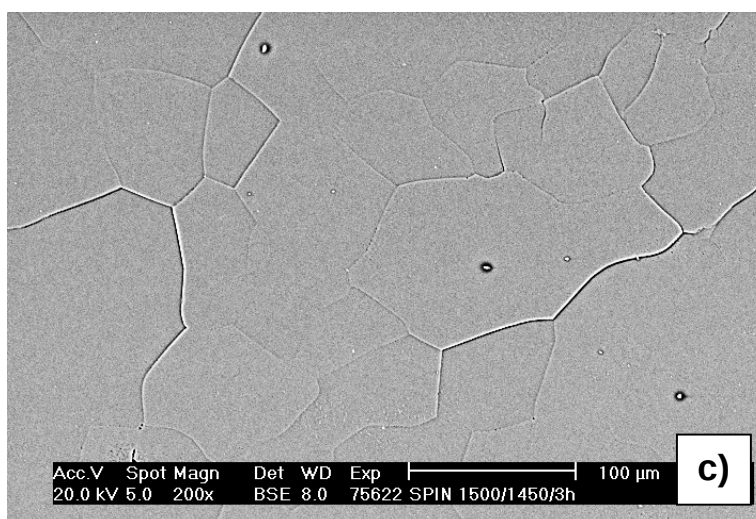
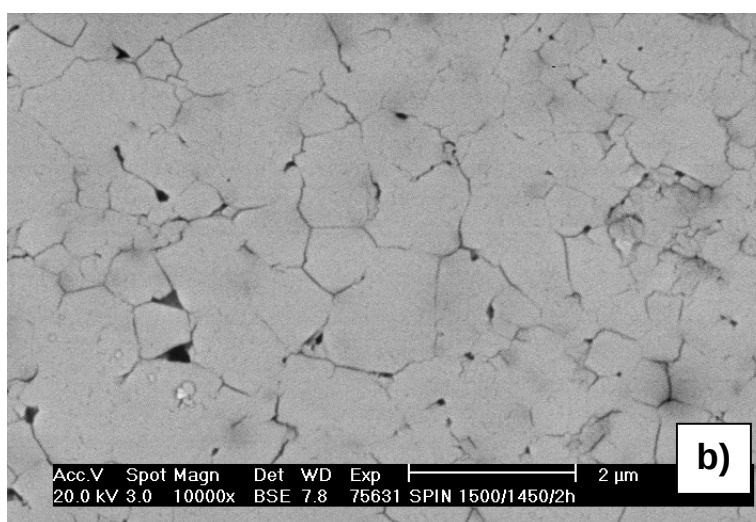
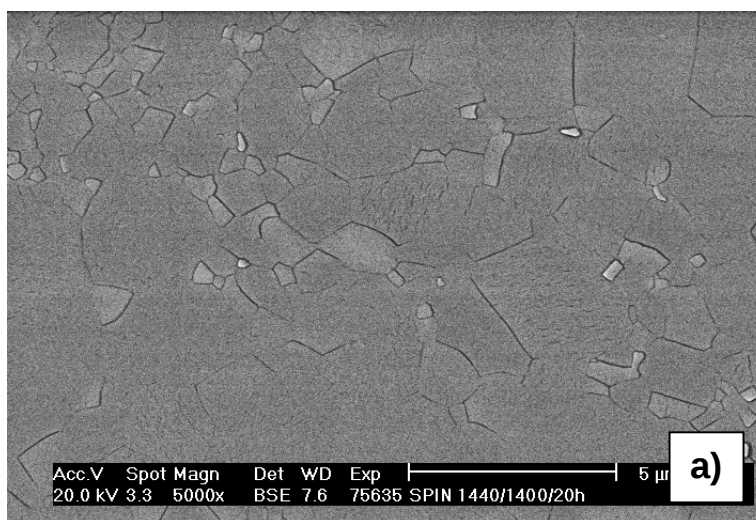
Z obr. 36 je patrné, že střední velikost zrn materiálu AKP 30 se příliš nemění se zvoleným slinovacím cyklem. Extrémní nárůst zrna byl pozorován u vzorků se slinovacím cyklem 1390°C/1290°C s prodlevou 5 hodin, což bylo způsobeno HIPováním, které bylo prováděno při teplotě 1500 °C s prodlevou 1 hodinu na rozdíl od ostatních vzorků, které byly pomocí HIP slinovány při teplotě o 250 °C nižší.

V tabulce 10 jsou uvedeny keramické vzorky materiálu S30CR s naměřenými velikostmi zrn včetně směrodatných odchylek (s) a počtu měření (n).

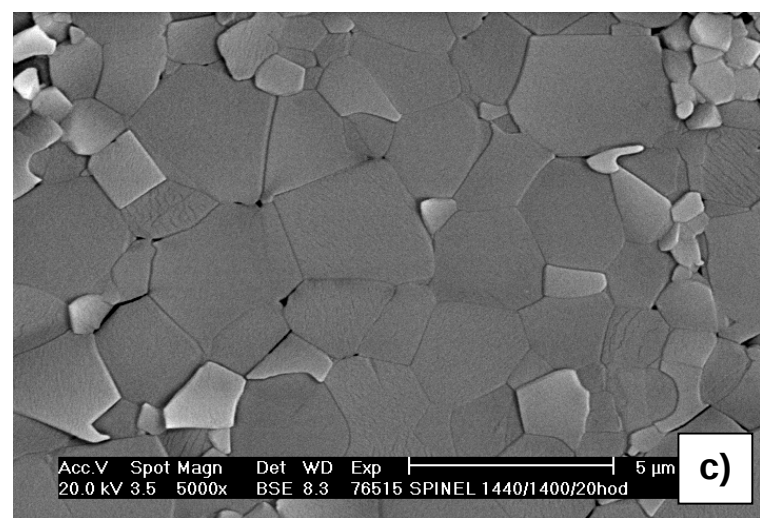
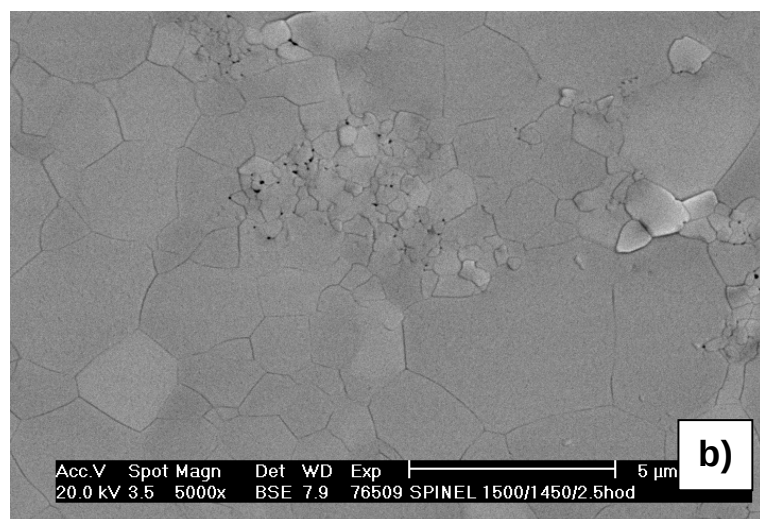
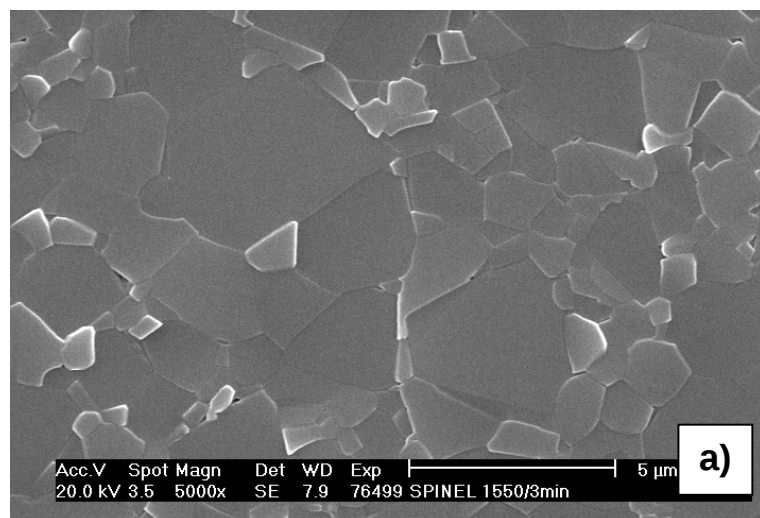
Tabulka 10 Střední velikost zrn vybraných vzorků S30CR

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	$\rho_{\text{rel po HIP}}$ [%]	s [%]	D_{st} [μm]	s [μm]	n [-]
1500/1450	2	95,7	0,1	0,61	0,09	25
1500/1450	2,5	98,9	0,1	1,07	0,34	25
1440/1400	20	99,3	0,1	1,75	0,40	25
1500/1450	3	99,8	0,0	78,15	24,82	25
1550/-	3min	99,9	0,1	1,38	0,22	25
1440/1400	20	100,1	0,2	1,40	0,35	25

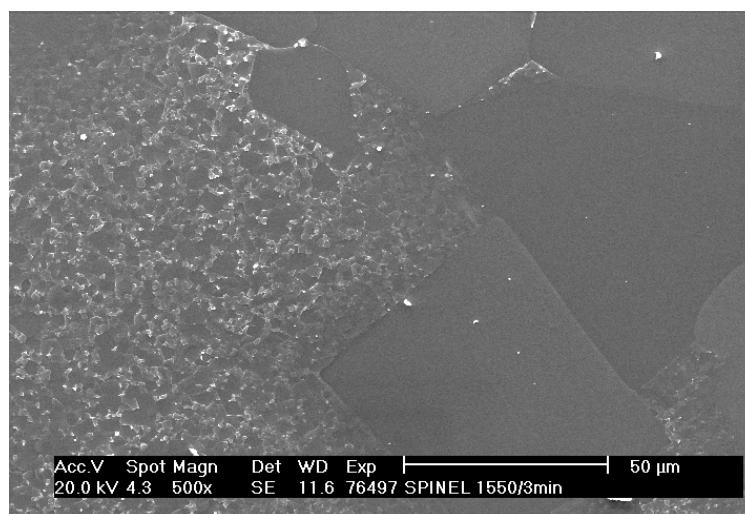
Na obrázcích 37 - 38 jsou uvedeny mikrostruktury vybraných vzorků S30CR, které dosáhly relativní hustoty od 95,6 do 100,1 % t.h. Obrázky sloužily jako podklad pro určení střední velikosti zrn lineární průsečkovou metodou.



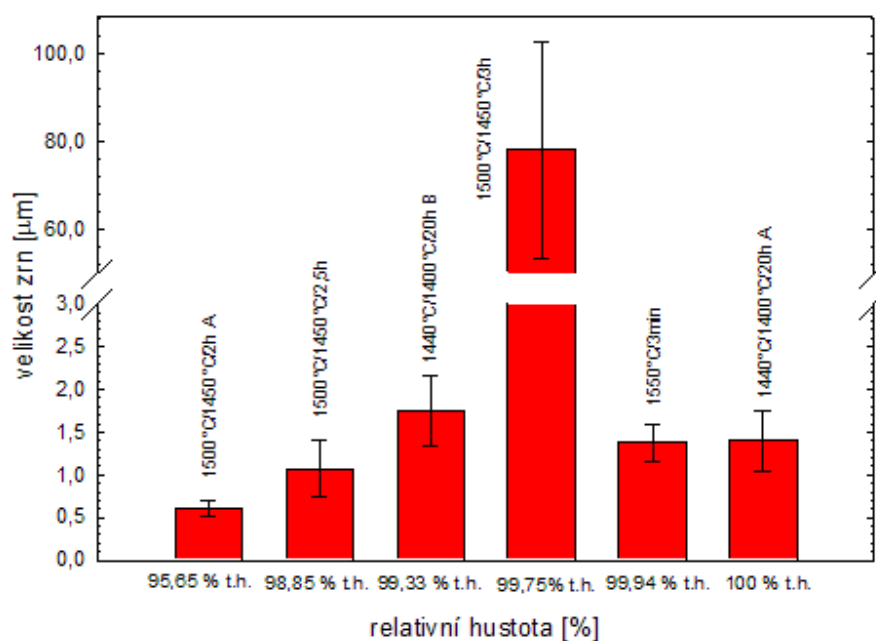
Obr. 37 Mikrostruktura vybraných vzorků S30CR
a) S30CR 1440°C/1400°C/20h; b) S30CR 1500°C/1450°C/2h; c) S30CR 1500/1450/3h



Obr. 38 Mikrostruktura vybraných vzorků S30CR
a) S30CR 1550°C/3min; b) S30CR 1500°C/1450°C/2,5h; c) S30CR 1440°C/1400°C/20h



Obr. 39 Mikrostruktura vzorku S30CR s bimodální strukturou



Obr. 40 Střední velikost zrn vzorků S30CR v závislosti na relativní hustotě

Na obrázku 40 je uvedena závislost velikosti zrn na relativní hustotě. S rostoucí relativní hustotou roste i velikost zrn. Extrémním případem je vzorek slinovaný cyklem 1500°C/1450°C/3hod, kde došlo k velkému nárůstu velikosti zrna. Možné vysvětlení je vznik bimodální struktury, kdy se ve vzorku objevují oblasti s malou velikostí zrn (cca 1 μm) a vedle toho zrna s velikostí i 78 μm. U tohoto vzorku převládala velká zrna. Bimodální struktury byly pozorovány například i u vzorku slinovaného při 1550°C s prodlevou 3 minuty jak je uvedeno na obr. 39. Bimodální struktura slinutých spinelů byla pozorována již v minulosti [32]. Je třeba konstatovat, že proto lze brát hodnoty velikosti zrn zjištěné v této práci lineární průběhovou metodou za pouze orientační.

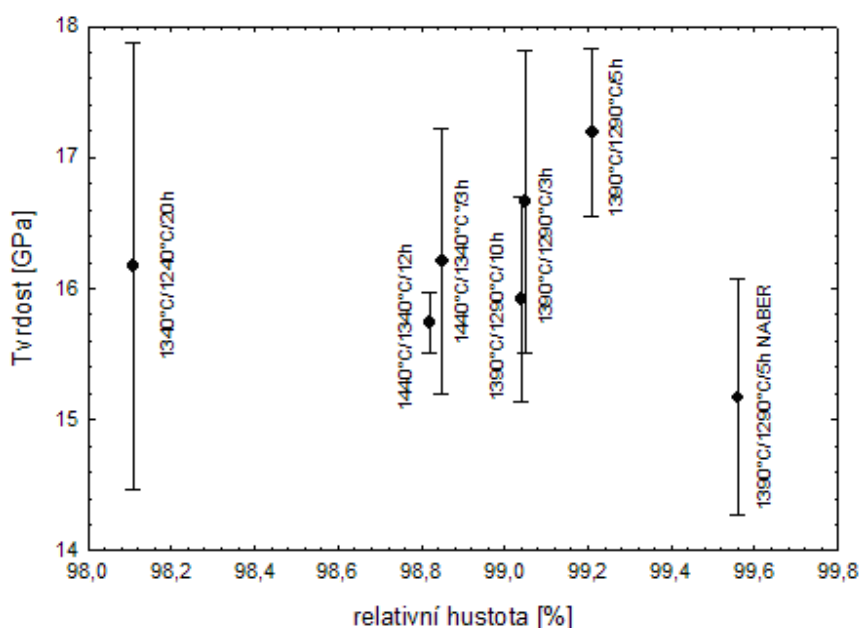
5.5 Závislost tvrdosti vzorků na relativní hustotě

U všech vzorků, které byly HIPovány byla změřena tvrdost podle Vickerse na tvrdoměru Leco LV 700 se zátěží 1 kg. Přehled naměřených hodnot včetně směrodatných odchylek pro každý vzorek je uveden níže v tabulce 11 pro materiál AKP 30 a tabulce 12 pro materiál S30CR. Hodnoty pro materiál AKP 30 se pohybovaly od 15,2 GPa až po hodnotu 17,2 GPa. Nejvyšších hodnot tvrdosti dosahovaly podle předpokladu materiály s nejvyšší relativní hustotou. Vzorek s relativní hustotou 99,6 % t.h. dosáhl tvrdosti 17,2 GPa. Tento vzorek byl zpracován slinovacím cyklem 1390°C/1290°C s prodlevou 5 hodin.

Tabulka 11 Přehled tvrdosti vzorků AKP 30 po HIP

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	$\rho_{\text{rel po HIP}}$ [%]	s/n [%/-]	HV 1	s	Tvrdost [GPa]	s
1340/1240	20	98,1	0,1/6	1649,0	175/10	16,2	1,8/10
1390/1290	3	99,1	0,1/6	1605,3	23/10	16,7	1,1/10
1390/1290	5	99,2	0,1/6	1652,7	103/10	17,2	0,6/10
1390/1290 Naber	5	99,6	0,1/6	1623,0	80/10	15,2	0,9/10
1390/1290	10	99,0	0,1/6	1698,6	118/10	15,9	0,8/10
1440/1340	3	98,9	0,1/6	1753,0	65/10	16,2	1,0/10
1440/1340	12	98,8	0,1/6	1546,9	92/10	15,7	0,2/10

Překvapivá je nízká tvrdost vzorku 1390°C/1290°C/5hod, který dosáhl vysoké hustoty 95,95 t.h. Tento vzorek byl HIPován při 1500°C (na rozdíl od 1250°C pro ostatní vzorky AKP30) což mělo za následek růst velikosti zrn, což bude dále diskutováno v kapitole 5.4.



Obr. 41 Závislost tvrdosti na relativní hustotě vzorku

Obrázek 41 uvádí závislost tvrdosti pro AKP 30 na výsledné relativní hustotě. Je patrné, že nejvyšší směrodatnou odchylku u tvrdosti měl vzorek 1340°C/1240°C/20hod. Možné

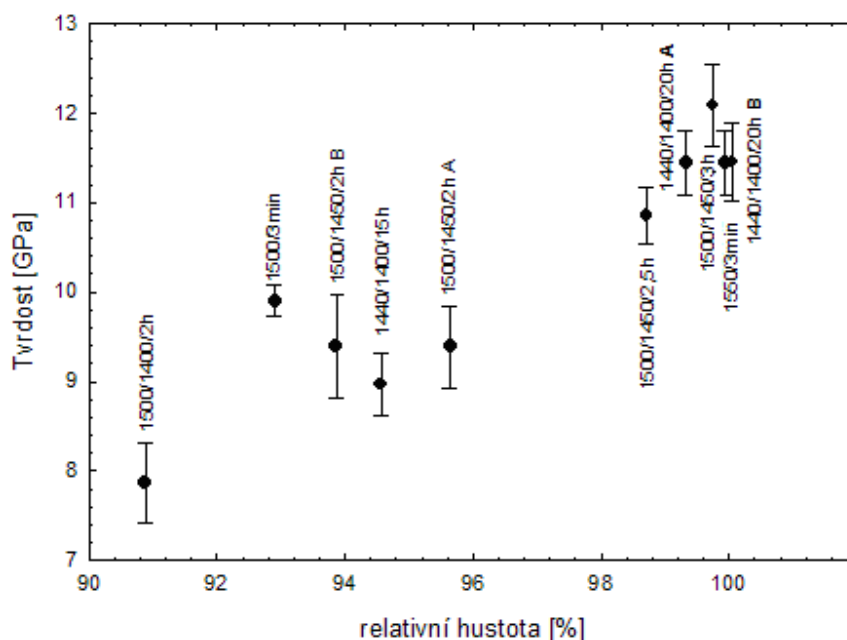
vysvětlení je, že způsobený rozptýl je dán nehomogenitou vzorku, která byla patrná i při vizuální kontrole vzorku.

Přehled všech naměřených hodnot tvrdostí podle Vickerse pro vzorky z materiálu S30CR je uveden v tabulce 12. Stejně jako tomu bylo u materiálu AKP 30 i u vzorků S30CR podle očekávání s rostoucí hustotou vzorků rostou i naměřené hodnoty tvrdosti. Nejvyšší tvrdosti dosáhl vzorek s relativní hustotou 99,8 % t.h. připravený slinovacím cyklem 1500°C/1450°C s prodlevou 3 hodiny, průměrná hodnota tvrdosti byla 12,1 GPa

Tabulka 12 Přehled tvrdosti vzorků S30CR po HIP

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	ρ_{rel} po HIP [%]	s/n [%/-]	HV 1	s/n [%/-]	Tvrdost [GPa]	s/n [%/-]
1500/1400	2	90,9	0,1/6	802,9	46,1/10	9,0	0,4/10
1500/-	3min	92,9	0,1/6	1009,9	17,2/10	11,5	0,4/10
1500/1450 B	2	93,9	0,1/6	957,5	58,3/10	11,4	0,4/10
1440/1400	15	94,6	0,1/6	914,5	36,2/10	7,9	0,5/10
1500/1450 A	2	95,7	0,1/6	957,9	47,2/10	9,4	0,5/10
1500/1450	2,5	98,9	0,1/6	1105,9	31,2/10	9,4	0,6/10
1440/1400 B	20	99,3	0,1/6	1166,5	36,9/10	10,9	0,3/10
1500/1450	3	99,8	0,1/6	1231,4	46,4/10	12,1	0,5/10
1550/-	3min	99,9	0,4/6	1166,5	36,9/10	9,9	0,2/10
1440/1400 A	20	100,1	0,2/6	1167,2	45,3/10	11,4	0,4/10

Pro větší názornost je na obrázku 42 graficky znázorněna závislost tvrdosti na relativní hustotě vzorků po HIP. Je patrný trend růstu tvrdosti s rostoucí relativní hustotou keramických vzorků.



Obr. 42 Závislost tvrdosti na relativní hustotě vzorku

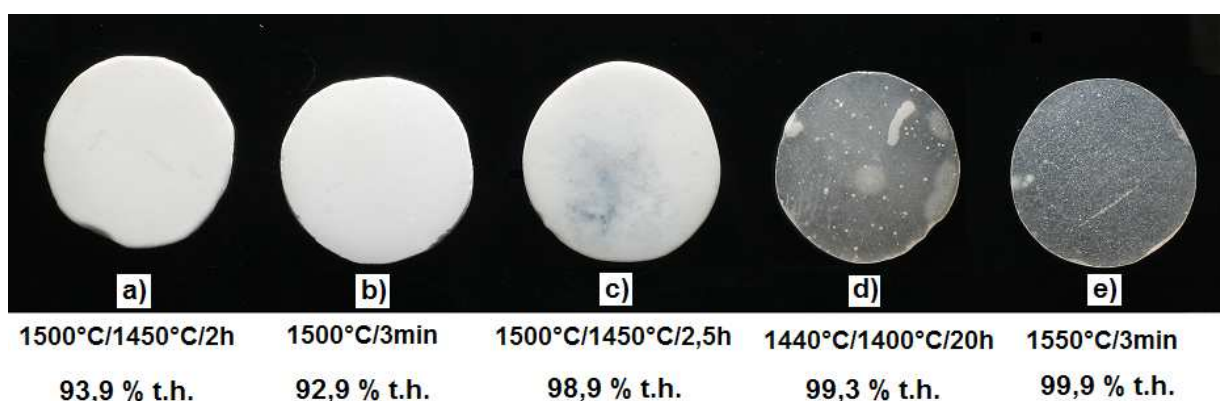
5.6 Mikrostruktura a transparentnost slinutých keramických materiálů

Transparentnost keramiky byla pozorována jen u materiálu S30CR. Jak bylo uvedeno dříve jedná se o polykrystalický spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ s kubickou strukturou, proto tento materiál není opticky anizotropní a k dosažení transparentnosti je postačující podmínkou jen čistota a bezporézní struktura. Vzhledem k vysokému bodu tání je potřeba k odstranění pórů v keramice S30CR použít vysokých teplot, což způsobuje růst zrn a z toho plynoucí snížené mechanické vlastnosti. Proto je výhodné využití slinování s využitím tlaku (např. izostatického při HIP).

Tabulka 13 Přehled tloušťek disků z materiálu S30CR

Slinovací cyklus [°C/°C]	Čas prodlevy [hod]	ρ_{rel} po HIP [%]	s/n [%/-]	Tloušťka disků před vyleštěním [mm]
1500/-	3min	92,9	0,1	0,92
1500/1450 B	2	93,9	0,1	0,9
1500/1450	2,5	98,9	0,1	1,24
1440/1400 B	20	99,3	0,1	1,18
1550/-	3min	99,9	0,1	0,9

V tabulce 13 jsou uvedeny tloušťky disků, které byly slinuty v HIP. Na obrázku 43 a 44 jsou seřazeny nevyleštěné disky podle jejich transparentnosti. Nejlepších výsledků dosáhly vzorek slinovaný SSS při cyklu 1550°C/3min s dosaženou relativní hustotou 99,9 % t.h. (obr. e) a vzorek připravený TSS 1440°C/1400°C/20hodin s relativní hustotou 99,3 % t.h. (obr. d) Z obrázku je dále patrné jak volba slinovacího cyklu ovlivňuje dosaženou relativní hustotu a na ni závislou transparentnost vzorků. Pro porovnání vzorek b) byl připraven slinovacím cyklem SSS 1500°C/3min a dosáhl pouze relativní hustoty 92,9 % t.h. na rozdíl od vzorku e), který měl teplotu slinování o 50 stupňů vyšší (1550°C/3min) a dosažená relativní hustota byla 99,9 % t.h. Podobně na tom jsou vzorky a) a c) u kterých není sice dosaženo transparentnosti vzorků, ale lze pozorovat jak při různé prodlevě se mění struktura vzorku. Vzorek a) není vůbec transparentní, u vzorku c) lze již pozorovat malou oblast, která je částečně translucenční.



Obr. 43 Přehled disků a jejich transparentnost na černém pozadí



1500°C/1450°C/2h

93,9 % t.h.

1500°C/3min

92,9 % t.h.

1500°C/1450°C/2,5h

98,9 % t.h.

1440°C/1400°C/20h

99,3 % t.h.

1550°C/3min

99,9 % t.h.

Obr. 44 Přehled disků a jejich transparentnost na prosvíceném pozadí

6. ZÁVĚR

V předložené diplomové práci bylo studováno slinování hexagonálního Al_2O_3 a kubického $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ pomocí slinovacích cyklů složených z beztlakého předslinutí metodou dvojstupňového slinování s následným doslinutím s využitím tlaku (HIPováním). Cílem bylo pokusit se snížit (při zachování vysoké dosažené hustoty) střední velikost zrn a tím zvýšit tvrdost keramiky popř. optickou transparentci. Vzhledem k vysoké ceně procesu HIPování bylo hlavní úsilí věnováno optimalizaci předslinutí vzorků na cca 94 % teoretické hustoty pomocí různých slinovacích cyklů. Přestože bylo vyzkoušeno velké množství různých kombinací teplot a prodlev dvojstupňového slinování nepodařilo se výrazným způsobem zvýšit výslednou tvrdost vzorků. Naopak, případné zvýšení hustoty Al_2O_3 vzorků na hustotu 99,56 % teoretické hustoty pomocí zvýšení teploty při HIPování mělo za následek výrazný růst zrn a snížení tvrdosti.

V případě kubického spinelu $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ docházelo k významnému růstu zrn (z velikosti částic 58 nm na velikost zrn 70 μm) při všech studovaných kombinacích cyklů. U tohoto materiálu však (vzhledem k jeho izotropní kubické struktuře a s ní plynoucí absenci rozptylu světla na hranicích zrn) bylo dosaženo hustot blížících se teoretické hustotě, což se projevilo v optické transparentnosti vzorků. V tomto případě nejvyšší lokální transparentnosti dosáhl vzorek předslinutý dvojstupňovým slinováním (1440°C/1400°C/20hod). Tento cyklus by však ještě bylo třeba optimalizovat, aby byly odstraněny nehomogenity ve vzorku. Další možnou cestou snížení velikosti zrn, zvýšení tvrdosti by bylo testování nižších teplot HIPování.

LITERATURA

- [1] MACA, Karel. The sintering of alumina, zirconia and ceria ceramics using hightemperature dilatometry. In *Advances in Science and Technology 31*, Florence: Techna, 2003. p. 69-76.
- [2] CIHLÁŘ, Jaroslav. a kol. Laboratoř pro výzkum pokročilých keramických materiálů: Optimalizace slinovacího cyklu Al_2O_3 , ZrO_2 a CeO_2 keramiky. Výzkumná zpráva projektu VS96121. VUT v Brně 1999
- [3] KANG, Suk-Joong L. Sintering. Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6385-5
- [4] PALMOUR III H., HUCKABEE M.L. Process for sintering finely derived particulates and resulting ceramics products. U.S. Patent 3,900,542, August 19, 1975
- [5] HUCKABEE, M.L., PALMOUR III, H. Rate controlled sintering of fine-grained Al_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1976, vol. 51, p. 574-576.
- [6] CHEN, I. W., WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*. 2000, vol 404, p. 168-171
- [7] MACA, Karel, POUCHLY, Vaclav, ZALUD, Pavel. Two-Step Sintering of Oxide Ceramics with Various Crystal Structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009 vol. 30, p.583 – 589.
- [8] MACA, Karel, TRUNEC, Martin, CHMELÍK, Radim. Processing and properties of fine-grained transparent MgAl_2O_4 ceramics, *Ceramics-Silikáty*, 2007, vol. 51, p. 94 – 97.
- [9] BOCH Philippe, NIÉPCE, Jean-Claude: Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications, Wiley-ISTE 2007, 573 s, ISBN 978-1-905209-23-1
- [10] PTÁČEK, Luděk a kol. Nauka o materiálu II. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s r.o.1999. 350 s. ISBN 80-7204-130-4
- [11] RAHAMAN, Mohamed N. Ceramic Processing and Sintering, 2nd edition, New York: Routledge, USA, 2003, ISBN 978-0-203-91226-3
- [12] VIJAY, Gupta. Indina Institute of Technology Kanpur [online]. Kanpur, India : 2000 [cit. 2011-05-20]. Technology: Advance Ceramics. Dostupné z WWW: http://www.iitk.ac.in/infocell/Archive/dirjuly3/techno_ceramics.html.
- [13] Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze [online]. 2003. Praha : 2003, 03-02-2004 [cit. 2011-05-20]. Pracovní skupina - Keramika Technologie keramiky. Dostupné z WWW: http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-4-C.pdf.
- [14] RAHAMAN, Mohamed N. Sintering of Ceramics Boca Raton CRC Press ;Taylor & Francis, 2007. 388 s., ISBN 0-8493-7286-0

- [15] JOHNSON, K.L., Kendall, K., and Reberts, A.D. Surface energy and the contact of elastic solids, *Proceedings of the Royal Society*. London. 1971, p. 301 – 324.
- [16] COBLE, R.L. Sintering Cystalline Solids. I. Intermediate and final state diffusion models. *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, p. 787.
- [17] MACA, Karel. *Slinování pokročilých keramických materiálů*, Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 353, Vitium Brno, 2010, ISSN 1213-418X
- [18] GERMAN, Randall. M.: *Sintering Theory and Practice*, Wiley, John & Sons, 1996. 568s ISBN: 047105786X
- [19] KINGERY, W.D. Sintering from prehistoric times to present, in *Sintering '91: Proc. Fifth Int. Symp. Science and Technology of Sintering*, Chacklader, A. C. D., and Lund, J. A., Eds., Trans Tech, Brookfield, VT, 1992, p.1.
- [20] POUCHLÝ, Václav. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr.
- [21] KIM Bong Chul, LEE Joon-Hyung , KIM Jeong-Joo, Takayasu Ikegami. Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: particle size effect *Materials Letters*, 2002, vol. 52, p. 114-119.
- [22] SUTTON, W.H. Microwave processing of ceramic materials. *Ceramic Bulletin*, 1989, vol. 68, p. 376–386.
- [23] SU, Hung-hai, JOHNSON, D.Lynn. Master sintering Curve: A Practical Approach to sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79 , s. 3211 – 3217.
- [24] HAGUE, Douglas C., MAYO, Merrilea J. Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia: I, Experimental. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80 , s. 149 - 156.
- [25] KOCH, Carl C. *Nanostructured Materials - Processing, Properties, and Applications (2nd Edition)*, William Andrew Publishing, 2007. 860s ISBN: 978-0-8155-1842-6 , Dostupné z: www.knovel.net
- [26] ATKINSON, H. V., DAVIES, S. *Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31, 2000, Number 12, pp. 2981-3000, DOI: 10.1007/s11661-000-0078-2
- [27] MAYO, Merrilea J *International Materials Reviews*, 1996, vol. 41, p. 85-115.

- [28] ČSN EN 623-3. Speciální technická keramika - Monolitická keramika - Všeobecné a strukturální vlastnosti - Část 3: Stanovení velikosti zrn. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [29] BUREŠ, Jiří. *ConVERTER* [online]. 2002 [cit. 2010-05-19]. Zkouška tvrdosti dle Vickerse. Dostupné z WWW: <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-vickers.htm>
- [30] LECO [online]. 2007 [cit. 2011-05-22]. LECO Macro - Vickers Hardnesss Testers. Dostupné z WWW: http://www.leco.cz/cz/products/metallography/hardness_tester/lv_series/lv_series.htm.
- [31] NOVOTNÁ, EVA. *Studijní opory pro výuku předmětů* [online]. 2011 [cit. 2011-05-22]. Nauka o materiálu. Dostupné z WWW: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/nomd/Index.html>
- [32] HEUER, A. H. Primary Recrystallization During the Hot-Pressing of MgAl_2O_4 , *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, vol. 58, p. 534 – 536.