



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA OBJEMOVÉ SIC KERAMIKY POKROČILÝMI
SLINOVACÍMI METODAMI**

PROCESSING OF BULK SIC CERAMICS BY ADVANCED SINTERING METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ladislav Poczklán

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Kachlík, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Ladislav Poczklán**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Martin Kachlík, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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:

Příprava objemové SiC keramiky pokročilými slinovacími metodami

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

S příchodem nových slinovacích metod nastává možnost vylepšit či zefektivnit stávající výrobní procesy pokročilé SiC keramiky. Výsledný materiál by měl mít minimální množství porozity (či jiných defektů) a homogenní jemnozrnnou mikrostrukturu.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Sepsat ucelenou literární rešerši zaměřenou na metody přípravy objemové SiC keramiky.
- 2) Připravit objemovou SiC keramiku pomocí pokročilých slinovacích metod (např. Spark Plasma sintering, Gas Pressure sintering).
- 3) Porovnat výsledky těchto metod a zhodnotit jejich výhody a nevýhody.

Seznam literatury:

- Carter, C. B. a Norton, M. G. (2007): Ceramic materials: science and engineering. Springer, New York.
- Ptáček, L. a kol. (2003): Nauka o materiálu I. Akademické nakladatelství CERM, Brno.
- Ptáček, L. a kol. (2002): Nauka o materiálu II. Akademické nakladatelství CERM, Brno.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

V této bakalářské práci byla provedena literární rešerše přípravy pokročilých keramických materiálů se zaměřením na neoxidickou keramiku na bázi karbidu křemíku. Studován byl vliv tlaku, teploty a času na její výslednou mikrostrukturu. Experimentální část byla věnována přípravě objemové SiC keramiky a to především metodou spark plasma sintering.

ABSTRACT

In this bachelor's thesis literature search of preparation of advanced ceramic materials was made. The influence of pressure, temperature and time on final microstructure of non-oxide SiC ceramics was studied. The experimental part was devoted to processing of bulk SiC ceramics especially by spark plasma sintering.

Klíčová slova

SiC, slinování, spark plasma sintering

Key words

SiC, sintering, spark plasma sintering

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

POCZKLÁN, L. *Příprava objemové SiC keramiky pokročilými slinovacími metodami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 36 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Kachlík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: Příprava objemové SiC keramiky pokročilými slinovacími metodami vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum: 27. 5. 2016

.....
Ladislav Poczklán

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych tímto poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinovi Kachlíkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky během vypracování této práce.

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 Výroba pokročilých keramických materiálů	9
2.1.1 Výroba a úprava prášků	9
2.1.2 Tvarování prášků	13
2.1.3 Slinování	17
2.2 Speciální metody slinování	19
2.2.1 Hot Isostatic Pressing (HIP) a Gas Pressure Sintering (GPS)	19
2.2.2 Spark plasma sintering (SPS)	20
2.2.3 Hot Pressing (HP)	21
2.3 Základní pokročilé keramické materiály	22
2.3.1 Oxidová keramika	22
2.3.2 Neoxidová keramika	23
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1 Použité práškové materiály	32
3.2 Slinování metodou GPS	32
3.3 Slinování metodou SPS	33
3.5 Stanovení relativní hustoty	35
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
4.1 Příprava objemové SiC keramiky pomocí GPS	37
4.2 Příprava objemové keramiky SiC pomocí SPS	37
5 ZÁVĚR	39
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	42

1 ÚVOD

Technické materiály lze rozdělit do tří základních skupin – kovové materiály, keramické materiály a polymery. Tohle rozdělení je založeno na jejich chemickém složení a na typu vazeb v nich. Keramické materiály jsou anorganické nekovové materiály širokého chemického složení vyrobené slinováním (spékáním) za vysokých teplot. V jejich krystalických mřížkách se vyskytují převážně iontové a kovalentní vazby.

Tradiční keramické materiály lidé používají již od počátků civilizace. V těchto dobách sloužila keramika především k výrobě různých nádob. Jedním z důvodů rozmachu tradičních keramických materiálů je poměrně jednoduchý postup výroby. Tradiční keramika se vyrábí ze surovin dostupných v přírodě (z jílu, křemene nebo živce).

Po vytěžení se suroviny upraví a odstraní se z nich nečistoty. Jíl usnadňuje tvarování materiálu při jeho výrobě, křemen dodává tradiční keramice žáruvzdorné vlastnosti a živec způsobuje vznik skelné fáze v průběhu slinování směsi. Za tradiční keramiku bychom v dnešní době mohli označit keramiku kuchyňskou, sanitární nebo stavební (obkladové materiály, střešní krytiny, cihly atd.) Z toho vyplývá, že tradiční keramika stále představuje hlavní část keramického průmyslu [1,2].

V posledních několika desetiletích ovšem nastal rozvoj především pokročilých keramických materiálů. Právě postup výroby pokročilých keramických materiálů je hlavním tématem této práce. Velká pozornost je pak věnována neoxidickým keramickým materiálům, především keramice na bázi karbidu křemíku. Ta se vyznačuje vynikajícími mechanickými vlastnostmi, její nevýhodou ale je obtížná výroba. Nové slinovací technologie ovšem umožňují zjednodušení výroby SiC keramiky a právě těmto pokročilým metodám je značná část práce věnována.

Cílem této práce je podat ucelenou literární rešerši z oblasti výroby pokročilých keramických materiálů se zaměřením na přípravu SiC pokročilými slinovacími metodami jako jsou například spark plasma sintering a gas pressure sintering. Experimentální část je potom zaměřena právě na přípravu tohoto neoxidického keramického materiálu výše uvedenými metodami. Výsledky jsou následně diskutovány a porovnány s těmi, které byly získány z odborné literatury a jsou uvedeny v rešeršní části této práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Pokročilé keramické materiály se vyrábí z chemicky a fázově čistých práškových materiálů. Spousta z nich se v přírodě vyskytuje vzácně nebo vůbec, a proto musí být připravovány uměle. Nejčastěji jsou to oxidy, karbidy, boridy nebo nitridy. Pokročilá keramika se od tradiční liší nejen výchozím materiálem, ale také výslednou mikrostrukturou, která je značnou měrou ovlivněna způsobem přípravy. Díky řízené mikrostruktuře mají pokročilé keramické materiály své specifické vlastnosti. Mezi ně patří například odolnost proti korozi a creepu, dále také lepší schopnost odolávat teplotním rázům nebo působení chemicky agresivních látek. Mezi nejznámější pokročilé konstrukční keramiky patří oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, nitrid křemíku, karbid křemíku a nitrid boru. Jejich typickou vlastností je vysoká tvrdost (ta se v některých případech může blížit až hodnotě tvrdosti diamantu). Díky těmto vlastnostem jsou součásti z nich vyrobené schopny odolávat i extrémním podmínkám, jedná se tak o důležité materiály v technické praxi [1,2].

2.1 Výroba pokročilých keramických materiálů

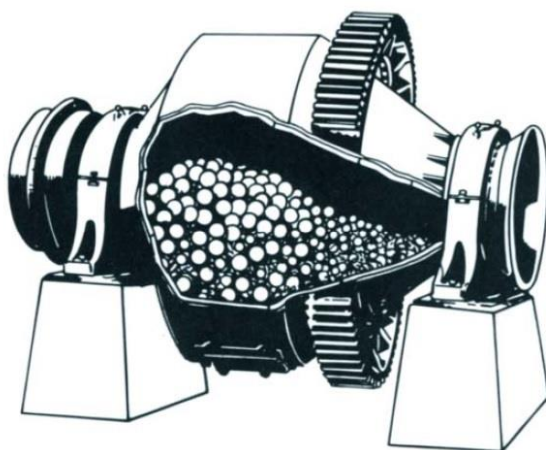
Postup výroby pokročilých keramických materiálů se skládá z několika dílčích kroků. V případě materiálů, které se vyskytují v dostatečném množství v přírodě, je prvním krokem jejich těžba a následné zpracování. U vzácně se vyskytujících materiálů je alternativou syntetický způsob výroby. Druhý krok spočívá v rozemletí hrubozrnného materiálu na jemnozrnný prášek a v jeho případné úpravě. Následuje vytvoření směsi a její tvarování, na jehož konci vznikne tzv. green body neboli keramický polotovar. Keramický polotovar je poté tepelně zpracován (slinován) a vzniká tak finální výrobek, který může být ještě dále opracován. Jednotlivé kroky se mohou pro danou výrobní technologii lišit nebo mohou být z výrobního procesu zcela vynechány.

2.1.1 Výroba a úprava prášků

Při výrobě pokročilé keramiky je důležité věnovat pozornost přípravě prášků, ze kterých je keramika následně vyrobena. Morfologie práškového materiálu má vliv na mikrostrukturu keramiky a její chování za vysokých teplot [2]. Pro výrobu keramických prášků existuje mnoho metod a při volbě vhodné technologie je nutné zohlednit hned několik faktorů – druh zpracovávaného materiálu, požadovanou velikost částic, výrobní náklady atd. [3].

Mechanický způsob přípravy prášků - spočívá v postupném zredukování velikosti částic původního hrubozrnného materiálu (často z přírodně se vyskytujících materiálů - hornin) pomocí mlecího média, které dodává energii potřebnou na vytvoření povrchů nově vznikajících menších částic. Výsledkem procesu je materiál s požadovanou distribucí velikosti částic. Mechanický způsob je často využíván i pro přípravu prášků určených k výrobě tradiční keramiky, u které jsou jedním z hlavních požadavků nízké výrobní náklady [4].

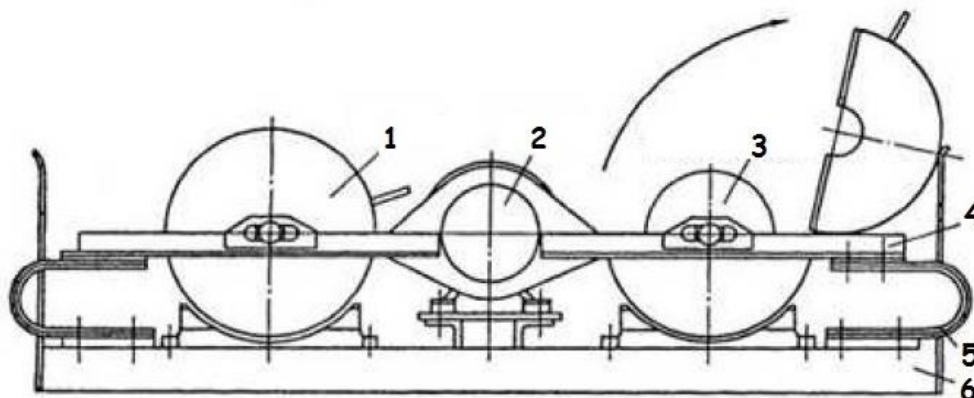
Kulový mlýn je nejběžnějším nástrojem pro redukci velikosti částic prášků [4]. V rotující mlecí nádobě jsou unášena mlecí média, které po dosažení horní části mlecí nádoby padají dolů. Část jejich kinetické a potenciální energie se při pádu využije na vytvoření povrchů nově vznikajících menších částic mletého materiálu. Velikost koulí se liší v závislosti na požadovaných konečných parametrech mletí. Pro dosažení lepšího využití energie může po válcové části nádoby následovat ještě část kuželová, ve které se shromažďují koule s menším průměrem (obr. 1) [5]. Menší koule působí na materiál, který již prošel hlavní částí mlýnu a zamezí se tak nežádoucí prodlevě částečně pomletého materiálu v hlavní části [6]. Hlavními výhodami kulového mlýnu jsou jednoduchost a cena. Nevýhodou je, že se do prášku mohou během mletí vmísit nečistoty z materiálu mlýnu nebo mlecího média, další nevýhodou je jeho nízká efektivita [7].



Obr. 1 Kulový mlýn [8].

1 - motor, 2 - stojan, 3 - ložisko, 4 - lišty pro pohyb koulí, 5 - mlecí hrnec

Vibrační mlýn má stejně jako kulový mlýn volně uložená mlecí média. Celý systém je umístěn na pružinách (obr. 2) a vibrace způsobuje rotující pohon s nevývažkem. Výsledkem vzniklých vibrací je krouživý pohyb náplně a k mletí pak dochází v důsledku kolizí mezi médii a mletým materiálem [5]. Jeho výhodami jsou až desetinásobně vyšší rychlost mletí oproti kulovému mlýnu a intenzivní promíchávání během mletí [4].

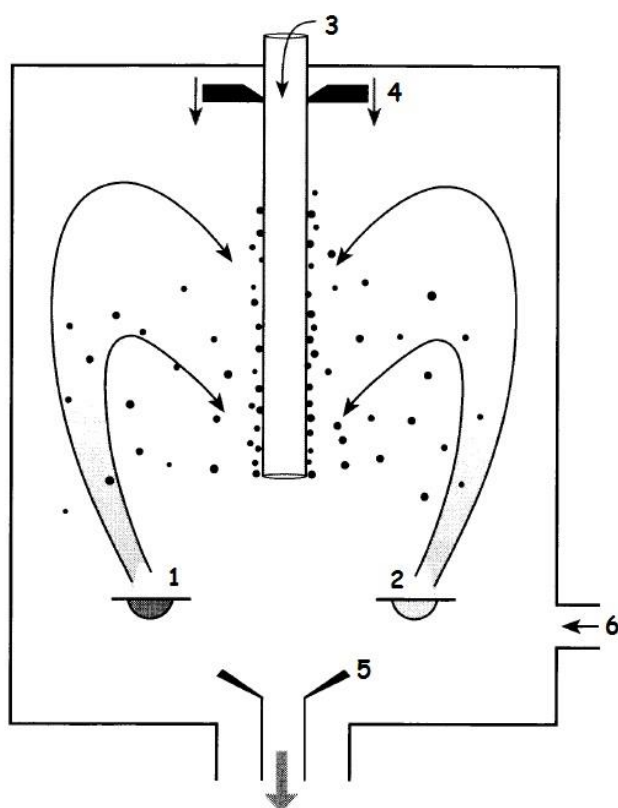


Obr. 2 Vibrační mlýn [1].

1 - topení, 2 - pohon s nevývažkem, 3 - mlecí nádoba,
4 - kmitadlo, 5 - pružiny, 6 - základová deska

Chemický způsob přípravy prášků - existuje velké množství materiálů, které se v přírodě nevyskytují, nebo je jejich výskyt vzácný. Často se proto musí takové sloučeniny vyrábět uměle.

Syntéza v plynné fázi je proces, během kterého prášek získáváme jako výsledek reakce a následné kondenzace plynu, který se vypařuje ze základního zahřátého materiálu, viz obr. 3. Vypařované částice jsou přenášeny konvekční k tyči, která je chlazená například tekutým dusíkem. Povlak vznikající kondenzací je poté z tyče odstraněn a prášek sesbírán pomocí trychtýře. Podle druhu vyráběného prášku lze touto metodou docílit velikosti částic v řádu desítek nanometrů [4]. Další výhody spočívají ve vysoké čistotě prášků a univerzálnosti metody (lze vyrábět oxidické i neoxidické prášky). Nevýhodou tohoto způsobu jsou vysoké náklady a malé výrobní množství [8].



Obr. 3 Komora pro výrobu nanočásticových prášků [4].

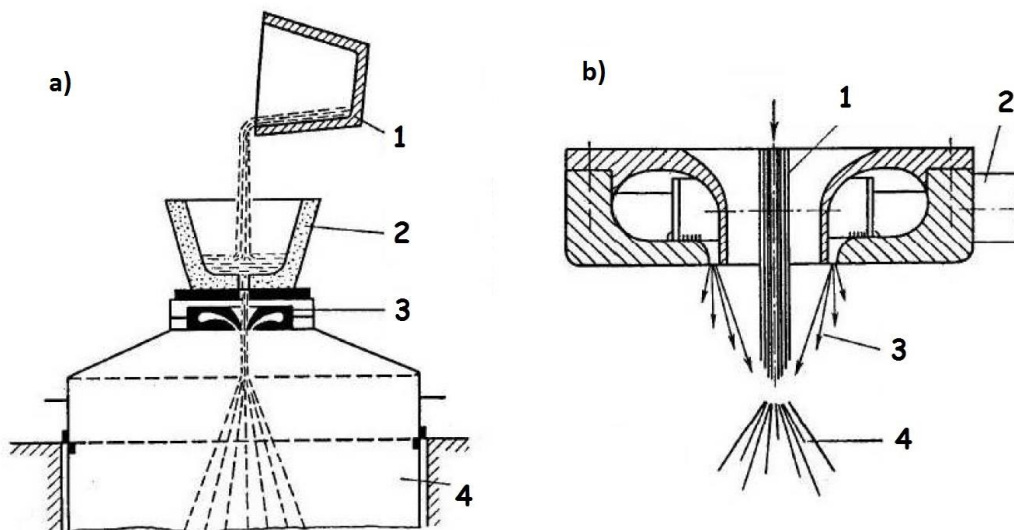
- 1,2 - vypařovaný materiál
- 3 - přívod tekutého N_2 k chlazené tyči
- 4 - škrabka
- 5 - trychtýř
- 6 - přívod plynu

Chemickou cestou lze prášek získat také reakcí v kapalně fázi. Například nitrid křemičitý Si_3N_4 se dá vyrobit reakcí kapalného chloridu křemičitého $SiCl_4$ a amoniaku NH_3 za pokojové teploty. Výsledkem reakce těchto dvou látek je vznik intermediální fáze $Si(NH)_2$, jejíž rozpad je popsán rovnicí (2.1).



Morfologie částic Si_3N_4 je kontrolována pomocí teploty a času. Jemnozrnný prášek vzniká za nízkých teplot a naopak hrubá zrna vznikají za teplot nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Výroba prášků rozprašováním spočívá v rozprašování jemných kapek taveniny vytvořených atomizérem do ochlazovací komory (obr. 4), ze které je prášek dopravován k dalšímu zpracování případně ke skladování. Rozprašování i ochlazování lze realizovat vodou nebo plynem. Druh ochlazovacího média je volen podle vlastností prášku. Pokud je například nežádoucí obsah kyslíku je třeba jako ochlazovací médium zvolit inertní plyn. Velikost i tvar částic je možné ovlivnit vhodným nastavením trysek atomizéru [3]. Další výhodou je vysoká čistota prášků. Nevýhodou je nutnost ohřevu na tavicí teplotu, s čímž úzce souvisí i použití metody, které je omezeno na materiály s nízkou teplotou tavení [1,8].



Obr. 4 Výroba prášku rozprašováním [1].

a) výrobní proces

1 – lící pánev, 2 – zásobník taveniny,
3 – atomizér, 4 – ochlazovací komora

b) atomizér

1 – přívod taveniny, 2 – přívod média,
3 – médium, 4 – směs prášku a média

Úprava prášků se často skládá z několika po sobě jdoucích operací, jejichž počet záleží na postupu výroby prášku, na požadované čistotě a vlastnostech, případně na složení prášku.

Sušení prášků – provádí se v případech, kdy při výrobě byla použita voda nebo pokud prášek během výroby absorboval vodní páru z atmosféry

Redukce – při výrobě mohou na povrchu částic vzniknout vrstvy oxidů, které je třeba odstranit

Prosévání prášků – cílem je roztřídění prášku podle velikosti částic za použití sady sít, u kterých se postupně snižuje jejich propustnost

Magnetické odlučování – možnost zvýšení čistoty magnetického prášku od nemagnetických nečistot a naopak

Míchání – v případě výroby směsi požadovaného složení, provádí se na kulových mlýnech během procesu mletí nebo na míchačích

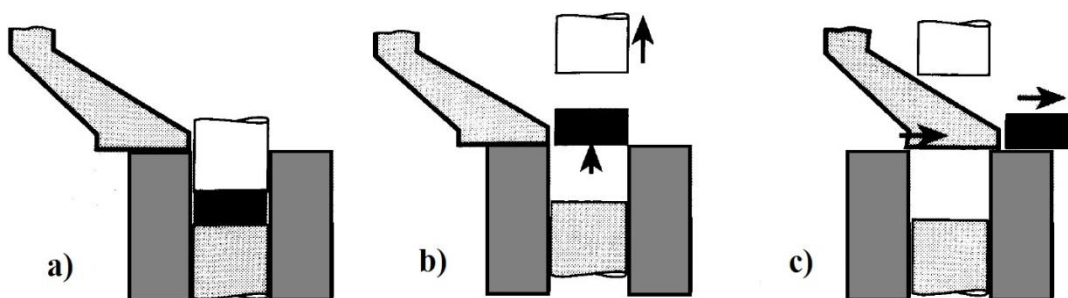
Přidání dalších složek – do prášků se kvůli lepším vlastnostem přidávají různá aditiva například pojiva pro dosažení lepší tvarovatelnosti nebo maziva za účelem zmenšení tření [1,3].

2.1.2 Tvarování prášků

Jakmile získáme prášek s požadovanými parametry, je ve většině případů před samotným slinováním nutné provést nejprve zhuštění prášku do budoucího tvaru výrobku. Způsob a podmínky, které ke zhuštění prášku budou vhodné, závisejí na velikosti a tvaru částic prášku, na vlastnostech a způsobu výroby prášku, dále pak na složitosti tvaru výrobku a ekonomických požadavcích [3]. U green body je ve většině případů vyžadována vysoká hustota a homogenita.

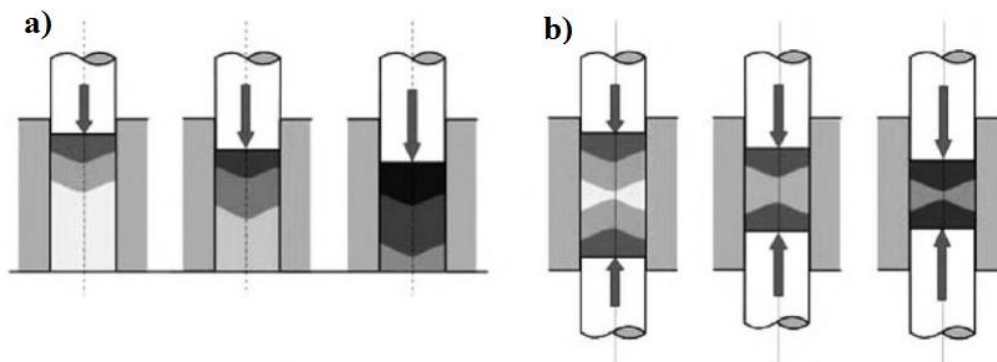
Tvarování lisováním se provádí u suchých, případně u polosuchých prášku, které vzniknou přidáním vhodného pojiva a maziva [7]. Druh použitého lisu závisí na složitosti tvaru výrobku. Lisováním se tvarují nejčastěji výrobky určené pro elektrotechnický průmysl, brusné nástroje, biokeramické součásti, ložiska atd. [1].

Jednoosé lisování je nejrozšířenější metodou zhušťování, provádí se za studena a používá se nejčastěji u výrobků, které jsou poměrně malé a mají jednoduchý tvar, viz obr. 5. Pro snížení tření, které může vést ke vzniku trhlin, se do prášků přidávají vhodná maziva nebo se mazivem potírají přímo stěny lisovnice [3]. Nástroje jsou vyrobeny z nástrojových ocelí a pracovní plochy například ze slinutých karbidů, životnost nástrojů se pohybuje v milionech cyklů [1]. Výhodou metody je poměrně vysoká přesnost výroby. Nevýhodou je heterogenní struktura green body. Rovnoměrnějšího zhuštění lze dosáhnout oboustranným lisováním, viz obr. 6. Jednoosým lisováním lze vyvinout tlak až 300 MPa [4].



Obr. 5 Postup jednoosého lisování [4].

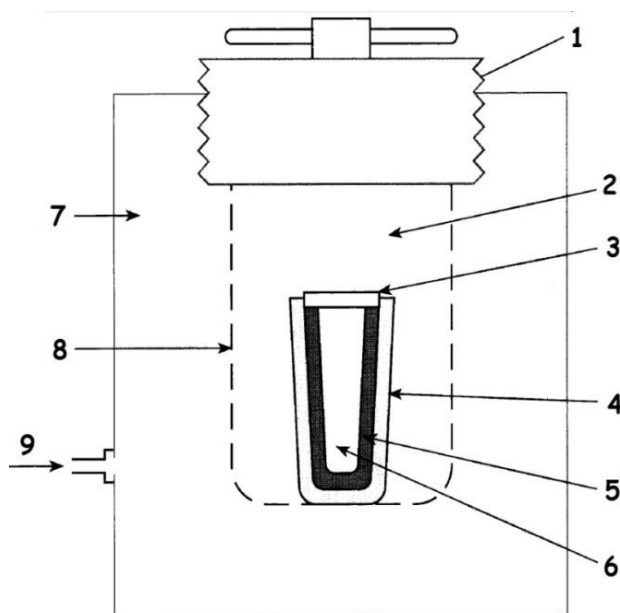
a) stlačení prášku, b) přerušení působení tlaku, c) vyjmutí green body



Obr. 6 Jednoosé lisování [9].

a) jednostranné, b) oboustranné

Izostatické lisování za studena (Cold Isostatic Pressing) se používá u výrobků s vysokým poměrem výšky ku průměru a u složitějších tvarů výrobků. Prášek se nasype do gumového pouzdra, které má tvar budoucího polotovaru. Tlak je vyvolán pomocí kapaliny, kterou bývá nejčastěji olej, a působí ve všech směrech stejně, z toho plyne největší výhoda metody – rovnoměrnější hustota vylisku v porovnání s jednoosým lisováním. Existují dvě varianty izostatického lisování. V jednom případě je gumové pouzdro pevně přichyceno k tlakové nádobě, pak se jedná o tzv. „dry bag“. Druhou možností je ponoření pouzdra do tlakové kapaliny – „wet bag“ (viz obr. 7) [7]. Nevýhodou je nižší přesnost rozměrů a tvaru z důvodu použití pružného pouzdra [3]. Běžně používaný tlak se pohybuje do hodnot 400 MPa, v extrémních případech lze dosáhnout tlaku až okolo 1 GPa [4].

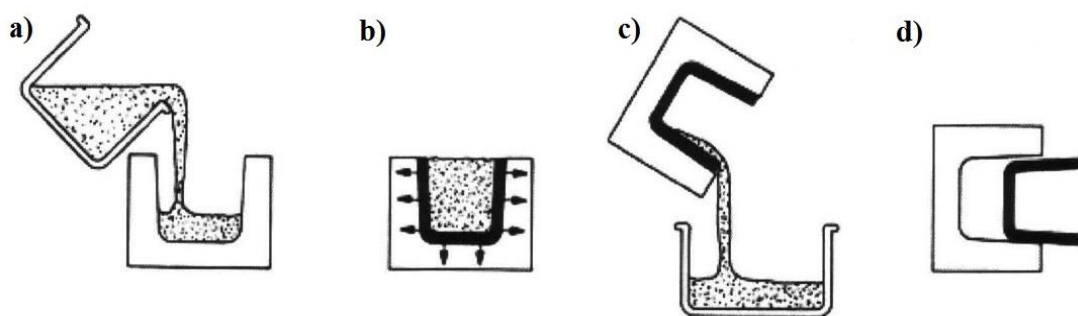


Obr. 7 Izostatické lisování za studena – varianta „wet bag“ [4].

- 1 – tlakový uzávěr
- 2 – kapalina
- 3 – uzávěr formy
- 4 – gumové pouzdro
- 5 – prášek
- 6 – jádro
- 7 – tlaková nádoba
- 8 – drátěný koš
- 9 – přívod kapaliny

Tvarování litím, často také nazývané jako mokrá metoda, spočívá ve vytvoření suspenze tvořené práškem, vhodnou kapalinou (například voda nebo nějaký alkohol) a pojivem. Po odstranění přebytečné kapaliny následuje sušení a poté slinování [1,8].

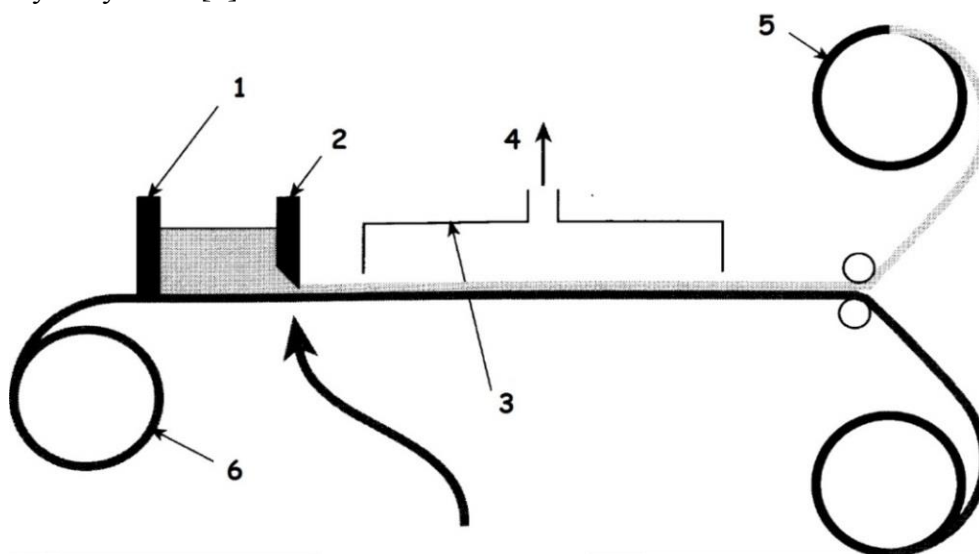
Suspenzní lití je vhodnou metodou pro výrobu tenkostěnných součástí. Nejprve se musí vyrobit suspenze prášku v kapalině, suspenze se poté nalije do formy, která má tvar budoucího výrobku – obr. 8a). Forma je nejčastěji vyrobena z porézního polymerního nebo anorganického materiálu [2]. Díky pórům ve formě vzniká kapilární tlak o velikosti 0,1 až 0,2 MPa a dochází tak k absorbování kapaliny ze suspenze do formy – obr. 8b) [7]. Postupně tak vzniká na stěnách formy polotvrdá vrstva materiálu. Jakmile dosáhne vrstva požadované tloušťky, následuje vylití přebytečné suspenze z formy – obr. 8c). Materiál se nechá částečně vyschnout, aby dosáhl dostatečné pevnosti pro následnou manipulaci. Zároveň dochází k jeho smrštění, které umožňuje snadnější vyjmutí z formy – obr. 8d). Proces tvoření stěny ale může pokračovat až do úplného zaplnění dutiny. Nevýhodami metody jsou obtížná regulace tloušťky stěny v případě dutých výrobků a omezení na výrobky, které nejsou příliš tvarově složité. Existuje několik variant suspenzního lití, kdy je suspenze tvarována pod tlakem nebo za vakua [1,7].



Obr. 8 Suspendní lití [1].

- a) - lití suspenze do formy, b) - odstranění kapaliny a vytvoření polotvrdé vrstvy
c) - vylití přebytečné suspenze, d) - vyjmutí polotovaru z formy

Tape casting je metoda výroby tenkých keramických desek. Suspenze obsahující prášek, pojivo a rozpouštědlo je rozprostřena na pohybující se pás. Tloušťka vyráběných desek je regulována stěrkou, která je umístěna nad pásem (obr. 9). Keramická deska je poté částečně usušena, odloupnuta od pásu a rolována na buben. V této části výrobního procesu je plát stále dobře ohebný, jelikož obsahuje vysoké procento pojiva. Pojivo se z materiálu odstraní během slinování, to má za efekt významné smrštění plátu, se kterým je třeba počítat. Nevýhodou je možnost výroby pouze deskových výrobků [8].

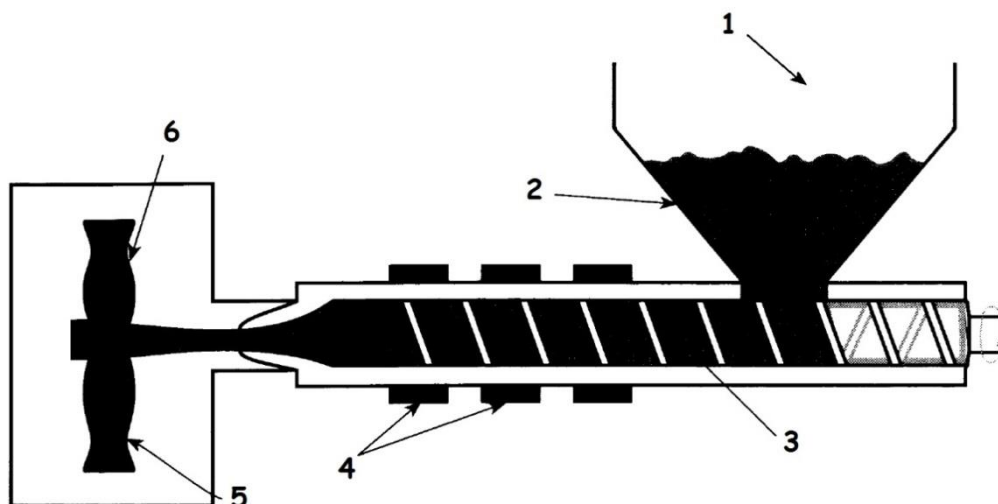


Obr. 9 Tape casting [4].

- 1 – zásobník suspenze, 2 – stěrka, 3 – sušení plechu, 4 – výpary,
5 – navíjecí buben s plechem, 6 – odvíjecí buben s pásem

Plastické tvarování bylo vyvinuto pro polymerní průmysl. V keramickém průmyslu se původně využívalo při výrobě tradiční jílové keramiky. K vytvoření hmoty, která je schopna se snadno plasticky deformovat se používala voda. V případě výroby pokročilé keramiky se používají organická pojiva, která mají často více složek a mají za úkol dosáhnout požadované viskozity, pojiva musejí být také odstranitelná během slinování [4].

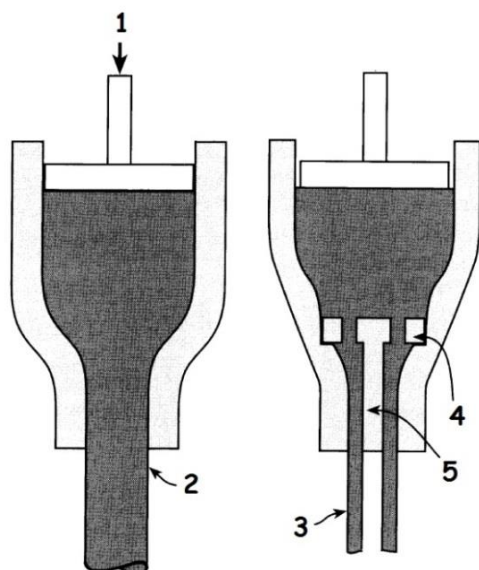
Injekční vstřikování se používá při výrobě tvarově složitých výrobků, jako jsou například lopatky turbín. Technologie byla původně vyvinuta pro výrobu součástí z plastů [1]. Pro vytvoření výchozího materiálu požadovaných vlastností se keramický prášek smíchá s pojivem. Kvůli lepším plastickým vlastnostem polymerních pojiv se směs zahřeje ve šroubovém dopravníku a následně je vstřikována do dutiny formy (obr. 10), která má tvar budoucího výrobku. Po ochlazení se keramický polotovár z formy vyjme a je připraven pro další zpracování. Mezi nevýhody metody můžeme zařadit vysoké pořizovací náklady stroje i formy. Dalším problémem je, že kvůli vysokému obsahu pojiv musíme opět počítat se smrštěním rozměrů během slinování, které činí 15-20 % [7].



Obr. 10 Injekční vstřikování [4].

1 – násypka, 2 – směs prášku a pojiv, 3 – šroubový dopravník,
4 – topné tělesa, 5 – green body, 6 – forma

Extruze může probíhat za tepla nebo za studena a spočívá ve vytlačení směsi pomocí šneku přes tvarovací nástroj (obr. 11), který má stejný průřez jako výrobek. Výchozí směs je podobná jako u injekčního vstřikování a musí tedy být v plastickém stavu, je tvořena keramickým práškem a pojivem, kterým může být například voda a tzv. plastifikátor (polyvinylalkohol, methylcelulóza, atd.). Extruzí se vyrábí díly s neměnným průřezem a velkým poměrem délky ku průměru, jedná se o tyče, trubky a další podlouhlé profily [1,8].

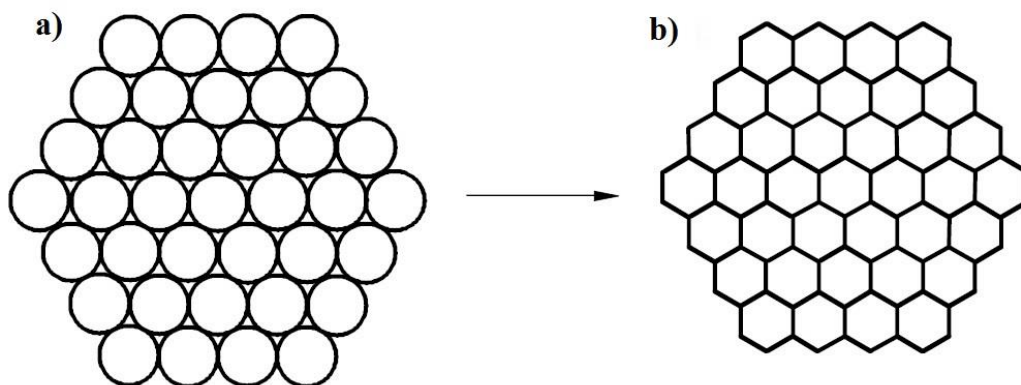


Obr. 11 Extruze [4].

- 1 – píst
- 2 – vytlačená tyč
- 3 – vytlačená trubka
- 4 – tvarovací nástroj
- 5 – trn

2.1.3 Slinování

Slinování je druh tepelného zpracování, během kterého dochází ke zhutnění tělesa (obr. 12) při současném zachování jeho tvaru. V průběhu slinování ovšem dochází k objemovému smrštění [2]. Ke zhutnění dochází v důsledku fyzikálních procesů. Porézní polotovár má po tvarování velkou povrchovou energii. Ta plyne z jeho většího měrného povrchu v porovnání s hutným tělesem. Soustava má snahu svou povrchovou energii snížit, což představuje hnací sílu slinování. Ke snižování energie dochází přeměnou mezifázového rozhraní tuhá fáze – plyn na energeticky výhodnější rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze. Změnou mezifázového rozhraní dochází ke vzniku hranic zrn [10]. Měrný povrch se zvyšuje se snižující se velikostí částic a slinování tak probíhá rychleji u polotovarů s menšími částicemi. Slinování lze rozdělit do dvou základních skupin: slinování v tuhé fázi, při kterém slinovací teplota nepřesáhne teplotu tavení žádné komponenty a slinování za přítomnosti kapalné fáze, kdy je slinovací teplota vyšší než teplota tavení alespoň jedné z komponent. Cílem slinování je získat součást s požadovanými vlastnostmi a mikrostrukturou (velikostí zrna, porozitou atd.) [7].

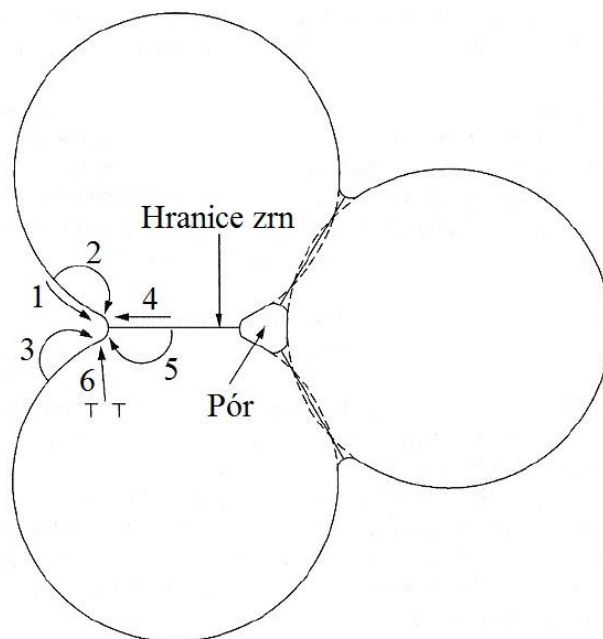


Obr. 12 Zhutnění [10].

a) - stav před slinováním, b) - stav po slinování

Difuze je tepelně aktivovaný děj, ke kterému dochází ve všech skupenstvích. V pevných látkách je difuze jediným možným způsobem přenosu hmoty. Difuze hraje při slinování zásadní roli, jelikož díky ní dochází ke vzniku hranic zrn a následnému zhutnění.

Během slinování se uplatňuje hned několik různých druhů difuze současně (obr. 13). Ty vznikají kombinací různých zdrojů hmoty a jednotlivých mechanismů transportu materiálu, viz tab. 2.1. Dominantním tokem je vždy ten, který je v danou chvíli energeticky nejméně náročný. O energetické náročnosti rozhoduje několik faktorů jako například velikost částic, teplota, zakřivení ploch částic atd. [10].



Obr. 13 Znáznornění směrů toků při slinování [4].

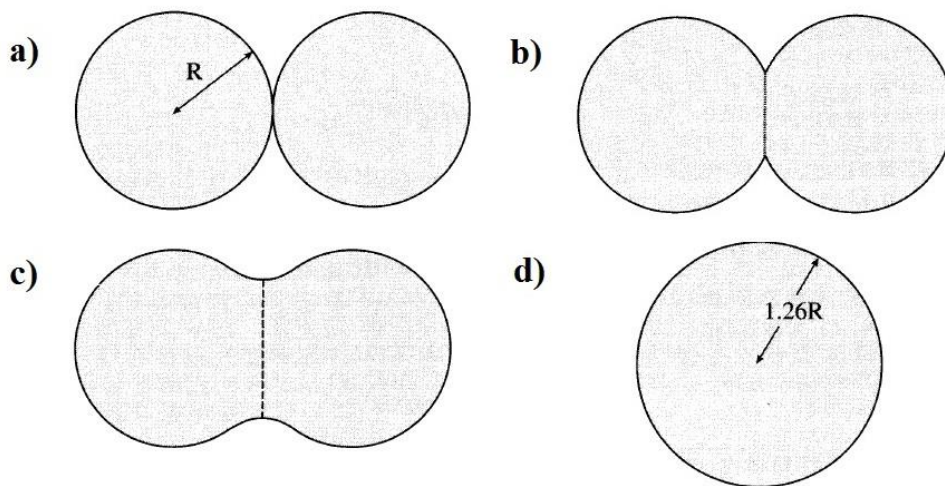
Tab. 2.1 Difuzní toky materiálu při slinování [4].

Číslo toku	Mechanismus transportu	Zdroj hmoty
1	Povrchová difuze	Povrch
2	Objemová difuze	Povrch
3	Difuze plynou fází	Povrch
4	Difuze po hranicích zrn	Hranice zrn
5	Objemová difuze	Hranice zrn
6	Objemová difuze	Dislokace

Zmenšení vzdálenosti mezi částicemi a zhutnění tělesa je umožněno pouze tokem, jehož součástí je pohyb atomů z oblasti hranic zrn. Jedná se tedy o případy 4 a 5. Pokud je například zdrojem hmoty povrch částic, potom nedochází k přiblížení středů částic a zhutnění, ale pouze ke zvětšení oblasti krčku [10].

Hrubnutí zrna je jev, který rovněž probíhá mechanismem difuze. Dochází k němu během slinování a je ve většině případů nežádoucí. V případě nejjednoduššího modelu dochází ke styku dvou částic kulovitěho tvaru o stejném poloměru. Difuze nastane nejprve na styčných plochách částic a na hranicích zrn [1]. Budou-li obě koule tvoře-

ny monokrystaly, bude hranice zrn jen jedna (obr. 14). Dalším zvýšením teploty začne docházet i k difuzi objemové, ke vzniku krčku, postupnému přibližování středů obou částic a nakonec ke vzniku kulové částice o poloměru větším, než byl poloměr původních koulí.



Obr. 14 Růst zrna při slinování [4].

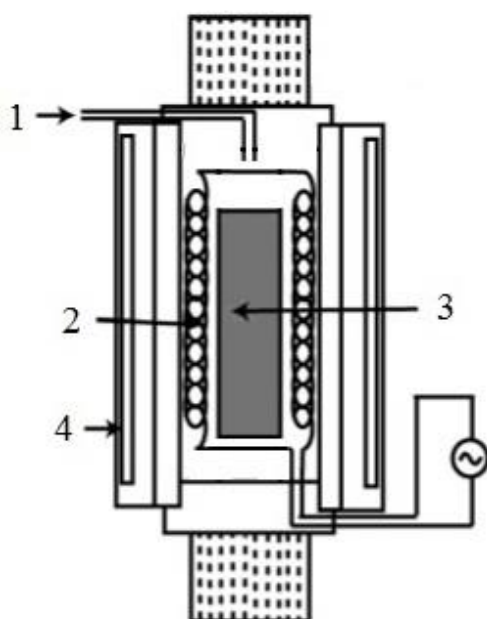
- 1) dvě kulovité částice, 2) povrchová difuze a vznik krčku
- 3) objemová difuze, 4) nově vzniklá částice

2.2 Speciální metody slinování

2.2.1 Hot Isostatic Pressing (HIP) a Gas Pressure Sintering (GPS)

Při slinování metodou HIP případně GPS na vzorek působí nejen vysoká teplota, ale i izostatický tlak okolní použité atmosféry. Tlak při slinování způsobuje zvýšení hnací síly a používá se u materiálů, které jsou těžko slinovatelné. Příkladem takového materiálu je karbid křemíku, jehož obtížná slinovatelnost je způsobena kovalentními vazbami mezi ionty křemíku a uhlíku. Díky zvýšené hnací síle probíhá zhutnění materiálu rychleji a je tak možné snížit slinovací teplotu, čímž se částečně potlačí nežádoucí růst zrn. Slinování za použití tlaku se obvykle nepoužívá, pokud je přítomna kapalná fáze, která by byla působením tlaku vytlačena mimo vzorek [8]. Hlavním rozdílem mezi metodami HIP a GPS je velikost použitého tlaku. Při tlaku do 10 MPa se jedná o metodu GPS a při vyšších hodnotách o metodu HIP [9]. Princip obou metod je stejný: v chlazené tlakové nádobě jsou umístěny výhřevné elementy, které obklopují slinovaný materiál (obr. 15). Jako tlakové médium se používá inertní plyn, většinou argon. Ten je přiváděn do komory se vzorkem kompresorem nebo přímo z tlakové láhve. Slinovací teploty dosahují v závislosti na použitém výhřevném systému hodnot až 2200 °C. Používaný tlak může v případě metody HIP dosahovat i hodnot vyšších než 200 MPa [9]. Samotnému slinování metodou HIP nebo GPS předchází tvarování a slinování za teploty, při které dojde k uzavření povrchových pórů. Hlavním úkolem těchto metod bývá většinou odstranění zbytkové vnitřní porozity bez významného zhrubnutí zrn, ke kterému by mohlo dojít v případě konvenčního slinování. Výhodou těchto pokročilých slinovacích technik je dosažení homogenní struktury díky působení izostatického tlaku. Nevýhodou jsou vyšší finanční nákla-

dy, s čímž souvisí i jejich použití pouze na výrobu součástí s vysokými požadavky nebo pro vědecké účely [7].

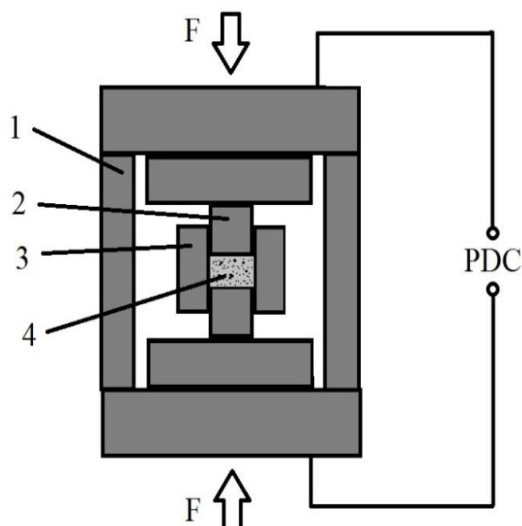


Obr. 15 Hot Isostatic Pressing [10].

- 1 – přívod plynu
- 2 – topné těleso
- 3 – vzorek
- 4 – tlaková nádoba

2.2.2 Spark plasma sintering (SPS)

V případě SPS se práškový materiál vloží do formy, která má tvar budoucího slinutého tělesa. Odpadá tak předcházející proces tvarování, ale jdou tak vytvořit pouze jednoduché tvary s neměnným průřezem v rovině kolmé na osu lisování. Na prášek působí tlak o velikosti až 100 MPa, který je podobně jako u jednoosého lisování vyvolán písty, které jsou ale v případě SPS připojeny ke zdroji pulzního stejnosměrného proudu (viz obr. 16) [7]. Metodou SPS lze slinovat výrobky z vodivých i nevodivých materiálů. U vodivých materiálů se předpokládá, že je vzorek spolu s grafitovou formou ohříván v důsledku kombinace jiskrových výbojů mezi jednotlivými částicemi prášku a Jouleova ohřevu. K Jouleovu ohřevu dochází, pokud vodičem o určitém odporu prochází elektrický proud. V případě nevodivých materiálů je vzorek ohříván pouze přenosem tepla z formy a to pomocí radiace a konvekce. Při SPS se používá pulzní stejnosměrný proud o velikosti několika tisíc ampér a pulzní napětí, které se pohybuje v jednotkách volt [9]. V extrémních případech tak může být vzorek ohříván rychlostí až 1000 °C/min [7]. Teplotu vzorku během SPS nelze přesně změřit, měřena je tak pouze teplota povrchu formy pomocí optického pyrometru. Výhodami SPS jsou rychlý ohřev, vysoká efektivita a krátké výrobní časy. Ty se u SPS pohybují v řádech minut, naproti tomu u metod jako jsou například hot pressing nebo hot isostatic pressing může být potřebný čas ke slinování řádově i několik hodin [11]. S krátkým slinovacím časem souvisí největší výhoda metody - omezený růst zrn. Naopak největší nevýhodou metody je již zmíněný jednoduchý tvar výrobků a možná kontaminace vzorku uhlíkem z grafitové formy, která se u SPS používá nejčastěji [9].

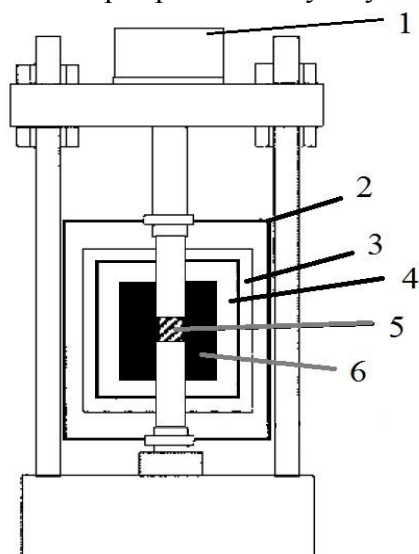


Obr. 16 Spark Plasma sintering [9].

- 1 – chlazená vakuová komora
- 2 – píst
- 3 – grafitová forma
- 4 – vzorek

2.2.3 Hot Pressing (HP)

Hot Pressing využívá stejný postup jako jednoosé lisování s tím rozdílem, že lisování probíhá za vysokých teplot, které jsou umožněny topnými elementy umístěnými okolo lisovací formy (obr. 17). Forma musí být vyrobena z materiálu, který umožňuje použití za vysokých teplot, nejčastěji se jedná o grafit, který má dobrou odolnost proti tečení. Teploty mohou dosáhnout v extrémních případech až 2200 °C a tlaky se pohybují v rozmezí 10 až 75 MPa [7]. Při vysokých teplotách by grafit začal oxidovat a v takovém případě musí slinování probíhat v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Dalším problémem je, že slinovaný materiál může při vysokých teplotách reagovat s grafitovou formou. Zamezení tohoto jevu lze dosáhnout například díky povlaku povrchu formy nitridem boru [7]. Výhodou této metody je, že potřebná slinovací teplota je nižší, než u konvenčních metod bez použití tlaku. Snížení teploty závisí na slinovaném materiálu a na hodnotě tlaku, v některých případech se ale jedná až o několik set °C. Metoda má ale řadu nevýhod – nelze pomocí ní vyrábět tvarově složité výrobky, dalšími nevýhodami pak jsou nízká produktivita práce, vysoká výrobní cena formy určené pro použití za vysokých teplot a její nízká trvanlivost [4].



Obr. 17 Hot Pressing [7].

- 1 – zatížení
- 2 – vakuový systém
- 3 – izolace
- 4 – topný článek
- 5 – vzorek
- 6 – forma

2.3 Základní pokročilé keramické materiály

Pokročilou keramiku lze rozdělit podle jejího chemického složení na oxidovou a neoxidovou.

2.3.1 Oxidová keramika

Je tvořena buď jedním oxidem, nebo jejich směsí. Má vysokou tvrdost, pevnost, odolnost vůči korozi a většinou je dobrým elektrickým izolátorem. V praxi jsou výrobky z oxidové keramiky častější než z keramiky neoxidové. Důvodem je její nižší cena a jednodušší výroba, při které není třeba použití inertní atmosféry [2].

Oxid hlinitý (Al_2O_3) je jedním z nejdůležitějších technických materiálů a používá se například jako žáruvzdorný či brusný materiál. Jedná se o polymorfní materiál, při výrobě keramiky se většinou používá jeho stabilní α modifikace. Keramika na bázi oxidu hlinitého je nejpoužívanějším keramickým materiálem. Má vysokou tvrdost, odolnost proti korozi a může být použita i za vysokých teplot. Nevýhodou je její poměrně malá lomová houževnatost a nižší odolnost proti teplotním šokům, která je způsobena malou tepelnou vodivostí. Používá se na výrobu řezných nástrojů, bioimplantátů, trysek, pancéřování aj. [2].

Oxid hlinitý se získává Bayerovým procesem z bauxitu, který se nachází relativně hojně v přírodě. Bauxit obsahuje 40 až 60 % oxidu hlinitého, 10 až 20 % oxidu železa, zhruba 5 % křemičitého písku a zbytek objemu tvoří další různé nečistoty [12]. Bayerův proces spočívá v reakci nadrceného bauxitu s NaOH, který se zahřeje na 150 až 160 °C [4]. Oxidy železa jsou spolu s křemičitany odstraněny v podobě červeného kalu. Následuje ochlazení, hydrolýza a kalcinace za teplot 1100 až 1200 °C, po které již vzniká Al_2O_3 [12]. Takto získaný oxid hlinitý má čistotu okolo 99,5 % [4].

Oxid zirkoničitý (ZrO_2) se získává ze zirkonu ($ZrSiO_4$), který se v přírodě nachází v různých horninách (například v žule). Při teplotách nad 1750 °C se zirkon rozpadá na ZrO_2 a SiO_2 [4]. Nejpoužívanějším způsobem je částečné natavení zirkonu elektrickým obloukem, při kterém se materiál zahřeje na 2100 až 2300 °C [4]. Při těchto teplotách dojde k roztavení SiO_2 , zatímco ZrO_2 zůstává stále v pevné fázi, jeho teplota tavení je totiž 2710 °C [2]. Čistota takto získaného oxidu zirkoničitého je zhruba 99 % [4]. Čistý oxid zirkoničitý má tři modifikace – monoklinickou, tetragonální a kubickou.

Keramika na bázi oxidu zirkoničitého má výbornou chemickou a korozní odolnost. Díky transformačnímu zhouževnatění má lomovou houževnatost srovnatelnou s některými kovovými konstrukčními materiály a dobrou odolnost proti opotřebení. Používá se při tavení speciálních slitin a žáruvzdorných kovů, dále pak na výrobu částí ložisek, tlakových ventilů, součástí pro chemický průmysl atd. Její nevýhodou je podobně jako u keramiky na bázi oxidu hlinitého menší odolnost proti teplotním rázům, která opět souvisí s nízkou tepelnou vodivostí [2].

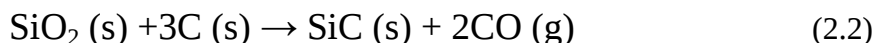
Transformační zhouževnatění je jev, který nastává u částečně stabilizované zirkoničité keramiky. Takovou keramiku lze z oxidu zirkoničitého vyrobit přidáním různých aditiv, například MgO nebo Y₂O₃. Slinovací teplota takové směsi musí být okolo 1800 °C, následuje rychlé ochlazení a vznik metastabilní kubické struktury. Opětovným ohřevem a výdrží na teplotě 1400 °C dochází v materiálu k precipitaci jemnozrnného metastabilního precipitátu s tetragonální strukturou. Takový materiál se nazývá částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý. Při působení vnějšího zatížení dochází k transformaci tetragonální fáze na monoklinickou, která má větší objem a způsobí tak vznik tlakových napětí a zastavení šíření trhlin. Lomová houževnatost částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého je v důsledku zhouževnatění výrazně vyšší než u ostatních keramických materiálů [1].

2.3.2 Neoxidová keramika

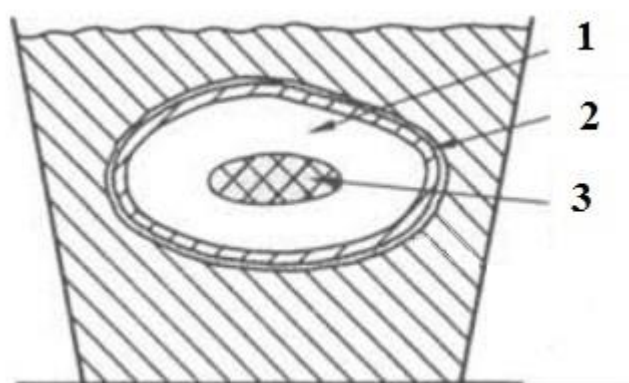
Je složena z karbidů, boridů, nitridů případně fluoridů a dalších bezkyslíkatých sloučenin. Je většinou charakterizována vysokou tvrdostí, velmi vysokým bodem tání (nad 1800 °C), dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí [2].

Karbid křemíku (SiC) je polymorfní materiál, existuje v nízkoteplotní - kubické β modifikaci nebo ve vysokoteplotní - hexagonální α modifikaci. Má velmi vysokou tvrdost a dobrou odolnost proti oxidaci. Odolnost proti oxidaci je v přítomnosti kyslíku způsobena vznikem vrstvy oxidu křemičitého na povrchu součásti. Je také odolný proti kyselinám i louhům a díky vysoké tepelné vodivosti a nízké teplotní roztažnosti je také odolný proti teplotním rázům. Navíc má poměrně nízkou hustotu a vysokou hodnotu Youngova modulu. Používá se například v elektrotechnice (výroba odporových článků elektrických pecí), jako brusný materiál nebo při vysokoteplotních konstrukčních aplikacích. Jeho mechanické vlastnosti se totiž nemění ani při teplotách okolo 1400 °C [1,2].

Výroba SiC - karbid křemíku se v přírodě nevyskytuje a musí být připravován uměle. Průmyslově nejdůležitější způsob výroby SiC byl vynalezen Achesonem v 19. století a spočívá v redukci křemičitého písku o vysoké čistotě (99,5 % SiO₂) uhlíkem – rovnice (2.2). Obě složky se smísí a umístí do pece s grafitovým jádrem (obr. 18), ke kterému jsou připojeny elektrody. Průchodem proudu dojde k ohřevu jádra na teplotu vyšší než 2000 °C a za této teploty dojde k reakci s SiO₂ [13].



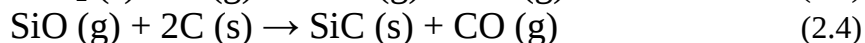
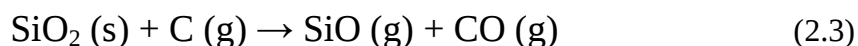
V závislosti na objemu směsi proud prochází směsí po dobu až několika dní. Po vychladnutí se směs rozbije a roztřídí. Uprostřed směsi je karbid křemíku o nejvyšší čistotě, který je vhodný například pro výrobu keramiky. Takto vyrobený SiC má ale velikost částic i několik milimetrů a musí být tedy před slinováním dále upraven [8]. Čistotu takto vyrobeného SiC lze poznat podle jeho barvy. Světle zelený SiC má čistotu 99,8 % a kromě výroby keramiky se používá například v elektrotechnice. Tmavě zelený SiC má čistotu 99 %. Čistota černého SiC je okolo 98,5 % [13]. Dále od grafitového jádra je oblast, ve které se nachází karbid křemíku s menší čistotou, který se používá jako brusný materiál. Vnější vrstva je pak složena ze směsi SiC, nezreagovaného SiO₂ a C, který je použit v dalším cyklu [4].



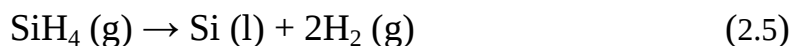
Obr. 18 Výroba SiC Ache-
sonovým procesem [14].

- 1 – Karbid křemíku
- 2 – Reakční oblast
- 3 – Grafitové jádro

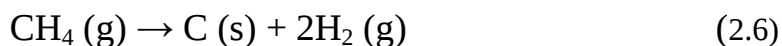
Zelené zabarvení takto vyrobeného SiC je způsobeno kontaminací dusíkem z okolní atmosféry (čistý SiC je bezbarvý a průhledný) [14]. Kvalita SiC vyrobeného Ache-sonovým procesem je pro výrobu keramiky často nedostačující a je třeba použít ji-
ných metod výroby SiC. Jednou z nich je například redukce SiO_2 plynným uhlíkem. Výchozím materiálem jsou grafit a oxid křemičitý [8]. Výrobu lze popsat rovnicemi (2.3) a (2.4).



SiC lze také vyrobit například syntézou v plynné fázi – rovnice (2.5) až (2.8). Vý-
chozími látkami jsou metan CH_4 a silan SiH_4 . Prvním krokem je termický rozpad
silanu na křemík a vodík.



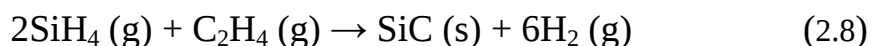
Vznikající kapky křemíku jsou katalyzátorem pro termický rozpad metanu na uhlík a
vodík.



Uhlík difunduje do kapek křemíku a dochází k reakci, která je popsána rovnicí (2.7)
jejíž výsledkem je karbid křemíku.



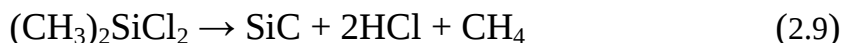
Syntézou v plynné fázi lze SiC vyrobit také ze silanu a ethenu.



V laboratorních podmínkách lze SiC vyrobit například i metodou sol-gel. V takovém
případě je prvním krokem hydrolýza prekurzoru (u SiC se jedná o alkoxid), který je
smíchán s rozpouštědlem, výsledkem je vznik roztoku = tzv. sol. hydrolýza vede
ke vzniku hydroxylových (silanolových) skupin, ty následně zkondenzují a dojde ke
vzniku siloxanových vazeb ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$). Vznikne vysoce viskózní hmota = gel. Ná-

sleduje vysoušení gelu pro odstranění rozpouštědla a vody. Výhodou této metody je vysoká čistota získaného SiC. Pro průmyslovou výrobu je však tato metoda v porovnání s Achesonovým procesem poměrně drahá [15].

Dalším způsobem je tepelná destrukce neboli pyrolýza polymeru. Jedná se o rozklad polymeru způsobený vysokou teplotou, viz rovnice (2.9). U těchto teplot nelze určit její přesnou hodnotu ani interval, ve kterém k rozkladu dochází. K chemickým reakcím, které vedou k rozpadu polymeru, totiž dochází i za teplot nižších, ale jejich průběh je velmi pomalý. Rychlost těchto reakcí se s teplotou zvyšuje [16]. V případě výroby SiC je výchozím polymerem dimethyldichlorosilan $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a rozklad probíhá za teploty 450 až 470 °C v inertní atmosféře [7].



Výroba objemové SiC keramiky – Pokročilá keramika na bázi karbidu křemíku může být připravována několika způsoby – reakčním slinováním, klasickým slinováním nebo slinováním za použití tlaku [1].

Reakční slinování karbidu křemíku spočívá ve vystavení uhlíku (v tuhé fázi) působení křemíku (v plynné fázi). Tato metoda má řadu výhod – lze slinovat bez použití jakýchkoli přísad a výsledný výrobek má tedy vysokou čistotu. Slinovací teplota je podstatně nižší oproti jiným metodám, s čímž souvisí nejen menší výrobní náklady, ale i možnost vyrábět tvarově složité výrobky. Objemové smrštění je totiž téměř zanedbatelné. Na druhou stranu má ale reakčně slinovaný karbid křemíku horší mechanické vlastnosti v porovnání s ostatními metodami. Po reakčním slinování může následovat ještě slinování pro odstranění zbytkové porozity [8,17].

Karbid křemíku je kovalentní sloučenina, která se kvůli nízkému koeficientu autodifuze slinuje jen obtížně. Během konvenčního slinování čistého SiC není ani při použití extrémně vysokých teplot dosaženo stupně zhutnění, který by odpovídal jiným pokročilým keramickým materiálům. Při teplotě nad 2500 °C dojde k rekrytalizaci SiC a výsledkem je porézní keramika, která má relativní hustotu srovnatelnou s výchozím green body. Součásti z takto vyrobeného materiálu mají ale své uplatnění v praxi. Mohou totiž být dlouhodobě užívány i za teplot okolo 1600 °C, s čímž souvisí jejich použití například v metalurgii. Výhodou je, že během konvenčního způsobu slinování dochází pouze k minimálnímu smrštění a slinuté výrobky tak mají poměrně velkou rozměrovou přesnost [18].

Při klasickém slinování se kvůli snadnější slinovatelnosti přidávají přísady jako uhlík nebo bor. Bor se za teplot nad 2100 °C roztaví a jedná se tedy o slinování za přítomnosti kapalné fáze. Přidaný uhlík reaguje s SiO_2 , který tvoří tenký film jednotlivých částic. Při použití těchto přísad (boru a uhlíku) je potřebná slinovací teplota poměrně vysoká. To má za následek nejen navýšení výrobních nákladů, ale i zhrubnutí zrn a tím zhoršení mechanických vlastností. Za účelem snížení slinovací teploty a zlepšení mechanických vlastností, bylo v průběhu let vyzkoušeno mnoho jiných přísad. Dobrých vlastností bylo dosaženo například při použití oxidů jako například Al_2O_3 a Y_2O_3 , přičemž se slinovací teplota pohybovala v rozmezí 1850 – 2000 °C [15,19].

Jak již bylo řečeno dříve, působením externího tlaku během slinování lze slinovací teplotu potřebnou k dosažení určité relativní hustoty snížit. Pro slinování SiC za použití tlaku bylo v průběhu let vyzkoušeno hned několik metod: HP, SPS nebo GPS. Při pokusu o výrobu objemové SiC keramiky metodou HP byla dosažena relativní hustota vzorku nad 99 % při slinovací teplotě 1850 °C a tlaku 30 MPa. Výdrž na teplotě byla jednu hodinu a tlak byl aplikován postupně od teploty 1250 °C. Jako výchozí materiál byl použit prášek s velikostí částic 0,7 µm [20].

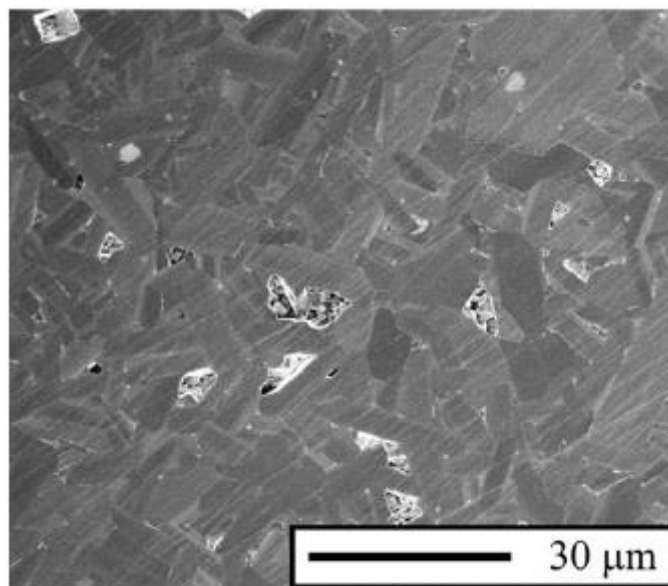
V článku od A. Lara a kol. [21] byl studován vliv tlaku, teploty a času na výslednou hustotu a velikost zrn během výroby SiC z nanoprášku pomocí SPS. Prášek měl velikost částic kolem 30 nm, tato velikost byla ještě dále zredukována pomocí kulového mlýna na hodnotu asi 10 nm. Mletí probíhalo po dobu 8 hodin a pro minimální kontaminaci byly jako mlecí médium použity SiC koule. V tab. 2.2 jsou uvedeny podmínky, za kterých byly vzorky slinovány. U vzorků s tlakem 70 MPa byla rychlost ohřevu 100 °C/min, u všech ostatních 200 °C/min. Při teplotě pod 1800 °C byla výsledná hustota relativně malá (pod 80 %) a pro další vzorky tak byla slinovací teplota zvýšena.

Tab. 2.2 Parametry slinování během SPS [21].

Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Výdrž na teplotě [min]	Relativní hustota [%]	Velikost zrna [µm]
1800	100	5	87,9	0,44
1800	150	5	90,0	0,10
1900	100	5	90,7	0,67
1900	100	15	92,0	0,73
2000	70	30	89,2	1,91
2100	70	30	98,0	2,39
2100	100	5	91,0	0,97
2100	150	5	92,0	0,09
2200	100	3	94,3	0,79

Z výsledků vyplývá, že s rostoucím tlakem, teplotou a výdrží se zvyšuje výsledná hustota. S rostoucí teplotou ovšem roste také velikost zrn. Vliv tlaku na velikost zrn je nejlépe vidět u vzorků slinovaných za teploty 2100 °C po dobu pěti minut. Z těchto experimentů vyplývá, že vliv tlaku na mikrostrukturu je pozitivní. Dopad výdrže na slinovací teplotě na velikost zrn je možné vyvodit ze vzorků slinovaných při teplotě 1900 °C a tlaku 100 MPa. Je zřejmé, že výdrž na slinovací teplotě ovlivňuje výslednou mikrostrukturu negativně (dochází ke zhrubnutí zrn).

Pro dosažení vysoké relativní hustoty byla i přes použití tlaku nutná teplota 2100 °C a na poměry SPS i dlouhá výdrž. Výsledkem je sice keramika s relativní hustotou nad 98 %, ta však byla vyrobena za cenu značného zhrubnutí zrn vzhledem k velikosti částic výchozího práškového materiálu. Mikrostruktura takového materiálu je na obr. 19.



Obr. 19 Mikrostruktura SiC [21].

F. Guillard a kol. [22] ve svém článku zkoumali vliv způsobu aplikace tlaku na výslednou strukturu objemové SiC keramiky při slinování v SPS. Slinován byl čistý SiC a jako výchozí materiál byl použit prášek s velikostí částic 0,5 μm . Do teploty 1600 $^{\circ}\text{C}$ byla rychlost ohřevu vždy 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pro další ohřev byla rychlost snížena na 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Tlak byl aplikován dvěma různými způsoby. Na začátku cyklu (od pokojové teploty) byl ve všech případech aplikován tlak 50 MPa. U první sady vzorků byl po dosažení slinovací teploty tlak navýšen na 75 MPa. Hodnoty relativních hustot a velikostí zrn slinutých vzorků při použití prvního způsobu aplikování tlaku jsou uvedeny v tab. 2.3.

Tab. 2.3 Hodnoty první sady vzorků po slinování SPS [22].

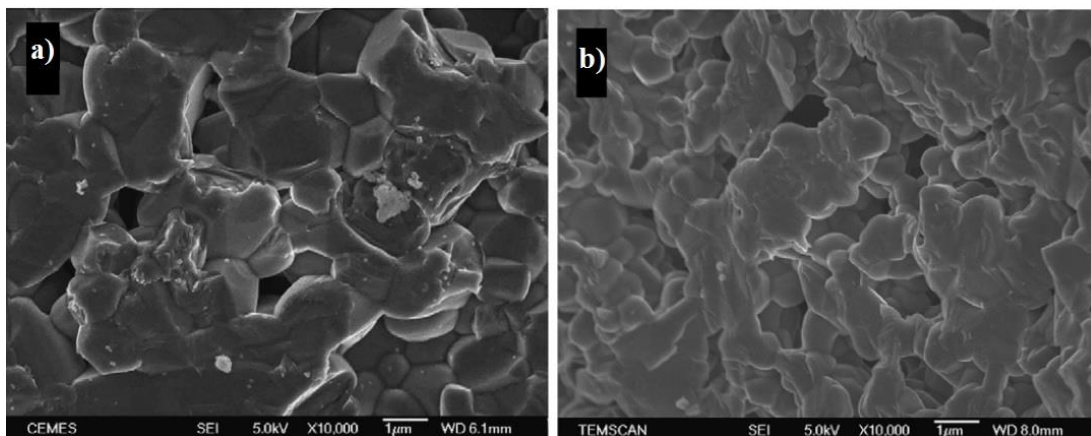
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Výdrž na teplotě [min]	Relativní hustota [%]	Velikost zrna [μm]
1750	5	77	0,5
1780	1	78	0,5
1780	10	88	0,8
1850	5	92	2,0

U druhé sady vzorků byl tlak navýšen rovněž na hodnotu 75 MPa, ale došlo k tomu již po dosažení teploty 1000 $^{\circ}\text{C}$. Hodnoty pro tuhle sadu vzorků jsou uvedeny v tab. 2.4.

Tab. 2.4 Hodnoty druhé sady vzorků po slinování SPS [22].

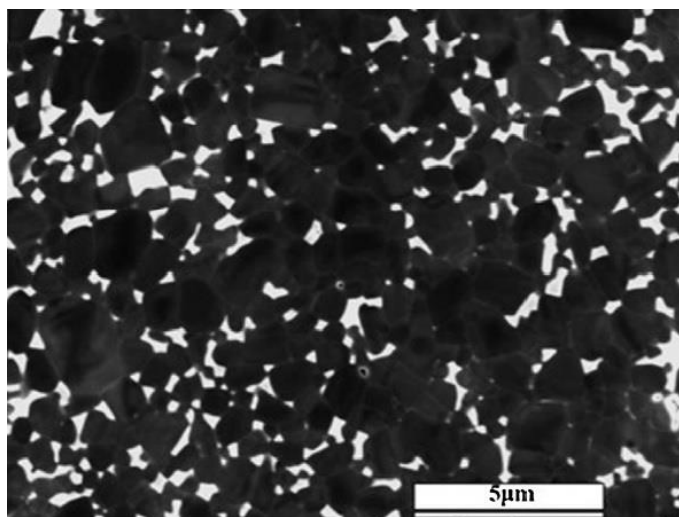
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Výdrž na teplotě [min]	Relativní hustota [%]	Velikost zrna [μm]
1750	5	69	0,6
1780	1	72	0,5
1780	10	73	1,0
1850	5	75	2,5

Z výše uvedených tabulek je patrné, že u obou sad bylo použito několik různých slinovacích teplot a výdrží na nich. Dle očekávání se relativní hustoty zvyšují s rostoucí teplotou. Stejně jako v předchozím zdroji [21] i při těchto experimentech dochází s rostoucí výdrží na slinovací teplotě ke zhrubnutí zrn. Důležitější je ovšem poznatek, že u vzorků, u kterých byl tlak navýšen dříve, je výsledná relativní hustota podstatně nižší, než v případě, kdy byl tlak navýšen až po dosažení maximální teploty. U vzorků slinovaných při teplotě 1850 °C činí tento rozdíl v relativní hustotě až 17 %. Tento rozdíl je způsoben tím, že při navýšení tlaku již od 1000 °C není dalším zvýšením teploty možné odstranit již uzavřené póry. Naproti tomu u první sady vzorků se tyto póry částečně odstraní, jakmile dojde k dostatečnému změkčení povrchu zrn. K tomuto změkčení dochází díky tenké vrstvě oxidu křemičitého, který pokrývá jednotlivá zrna. Předpokládá se, že na změkčení povrchů zrn a tím i na rozdíl v hustotě má vliv ohřev vzorků. Během SPS vzorky prochází elektrické pulzy o vysoké intenzitě, které způsobují elektrické výboje mezi jednotlivými zrny. Čím menší je styková plocha zrn, tím větší efekt výboje na zrna mají. U druhé sady vzorků jsou během ohřevu zrna stlačena větší silou, s čímž souvisí i jejich větší dotyková plocha a menší efekt elektrických výbojů. Zejména u vyšších teplot je také patrné, že u prvního způsobu aplikace tlaku dochází k menšímu zhrubnutí zrna. Na obr. 20 jsou mikrostruktury vzorků, které byly slinovány za teploty 1850 °C. Je vidět, že materiál stále obsahuje značné množství pórů [22].



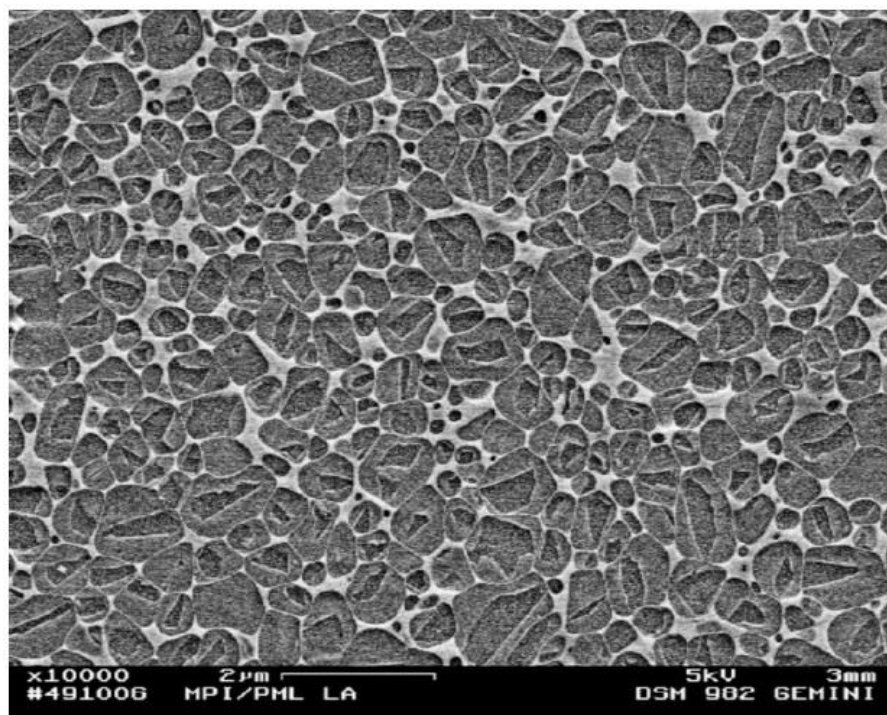
Obr. 20 Mikrostruktura SiC slinovaného metodou SPS [22].
a) první způsob aplikace tlaku, b) druhý způsob aplikace tlaku

Pro dosažení lepší hustoty za současného snížení slinovací teploty potřebné k dostatečnému zhutnění se používají různá aditiva. Ta byla použita v článku od Liang H. a kol. [23], kde byly za tímto účelem použity práškové směsi Al_2O_3 a Er_2O_3 . Ty byly před slinováním v SPS smíchány s výchozím SiC práškem o velikosti částic 0,5 μm . Díky nižším teplotám tavení použitých aditiv se jednalo o slinování v kapalně fázi. Aditiva tvořily 6 % hmotnosti výchozí směsi. Velikost tlaku byla v tomto případě 40 MPa, maximální teplota byla 1700 °C a výdrž 10 minut. Na obr. 20 je struktura takto slinutého vzorku. Tmavě je zde vidět SiC a světle zobrazeny jsou aditiva. Výsledná relativní hustota vzorku byla nad 98 % [23].



Obr. 21 Mikrostruktura SiC s Al_2O_3 a Er_2O_3 aditivy [23].

Při slinování v kapalně fázi metodou GPS bylo použito například aditiv AlN a Y_2O_3 . Výchozí prášek s velikostí částic $0,5 \mu\text{m}$ byl smíchán s aditivou, které tvořily 10 hm. %. Green body bylo lisováno metodou CIP tlakem 240 MPa. Při slinování byla do teploty 1600°C rychlost ohřevu $20^\circ\text{C}/\text{min}$, poté se snížila na $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Maximální teplota byla 1950°C . Od začátku cyklu až po dosažení maximální teploty působil na vzorek tlak $0,2 \text{ MPa}$. Následně byl tlak navýšen na hodnotu 10 MPa a za těchto podmínek byl slinován po dobu jedné hodiny. Celý cyklus probíhal v atmosféře N_2 . Výsledná relativní hustota vzorku byla přes 99 % a jeho mikrostruktura je na ukázána obr. 21. Tmavě zobrazeno je zde SiC, jehož zrna jsou lemována aditivou – světlá fáze [24].



Obr. 22 Mikrostruktura SiC s AlN a Y_2O_3 aditivou [24].

A. Can a kol. [25] ve svém článku použily u metody GPS aditiva Al_2O_3 a Y_2O_3 . Aditiva tvořila vždy 10 % objemu směsi a zkoumán byl vliv poměrů jejich obsahu na výslednou hustotu. Vzorky byly před samotným slinováním lisovány tlakem 250 MPa metodou CIP. Rychlost ohřevu během GPS byla $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a byla po celou dobu konstantní. Slinovací teplota byla u všech vzorků $1925\text{ }^\circ\text{C}$. Výdrž na teplotě byla jednu hodinu a slinování probíhalo v atmosféře Ar. Od teploty $1875\text{ }^\circ\text{C}$ byl tlak plynule navýšen z původní hodnoty 0,1 MPa až na konečnou hodnotu 8 MPa.

V tab. 2.5 jsou uvedeny jednotlivé poměry použitých aditiv. U prvních čtyř vzorků jsou výsledné relativní hustoty v rozmezí 97,0 % až 98,8 %, u těchto vzorků tedy došlo k vysokému stupni zhutnění. Citelný propad v hustotě ovšem nastal u posledního vzorku. Důvodem je rozdílná teplota tání aditiv T_m . Ta se mění s rozdílným poměrem $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3$. Během slinování v kapalně fázi totiž k největšímu nárůstu hustoty dochází až poté, co dojde k roztavení aditiv. V posledním případě k tomu došlo až při teplotě o více než $300\text{ }^\circ\text{C}$ vyšší, což při dané rychlosti ohřevu znamená časovou prodlevu zhruba 30 minut [25].

Tab. 2.5 GPS s Al_2O_3 a Y_2O_3 aditivu [25].

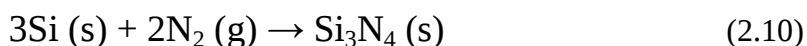
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3$	$T_m\text{ [}^\circ\text{C]}$	Relativní hustota [%]
4:1	1400	97,6
5:3	1400	98,6
1:1	1400	98,8
1:2	1425	97,0
1:4	1727	90,5

Porovnání mechanických vlastností - v tab. 2.6 lze vidět, že nejlepších mechanických vlastností SiC bylo dosaženo slinováním za použití tlaku. Naopak nejhorší vlastnosti jsou v případě reakčního slinování. Uvedené hodnoty jsou ale pouze orientační, liší se použitou technologií, tlakem, teplotou, výdrží na teplotě a v neposlední řadě také parametry použitého prášku.

Tab. 2.6 Přibližné hodnoty mechanických vlastností objemové keramiky na bázi karbidu křemíku slinované různými metodami

	Lomová houževnatost [MPa $\times\text{m}^{0,5}$]	Pevnost v ohybu [MPa]
Reakční slinování	2 – 3	300
Konvenční slinování	2,5 – 4,5	300 – 500
Slinování za použití tlaku	3,5 – 6+	400 – 600+

Nitrid křemíku (Si_3N_4) se vyskytuje ve dvou krystalografických formách – nízkoteplotní α modifikaci, která má vyšší tvrdost a ve vysokoteplotní β modifikaci, která má vyšší lomovou houževnatost. Teplota transformace z α na β modifikaci je přibližně $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Nitrid křemíku je odolný proti creepu a díky vrstvě oxidu křemičitého, která vzniká na jeho povrchu, je odolný také proti oxidaci. Nitrid křemíku lze vyrobit syntézou v kapalně fázi nebo například reakcí křemíkového prášku a plynného dusíku (rovnice (2.10)) a to za teploty mezi 1250 až $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [4].



Keramika na bázi nitridu křemíku se připravuje v dusíkové atmosféře. Podobně jako u keramiky na bázi karbidu křemíku existuje i u nitridu křemíku několik způsobů výroby součástí. Konvenční slinování probíhá za teplot od 1750 do 1900 °C [2]. Reakční slinování probíhá za teplot okolo 1500 °C při atmosférickém tlaku. Dalším způsobem je slinování za použití tlaku, při použití metody HIP dosahuje tlak hodnot zhruba 200 MPa za teplot blízkých 1800 °C [9]. Způsob přípravy výrobku má vliv na pevnost v ohybu a opět zde platí, že nejvyšší pevnost v ohybu mají součásti vyrobené slinováním za použití tlaku. Pevnosti nitridu křemíku je vyšší než pevnosti karbidu křemíku [1]. Využití Si_3N_4 keramiky je například ve strojním průmyslu, při výrobě nástrojových destiček určených pro obrábění tvrdých materiálů. Další odvětví, kde se tohoto materiálu využívá, je například automobilový průmysl - ložiska, ventily nebo turbodmychadla.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité práškové materiály

Keramika byla připravena z následujících práškových materiálů:

- CUMI SiC M13 (dále jen M13) $D_{90} = 2,5 \mu\text{m}$,
- CUMI SiC M15 (dále jen M15) $D_{90} = 1,8 \mu\text{m}$,

jejich chemické složení je uvedeno v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Chemické složení práškových materiálů v hmotnostních procentech*

	M13	M15
Volný uhlík	0,3	0,4
Volný křemík	0,1	0,12
Kyslík	0,7	0,85
Hliník	0,05	0,06
Vápník	0,03	0,03
Železo	0,05	0,05
Hořčík	0,01	0,01
Sodík	0,03	0,03
Titan	0,02	0,02

* Hodnoty uváděné výrobcem

3.2 Slinování metodou GPS

Před slinováním metodou GPS bylo nejprve nutné provést zhutnění jednoosým lisováním na hydraulickém lisu (obr. 23). Z důvodů snížení tření byl povrch obou pístů i stykové plochy těla formy natřeny nasyceným roztokem polyvinylalkoholu v isopropanolu. Lisovány byly vzorky o průměru 16 mm. Hmotnost každého vzorku byla cca 2 g. Prášek byl navážen na digitální váze Acculab Atilon s přesností 0,001 g.

Pomocí jednoduchého výpočtu byla podle průměru vzorku a požadovaného tlaku dopočtena síla, kterou bylo třeba na píst působit. Z obou výše uvedených práškových materiálů byly vylisovány vzorky tlakem 20, 40, 50, 60 a 80 MPa. U green body byla následně pomocí mikrometru změřena jejich výška a dopočtena jejich relativní hustota.

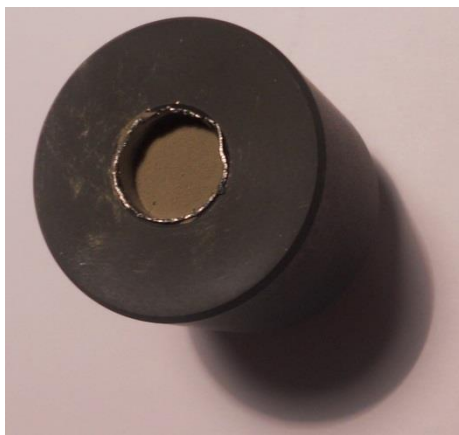


Obr. 23 Ruční hydraulický lis.

Vylisované keramické polotovary měly být slinuty na teploty 1800, 2000 resp. 2200 °C při tlaku 10 bar N₂, ale už při prvním experimentu došlo k havarijní situaci, která poškodila grafitové topení pece natolik, že toto zařízení bylo vyřazeno z provozu. Vlivem špatného řízení teploty vadným termočlánkem byla přehřáta tlaková komora se vzorky, kdy reálná teplota přesáhla 2300 °C. Tato nepředvídatelná situace znemožnila dokončit rozpracovaný experiment s výrobou SiC keramiky pomocí GSP.

3.3 Slinování metodou SPS

Prášek o hmotnosti cca 2 g byl nasypán do válcové grafitové formy (obr. 24). Z obou prášků byly slinuty tři vzorky, kdy jejich slinovací teplota byla 1800 °C, 2000 °C resp. 2200 °C. Průměr vzorků byl 12 mm. Povrch formy i pístů byl pokryt grafitovým papírem. Důvodem byla ochrana formy a možnost snadnějšího vyjmutí vzorků po vysokoteplotním slinovacím cyklu.

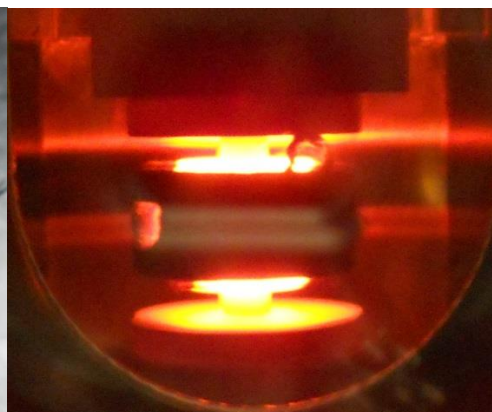


Obr. 24 Forma s práškem a grafitovým papírem.

Kvůli omezení vyzařování tepla z formy do okolí byla použita izolace z grafitové vaty, viz obr. 25. Izolace musela být opatřena otvorem (obr. 26), který slouží pro snímání teploty formy optickým pyrometrem.



Obr. 25 Zaizolovaná forma s pístem.



Obr. 26 Zahřátá forma.

Slinování probíhalo na přístroji Dr. Sinter Lab SPS-625 (obr. 27), jehož parametry jsou uvedeny v tab. 3.2.

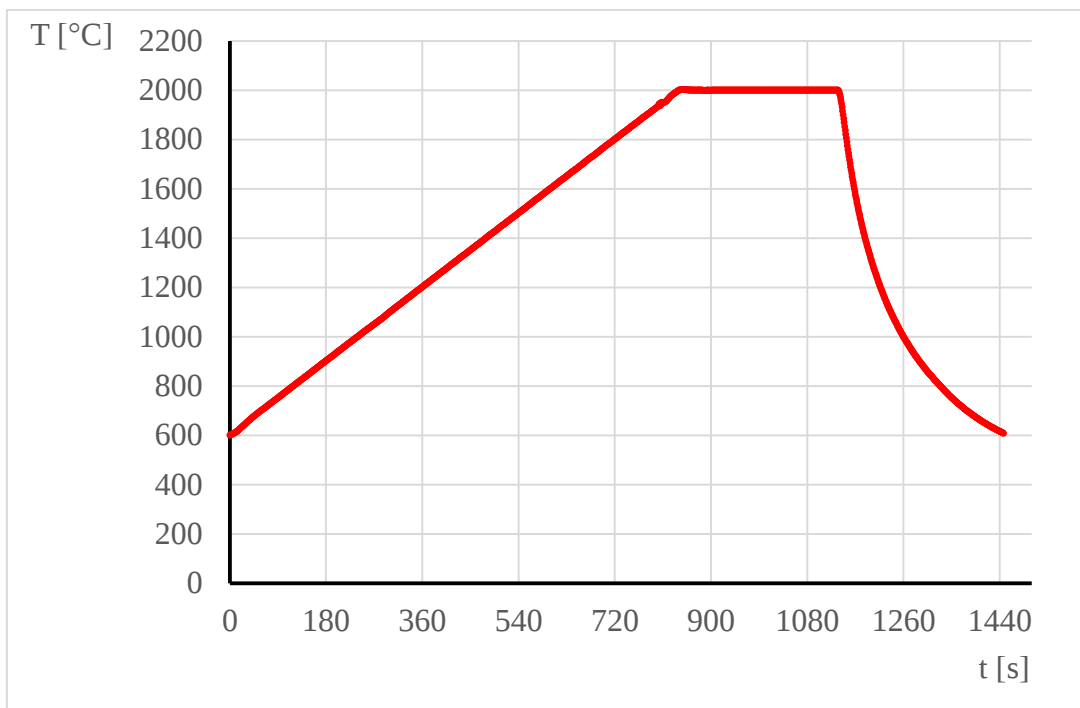


Obr. 27 Dr. Sinter Lab SPS-625.

Tab. 3.2 Parametry Dr. Sinter Lab SPS-625.

Proud [A]	0 - 5000
Napětí [V]	0 - 12
Maximální síla [N]	100 000

Rychlost ohřevu byla 100 °C/min a byla ve všech případech stejná. Tlak byl plynule aplikován od teploty 1000 °C a jeho hodnota byla 60 MPa. Tlak musel být v průběhu slinovacího cyklu ručně regulován kvůli objemovému smrštění vzorku a tepelné roztažnosti celé sestavy. Požadovaná teplota byla překročena pouze nepatrně (řádově jednotky °C). Výdrž na teplotě byla u všech vzorků 5 minut. Následovalo volné ochlazení a při dosažení teploty 1000 °C bylo přerušeno působení tlaku. Příkladem průběhu teploty během slinování je obr. 28, u kterého je maximální teplota 2000 °C. Zobrazeny jsou zde pouze teploty nad cca 600 °C, důvodem je, že při nižších teplotách forma nezáří dostatečně silně a pyrometr tak není schopen přesně změřit nižší teploty.



Obr. 28 Průběh teploty během slinování při 2000 °C.

Po volném ochlazení byl vzorek vytlačen ručním lisem ven z formy. Následovalo odbroušení grafitového papíru, který přislinul ke vzorku, viz obr. 29. Vzorek byl broušen ručně sadou smirkových papírů o různé hrubosti.



Obr. 29 Vzorek před broušením a po broušení.

3.5 Stanovení relativní hustoty

Relativní hustota vzorků po slinování byla stanovena Archimedovou metodou dle normy ČSN EN 623-3. Hmotnosti vzorků byly měřeny na analytických vahách Mettler Toledo AG64 (obr. 30). Vzorky byly nejprve sušeny pod lampou při teplotě 150 °C po dobu nejméně 30ti minut. Po usušení byla zvážena jejich suchá hmotnost - m_s [g]. Vzorky byly umístěny do kádinky, která byla vložena do vakuové komory (obr. 31). Ta byla pomocí olejové rotační vývěvy vakuována po dobu 30ti minut. Poté byly vzorky zaplaveny vodou. Následovala opět 30ti minutová prodleva v zaplaveném stavu při nepřetržitém vakuování. Po uplynutí určené doby byla komora zavzdušněna a vzorky byly ponechány pod atmosférickým tlakem dalších 30 minut. Takto nasáklé vzorky byly zváženy nejprve pod hladinou vody - m_{Arch} [g] a po

ručním osušení filtračním papírem ještě jednou volně - m_{nas} [g]. Z těchto tří hmotností, hustoty vody při dané teplotě ρ_{H_2O} [g/cm³] a teoretické hustoty SiC ρ_{teor} [g/cm³] byla vypočtena relativní hustota ρ_{rel} [%], relativní podíl otevřených pórů V_{Orel} [%] a uzavřených pórů V_{Urel} [%]. Vztahy jednotlivých veličin jsou popsány rovnicemi (3.1) až (3.3)

$$\rho_{rel} = \frac{m_s}{m_{nas} - m_{Arch}} \times \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \times 100, \quad (3.1)$$

$$V_{Orel} = \frac{m_{nas} - m_s}{m_{nas} - m_{Arch}} \times 100, \quad (3.2)$$

$$V_{Urel} = \frac{m_s - m_{Arch}}{m_{nas} - m_{Arch}} \times 100 - \rho_{rel}, \quad (3.3)$$

Celý postup byl zopakován ještě jednou a výsledky obou měření byly zprůměrovány. Ve všech výpočtech byla použita hodnota teoretické hustoty SiC 3,21 g/cm³ [15].



Obr.30 Váhy Mettler Toledo AG64.



Obr.31 Vývěva s vakuovou komorou.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Příprava objemové SiC keramiky pomocí GPS

Jako první byl vylisován vzorek tlakem 20 MPa. Tato hodnota tlaku byla ale příliš nízká, protože výlisek neměl dostatečnou manipulační pevnost. Dalším použitým lisovacím tlakem byl 80 MPa. Při této hodnotě došlo k porušení výlisku důsledkem nehomogenity vnitřního napětí. Z těchto důvodů byly pro lisování keramických polotovarů vybrány tlaky 40, 50 resp. 60 MPa. Při všech třech hodnotách již byly keramické polotovary bez viditelných defektů a s dostatečnou manipulační pevností. Z každého prášku bylo vylisováno 5 vzorků – 1×40 MPa, 1×50MPa a 3×60 MPa. V tab. 4.1 jsou uvedeny hodnoty relativních hustot green body.

Tab. 4.1 Relativní hustota green body [%].

Tlak [MPa]	M13	M15
60	49,4	49,5
60	48,8	49,9
60	48,6	48,6
50	48,2	48,3
40	47,0	48,1

Z tab. 4.1 lze vidět, že hodnota relativní hustoty se zvyšujícím se tlakem narůstá. Dále lze vyvodit, že hodnota relativní hustoty při stejném lisovacím není konstantní. Důvodem je, že stanovenou lisovací sílu nebylo možné na použitém zařízení přesně odečíst z důvodu nedostatečné rozlišitelnosti manometru. Je také patrné, že vzorky z jemnějšího prášku M15 měly po lisování vyšší relativní hustotu. Vlivem havarijní situace se slinovacím zařízením GPS (viz experimentální část) nebyly experimenty s těmito vylisovanými tělesy dokončeny. Přesto lze tyto výsledky použít jako orientační hodnoty dosažených relativních hustot po uniaxiálním lisování, které je použito i u slinování pokročilou technikou SPS.

4.2 Příprava objemové keramiky SiC pomocí SPS

V tab. 4.2 jsou uvedeny hodnoty relativní hustoty, podílu otevřené porozity a podílu uzavřené porozity jednotlivých vzorků. Relativní hustota se zvyšuje s rostoucí teplotou slinování dle očekávání. Se vzrůstající teplotou také dochází k výrazné změně podílu otevřených a uzavřených pórů. U vzorků slinovaných za nižších teplot převládají otevřené póry, zatím co po slinování na teplotě 2200 °C již došlo k uzavření porozity. Dále je z vyšších hodnot relativní hustoty patrné, že prášek M15 je díky menší velikosti částic a vyšší povrchové energii snadněji slinovatelný než prášek M13.

Tab. 4.2 Vyhodnocení vzorků slinovaných metodou SPS.

Prášek	Teplota [°C]	$\rho_{rel} \pm 0,2$ [%]	$V_{O_{rel}} \pm 0,1$ [%]	$V_{U_{rel}} \pm 0,1$ [%]
M15	2200	95,8	0,2	4,0
	2000	91,7	5,3	3,1
	1800	72,9	26,7	0,5
M13	2200	91,8	2,2	6,0
	2000	81,6	18,4	0,1
	1800	70,8	28,7	0,5

I přes relativně velké částice obou použitých komerčních materiálů bylo dosaženo vysoké relativní hustoty a to necelých 96 % teoretické hustoty. Takto vysoká slinovací teplota by byla pro použití v praxi neekonomická a tudíž by bylo nutné dané prášky smíchat s některým z aditiv uverené v řešeršní části. Slinování s přítomností kapalně fáze by již pravděpodobně vedlo k dostatečně hustému výrobku již při nižší slinovací teplotě.

5 ZÁVĚR

V první části práce byla sepsána literární rešerše zaměřená na postup výroby pokročilých keramických materiálů. Největší pozornost byla věnována neoxidické keramice na bázi SiC, především pak její výrobě, která je při použití konvenčních metod obtížná. Studovány byly nové slinovací metody, které výrobu SiC usnadňují. Důkladněji byl prostudován vliv teploty, času a tlaku na výslednou hustotu a mikrostrukturu vzorků vyrobených metodou SPS. Bylo zjištěno, že teplota a výdrž mají sice kladný dopad na výslednou hustotu, na druhou stranu ale způsobují nežádoucí růst zrn. Naproti tomu tlak ovlivňuje pozitivně výslednou hustotu vzorku i velikost zrn. Z toho důvodu byla aplikaci tlaku při slinování věnována větší pozornost a z výsledků uvedených v člancích vyplývá, že u tlaku nezáleží jen na jeho hodnotě, ale i na teplotě, při které byl aplikován. Dále bylo u metod SPS a GPS zjištěno, že použitím vhodných přísad lze slinovatelnost zlepšit. Z nastudovaných článků týkajících se slinování SiC metodou GPS plyne, že u vícesložkových přísad je důležitý nejen jejich fázové složení a množství, ale i jejich vzájemná interakce.

Experimentální část musela být kvůli havárii pece GPS omezena pouze na přípravu objemové SiC keramiky pomocí pokročilé slinovací techniky SPS. Oba použité práškové materiály byly komerčně snadno dostupné, s čímž ale souvisí i jejich horší slinovatelnost. Hustota vzorků se u obou prášků zvyšuje s rostoucí teplotou, ale z výsledků plyne fakt, že jemnější prášek M15 dosahuje při stejných slinovacích teplotách vyšších relativních hustot a to až 95,8 % po slinování na teplotě 2200 °C, výdrží 5 min ve vakuu (SPS). Takto vysoká slinovací teplota by byla pro použití v praxi neekonomická a tudíž by bylo nutné dané prášky smíchat s některým z aditiv uvedených v rešeršní části. Slinování s přítomností kapalné fáze by již pravděpodobně vedlo k dostatečně hustému výrobku již při nižší slinovací teplotě. Výsledné hustoty jsou porovnatelné s hodnotami uvedenými v impaktovaných člancích citovaných v rešeršní části této práce.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80 720-4248-3.
- [2] Speciální keramické materiály. *fmmi.vsb.cz* [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/17_Specialni_keramicke_materialy/Ovcacikova_Specialni_keramicke_materialy.pdf
- [3] Prášková metalurgie. *ust.fme.vutbr.cz* [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/opory_soubory/technologie_tvareni/kapitola_5.htm
- [4] CARTER, C., NORTON, M. *Ceramic materials: science and engineering*. Second edition. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [5] Rozpočtování. *fsid.cvut.cz* [online]. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: http://users.fsid.cvut.cz/~jiroutom/vyuka/hmz/hmz13_rv.pdf
- [6] Mlýny. *hornictvi.info* [online]. [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: http://www.hornictvi.info/prirucka/up_rudy/03.htm
- [7] RAHAMAN, M. *Ceramic Processing and Sintering*. Second edition. New York: Marcel Dekker, Inc., c2003. ISBN 08-247-0988-8.
- [8] RING, T. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego: Academic Press, c1996. ISBN 01-258-8930-5.
- [9] RIEDEL, R., CHEN, I. *Ceramics Science and Technology*. 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. ISBN 9783527631964.
- [10] KANG, S. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 07-506-6385-5.
- [11] Spark Plasma Sintering. *ceramicindustry.com* [online]. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.ceramicindustry.com/articles/88988-spark-plasma-sintering>
- [12] BOCH, P. *Ceramic Materials Processes, Properties, and Applications*. Hoboken: John Wiley, 2010. ISBN 978-047-0394-540.
- [13] GANGULI, D. *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*. Springer US, 1997. ISBN 978-146-1563-235.
- [14] GUICHELAAR, P. *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*. Springer, 2012. ISBN 978-940-1065-214.
- [15] Silicon Carbide: Synthesis and Properties, *intechopen.com* [online]. [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/properties-and-applications-of-siliconcarbide/silicon-carbide-synthesis-and-properties>
- [16] Koroze a degradace polymerních materiálů. *vscht.cz* [online]. [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf
- [17] SUYAMA, S., KAMEDA, T., ITOH Y. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide. *Diamond and Related Materials*. 2003, 12, 1201-1204, ISSN 0925-9635.
- [18] GRASSO, S., SAUNDERS, T., PORWAL, H., REECE, M. Ultra-high temperature spark plasma sintering of α -SiC. *Ceramics International*. 2015, 41, 225-230, ISSN 0272-8842.

- [19] MAGNANI, G., SICO, G., BRENTARI, A., FABBRI, P. Solid-state pressure-less sintering of silicon carbide below 2000°C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, 34, 4095-4098, ISSN 0955-2219.
- [20] ŠAJGALÍK, P., SEDLÁČEK, J., LENČEŠ, Z., LIN H.-T. Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics - A material with exceptional mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36, 1333-1341, ISSN 0955-2219.
- [21] LARA, A., ORTIZ, A., MUNOZ, A., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, A. Densification of additive-free polycrystalline β -SiC by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012, 38, 45-53, ISSN 0272-8842.
- [22] GUILLARD, F., ALLEMAND, A., LULEWICZ, J., GALY, J. Densification of SiC by SPS-effect of time, temperature and pressure. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27, 2725-2728, ISSN 0955-2219.
- [23] LIANG, H., YAO, X., HUANG, Z., ZENG, Y., SU, B. Effect of sintering techniques on the microstructure of liquid-phase-sintered SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36, 1863-1871, ISSN 0955-2219.
- [24] BISWAS, K., RIXECKER, G., WIEDMANN, I., SCHWEIZER, M., UPADHYAYA, G.S., ALDINGER, F. Liquid phase sintering and microstructure-property relationships of silicon carbide ceramics with oxynitride additives. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, 67, 180-191, ISSN 0254-0584.
- [25] CAN, A., HERRMAN, M., McLACHLAN, D.S., SIGALAS, I., ADLER, J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006, 26, 1707-1713, ISSN 0955-2219.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Jednotka	Název
GPS	[-]	Gas Pressure Sintering
HIP	[-]	Hot Isostatic Pressing
HP	[-]	Hot Pressing
SPS	[-]	Spark Plasma Sintering

Symbol	Jednotka	Název
ρ_{rel}	[%]	Relativní hustota
ρ_{H_2O}	[g/cm ³]	Hustota vody
ρ_{teor}	[g/cm ³]	Teoretická hustota
D_{90}	[μm]	Maximální velikost 90 % částic
m_s	[g]	Suchá hmotnost
m_{Arch}	[g]	Hmotnost ve vodě
m_{nas}	[g]	Hmotnost nasáklého vzorku
V_{Orel}	[%]	Otevřená pórovitost
V_{Urel}	[%]	Uzavřená pórovitost