



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

SYNTÉZA FERROELEKTRICKÝCH A DIELEKTRICKÝCH KERAMICKÝCH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

SYNTHESIS OF FERROELECTRIC AND DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITE MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. EVA ČÍPOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. KLÁRA ČÁSTKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Eva Čípová

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:

Syntéza ferroelektrických a dielektrických keramických kompozitních materiálů

v anglickém jazyce:

Synthesis of ferroelectric and dielectric ceramic composite materials

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Tématem diplomové práce je syntéza a slinování keramických materiálů na bázi barium stroncium titanátu. Charakterizace fázového složení a struktury materiálu

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je syntéza fázově čistého keramického prášku na bázi barium stroncium titanátu a z něj příprava keramiky s definovanou mikrostrukturou.

Seznam odborné literatury:

1. Bhalla, A. S., R. Guo, et al. (2000). "The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology." Material Research Innovations 4(1): 3-26.
2. M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović: History and Challenges of Barium Titanate: Part I, II, Science of Sintering, 40 (2008) 155-165, 235-244.
3. M. Enhessari, A. Parviz, K. Ozaee, H. Habibi Abyaneh, Synthesis and characterization of barium strontium titanate (BST) micro/nanostructures prepared by improved methods, Int.J.Nano Dim.2(2): 85-103, Autumn 2011.

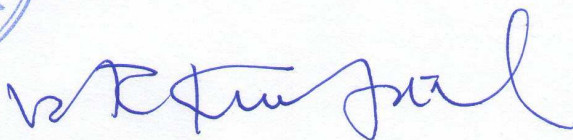
Vedoucí diplomové práce: Ing. Klára Částková, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/13.

V Brně, dne 22.3.2013




prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu


prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

ABSTRAKT

Tématem diplomové práce je příprava feroelektrických a dielektrických kompozitních materiálů, konkrétně se práce zabývá přípravou barium stroncium titanitu (BST). V teoretické části jsou popsány možnosti syntéz BST prášků a jejich další zpracování.

Experimentální část se věnuje precipitační syntéze barium stroncium titanitu, připravené prášky byly charakterizovány z hlediska morfologie a fázového složení. Dále bylo pro přípravu hutné keramiky využito beztlakého slinování a izostatického lisování za horka (HIP).

Sol-gel precipitační syntézou byly připraveny čisté BST prášky, které byly tvarovány a slinovány. Nejvyšší hustoty byly dosaženy při slinování zpomaleným cyklem (pomalé nárůsty teplot a prodleva během slinování) a doslinováním pomocí HIP.

ABSTRACT

The topic of the thesis is preparation of ferroelectric and dielectric composite materials, particularly the work deals with the preparation of barium strontium titanate. In the theoretical part the possibilities of BST synthesis and its processing are described.

The experimental part deals with precipitation synthesis of barium strontium titanate. Prepared powders were characterized in terms of morphology and phase composition. Further, pressureless sintering and hot isostatic pressing (HIP) were used for preparation of dense ceramics.

Pure BST powders, that were formed and sintered, were prepared by sol-gel precipitation synthesis. The highest density was reached by slow sintering cycle (slow increase of temperature and delay during sintering) and sintering by HIP.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Keramika, titaničitan barnatostronnatý, slinování, morfologie, mikrostruktura

KEYWORDS:

Ceramics, barium strontium titanate, sintering, morphology, microstructure

ČÍPOVÁ, E. *Syntéza feroelektrických a dielektrických keramických kompozitních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Klára Částková, Ph.D..

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně, s využitím dané literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně dne 15.5.2013

Eva Čípová

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat mé vedoucí diplomové práce Ing. Kláře Částkové, Ph.D. za cenné rady, připomínky a odbornou pomoc, Ing. Martinovi Kachlíkovi za pomoc při jejím zpracování. Dále pak celému kolektivu Odboru keramiky na Ústavu materiálových věd a inženýrství na FSI VUT v Brně.

Obsah

1. ÚVOD.....	1
2. CÍLE PRÁCE.....	2
3. TEORETICKÁ ČÁST.....	3
3.1 Keramické materiály	3
3.2 Vlastnosti keramických materiálů	4
3.3 Syntézy keramických materiálů	8
3.4 Technologie tvarování polotovarů z keramických prášků	12
3.5 Slinování keramických prášků	15
3.6 Příprava BST keramiky	24
4. Experimentální část.....	36
4.1 Experimentální materiál	36
4.2 Experimentální metody	37
5. Výsledky a diskuze.....	41
6. Závěr	54
Seznam použitých zkratk	

1. ÚVOD

Keramika na bázi BaSrTiO_3 patří mezi perovskity, u kterých se od poloviny 20. století začalo využívat feroelektrického chování.

Barium stroncium titanát je materiál tvořený dvěma feroelektriky (SrTiO_3 a BaTiO_3). Různý poměr baria a stroncia umožňuje získání rozdílných vlastností díky, kterým nachází tento materiál využití v širokém rozsahu aplikací. Přesto, že jsou v současnosti vlastnosti BaSrTiO_3 dále zkoumány, nejčastější využití této keramiky je dnes v oblasti elektrotechnických aplikací, jako jsou senzory, kondenzátory, polovodiče a piezoelektrické snímače.

2. CÍLE PRÁCE

Cílem práce je syntéza fázově čistého prášku na bázi bariu stroncium titanátu a z něj příprava keramiky s definovanou mikrostrukturou.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Keramické materiály

Termín keramika je nejčastěji definován jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu. Kompozity tvořené zcela nebo z podstatné části z výše definovaných materiálů také považujeme za keramiku. Základní rozdělení keramických materiálů je na keramiku tradiční a pokročilou.

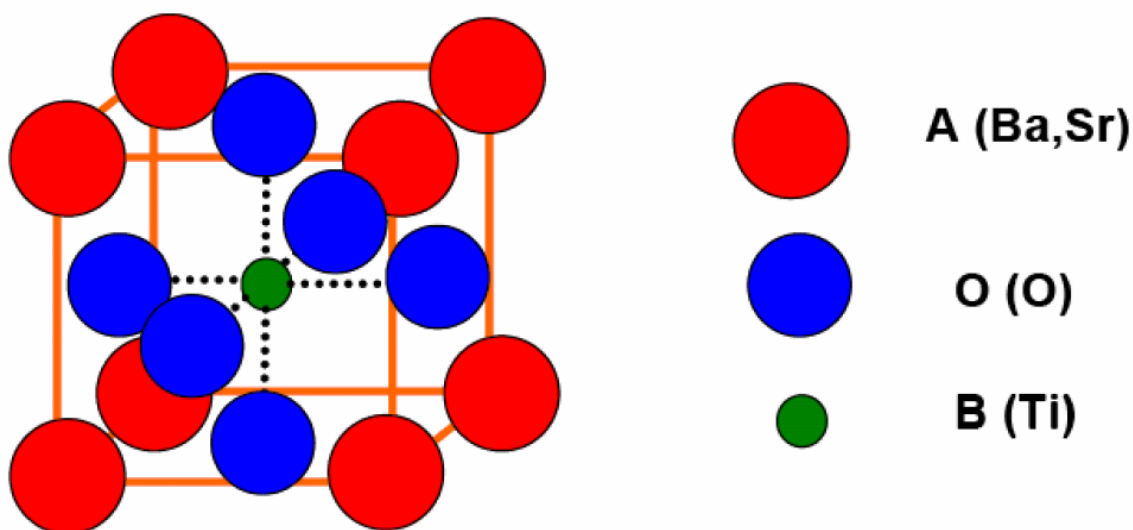
K přípravě tradiční keramiky se používají suroviny nacházející se v přírodě např. jíl, živec, křemen. Příkladem výrobku z tradiční keramiky je umyvadlo, porcelán, obklady a cihly.

Vedle tradiční keramiky byly v posledních desetiletích vyvinuty nové typy keramických materiálů, které se připravují z čistých prášků, vyrobených z chemikálií syntézou. Tuto keramiku nazýváme keramikou pokročilou, kterou lze dále dělit na oxidovou (perovskity, Al_2O_3 , ZrO_2) a neoxidovou (karbidy, nitridy, boridy a další...). Díky lepší mikrostruktuře a definovanému chemickému složení mají pokročilé keramiky lepší fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti než tradiční keramika [1]. Mezi pokročilé keramiky řadíme také keramický materiál na bázi barium stroncium titanátu, na jehož přípravu je tato práce zaměřena.

Barium stroncium titanát – $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

BST (barium stroncium titanát) je vícesložkový jednofázový materiál (složený ze dvou feroelektrik a to titanátu strontnatého a titanátu barnatého). BST může mít různý poměr baria a stroncia, který umožňuje rozdílné vlastnosti pro dané aplikace, jako jsou např. DRAM paměti, mikrovlnné komponenty, součástky pro letectví a kosmonautiku, standardní kondenzátory. [2,3]

BST řadíme do skupiny perovskitů ABO_3 . Struktura BST může být kubická nebo tetragonální, mění se v závislosti na poměru Ba a Sr. Krystalová struktura BST v kubickém uspořádání je zobrazena na obr. 3.1.1. [3]



Obr. 3.1.1 Krystalová struktura BST kubické fáze [3]

3.2 Vlastnosti keramických materiálů

Tato diplomová práce je zaměřena na feroelektrické a dielektrické keramické materiály, proto se tato kapitola bude zabývat především dielektriky a feroelektriky, do jejichž skupiny patří BST.

Dielektrika

Dielektrická polarizace je jev, při němž se působením vnějšího i vnitřního elektrického pole přemisťují elektricky vázané náboje dielektrika ze svých rovnovážných poloh do nových na malé omezené vzdálenosti a obsahuje-li látka dipólové molekuly, orientují (natáčí) se do směru pole. Výjimečně jsou i volné náboje v dielektriku příčinou polarizace. Mírou polarizace v látce je vektor polarizace (elektrický posun D) a relativní permitivita ϵ_r . Polarizovatelnost vyjadřuje schopnost polarizace látky, je základní fyzikální vlastností dielektrik [4].

- Elektrický posun D :

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P = \epsilon_0 \cdot E + \epsilon_0 \cdot c_e \cdot E = \epsilon_0 \cdot (1 + c_e) \cdot E \quad (1)$$

kde ϵ_0 je dielektrická permitivita vakua ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$)

P je polarizace materiálu [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$]

c_e je elektrická susceptibilita materiálu [-]

- Relativní permitivita nebo dielektrická konstanta materiálu ϵ_r je definována :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + c_e \quad (2)$$

Polarizační mechanismy

V dielektrických látkách se často vyskytuje několik druhů polarizací, přičemž silnější mechanismy překrývají slabší. Rozlišují se tyto druhy :

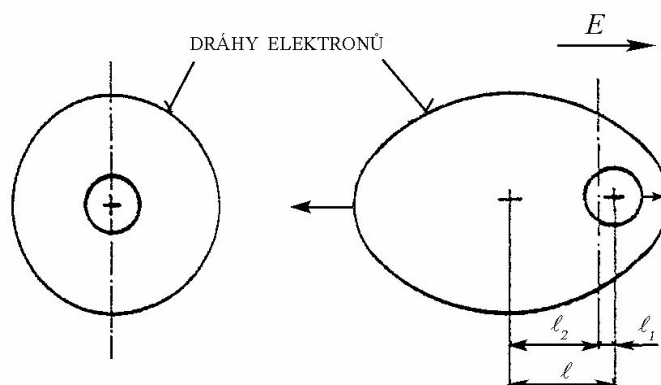
- pružné (elastické polarizace), jedná se o jevy s rychlým průběhem
- relaxační polarizace, jevy s pomalým průběhem

Pružné polarizace

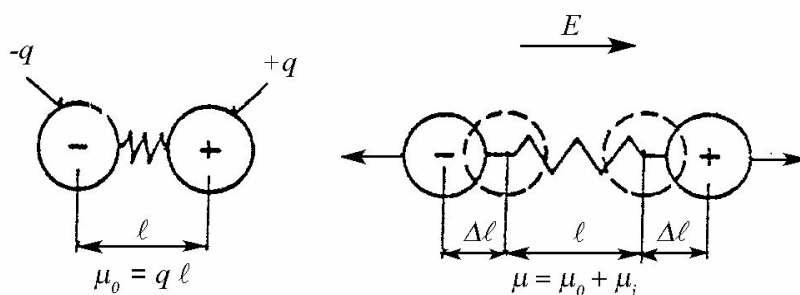
Jsou charakteristické extrémně krátkou dobou trvání, proběhnou prakticky okamžitě, pružně a bez ztrát energie [4].

Příkladem této polarizace je elektronová a iontová (pružná) polarizovatelnost.

Při elektronové polarizovatelnosti dochází k polarizaci elektronů, v případě iontové polarizovatelnosti k výměně iontů. Podstata těchto polarizací je znázorněna na obr. 3.2.1 a obr. 3.2.2 [4].



Obr. 3.2.1 Podstata elektronové polarizace [4]



Obr. 3.2.2 Podstata iontové (pružné) polarizace [4]

Relaxační polarizace

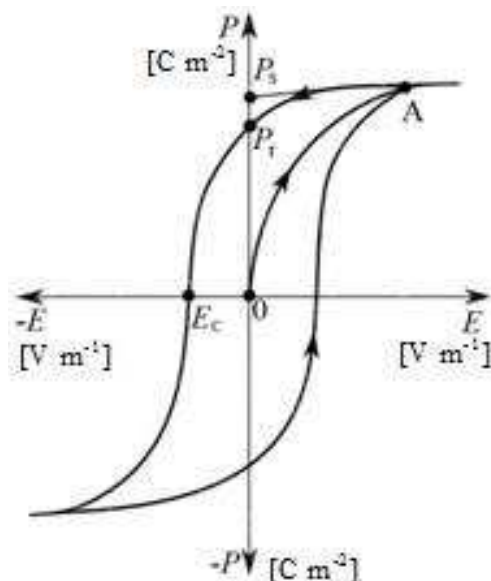
Vyznačují se tím, že po přiložení elektrického pole nabývá polarizace pomalu a obdobně polarizace po odpojení pole pomalu ubývá. Doby, potřebné k ustálení těchto jevů, jsou dlouhé.

Polarizace dipólová a ionizační (relaxační) se řadí mezi polarizaci relaxační. Dipólová polarizovatelnost vzniká reorientací polárních molekul [4].

Feroelektrické materiály

Feroelektrika jsou zajímavou skupinou dielektrických látek. Jsou charakterizována nenulovou spontánní polarizací.

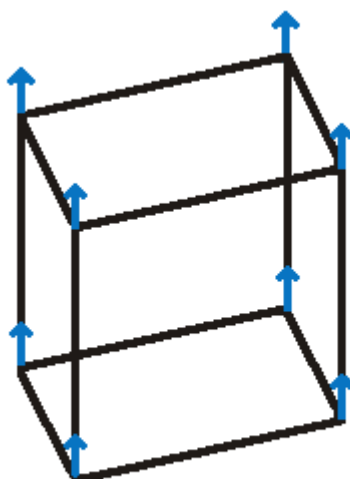
Feroelektrika jsou charakteristické zejména svou vysokou hodnotou relativní permitivity a také nelineární závislostí jejich polarizace na intenzitě přiloženého elektrického pole. Změnu polarizace zaznamenávají feroelektrika existencí tzv. hysterezní smyčky. Charakteristický průběh prvotního polarizování a hysterezní smyčka jsou schématicky znázorněny na obr. 3.2.3. Podle křivky $0 \rightarrow A$ se mění polarizace feroelektrik při prvotním polarizování. V bodě A je materiál plně polarizován.



Obr. 3.2.3 Hysterezní smyčka [5]

Existence feroelektrického stavu je omezena určitým teplotním intervalem. Po dosažení tzv. Curieova bodu nastává přechod do paraelektrického stavu – spontánní polarizace zaniká. Ve feroelektrickém stavu se nacházejí v krystalu spontánně polarizované oblasti nazývané domény. Domény mají různě orientované směry polarizace, proto nemusí krystal navenek vykazovat dipólový moment. Při působení vnějšího pole se zvětšuje objem domén s příznivým momentem polarizace, což se projevuje vznikem makroskopicky měřitelné polarizace.

Při pohledu na elementární buňku klasického feroelektrika je zřejmé, že jednotlivé dipóly jsou uspořádány tak, aby dovozovaly spontánní polarizaci krystalu. To znamená, že směr dipólových momentů (obr. 3.2.4) je totožný.



Obr.3.2.4 Uspořádání dipólových momentů ve feroelektriku [6]

Mezi nejznámější feroelektrika patří titaničitan barnatý (BaTiO_3) a Seignetova sůl, což je vínan sodnodraselný ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [6].

Feroelektrické keramické materiály se zejména používají jako:

- Snímače
- Kondenzátory
- Termistory
- Integrované obvody
- FRAM paměti

3.3 Syntézy keramických materiálů

Syntéza (z řeckého slova syn-thesis, skládání) je obecné označení pro proces spojování dvou nebo více částí do jednoho celku.

Syntézy keramických materiálů lze rozdělit podle typu reakce na metody v pevné, kapalně či plynné fázi.

Princip metody v pevné fázi („solid state syntéza“) je jednoduchý, syntéza je založena na důkladném míchání oxidů, uhličitů nebo hydroxidů a difúzi iontů při vysokých teplotách po dobu až desítek hodin. Hlavní nevýhodou této syntézy je nekontrolovatelný růst zrn [7].

Mezi metody v kapalně fázi patří zejména precipitační syntézy, sol – gel syntézy, polymerní metody a mikroemulzní procesy a jejich možné kombinace.

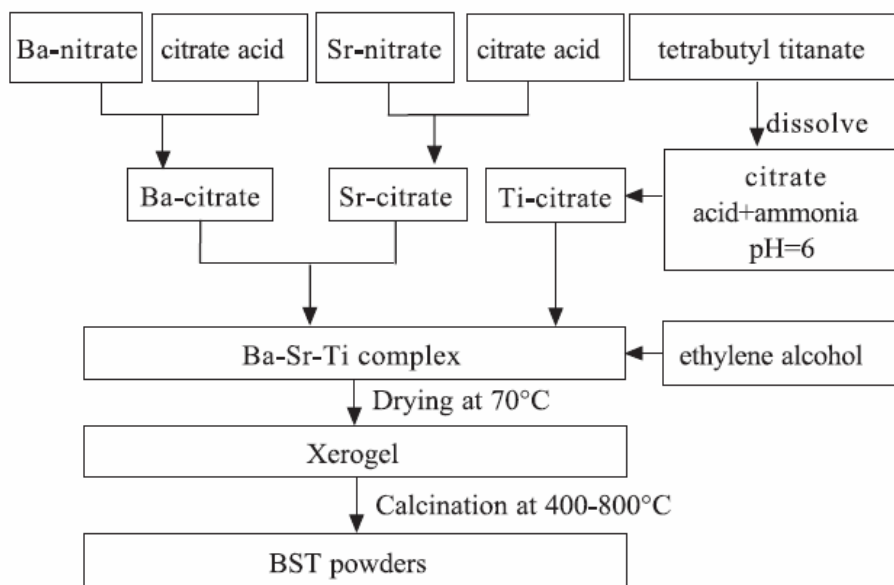
Syntézy prášku na bázi BST

Sol-gel metoda

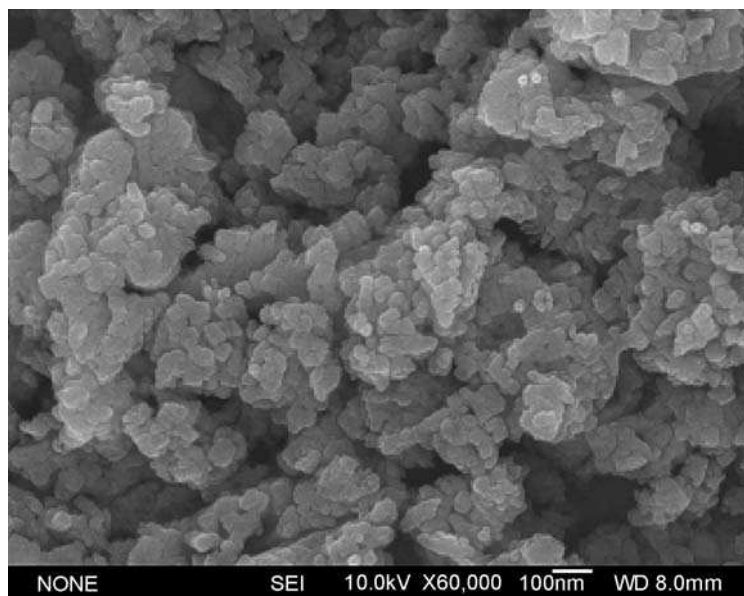
Tato metoda přípravy oxidových materiálů je založena na rozpouštění organokovových sloučenin ve vhodném rozpouštědle a jejich následné hydrolýze, která vede k polymeraci kondenzací systému (vznik gelu) [8, 9].

Pro vícekationtové systémy jsou vhodnější sol – gel metody, kde nejprve dojde ke stabilizaci iontů kovů v roztoku. Vznik gelu je pak způsoben odpařováním rozpouštědla a vazebnými i nevazebnými interakcemi mezi přítomnými organickými látkami a rozpouštědlem. Následuje tepelný rozklad gelu, kalcinace a slinování. Hlavní výhodou přípravy oxidů z roztoku, oproti přípravě v pevné fázi, je možnost připravení dokonale homogenního materiálu [8].

Sol-gel metodou byly připraveny např. jemné prášky $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, schéma syntézy prášků je na obr. 3.3.1. Morfologie a mikrostruktura jemnozrnného BST prášku je na obr. 3.3.2 [10].



Obr. 3.3.1 Schéma sol-gel syntézy [10]



Obr. 3.3.2 Mikrostruktura BST prášků získaného sol-gel metodou [10]

Mikroemulzní metoda

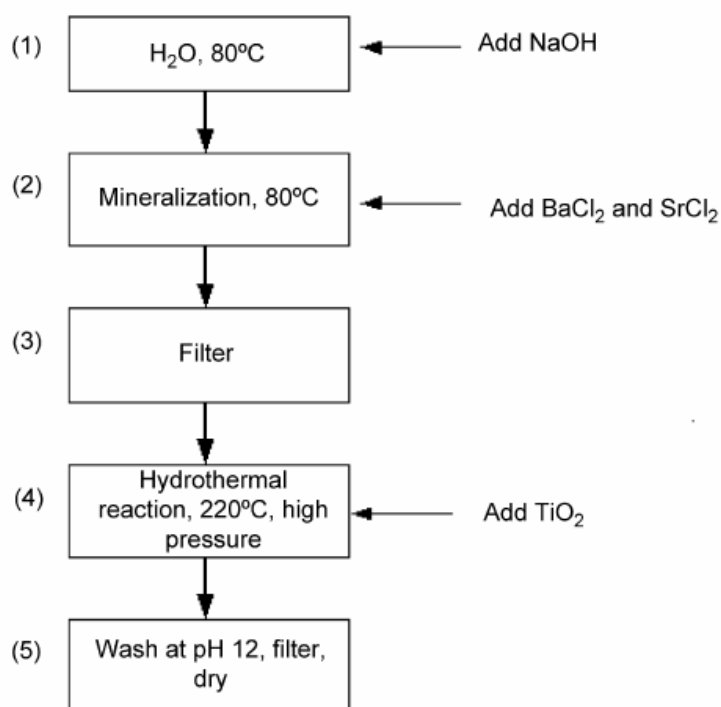
Příprava stabilní mikroemulze (s povrchově aktivní látkou) obsahující reaktanty je základem této metody. Mikroemulze na rozdíl od běžných emulzí vznikají spontánně smícháním vodné a organické fáze při vysokých koncentracích povrchově aktivní látky za přítomnosti tzv. kosurfaktantu, např. alkoholu a vzhledem k jejich malé velikosti částic jsou termodynamicky stabilní a průhledné [11].

Mikroemulzní metodou byl připraven jemný prášek BaSrTiO_3 , velikost částic prášků po kalcinaci na $600/700^\circ\text{C}$ se pohybovala od 8 do 19 nm. Mikroemulzní reakce byla prováděna v inertní atmosféře N_2 v reakční nádobě vybavené vstupem plynu, zpětným chladičem a kapací nálevkou. Kovy alkalických zemin byly rozpuštěny v etanolu nebo isopropanolu, vznikl alkoxid kovu. Po ochlazení na pokojovou teplotu byl alkoholový roztok smíchán s $\text{Zr}(\text{nprop})_4$, $\text{Ti}(\text{nprop})_4$ nebo $\text{Y}(\text{n-prop})_3$. Mikroemulze byla připravena daným množstvím Brij 30TM (polyoxyethylene(4)laurylether, ICI) s cyklohexanem a vodou. Mikroemulze byla pozorována za intenzivního míchání. Vzniklý produkt byl separován ve vakuu za zvýšené teploty, poté vysušen a kalcinován. Fázové složení bylo zkoumáno RTG difrakcí [12].

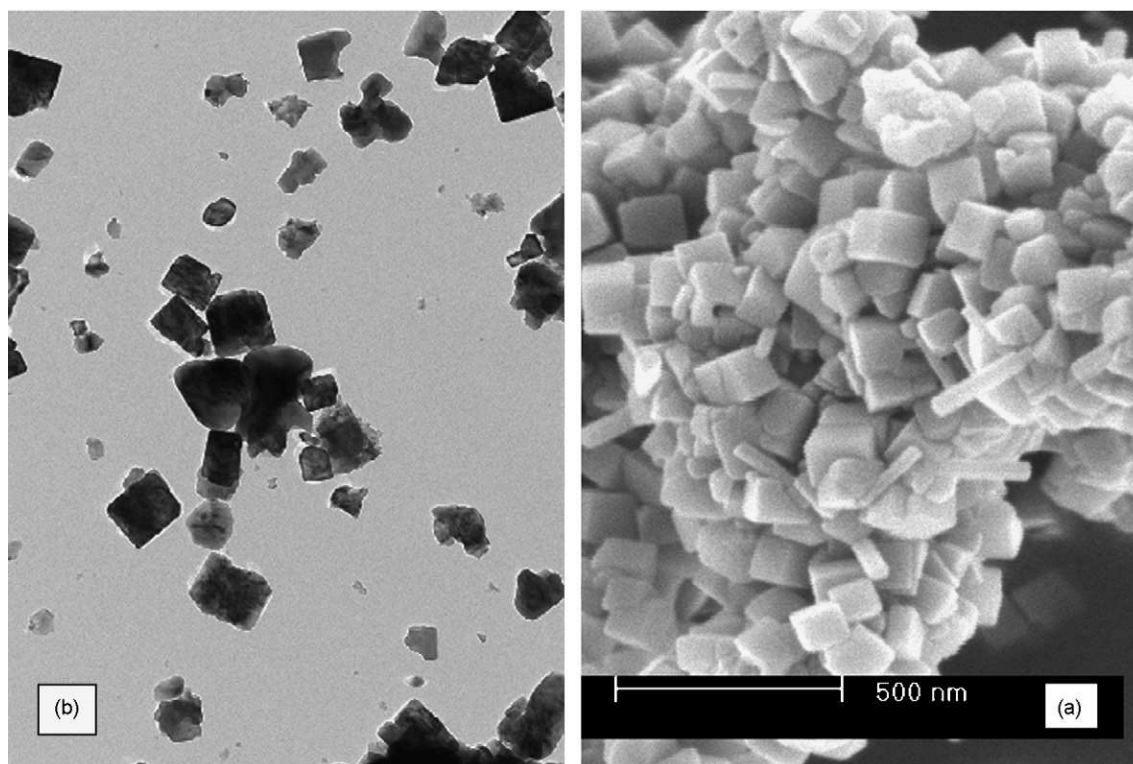
Hydrotermální metoda

Tato metoda umožňuje kontrolovat termodynamickou stabilitu, protože reakční podmínky hydrotermální syntézy, za kterých se produktů dosahuje, jsou velmi mírné (nízká teplota a krátké reakční časy), což vede k řízené velikosti částic prášků [13].

Jednofázová struktura barium stroncium titanátu byla získána hydrotermální metodou v tlakové nádobě. Postup přípravy BST prášků je na obr. 3.3.3 [14]. Reaktanty $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byly přidány do vodného roztoku NaOH, následovně byla směs míchaná 2 hodiny při teplotě 80°C . Dále byl roztok filtrován a smíchán s práškem TiO_2 . Vzniklý roztok byl nalit do tlakové nádoby s teflonovou vložkou, poté byl umístěn do předem vyhřáté pece na 220°C po dobu 8-48 h. Získaná směs byla filtrována, třikrát promyta a vysušena. Fázové složení bylo určeno RTG difrakcí. Mikrostruktura je vidět na obr. 3.3.4 [14].



Obr. 3.3.3 Schéma postupu hydrotermální syntézy [14]



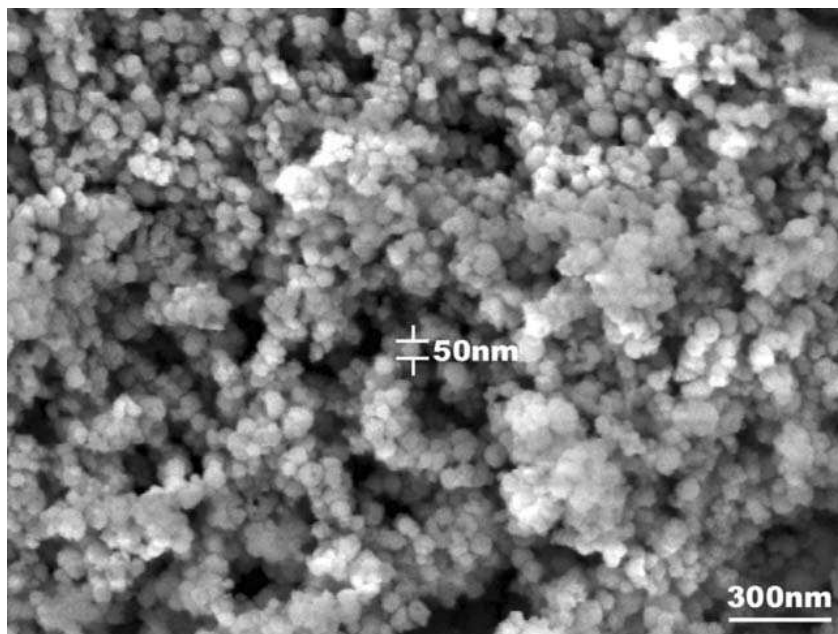
Obr. 3.3.4 Mikrostruktura BST prášků (a) SEM a (b) TEM [14]

Precipitační syntéza

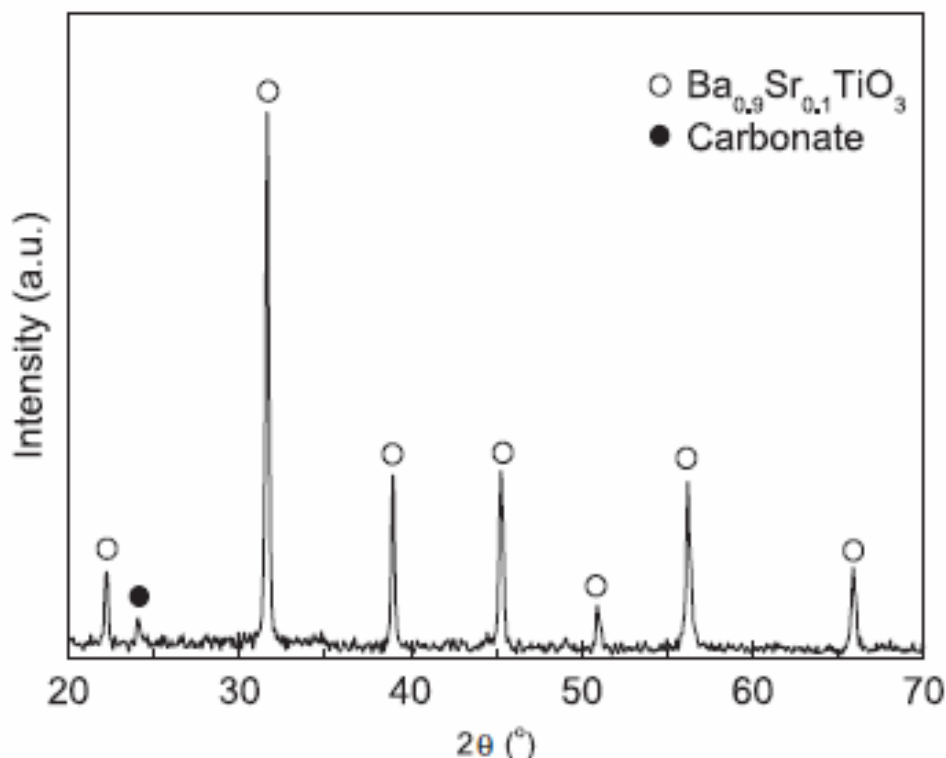
Precipitační syntéza patří k nejvyužívanějším syntézám nanočástic titaničitanů (BaTiO_3 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$). Základ této syntézy spočívá v přípravě směsného roztoku Ba^{2+} (Sr^{2+}) a Ti^{4+} solí, který je vysrážen silnou bází (NaOH nebo KOH).

Zdrojem Ti^{4+} je většinou chlorid, v případě Ba^{2+} a Sr^{2+} je zdrojem hydroxid nebo chlorid. Přidáním povrchově aktivní látky je možné podpořit vznik neaglomerovaných nanočástic. Působením nekonvenčních polí (hydrotermálního, mikrovlnného) lze vyvolat krystalizaci.

Precipitaci připravili BST prášek např. autoři [15]. Jako základní reaktanty byly použity $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ a destilovaná voda. Syntéza byla rozdělena na dva kroky. První krok byla oddělená příprava základního roztoku a roztoku titanu. Základní roztok byl připraven rozpouštěním $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ v destilované vodě. Roztok byl dále zahříván ve vodní lázni na teplotu $60\text{ }^\circ\text{C}$. Roztok titanu byl připraven rozpouštěním $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ v etanolu. Druhým krokem syntézy bylo za intenzivního míchání kapání roztoku Ti do základního roztoku při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$. Ihned byla pozorována tvorba bílých precipitátů. Poté roztok stárl 3 hodiny. Bílý precipitát byl získán filtrací a vysušením během 24h při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$. Dobře vykrystalizované částice, chemicky stechiometrické o velikosti 50 nm, byly pozorovány pomocí TEM, jak je vidět na obr. 3.3.5. Fázové složení bylo získáno RTG difrakcí viz. obr. 3.3.6 [15].



Obr. 3.3.5 Morfologie částic BST [15]



Obr. 3.3.6 RTG difrakce nanočástic BST [15]

V mé předchozí práci [16] vykazovaly nejlepší výsledky keramické prášky BaSrTiO_3 připravené precipitační syntézou, konkrétně syntéza s označením A3, takto připravený BST prášek měl perspektivní mikrostrukturu a hustotu pro další zpracování v hutnou keramiku.

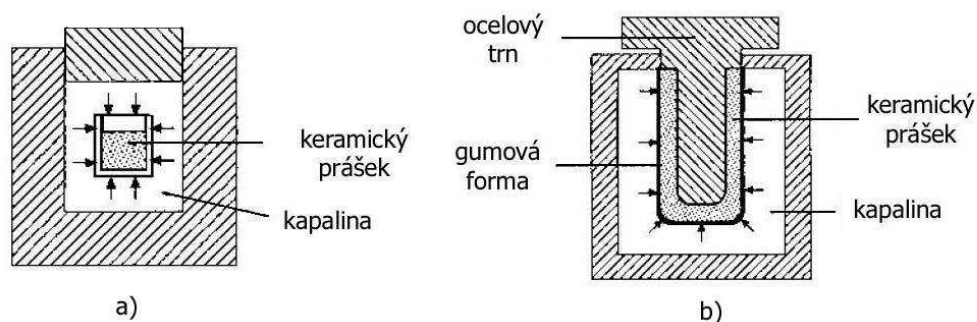
3.4 Technologie tvarování polotovarů z keramických prášků

Efektivní tvarování vyžaduje vhodnou přípravu prášku. Mezi často používané technologie přípravy keramického prášku patří například sušení, přesívání, mletí, mísení a atd. Přesíváním se z keramického prášku odstraní aglomeráty a velké částice, nevýhodou je však ztráta materiálu a omezení minimální velikosti otvorů sít. Mletí využijeme v případě nevhodné morfologie prášků, široké distribuce částic nebo velkých aglomerátů. Mletí v attritorech, kulových nebo planetových mlýnech patří mezi nejčastěji používané způsoby. Prášky mohou být mlety za sucha nebo za mokra. Výhody mletí za sucha jsou snazší optimalizace procesu, v zamezení interakcí prášků s kapalinou a produkt se nemusí sušit. Mletí za mokra poskytuje dobrou dispergaci částic, homogenizaci, rozrušení aglomerátů. Mokré mletí má větší účinnost než suché mletí [17]. Nejčastěji se prášek tvaruje ve formách při tlaku vyšším než 200 MPa. Tvarování keramického prášků se častěji provádí za studena než za tepla. Nejvyužívanějšími tvarovacími metodami při výrobě keramickým součástí (dílů) je lisování, vytlačování, vstřikování a lití suspenzí.

Lisování

Částice, resp. aglomeráty keramického prášku se lisují za sucha, v plastickém stavu nebo za mokra v závislosti na typu zpracovávaného materiálu. Nejčastěji

používanou a nejjednodušší používanou metodou je lisování za sucha. Uniaxiální (jednoosé) lisování a isostatické lisování za studena (CIP- Cold Isostatic Pressing viz. obr.3.4.1) jsou metodami používanými při suchém tvarování. Při isostatickém lisování je tlak vyvinut kapalinou, v případě uniaxiálního lisování je tlak vyvinut mechanicky pístem. V keramickém průmyslu se technologie isostatického lisování používá zejména pro výrobu elektrotechnických součástí jako jsou izolátory, při výrobě brusných karbidových nástrojů, kelímků, ložisek, biokeramických součástí apod. Také se používá lisování za horka, které umožňuje výrobu keramických dílů o vysoké hustotě a výborných mechanických vlastnostech [1].



Obr. 3.4.1 Modely isostatického lisování a) lisování metodou „wet bag“ , b) lisování metodou „dry bag“ [1]

Vytlačování

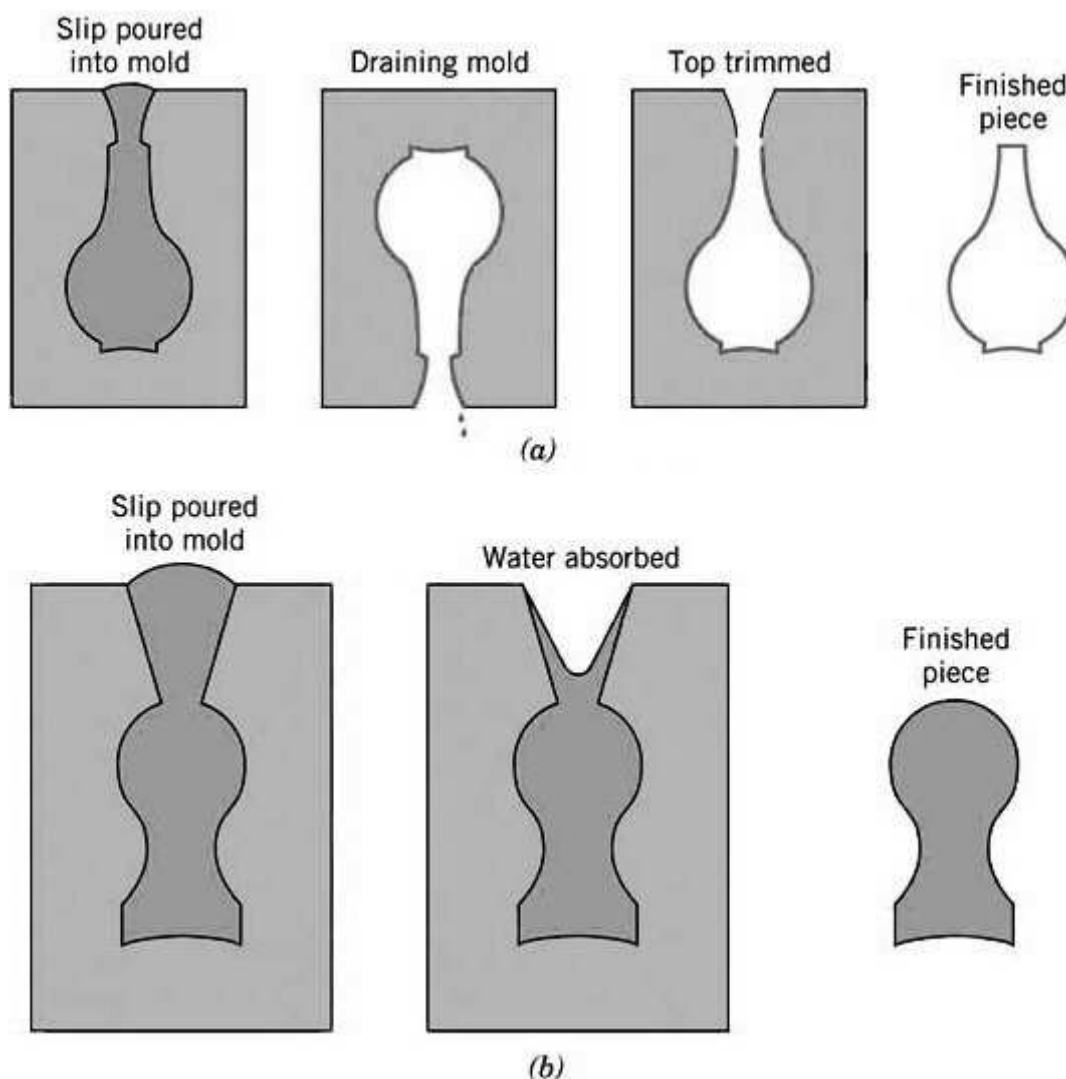
Metodou vytlačování keramického prášku a pojiva v plastickém stavu přes tvarovací nástroj se vyrábí keramické díly jednoduchého stejného průřezu. Tato metoda se široce používá při výrobě dutých dílů jako jsou keramické profily a trubky, při výrobě technické keramiky a elektrotechnických izolátorů [1].

Suspenzní lití

Suspenzní lití patří mezi metody tvarování za mokra. Postup při lití suspenzí můžeme rozdělit na tyto kroky:

1. Příprava stabilní suspenze práškového materiálu v kapalině.
2. Lití suspenze do porézní formy a ponechání části kapaliny ze suspenze adsorbovat se formou. Jak kapalina odchází ze suspenze, tvoří se na vnitřním povrchu formy polotvrdá vrstva keramického materiálu.
3. Po vytvoření vrstvy požadované tloušťky (obr.3.4.2a) se lití proces přeruší a přebytek suspenze se vylije z dutiny formy. Chceme-li zaplnit celý prostor dutiny, přidáváme suspenzi do formy tak dlouho, dokud vrstva keramického materiálu nezaplní celou formu (obr.3.4.2b).
4. Keramický díl se nechá ve formě částečně vyschnout, aby získal dostatečnou manipulační pevnost, a poté se odstraní z formy. Nakonec se keramický díl vypálí, aby získal požadované vlastnosti.

Lití suspenzí je vhodné pro tvarování dílů s tenkými stěnami. Vedle klasické metody existuje několik dalších variant lití suspenzí jako je tlakové nebo vakuové lití [1].

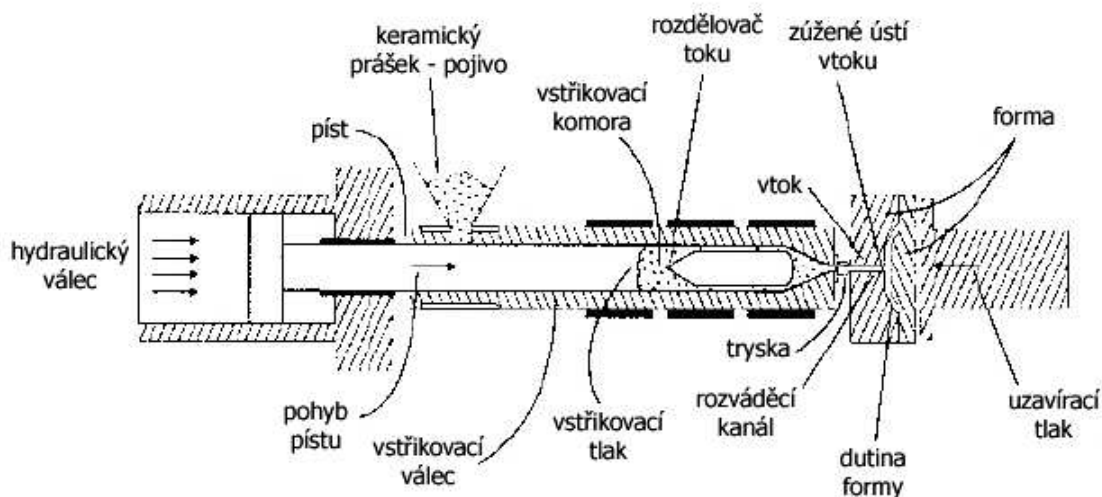


Obr.3.4.2 Metoda supenzního lití [1]

Injekční vstřikování

Injekční vstřikování (IM – injection moulding) keramických materiálů je moderní metoda, která se uplatňuje při výrobě pokročilých keramických materiálů. Podstata této technologie vychází ze zařízení a postupů používaných v plastikářském průmyslu [1].

Keramická termoplastická suspenze je vstřikována pod tlakem do keramické formy a po ztuhnutí je z formy odstraňována. Následuje tepelná extrakce termoplastického pojiva a slinování keramické součástí. Technologie je vhodná pro velkosériovou výrobu tvarově nejsložitějších součástí jako jsou např. lopatky turbín, součásti palivových článků, ventily používané v chemickém průmyslu, části biokeramických protéz apod. [1].



Obr.3.4.3 Schéma vstřikolisu na výrobu keramických dílů metodou vstřikování [1]

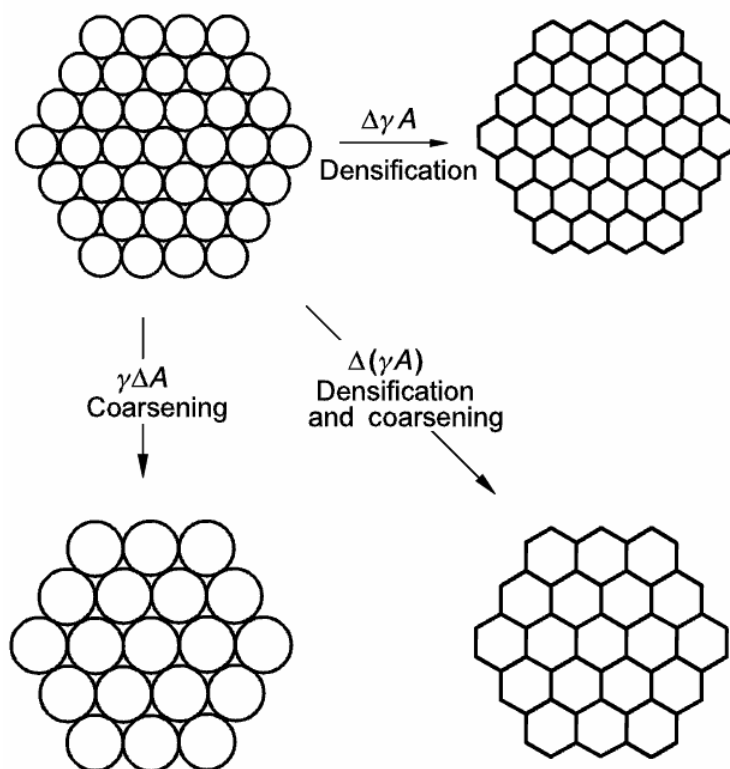
3.5 Slinování keramických prášků

Slinování je tepelně aktivovaný proces během, kterého dochází k transformaci shluků jemných částic hmoty v jeden celek, vzniká hutná keramika. Při slinování dochází ke snižování Gibbsovy energie systému. V pevných krystalických látkách dochází k transformaci hmoty převážně prostřednictvím difúze atomů a iontů. Existují různé typy difúze v pevných látkách, které definují mechanismus difúze a tím i mechanismus slinování.

Hnací silou slinování je snížení povrchové energie systému, kdy fázové rozhraní tuhá fáze - plyn je nahrazováno energeticky výhodnějším rozhraním tuhá fáze – tuhá fáze. Celková energie rozhraní je definována jako γA , kde γ je povrchové napětí a A je plocha povrchu částic. Změnu celkové lze popsat vztahem (3) [18]:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\lambda A + \gamma\Delta A \quad (3)$$

Růst částic způsobuje změnu plochy povrchu částic ΔA a uzavírání způsobuje změnu povrchového napětí $\Delta\gamma$ viz. obr. 3.5.1.



Obr. 3.5.1 Procesy probíhající během slinování [18]

Difuze

Nejefektivnějšími mechanismy slinování krystalických látek jsou difuzní procesy. Pohyb částic (v případě tuhých látek se nazývá difuze) je většinou řízen koncentračním gradientem.

Difuze je popsána Fickovými zákony. Podle prvního Fickového zákona je rychlost přenosu látky difuzí úměrná gradientu koncentrace v uvažovaném místě a gradient koncentrace není závislý na čase platí rovnice:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} , \quad (4)$$

kde J [$\text{t}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$] je tok částic
 D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] je difuzní koeficient
 c [m^{-3}] je objemová koncentrace
 x [m] je vzdálenost ve směru difuze

Jestliže, je koncentrace funkcí času a D je nezávislé na koncentraci a místě, pak lze difuzi popsat druhým Fickovým zákonem :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} . \quad (5)$$

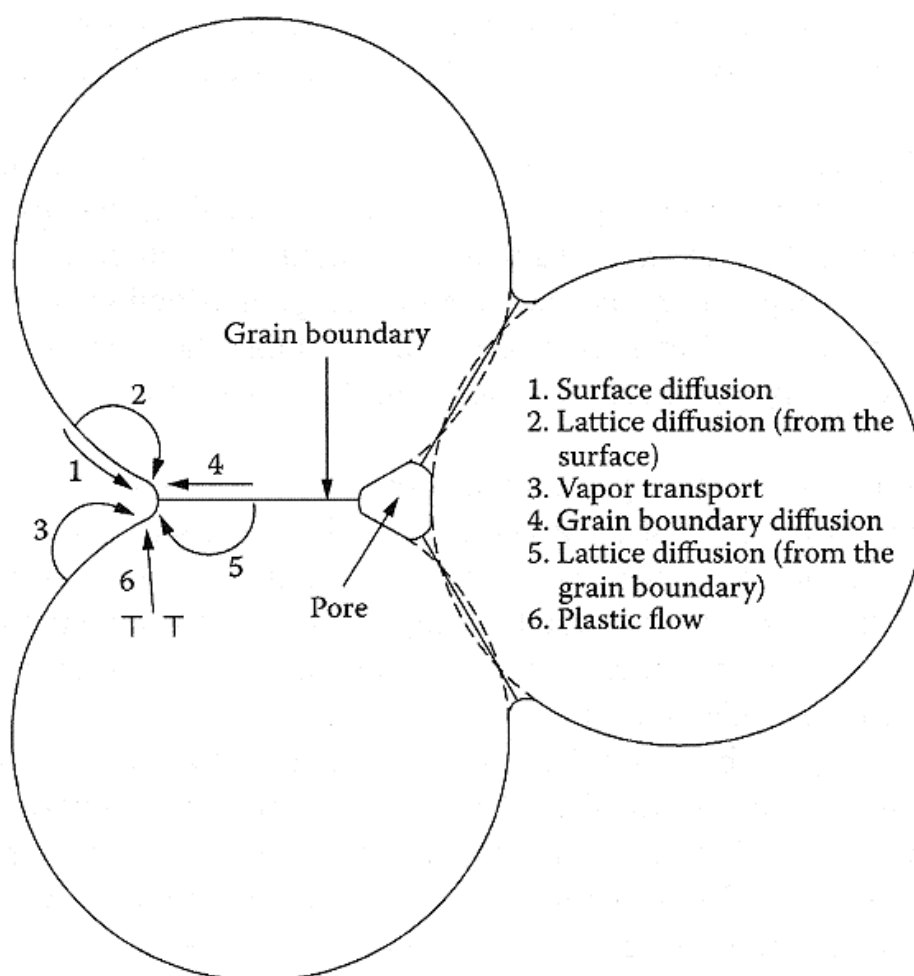
Mechanismy difuze v pevných látkách

Difuze a způsob transportu hmoty jsou ovlivňovány různými defekty jako jsou např. vakance, intersticiály. Během slinování pokročilých keramických materiálů nejastěji dochází k difuzi povrchové, difuzi po hranicích zrn a objemové difuzi (difuze mřížkou).

Difuze po hranicích zrn

Hranice zrn a oblasti mřížkové nespojitosti od sebe oddělují zrna krystalů v polykrystalických látkách. Difuze po hranicích zrn je díky velmi poruchové povaze hranic zrn mnohem rychlejší než difuze mřížkou přilehlých zrn.

Na obr. 3.5.1 jsou schématicky znázorněny směry toků hmoty při slinování [19].



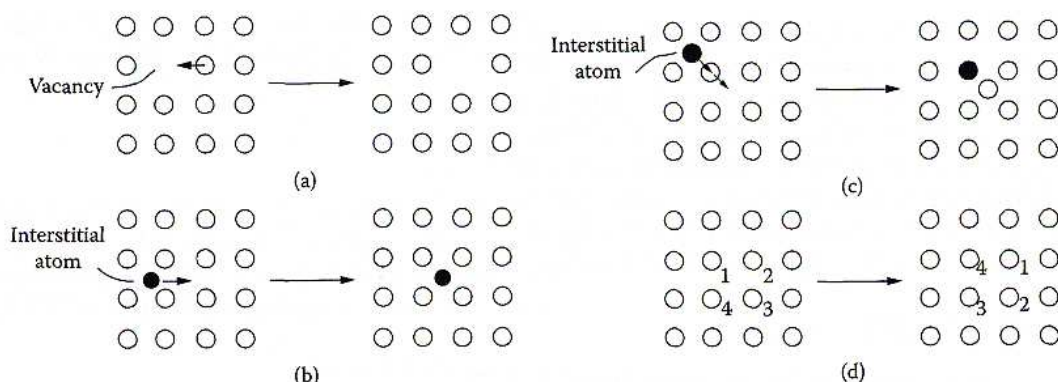
Obr. 3.5.1 Schéma šesti základních směrů toků hmoty při slinování v tuhé fázi

1. Povrchová difuze
2. Difuze mřížkou (objemová difuze)
3. Difuze plynou fází
4. Difuze po hranicích zrn
5. Difuze mřížkou (z hranic zrn)
6. Plastickým tokem [19]

Difuze mřížkou

K objemové difuzi dochází pohybem bodových poruch. Podle typů poruchy rozlišujeme dva typy mechanismů, jedná-li, se o vakanci uskutečňuje se difuze

vakančním mechanismem, jedná-li se o intersticiál k difuzi dochází intersticiálním mechanismem. Tyto difuzní mechanismy (viz obr.3.5.2) jsou nejdůležitější mechanismy difuze mřížkou.



Obr. 3.5.2 Difúze mřížkou: a) vakantním mechanismem
b) intersticiálním mechanismem
c) intersticiálním mechanismem (přes uzlový bod)
d) kruhovým mechanismem [20]

Fáze slinovacího procesu

Během slinovacího procesu jsou většinou rozlišovány tři fáze, při nichž dochází ke změnám ve struktuře a objemu tělesa (viz. obr.3.5.3). Při některých analýzách slinovacího procesu se uvažuje navíc tzv. nultá fáze, kdy dochází k prvnímu přiblížení částic k sobě a uplatnění elastické deformace způsobující snížení povrchové rozhraní [21].

1. Fáze vytváření krčků mezi částicemi

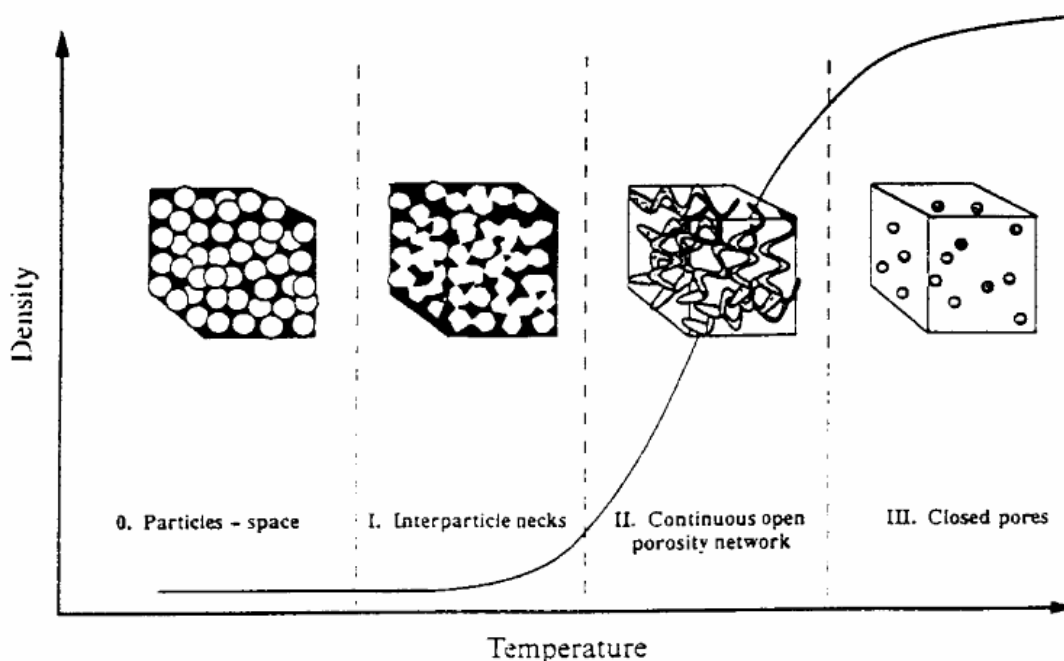
V první fázi slinování dochází po nárůstu teploty na dostatečnou hodnotu k vytváření krčků v místech styku jednotlivých částic. Těleso se mírně smršťuje a pevnost zvyšuje díky vytvořeným krčkům.

2. Fáze otevřené pórovitosti

Ve druhé fázi slinování teplota dále narůstá a vytvořené krčky se rozšiřují, vzniká výraznější spojení mezi částicemi. Struktura tělesa je podobající se houbě s propojenými póry mezi částicemi a síťovým částečně propojených částic. Dochází k postupnému zaškrcování vzniklých otevřených pórů a objevují se uzavřené póry. Při zvětšování krčků i během zaškrcování pórů výrazně narůstá hustota tělesa, která se pohybuje nad 90 % na konci této fáze.

3. Fáze uzavřené pórovitosti

V třetí fázi slinování dochází ke zmenšování uzavřených pórů a mírnému zvýšení hustoty. V ideálním případě by slinování mělo končit zánikem všech pórů a dosažení hustoty tělesa na 100 %, což je v praxi velmi obtížné [22].

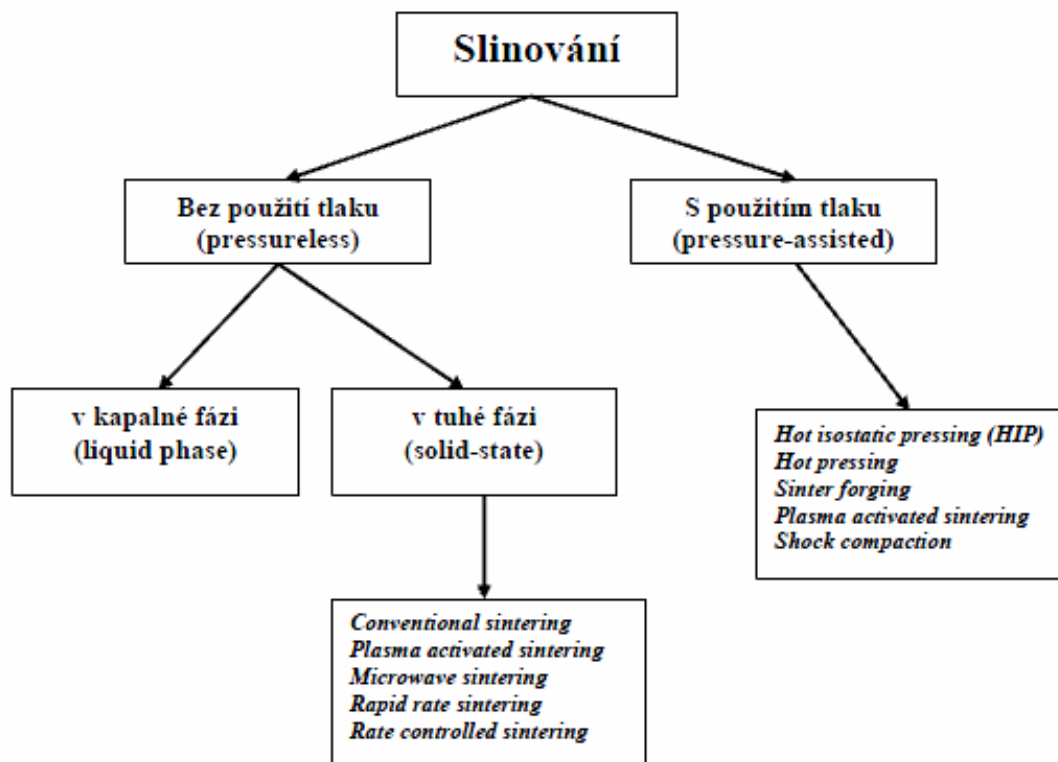


Obr. 3.5.3 Závislost hustoty na teplotě v průběhu slinování [23]

Slinovací cykly

Při slinování keramických materiálů lze využít celou škálu slinovacích technik, které se od sebe liší teplotním profilem, atmosférou a použitím vnějších vlivů jako je např. použití tlaku apod. Slinovací proces má výrazný vliv na výslednou strukturu keramických materiálů. Nastavení slinovacího cyklu je důležitou možností jak upravit a dosáhnout požadovanou hustotu, složení a mikrostrukturu vzorku [24, 25].

Obecně se techniky slinování rozdělují na metody s použitím tlaku a bez použití tlaku viz, obr. 3.5.4. Metodou slinování s použitím tlaku lze dosáhnout vyšší hustoty a jemnější struktury než metodou bez použití tlaků [24, 25].

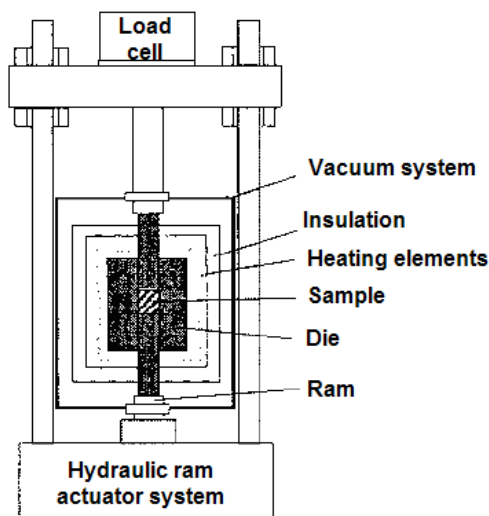


Obr. 3.5.4 Rozdělení metod slinování [26]

Slinování s použitím tlaku

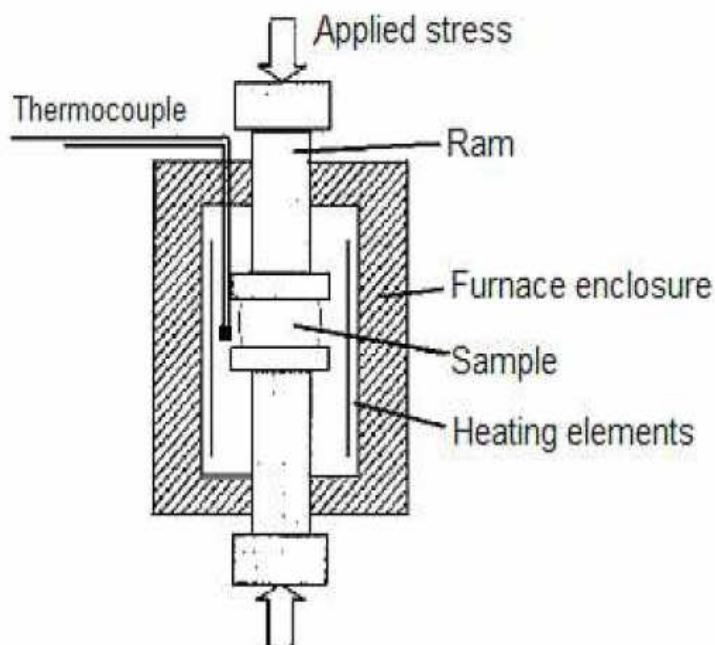
Slinování s použitím tlaku je často označováno pressure – assisted sintering nebo pressure sintering. Mezi metody slinování s použitím tlaku patří hot pressing, hot isostatic pressing, sinter forging, plasma activated sintering.

- Hot pressing (lisování za horka)
Tato metoda umožňuje současné tvarování a slinování vzorku. Na vzorek ve formě působí současně teplota a tlak. Na obr. 3.5.5 je schéma zařízení pro hot pressing [24].



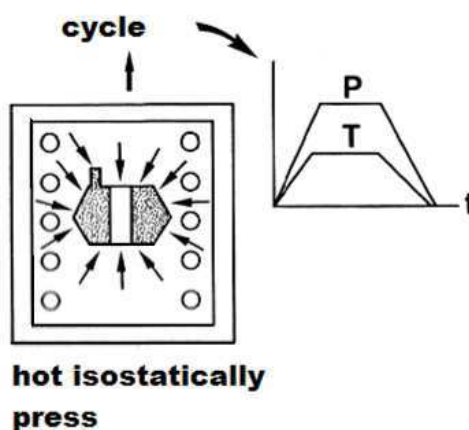
Obr. 3.5.5 Schéma zařízení pro Hot pressing [24]

- Sinter Forging (slinování kováním)
Sinter forging se liší od metody Hot pressing pouze tím, že těleso se může deformovat do stran a tím dochází ke změně geometrie pórů. Zvýšení hustoty s velkými interaglomerovanými póry a možnost získání vysoké hustoty bez významného nárůstu zrna jsou hlavní předností této metody [24].



Obr. 3.5.6 Schéma metody Sinter forging [24]

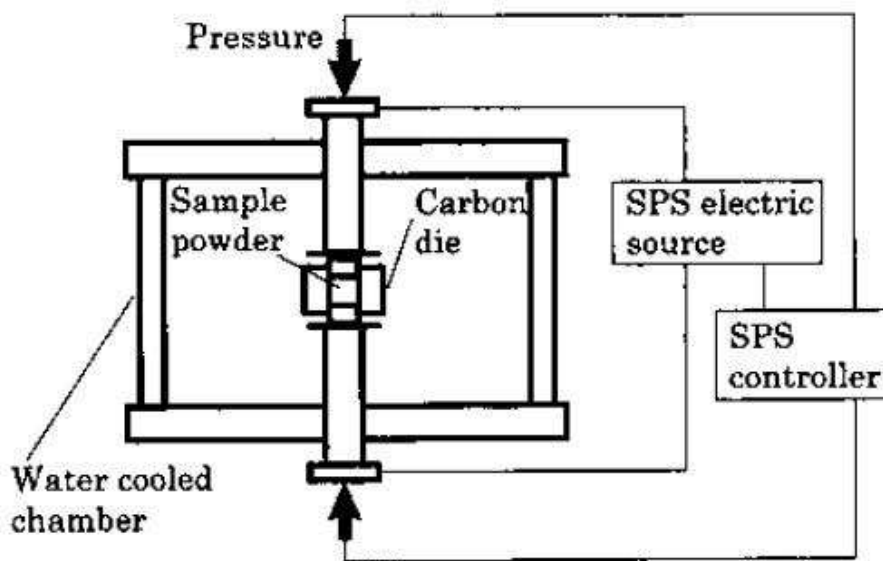
- Hot isostatic pressing (HIP, isostatické lisování za horka)
Při HIP je vhodné, aby bylo těleso zapouzdřeno do kovové nebo skelné kapsle, která je uzavřena a vložena do tlakové nádoby (viz. obr. 3.5.7). Potřebný tlak je dosahován pomocí inertního plynu (Ar, He), pracovní komora je nejčastěji ohřívána odporovým topením. HIP se u keramických materiálů používá především pro odstranění porózy a dosažení relativní hustoty až 100%. Mezi výhody HIPu patří nižší teplota oproti slinování za atmosférického tlaku, díky které je omezeno zhrubnutí zrna [27].



Obr. 3.5.7 Schéma HIP, graf popisuje cyklus tlaku a teploty [25]

➤ Plasma Assisted sintering

Při pokusech o zvýšení rychlosti ohřevu, vznikly termíny jako ultrafast nebo superfast sintering. Jednou z uvedených metod je metoda Spark Plasma Sintering (SPS). Při této metodě dochází k ohřevu průchodem stejnoměrného proudu přes grafitovou formu, v případě vodivého materiálu přímo slinovaným materiálem. Tato metoda je užitečná při slinování nanometrických prášků, protože díky vysoké intenzitě ohřevu po krátký čas a chlazení nedochází k nechtěnému nárůstu velikosti zrn [28].



Obr. 3.5.8 Schéma SPS [24]

Slinování bez použití tlaku

➤ Konvenční slinování

Konvenční slinování nebo také „Control rate of heating“ je nejběžnější a nejjednodušší slinovací cyklus. Tento cyklus zahrnuje jen ohřev na požadovanou teplotu, výdrž na teplotě a ochlazení na pokojovou teplotu. Celý proces probíhá za atmosférického tlaku [22].

➤ Two step sintering (dvoustupňové slinování)

Metoda two step sintering se skládá ze dvou kroků a je rozšířením konvenčního slinování. Princip metody je v prvním kroku dosažení hustoty nad 75 % a v druhém kroku následuje ochlazení tělesa o několik desítek až stovek stupňů Celsia a výdrž na této teplotě i několik desítek hodin viz obr. 3.5.9. Výhodou metody je možnost dosažení vysoké hustoty bez současného nárůstu zrn [27].

➤ Rate controlled sintering

Při této metodě je rychlost zhutňování spojena s kontrolou teploty v peci, takovým způsobem, aby byla udržena rychlost smršťování na konstantní

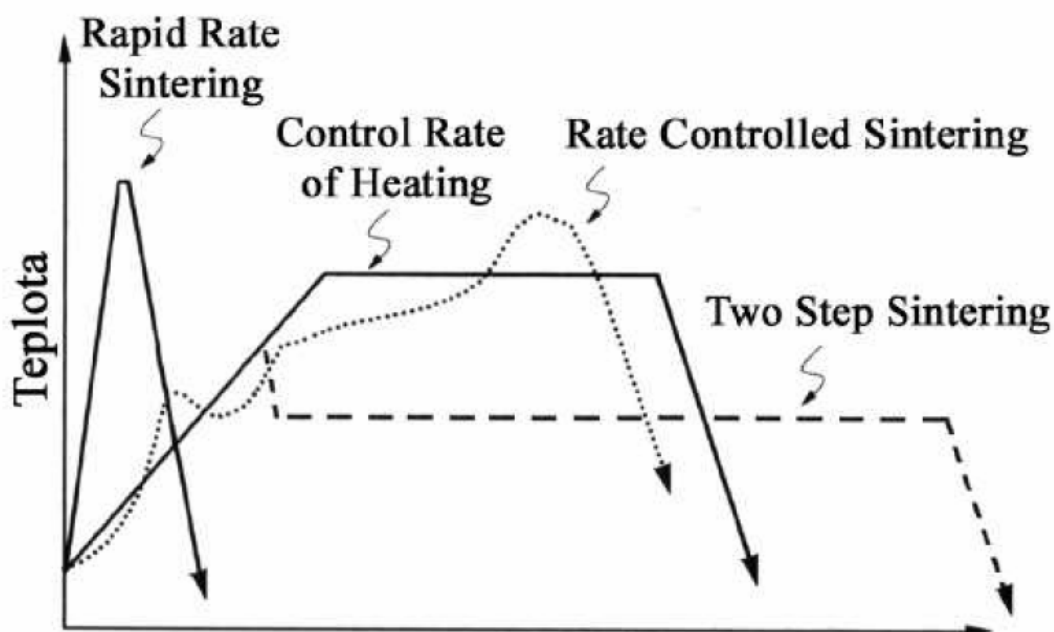
teplotě nebo pod touto hodnotou, vzniká komplikovaný teplotní režim, který se s časem přibližuje několikastupňovým slinovacím cyklům [24].

➤ **Rapid rate sintering**

Metodou rapid rate sintering lze získat u submikronových prášků produkty s jemnozrnnou strukturou a vysokou hustotou. K nevýhodám této metody patří nemožnost přípravy vzorků většího objemu a nebezpečí vzniku trhlin. Jelikož, základní mechanismy Rapid rate sintering nejsou zcela chápány, příznivý vliv na mikrostrukturu byl mnohokrát publikován včetně případů kdy docházelo během zhutňování k chemickým reakcím. Manipulace teplotního režimu je omezena velikostí vzorků a tepelnou impedancí slinovací pece [29].

➤ **Mikrovlnné slinování**

Při mikrovlnném ohřevu vzniká teplo interakcí mikrovlnného pole s dielektrickými dipóly v materiálu. Výhodou mikrovlnného slinování je možnost dosáhnout plně slinutého tělesa za nižší teploty, díky které je omezen růst zrn a sníženo riziko vzniku trhlin v důsledku změn objemu při ohřevu a ochlazování [28].

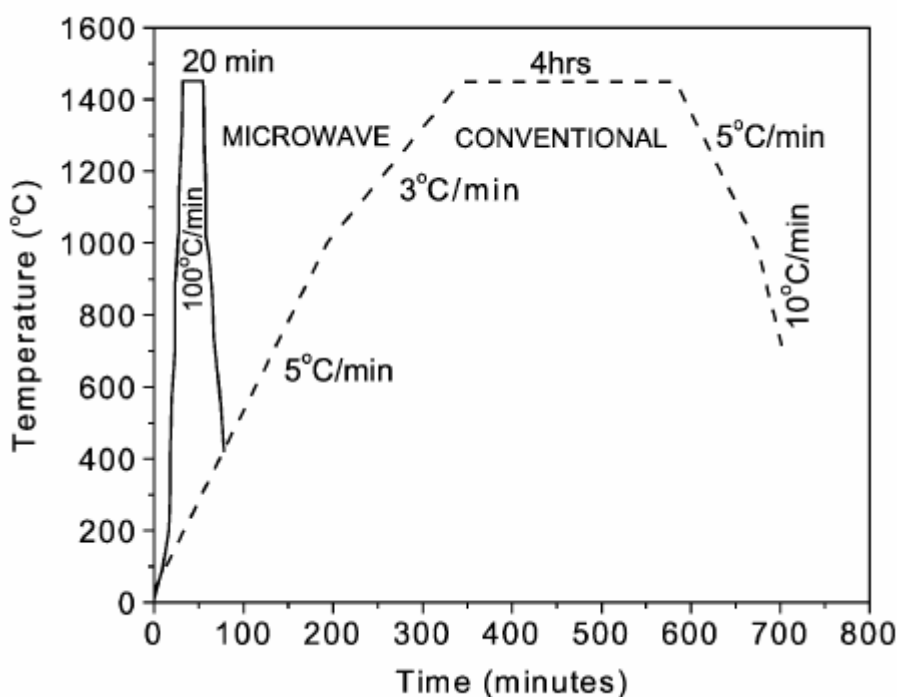


Obr. 3.5.9. Schématické znázornění různých slinovacích cyklů [30]

3.6 Příprava BST keramiky

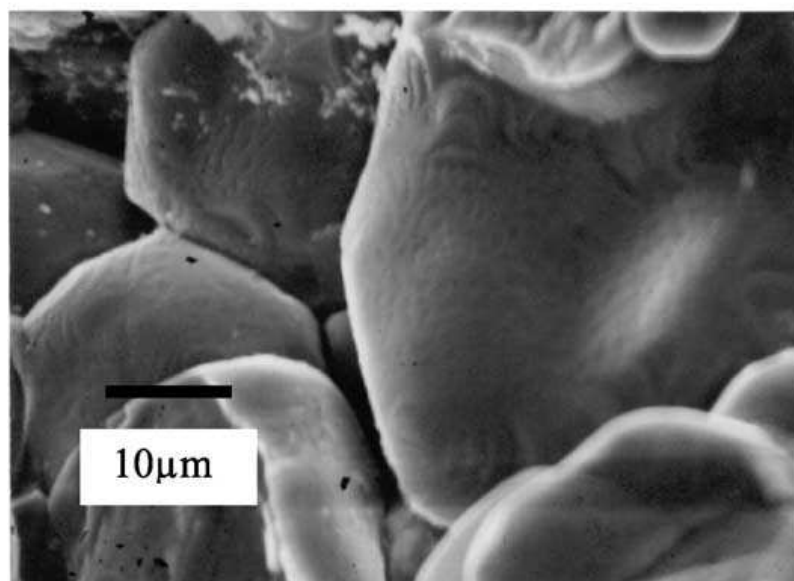
Autoři článků [31] připravili $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ prášek mletím BaCO_3 , SrCO_3 a TiO_2 , poté prášek promyli v destilované vodě a kalcinovali na teplotu 1050 a 1100 °C čtyři hodiny. Kalcinované prášky byly izostaticky lisované při tlaku 200 MPa použitím „Cold isostatic press“. Vylisované disky byly konvenčně slinované při teplotě 1450 °C 4 hodiny ve „vzdušné“ atmosféře a mikrovlnně slinované při ohřevu 100 °C/min. Hustota vzorků získaných konvenčním a mikrovlnným slinováním byla měřena Archimédovou metodou, mikrostruktura byla pozorována SEM. Kvalita získaných sloučenin byla hodnocena rentgenovou difrakcí.

Na obr. 3.5.10 jsou znázorněny použité cykly slinování (konvenční, mikrovlnný). Velikost zrn získaných keramik se pohybovala v rozmezí 1 – 20 μm , BST keramika mikrovlnně slinovaná měla jemnější zrna a lepší hustotu. Mikrostruktura BST keramik konvenčně a mikrovlnně slinovaná je na obr. 3.5.11. Pórovitost vzorků konvenčně slinutých byla 6 %, vzorky mikrovlnně slinuté měly pórovitost o 3 % menší tj. 3 % [31].

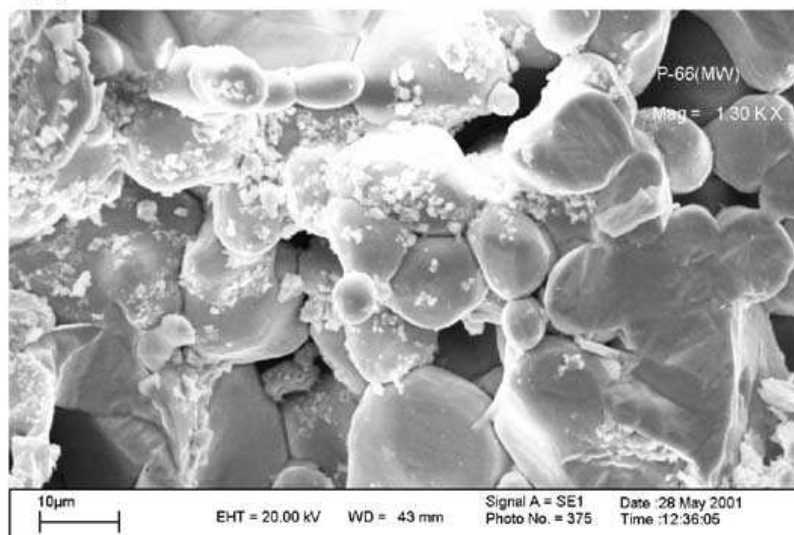


Obr. 3.5.10 Slinovací cyklus s mikrovlnným a konvenčním ohřevem [31]

(a)



(b)



Obr. 3.5.11 Mikrostruktura (a) konvenčně a (b) mikrovlnně slinované BST keramiky [31]

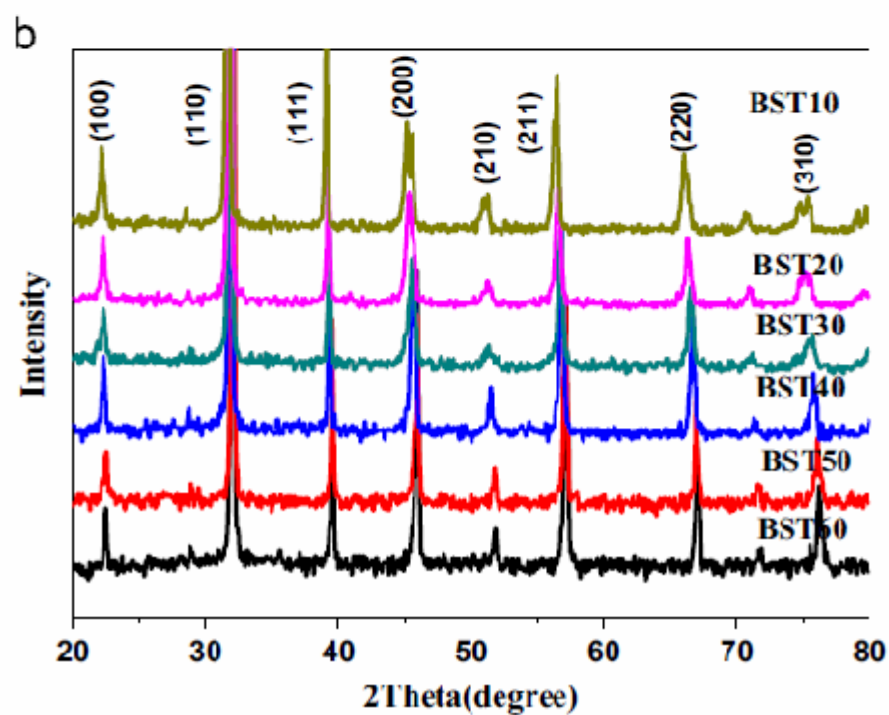
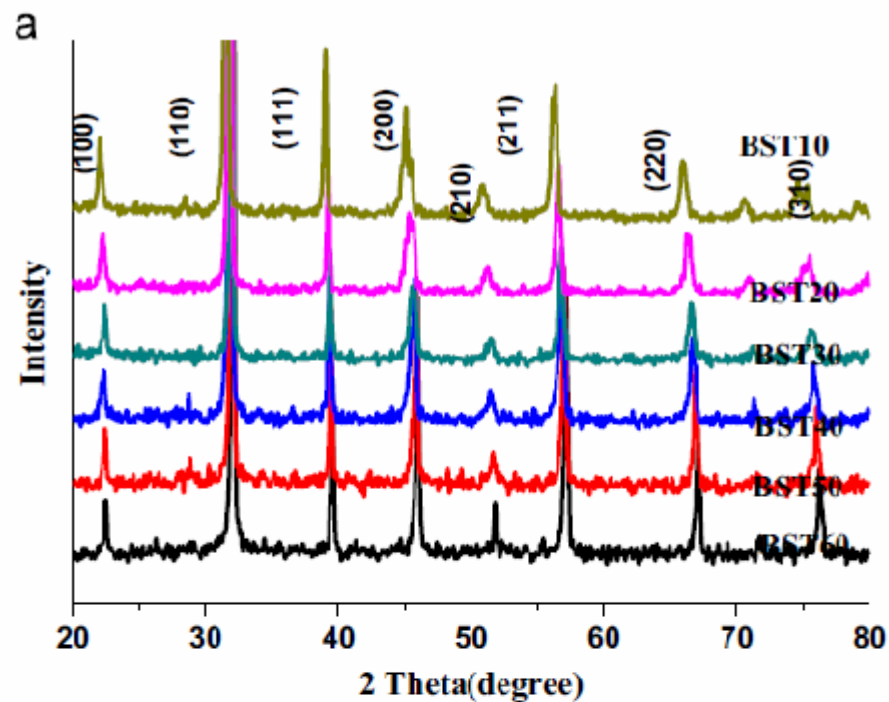
Dalším příkladem přípravy [32] $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1 - 0,6$) keramiky v různých stechiometrických poměrech Ba a Sr je studie dielektrických vlastností BST keramiky připravené konvenčním slinováním a mikrovlnným slinováním. Prášek $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1 - 0,6$; značený BST10, BST20 pro $x = 0,1; 0,2...$) byl připravený syntézou v pevné fázi – mletím BaTiO_3 (99,9 %) a SrTiO_3 (99,9 %). Stechiometrické směsi prášků byly mlety v etanolu po dobu 24 hodin. Po vysušení byly prášky kalcinovány v rozmezí teplot 1100 až 1200 °C po dobu 2 hodin, poté přemlety 24 hodin, aby se zmenšila velikost částic pro slinování a pak granulovány s polyvinyl alkoholem (PVA), který byl použit jako pojivo. Granulované prášky byly lisované do disků o průměru 10 mm a 0,1 mm tloušťky. Pro konvenční slinování se teplota pohybovala v rozmezí 1240 °C až

1320 °C po dobu 4 h, rychlost ohřevu byla 3 °C/min. Další vzorky byly slinované v mikrovlnné troubě (2,45GHz, 1,4KW) při teplotě v rozmezí 1220 °C až 1300 °C po p ůl hodině, udržovaná rychlost ohřevu byla 30 °C/min. Podrobný přehled slinovacích teplot je uveden v tabulce 3.6.1. Keramické vzorky byly leštěné, potažené stříbrnou pastou a poté vypáleny na 600 °C po dobu 10 min pro určení elektrických charakteristik. Morfologie byla pozorována elektronovou mikroskopií – SEM, strukturní fáze byly analyzovány rentgenovou difrakcí (XRD). Teplotní závislost dielektrických konstant byla zkoumána LCR metrem. Hysterezní smyčka představující závislost polarizace na elektrickém poli byla naměřena ferroelektrickým analyzátozem [32] .

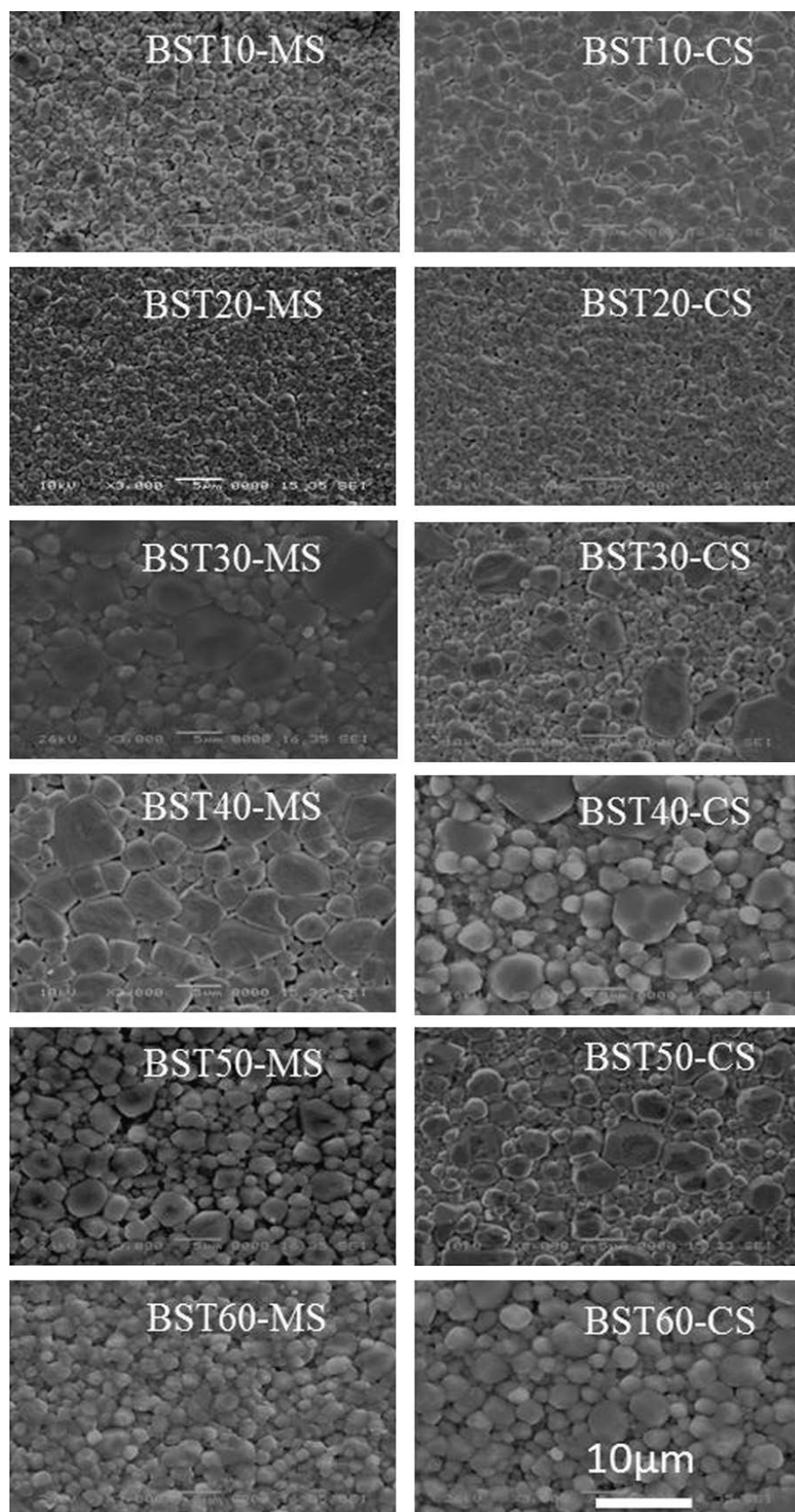
Rentgenová difrakce vzorků mikrovlnně a konvenčně slinutých je na obr.3.5.12, a potvrzuje vznik čisté fáze BST. Mikrostruktura slinutých vzorků je na obr. 3.5.13 a velikost zrn je uvedena v tabulce 3.6.2. Z fotografie mikrostruktur je vidět, že vzorky mikrovlnně slinuté měly menší velikost zrna, lepší zhutnění a rovnoměrnější růst zrna. Rychlost a jednotnost mikrovlnného slinování zabraňovala nežádoucímu růstu zrn a poskytovala jemnější a rovnoměrnější mikrostruktury. Teplotní závislost dielektrické konstanty a dielektrické ztráty vzorků MS a CS popisuje obr. 3.5.14 a dielektrické parametry jsou sepsány v tabulce 3.6.3. Chování polarizace v elektrickém poli je znázorněno na obr. 3.5.15. Dielektrické konstanty MS vzorků byly ve srovnání se vzorky CS větší [32].

Component	Microwave sintering (°C)	Conventional sintering (°C)
BST60	1300	1320
BST50	1280	1300
BST40	1280	1300
BST30	1260	1280
BST20	1260	1280
BST10	1220	1240

Tabulka 3.6.1: Přehled použitých slinovacích teplot [32]



Obr. 3.5.12 XRD BST keramiky slinuté a) mikrovlnně a b) konvenčně [32]



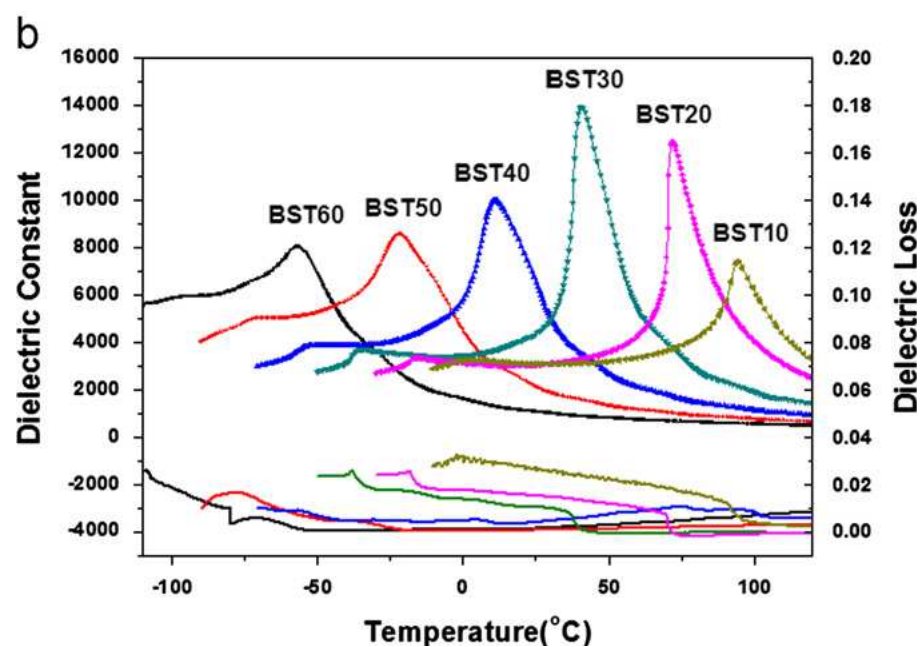
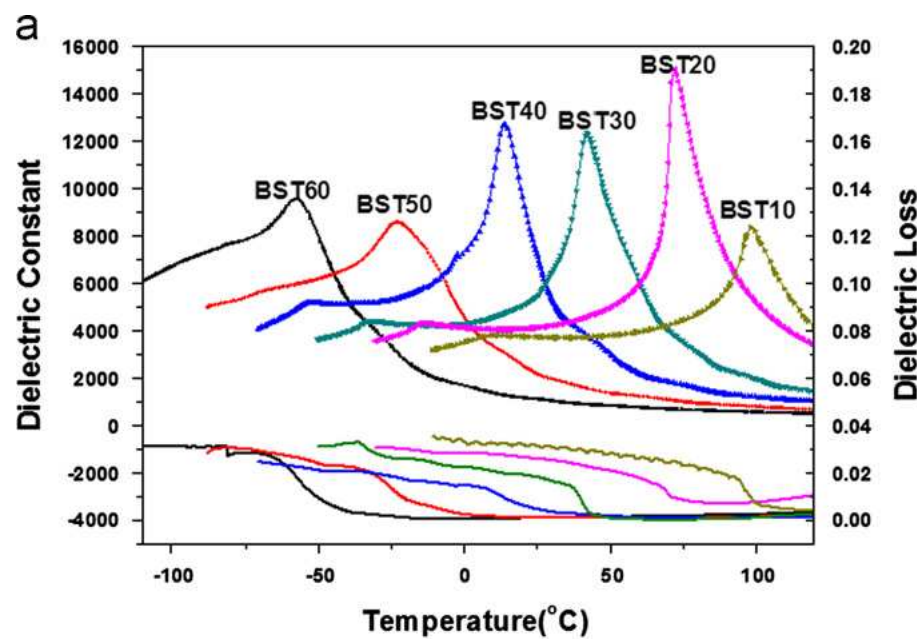
Obr. 3.5.13 SEM mikrostruktury slinutých keramik MS (mikrovlnně) a CM (konvenčně) [32]

Ceramic samples	Grain size-MS (μm)	Grain size-CS (μm)
BST10	1.4	2.1
BST20	0.9	1.3
BST30	2.4	2.7
BST40	2.9	2.7
BST50	2.2	2.4
BST60	1.7	2.1

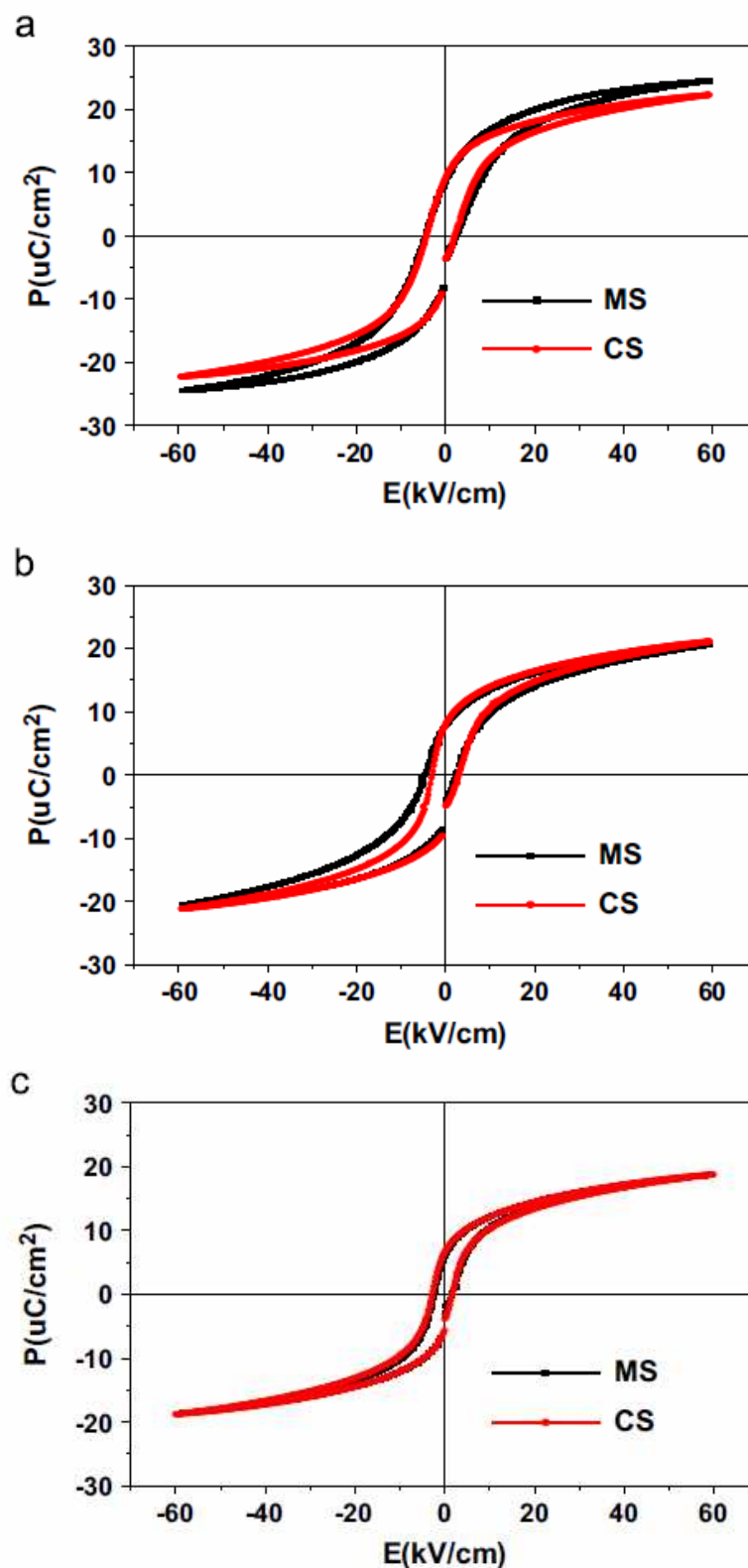
Tabulka 3.6.2: velikosti zrn BST keramik [32]

Ceramic samples		T_c	ϵ_m	ϵ_r (25 °C)	$\tan \delta$ (25 °C)
MS	BST10	98.0	8353	3736	0.0315
	BST20	71.7	15,035	4130	0.0258
	BST30	42.4	12,342	5452	0.0181
	BST40	14.3	12,727	7263	0.0046
	BST50	-22.6	8572	2193	0.0007
	BST60	-57.4	9533	1096	0.0007
CS	BST10	93.7	7416	3102	0.0267
	BST20	71.6	12,480	3061	0.0151
	BST30	40.3	13,960	4353	0.0103
	BST40	11.1	10,018	6652	0.0039
	BST50	-21.8	8569	2151	0.0007
	BST60	-56.6	8038	1080	0.0013

Tabulka 3.6.3: Dielektrické parametry MS a CS vzorků (10 kHz) [32]



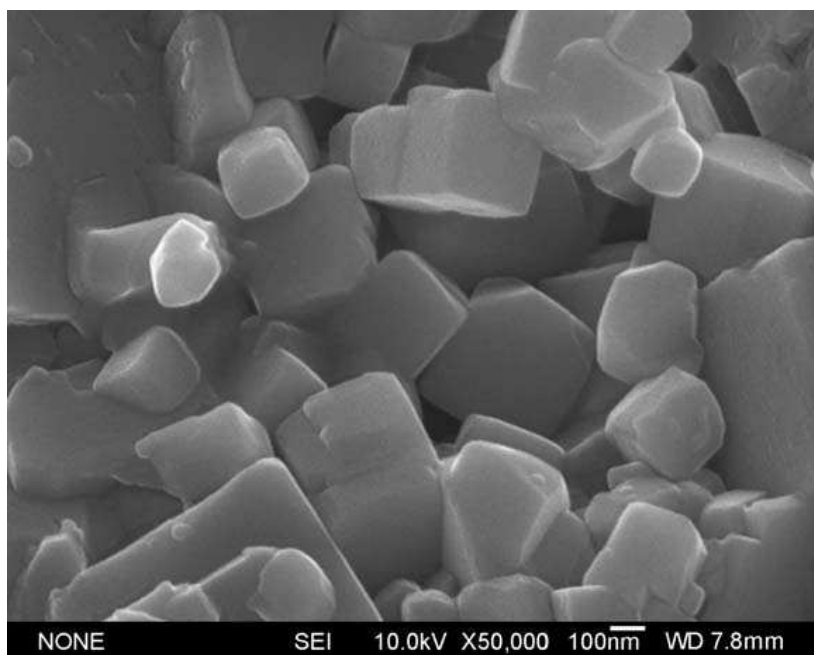
Obr. 3.5.14 Teplotní závislost dielektrické konstanty a dielektrických ztrát při 10 KHz a) MS vzorky a b) CS vzorky [32]



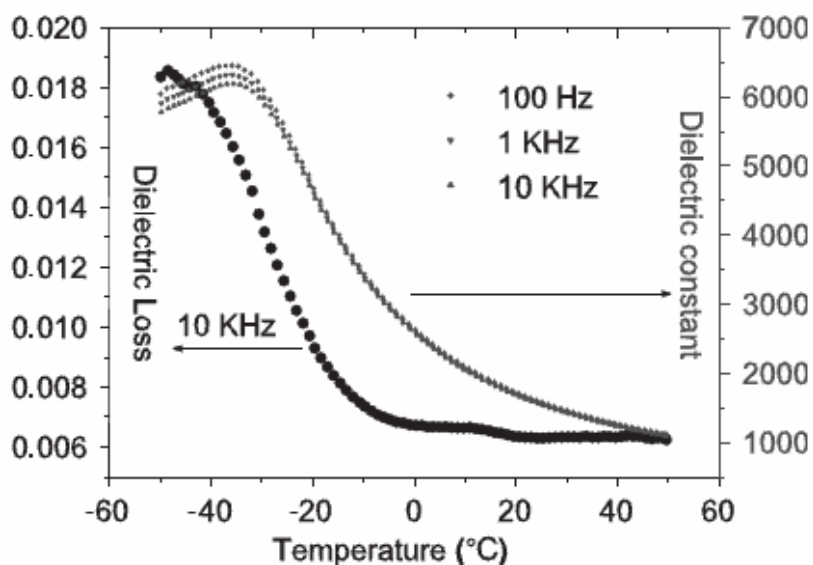
Obr. 3.5.15 P – E smyčka MS a CS vzorků keramik a) BST10, b) BST20 a c) BST 30 [32]

Metodou spark plasma sintering (SPS) byl slinován prášek připravený sol-gel syntézou popsanou v kapitole 3.3 Syntézy [10]. Získaný BST prášek byl prosít sítím a umístěn do grafitové formy o průměru 15 mm pod tlakem 20 MPa. Zhutňování bylo dosaženo při teplotě 1050 °C po dobu 2 min s rychlostí ohřevu

100 °C/min. Získané disky byly žíhány v kyslíkové atmosféře na teplotu 800 °C/2h, aby se odstranil grafit. Vybrúšené a vyleštěné slinuté vzorky byly postříbřeny a vypáleny. Dielektrické vlastnosti byly měřeny LCR (impedance-capacitance- rezistence) metrem při 1, 10 a 100 kHz. Přítomnost fází byla hodnocena rentgenovou difrakcí, morfologie SPS slinutých keramik byla zkoumána SEM (skenovací elektronová mikroskopie) viz. obr. 3.5.16. Velikost zrn BST keramiky získaná SPS je ve srovnání s konvenční metodou (velikost zrn 1-10 μm) menší (100 – 1000 nm) díky rychlosti SPS slinování a kratšímu „nabíhání“ teploty (shorter soaking temperature). Teplotní závislost dielektrické konstanty a dielektrický ztrát při různých frekvencích ukazuje obr. 3.5.17 [10].

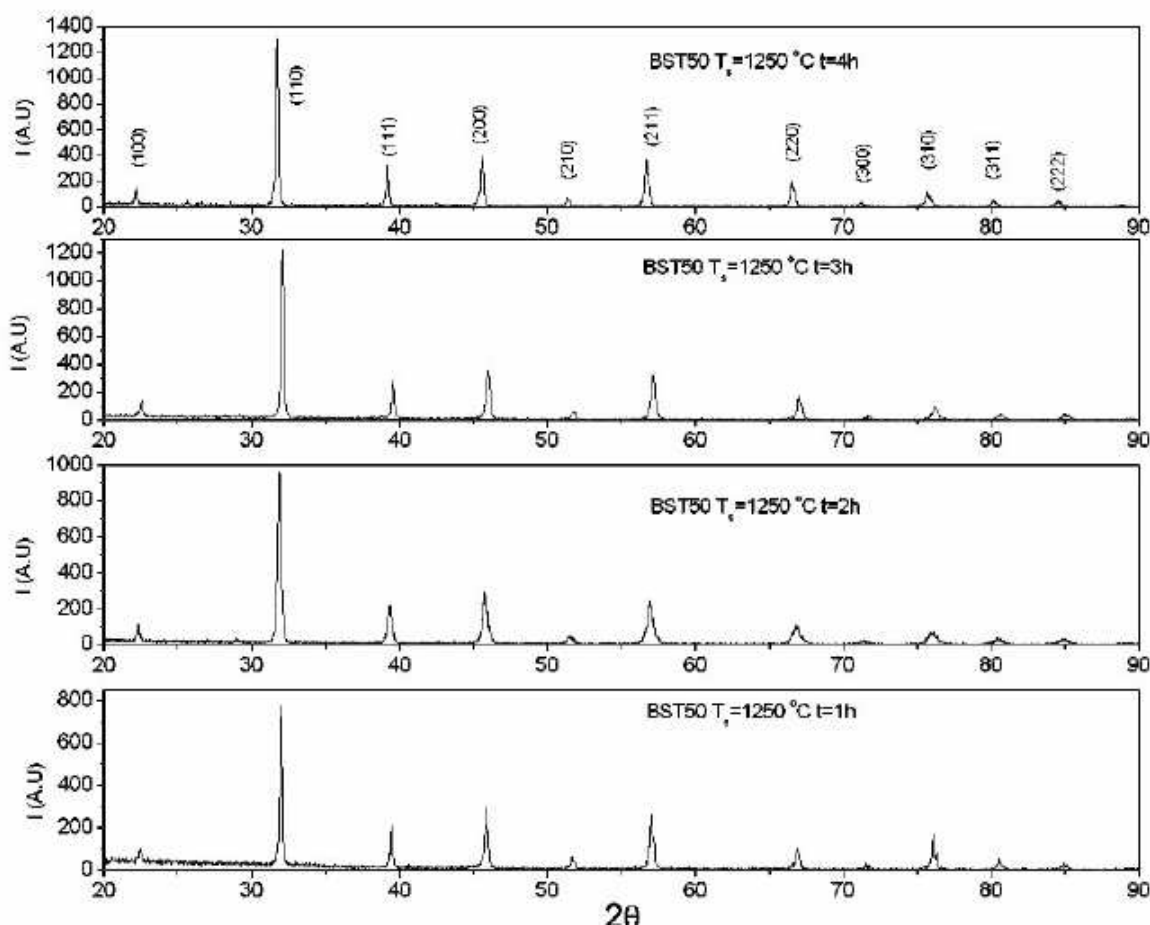


Obr. 3.5.16 SEM fotografie lomové plochy BST keramiky [10]

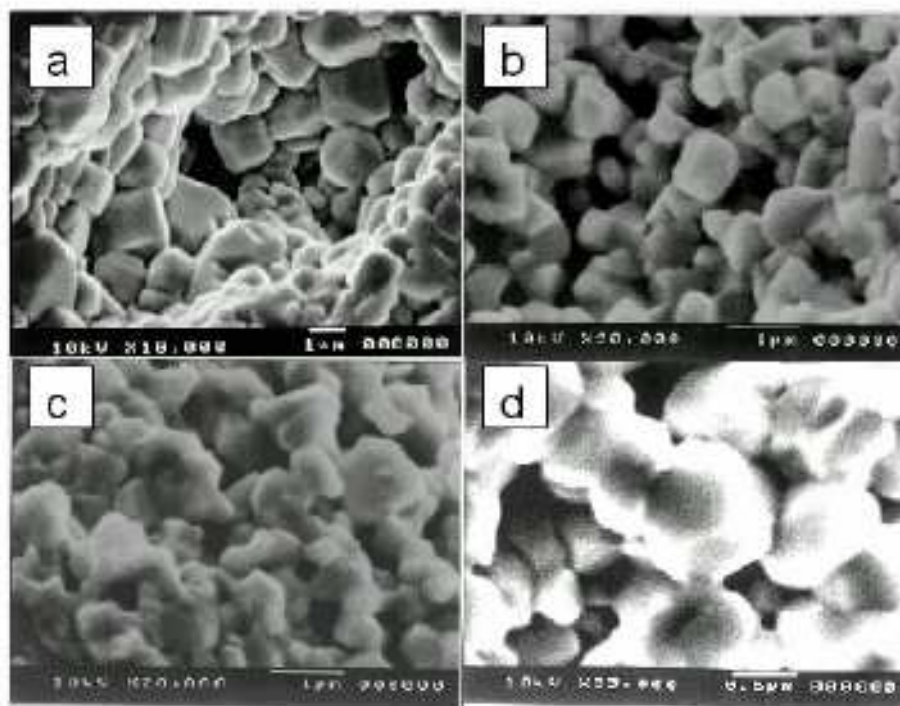


Obr. 3.5.17 Dielektrická konstanta jako funkce teploty při frekvenci 100 Hz, 1 a 10 kHz [10]

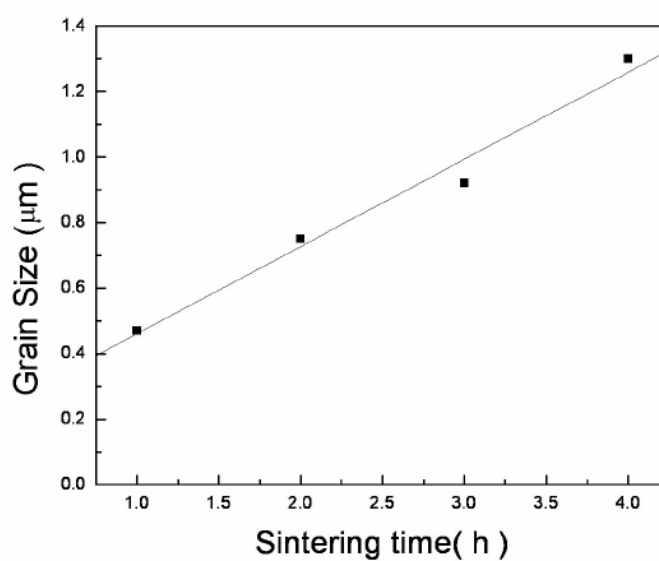
Keramický materiál o fázovém složení $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST50) připravili autoři článku [33] dvou-hodinovým mixováním prášků BaCO_3 , SrCO_3 a TiO_2 . Získaný prášek byl kalcinován dvě hodiny na teplotu 1000 °C. Z prášku byly vylisované disky o průměru 10 mm a tloušťky 2 mm. Tyto vzorky byly dále slinované ve vzdušné atmosféře na teplotu 1250 °C po dobu 1, 2, 3 a 4 hodin. Hustota slinutých vzorků se pohybovala v rozmezí 92 až 93 % teoretické hustoty. Jednofázové složení bylo určeno pomocí RTG difrakce (viz. obr. 3.5.18). Mikrostruktura všech slinutých vzorků BST50 keramiky byla rovnoměrná, zrna měla jednotnou velikost a stejný tvar jak je vidět na obr. 3.5.19. Velikost zrna byla závislá na čase. Z obr. 3.5.20 je zřejmé že velikost zrna rostla s časem.



Obr. 3.5.18 RTG spektrum BST50 vzorků slinutých na teplotě 1250 °C 1, 2, 3 a 4 hodiny [33]



Obr. 3.5.19 Mikrostruktura (SEM) BST50 vzorků slinutých při teplotě 1250 °C po dobu (a) 1 h (b) 2 h (c) 3 a (d) 4 h [33]



Obr. 3.5.20 Závislost velikosti zrn BST50 vzorků na době slinování [33]

V tabulce 3.6.4 jsou shrnuty informace o přípravě a vlastnostech BST keramiky uvedené v citovaných člancích.

Tabulka 3.6.4 Přehled přípravy a vlastnosti BST keramiky

Syntéza BST prášku	Druh slinování	Slinovací teplota [°C]	Hustota [%]	Pórovitost [%]	Velikost zrna [μm]	Zdroj
Mechanochemická (mletím prášků)	Konvenční mikrovlnné	1450	- -	6 3	1-20	[31]
mechanochemická	Konvenční mikrovlnné	1240 - 1320 1220 - 1300			0,9-2,9	[32]
Sol -gel	Spark plasma	1050	-	-		[10]
mechanochemická	Konvenční	1250	92 -93	-	0,48-1,32	[33]

Z uvedených informací vyplývá, že slinování BST keramiky je problematické z hlediska dosažení vysoké hustoty při současném zabránění abnormálního růstu zrn, což je pro BST keramiku typické. Práce je proto zaměřena na přípravu fázově čistého BST prášku s homogenní jemnou morfologií a jeho další zpracování tvarováním a slinováním v BST keramiku s cílem připravit hutnou keramiku s homogenní mikrostrukturou vhodnou pro měření dielektrických vlastností.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Experimentální materiál

Použité chemikálie:

- $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, Německo)
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema, ČR)
- NaOH (Onex, ČR)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etanol (lihovary Kojetín, laboratorně čistěný VUT)
- Butoxid titaničitý (Fluka, Německo)
- Triton (Fluka, Německo)
- H_2O (deionizovaná, výroba VUT)

4.2 Experimentální metody

Na základě výsledků bakalářské práce [16], byla pro přípravu prášku $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST70/30) zvolena metoda v kapalně fázi na bázi precipitace, která poskytovala prášek s nejlepšími vlastnostmi pro další zpracování.

Precipitační syntézy $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$

Pro tyto syntézy (ozn. S1-S4; S11;S12) byly použity reaktanty uvedené v tabulce 4.1. Poměr byl zvolen tak, aby odpovídal stechiometrii BST70/30. Nejprve byly chloridy rozpuštěny v 200 ml destilované vody a butoxid titaničitý byl zředěn ve 100 ml etanolu. Vzniklé dva roztoky byly za současněho míchání přikapávány do roztoku báze NaOH (NaOH + 200 ml destilované vody), pH roztoku bylo ~12. Roztok byl po celou dobu zahříván na teplotu 60 °C, vznikl bílý precipitát.

Poté roztok stárnul 24 hodin, následovně byl promyt destilovanou vodou a vysušen při teplotě 70 °C, následovně byl produkt kalciován. Podmínky reakce a kalcinační teploty jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Reakční podmínky precipitačních syntéz a kalcinační teploty produktů

Označení syntézy	Zdroj Ti^{4+}	Zdroj Ba^{2+}	Zdroj Sr^{2+}	Báze	Povrchově aktivní látka	Kalcinační teplota [°C]
S1	Butoxid 18,7 g	Chlorid 9,5 g	Chlorid 4,4 g	NaOH 16,0 g	-	600 1000
S2	Butoxid 18,7 g	Chlorid 9,5 g	Chlorid 4,4 g	NaOH 160,0 g	-	600 1000
S3	Butoxid 18,7 g	Chlorid 9,5 g	Chlorid 4,4 g	NaOH 16,2 g	Triton 16,5 g	600 1000
S4	Butoxid 18,7 g	Chlorid 9,5 g	Chlorid 4,4 g	NaOH 160,0 g	Triton 20,8 g	600 1000
S11	Butoxid 93,6 g	Chlorid 76,2 g	Chlorid 35,2 g	NaOH 128,1 g	-	600
S12	Butoxid 93,6 g	Chlorid 76,2 g	Chlorid 35,2 g	NaOH 128,1 g	Triton 131,7 g	600

Analýza práškových produktů

Mikrostruktura kalcinovaných prášků byla zkoumána pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) na přístroji Philips XL30. Ze získaných fotografií ze SEM byla pozorována morfologie prášků, aglomerace částic a jejich přibližná velikost. Dále byla u práškových produktů provedena rentgenová difrakční analýza (RTG) na přístroji X'Pert Pro od firmy Philips s užitím $\text{CoK}\alpha$ záření a změřený měrný povrch (BET) pomocí přístroje Quantachrome Chembet – 3000, vzorky byly temperovány při teplotě 473 K, měření probíhalo adsorpcí dusíku při teplotě 77 K. Z hodnot měrného povrchu byly za předpokladu

kulových částic vypočteny hustoty průměrů částic pomocí vzorce (6) a s použitím teoretické hustoty $5,763 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

$$D = \frac{6}{\rho \cdot SS_{\text{BET}}} \quad [\mu\text{m}] , \quad (6)$$

kde $D [\mu\text{m}]$ je průměrná velikost částice

$\rho [\text{g}/\text{cm}^3]$ je teoretická hustota

$SS_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}]$ je měrný povrch.

Příprava BST keramiky

Pro přípravu BST keramiky byly vybrány prášky, které měly po kalcinaci definované jednofázové složení odpovídající BST, a to kubické fázi BST. Prášky připravené precipitační syntézou s ozn. S11 a S12 kalcinované na 600°C . Část každého prášku byla před lisováním rozemleta v kulovém mlýnu. Vzniklá směs se mlela po dobu 4 h.

Z práškových produktů byl navážen násyp o hmotnosti 5 g do pryžové formy o průměru 25 mm, vzorek byl 12 min vakuován, po té izostaticky lisován po dobu 5 min tlakem 300 MPa (Autoclave Engineering Inc., USA). Následovalo rozřezání vzorků na poloviny a čtvrtiny disku („green body“) a vybroušení. Dále byly vzorky slinuty standardním cyklem při teplotách 1200°C až 1500°C (rychlost ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$; rychlost ochlazování $25^\circ\text{C}/\text{min}$) v odporové peci Nabertherm HT 08/17. Z každého materiálu byl připraven vzorek pro dilatometrické měření, který byl upraven do tvaru hranolu s planoparalelními čelními plochami.

Dilatometrické měření vzorků probíhalo ve vysokoteplotním dilatometru Linseis L70/1700 (viz. obr. 4.2.1). Vzorek byl vložen do měřicí části přístroje skládající se z trubice vyrobené z Al_2O_3 , pohyblivého a pevného dorazu. Ohřev byl prováděn pomocí grafitového topení s mírným přetlakem dusíku. Změny délky vzorku v závislosti na teplotě byly zaznamenány pomocí softwaru dilatometru, z této závislosti byla vyhodnocena slinovací křivka.



Obr. 4.2.1 Dilatometr L70/1700

Série vzorků (S11, S12 mleté a nemleté) byly předslinuty na teplotu 1300°C (S11 mletý) a 1400°C (S11, S12 mleté i nemleté) a doslinuty metodou hot isostatic pressing v zařízení ABRA Shirk (Švýcarsko) v argonové atmosféře a tlaku 198MPa bez použití skleněné nebo kovové kapsle.

Analýza BST keramiky

Hustota slinutých vzorků byla stanovena pomocí Archimédovy metody (dle normy ČSN EN 623-2). Vzorky byly 1 hodinu sušeny pod infralampou, poté zváženy (m_1). Dále byly vzorky vakuovány 30 minut v exsikátoru, poté byly zality destilovanou vodou s malým množstvím smáčedla a opět 30 minut vakuovány. Následovalo zavzdušnění a po uplynutí 30 minut se vzorky zvážily v kapalném prostředí (m_2). Po jemném osušení vzorků filtračním papírem se vzorky opět zvážily bez přebytké vody (m_3). Ze získaných hodnot hmotností a teoretické hmotnosti bylo dle rovnice (7) - (9) stanovena relativní hustota (ρ_{rel}) a relativní podíl otevřených ($V_{o_{rel}}$) a uzavřených pórů ($V_{c_{rel}}$). Hmotnost vzorků byla měřena na váhách Mettler AG 64 (SRN, obr. 4.2.2).

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor.}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (7)$$

$$V_{o_{rel}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot 100 \quad [\%] \quad (8)$$

$$V_{c_{rel}} = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 - \rho_{rel} \quad [\%] \quad (9)$$

Teoretická hustota BST materiálu byla použita 5,763 g·cm⁻³.



Obr. 4.2.2 Laboratorní váha Mettler AG 64

Slinuté vzorky byly v kovové formě zasypány polystyrénem a vloženy na hodinu do sušárny. Následně byl povrch vzorků upraven na přístroji Tegra Pol-2, parametry broušení a leštění jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2 Keramografická úprava povrchu keramiky

Operace	Typ kotouče	Zvlhčení kotouče	Otáčky (min^{-1})	Otáčení	Přítlak (N)	Doba (min)
hrubování	MD LARGO	Voda+JAR	300	nesousledné	30	5
	120				25	2
	220					
broušení	MD DAC	9 μm suspenze +JAR	150	sousledné	20	10
					15	10
Jemné broušení	MD DAC	3 μm suspenze +JAR	150	sousledné	20	10
					15	10
					10	10
leštění	MD DAC	1 μm suspenze +JAR	150	sousledné	15	10
					10	10

Po vybroušení a vyleštění byly vzorky vytaveny z polystyrenu a tepelně leptány při teplotě 1350 °C po dobu 7 minut. Poté byly vzorky připevněny na kovové držáky (disky) a pro zajištění vodivosti byly napařeny vrstvou ze slitiny zlato-paladium. Mikrostruktura keramických vzorků byla studována skenovacím elektronovým mikroskopem Philips XL30. RTG fázová analýza vybraných vzorků byla stanovena rentgenovým difraktometrem Rigaku SmartLab ve středovém fokusačním uspořádání s využitím záření $\text{CoK}\alpha$. Naměřená spektra byla přepočtena pomocí Rietveldova algoritmu. A jejich chemické složení bylo stanoveno pomocí EDS na přístroji EDAX připojeném k mikroskopu Philips XL30.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Prášky na bázi BST

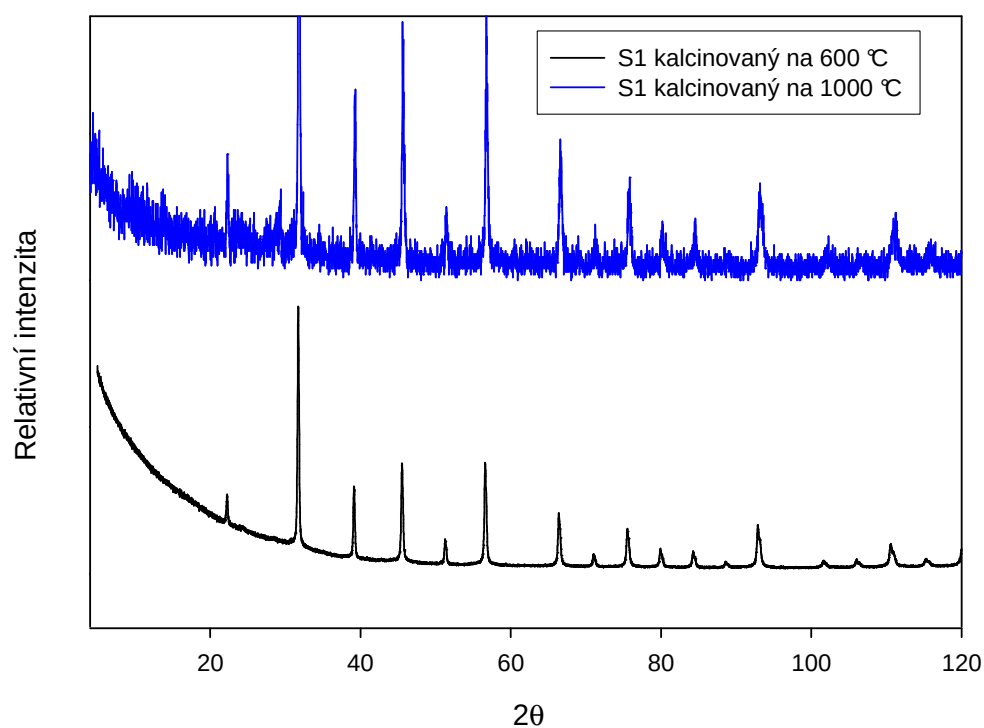
Výsledky analýz prášků připravených syntézami v kap. 4.2 jsou shrnuty v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1 Výsledky analýz produktů syntéz

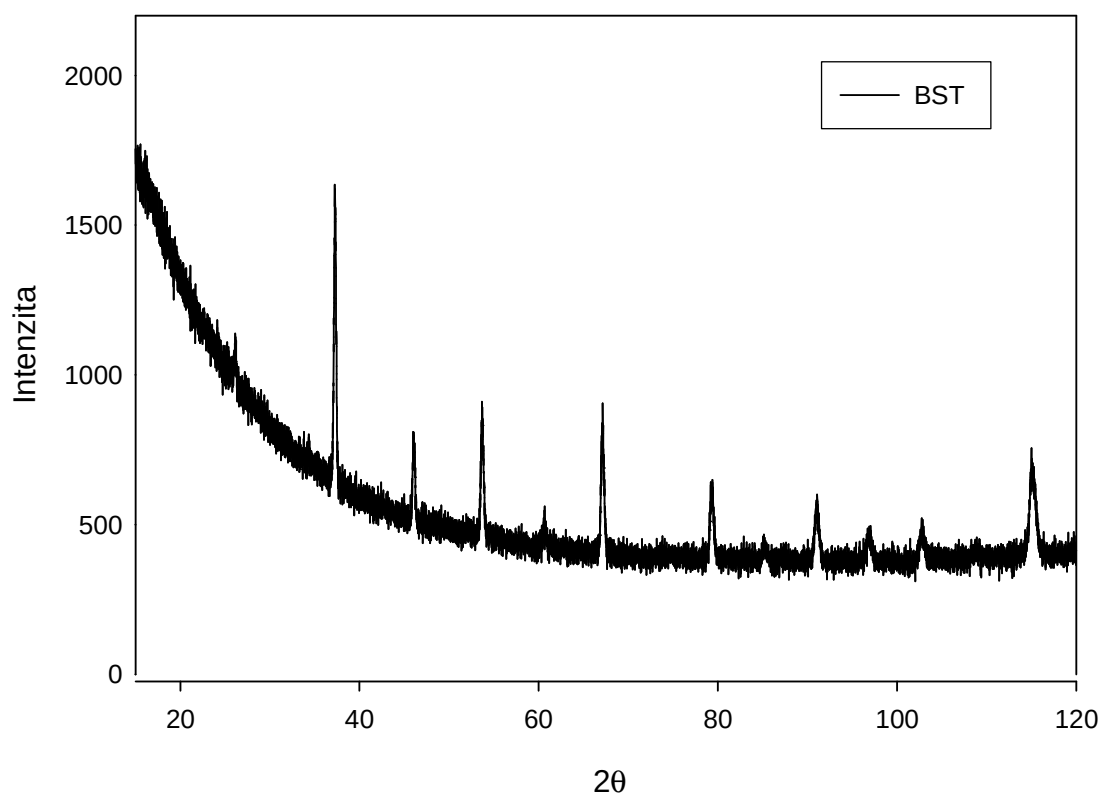
Označení syntézy	Kalcinační teplota [°C]	Fázové složení	SS_{BET} [m ² /g]	D_{BET} [nm]
S1 (S11)	600/1000	BaSrTiO ₃	8,6/3,1	125/336
S2	1000	BaSrTiO ₃		
S3 (S12)	600/1000	BaSrTiO ₃	12,9/3,0	81/347
S4	1000	BaSrTiO ₃		

Precipitační syntézou S1 a S2 z BaCl₂, SrCl₂ a Ti⁴⁺ butoxidu s použitím 0,3 a 3M roztoku NaOH a následnou kalcinací při 600 °C byly připravené jednofázové produkty barium stroncium titanátu. Z výsledků RTG analýzy prášků kalcinovaných na 1000°C (viz obr. 5.1 a obr. 5.2) je vidět, že koncentrace báze neměla vliv na výsledné fázové složení. Mikrostruktura produktů syntéz po reakci je vidět na obr. 5.3, částice měly srovnatelnou morfologii: kulovitý tvar o velikosti několika desítek nanometrů a byly mírně aglomerované. Z předchozích výsledků [16] bylo předpokládáno, že k vysrážení maximálního výtěžku barnatých a strontnatých iontů při syntéze je třeba silně alkalické prostředí, avšak z hlediska čistoty produktu je třeba volit nejnižší možné (účinné) množství báze. Proto byly při plánování experimentu zvoleny dvě koncentrace, z nichž nižší se ukázala pomocí analýzy fázového složení jako dostatečná pro vysrážení reaktantů a vznik žádaného fázového složení. Další analýzy a experimenty se tedy zaměřily na syntézu S1.

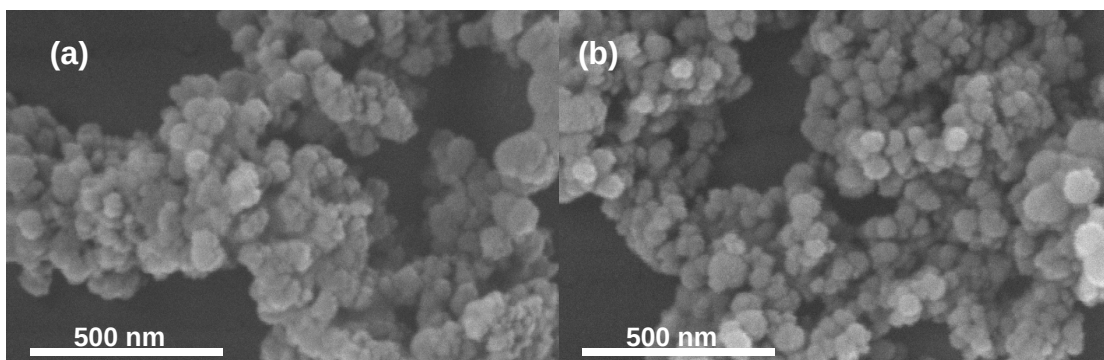
Kalcinací na 600°C si částice S1 připravené při nižší koncentraci báze ponechaly kulovitý tvar a jejich velikost se výrazně nezvětšila (viz obr. 5.4.a). Podle analýzy povrchu částic pomocí BET měly částice S1 měrný povrch 8,4m²/g, což za předpokladu kulových částic odpovídá průměru 125nm. Tato hodnota se shoduje s velikostmi zjištěnými pomocí SEM. RTG analýza ukázala, že již po kalcinaci na 600°C produkt obsahoval čistou BST fázi (obr. 5.1). Zvýšením kalcinační teploty na 1000°C se částice zvětšily až na velikosti kolem 300nm (viz obr. 5.4.c), což koreluje s hodnotami měrného povrchu 3,1 m²/g a z nich vypočteným průměrem částic S1 336nm. Experimenty kalcinace při 1000°C naznačují intenzitu růstu částic a jejich možnou velikost při slinování.



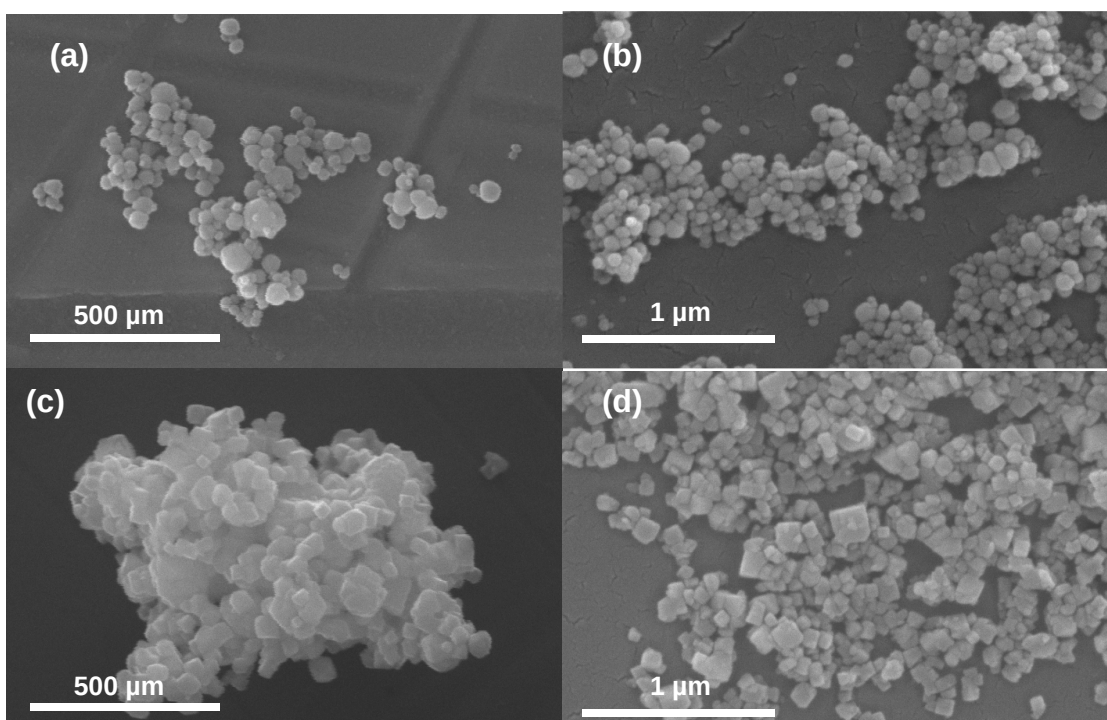
Obr. 5.1 RTG spektrum BST prášku připraveného syntézou S1



Obr. 5.2 RTG spektrum BST prášku připraveného syntézou S2 kalcinovaného na 1000°C



Obr. 5.3 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou (a) S1 (b) S2

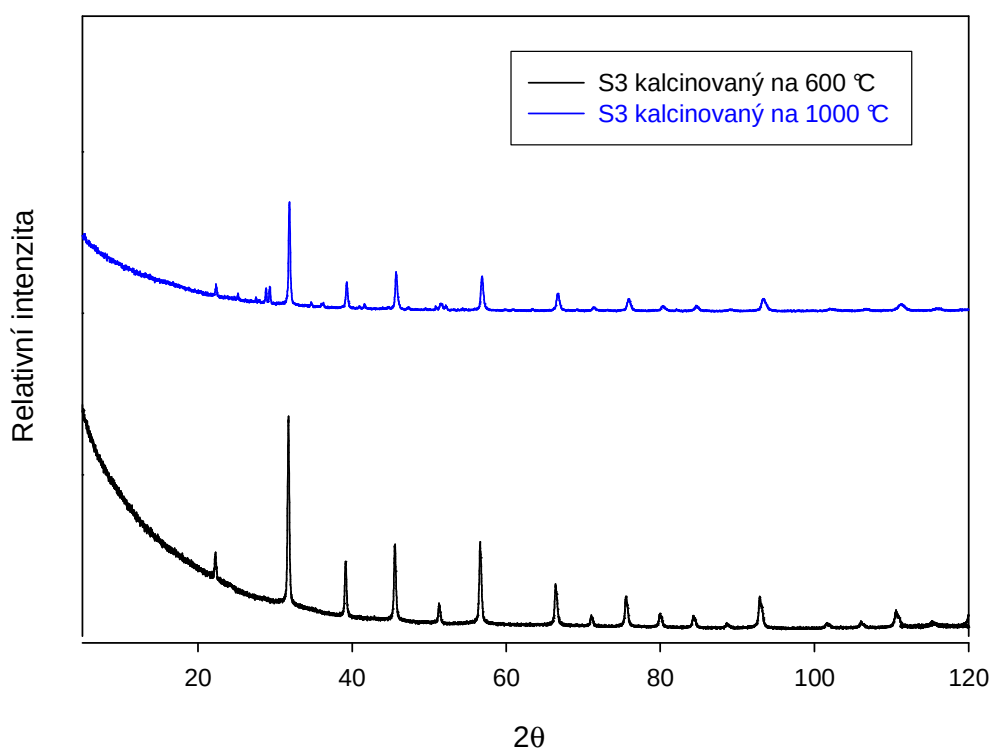


Obr. 5.4 Mikrostruktura kalcinovaných BST prášku (a) S1/ 600 °C
(b) S3/600 °C (c) S1/1000 °C (d) S3/1000 °C

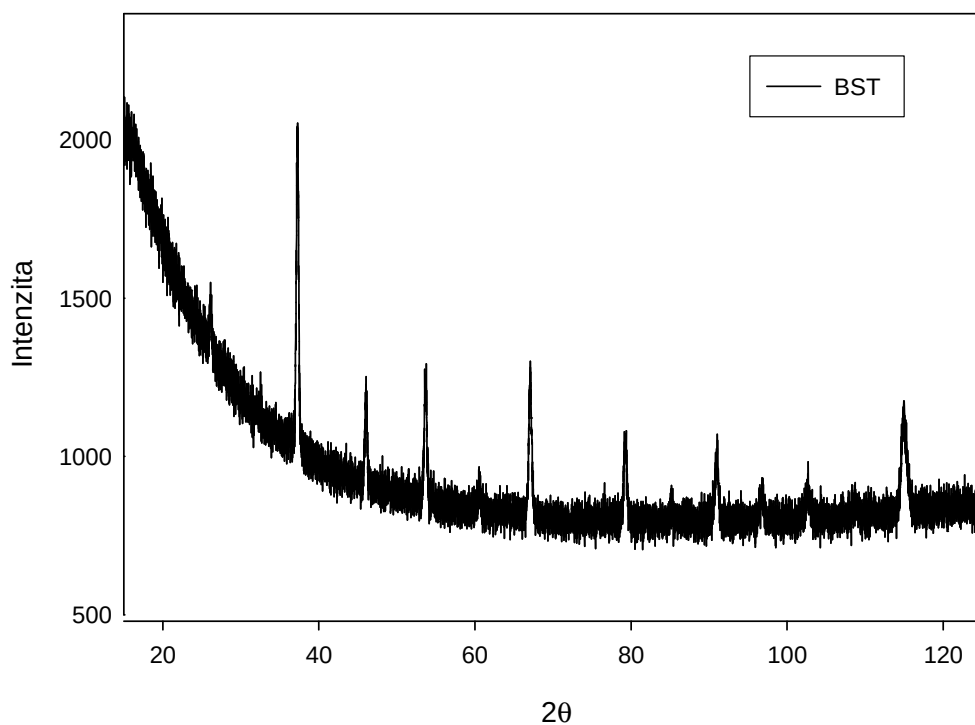
Pro snížení stupně aglomerace a zlepšení tvarovatelnosti a slinovatelnosti prášků byly stejné syntézy jako S1 a S2 provedeny v přítomnosti PAL Triton a označeny S3 a S4. Opět bylo zjištěno, že koncentrace báze neměla vliv na fázové složení produktu a v obou případech fázové složení produktů po kalcinaci na 1000 °C odpovídalo kubické fázi BaSrTiO_3 (viz. obr. 5.5 a obr. 5.6). Morfologie těchto prášků po reakci je vidět na obr. 5.7, částice měly srovnatelnou morfologii jako částice připravené bez PAL (viz obr.5.3).

Pro další experimenty a analýzy byl tedy vybrán opět prášek připravený při nižší koncentraci NaOH označený S3. Kalcinací na 600 °C došlo k minimálnímu růstu kulovitých částic. SEM analýza (viz obr 5.7.b) ukazuje srovnatelnou morfologii částic jako u částic připravených bez PAL, avšak BET analýza ukázala větší měrný povrch – $12,9\text{m}^2/\text{g}$, což odpovídá průměru kulové částice 80nm. Kalcinací na 600 °C vznikla v produktu jediná BST fáze (viz obr. 5.5). Zvýšením kalcinační teploty prášku S3 na 1000 °C došlo ke srovnatelnému růstu částic jako v případě částic S1 (bez PAL) na velikost kolem 300nm, což bylo potvrzeno BET analýzou (měrný povrch: $3\text{m}^2/\text{g}$, $D = 347\text{nm}$). Na základě těchto

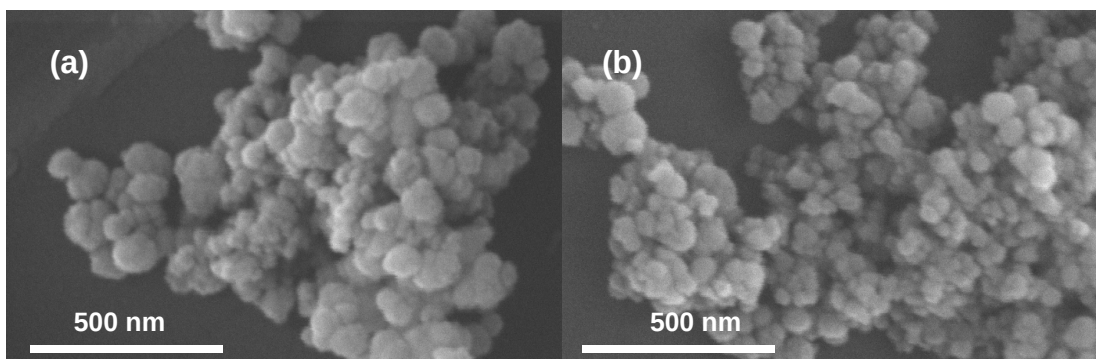
výsledků byla syntézami typu S1 a S3 připravena větší množství prášků (asi 60g-dostatečné množství pro experimenty tvarování a slinování) , které byly označeny S11 a S12. Po kalcinaci na 600°C byla část prášků pro zvýšení homogenity morfologie a tím zlepšení tvarovatelnosti a slinovatelnosti pomleta. SEM snímky mletých částic prášků jsou vidět na obr. 5.8. Srovnáním s morfologií částic nemletých (viz. obr. 5.7) není patrný výrazný vliv mletí na morfologii částic, podobně jako u částic připravených v přítomnosti PAL. To však mohou potvrdit nebo vyvrátit pouze další experimenty při tvarování a slinování syntetizovaných prášků.



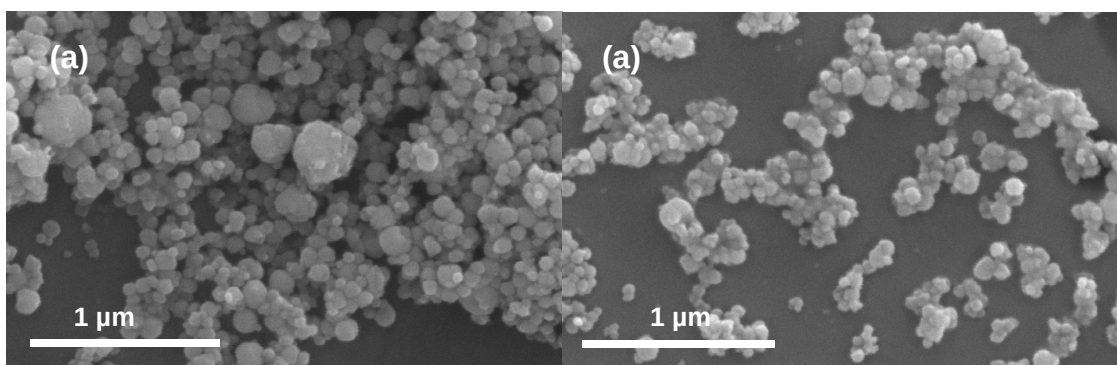
Obr. 5.5 RTG spektrum BST prášku připraveného syntézou S3



Obr. 5.6 RTG spektrum BST prášku připraveného syntézou S4



Obr. 5.7 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou (a) S3 a (b) S4



Obr. 5.8 Mikrostruktura kalcinovaných BST prášků na 600 °C po mletí
(a) S11 a (b) S12

Keramika na bázi BST

Slinování standardním cyklem

Keramické vzorky byly slinuty po dobu jedné hodiny v rozmezí teplot 1200-1500°C (rychlost ohřevu 5°C/min, rychlost ochlazování 25°C/min). Po slinutí byla změřena jejich relativní hustota, relativní podíl otevřených a uzavřených pórů, které jsou uvedeny v tabulce 5.2 pro vzorek S11 a 5.3 pro vzorek S12. Z výsledků plyne, že nejvyšší relativní hustoty měly vzorky z mletého prášku S12 slinuté na 1250°C a 1350°C, a to 90,7%, resp. 90,8%, což koreluje i s nízkými hodnotami relativní otevřené pórovitosti. Relativní hustota ostatních vzorků se pohybovala v rozmezí od 81,9 do 89,4%. Vzhledem k dosavadním zkušenostem s podobnými materiály byly naměřené hustoty nízké. Z grafické závislosti otevřené pórovitosti na teplotě slinování (obr.5.9), je zřejmé že póry všech vzorků se začaly uzavírat v intervalu teplot od 1250°C do 1300°C. U vzorku S12 mletého i nemletého otevřená pórovitost při vyšších teplotách stoupala pravděpodobně z důvodu popraskání vzorku.

Tabulka 5.2 Závislost relativní hustoty prášků S11 na slinovacím cyklu

Vzorek	S11 mletý			S11 nemletý		
Slinovací teplota [°C]	ρ_{rel} [%]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]	ρ_{rel} [%]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]
1200	82,6	13,3	4,1	83,7	12,0	4,3
1250	88,7	0,7	10,6	86,9	6,3	6,7
1300	88,2	0,3	11,5	87,9	5,3	6,8
1350	89,4	0,0	10,8	88,9	2,3	8,7
1400	86,4	0,1	8,7	88,5	0,3	11,2
1500	81,9	0,3	17,8	88,3	0,1	9,9

Vysvětlivky:

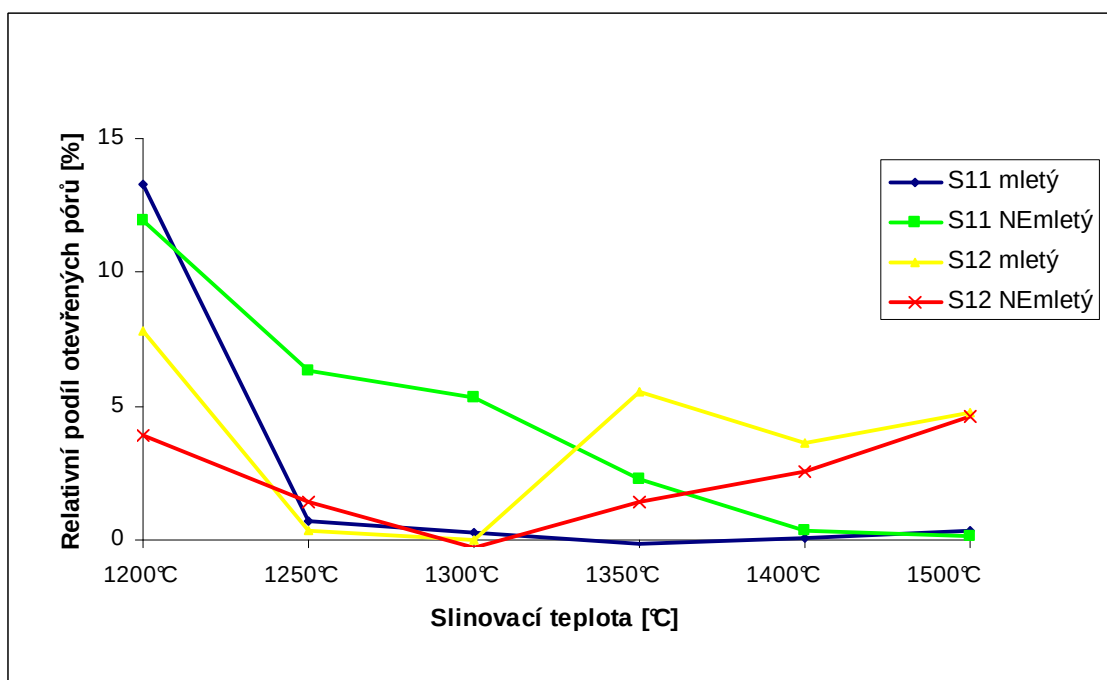
ρ_{rel} relativní hustota vzorků

$V_{o,rel}$ relativní podíl otevřených pórů

$V_{c,rel}$ relativní podíl uzavřených pórů

Tabulka 5.3 Závislost relativní hustoty prášků S12 na slinovacím cyklu

Vzorek	S12 mletý			S12 nemletý		
Slinovací teplota [°C]	ρ_{rel} [%]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]	ρ_{rel} [%]	$V_{o,rel}$ [%]	$V_{c,rel}$ [%]
1200	87,3	7,8	4,9	88,3	3,9	7,8
1250	90,7	0,3	9,0	88,0	1,4	10,6
1300	90,9	0,0	9,2	88,0	0,0	12,3
1350	86,5	5,5	8,0	87,9	1,4	10,6
1400	87,7	3,6	8,7	87,1	2,6	10,3
1500	85,3	4,8	9,9	86,5	4,6	8,8



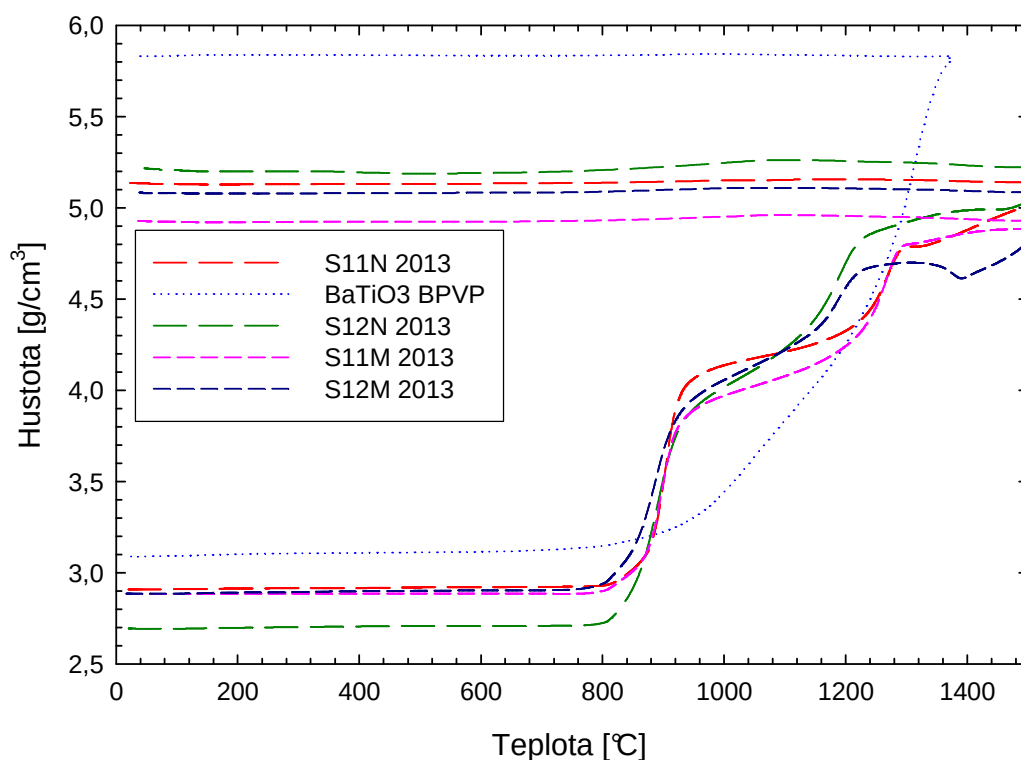
Obr. 5.9 Grafická závislost pórovitosti na slinovací teplotě

Dilatometrické měření bylo provedeno u vzorku S11 a S12 mletého i nemletého s prodlevou 1 hodina na teplotě 1500 °C. Slinovací cykly pro dilatometrické měření jsou společně s výslednými relativními hustotami uvedeny v tabulce 5.4. Relativní hustota vzorků byly nízké, pohybovaly se v rozmezí 85,5 - 90,6.

Tabulka 5.4 Slinovací cykly pro dilatometrická měření a relativní hustoty

Vzorek	Slinovací teplota [°C]	Délka prodlevy [hod]	ρ_{rel} [%]
S11 mletý	1500	1	85,5
S11 nemletý	1500	1	89,2
S12 mletý	1500	1	88,2
S12 nemletý	1500	1	90,6

Ze slinovacích křivek sestavených z hodnot dilatometrických měření (viz obr. 5.10) je patrné, že materiál nevykazoval obvyklé chování, které připomíná tvarově písmeno „S“ (pro názornost je ukázána slinovací křivka BaTiO_3 , která měla klasický průběh [34]), kdežto slinovací křivky měly ve všech případech složitější tvar, což poukazuje na možný výskyt fázových transformací za daných teplot. Materiály začaly slinovat při teplotě 800°C, při teplotě kolem 900°C bylo pozorováno první zpomalení slinování (zakřivení), které bylo pravděpodobně způsobeno fázovou transformací. Další pokles rychlosti zhutňování by mohl být způsoben přechodem do finální fáze slinování.



Obr. 5.10 Slinovací křivka – závislost hustoty na teplotě

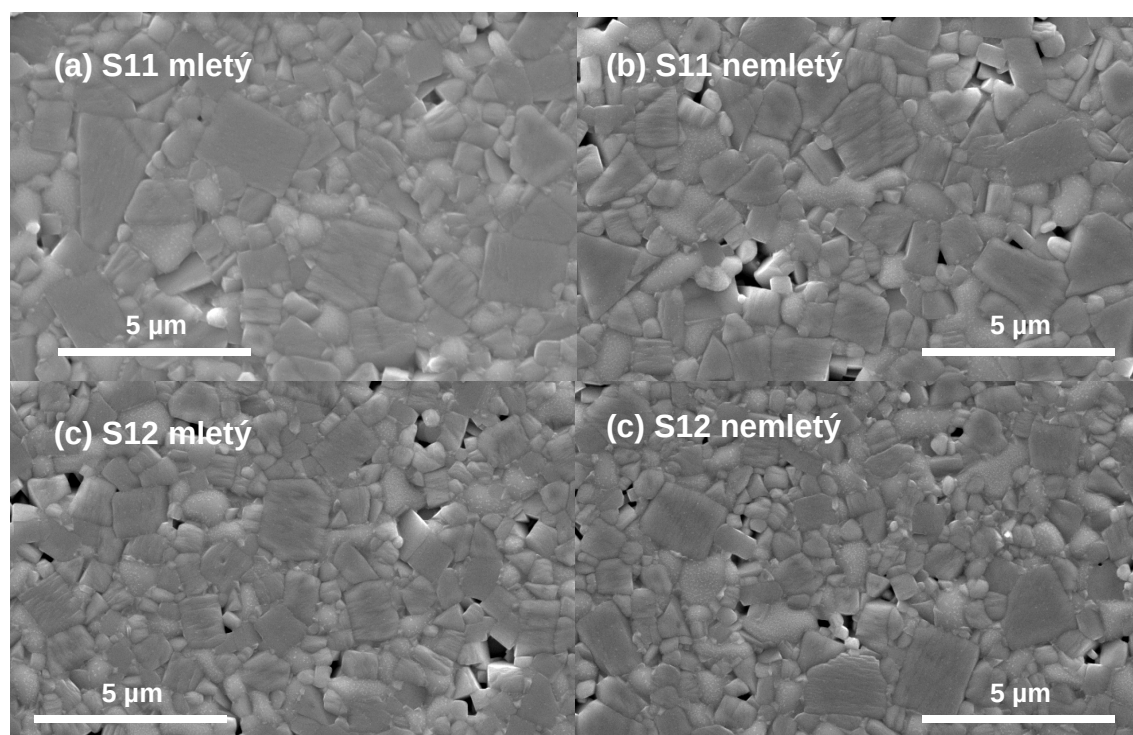
Slinování optimalizovaným cyklem

Z důvodu předpokládané fázové transformace byl zvolen „pomalejší“ slinovací cyklus (do 250°C byla rychlost ohřevu 5°C/min, poté byla rychlost zpomalená na 100°C/h tj. ~1,67°C/min do teploty 1000°C, kde byla provedena 4 h výdrž, aby měla transformace dostatek času na proběhnutí a následný ohřev rychlostí 5°C/min na 1400°C a výdrž 1h, rychlost chladnutí byla 20°C/min. V tabulce 5.5 jsou uvedeny hodnoty relativní hustoty, relativní podíl otevřených a uzavřených pórů. Z výsledků je vidět, že objem otevřených pórů byl u vzorku S11 mletého a nemletého v porovnání se standardním nezpomaleným cyklem (tabulka 5.5) větší 1,5%, resp. 2,3%) a relativní hustota mírně vyšší 88,5%, resp. 89,6%. U vzorku S12 mletého a nemletého slinutým zpomaleným cyklem došlo v porovnání s nezpomaleným cyklem k vyššímu zhutnění vzorků a to na hodnoty přesahující 90%TD (92,4%, resp. 90,6%), při současném snížení otevřené poróznosti na 0,3%, resp. 0,3%. U těchto slinutých vzorků byla provedena keramografická příprava vzorku pro pozorování na SEM, kde byla následně orientačně stanovena velikost zrn (viz tabulka 5.5, obr. 5.11). Z tabulky 5.5 je zřejmé, že rozměry zrn jednotlivých vzorků byly srovnatelné a pohybovaly se v rozmezí 1,4-1,5 μm u vzorků S11 a od 1,3-1,4 μm u vzorků S12. Mikrostruktura byla u všech vzorků srovnatelná. Na vzorcích byla pozorována nehomogenní morfologie zrn, kdy se mikrostruktura skládala ze dvou typů zrn: z větších hranatých zrn obdélníkového tvaru a tmavšího zabarvení a z menších zaoblených zrn světlejšího zabarvení (zobrazeno pomocí zpětně odražených elektronů). Byla provedena chemická analýza zrn prášků nemletých pomocí EDS (viz. tabulka 5.6), která ukázala, že obě odlišná zrna obsahují shodné prvky: barium, stroncium, titan a kyslík, avšak v odlišných

poměrech. Za předpokladu přítomnosti kubické BST fáze, která byla potvrzena u prášků kalcinovaných na 1000°C a s přihlédnutím k míře nepřesnosti měření bylo možno přepočítat molární poměry jednotlivých prvků na soustavu BST a navrhnout přibližný vzorec fáze (viz tabulka 5.6). Pro větší tmavá zrna obdélníkového tvaru bylo vypočteno následující chemické složení vzorcem $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ a pro menší světlá zaoblená zrna $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$. Z těchto výsledků je patrné, že při slinování došlo k výše zmiňovaným fázovým transformacím, jak také naznačovaly slinovací křivky. Dvou fázové složení potvrdila i RTG analýza (viz obr. 5.12).

Kvalitativní fázová analýza provedená pomocí PDF-2 databáze určila přítomnost fáze kubické $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$ a ortorombické Ba_2TiO_4 . Chemická analýza provedená pomocí EDS však určila přítomnost stroncia v obou analyzovaných fázích (viz tabulka 5.6). Na základě tohoto zjištění byla provedena nová kvalitativní analýza ortorombické fáze a nalezení dva vhodné kandidáty $(\text{Ba}_{1,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$ a $(\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$. Jejich přítomnost nelze ověřit výpočtem, protože v ICSD databázi neexistují jejich modely.

Na základě uvedených výsledků je možné shrnout, že úprava prášku PAL nebo mletím neměla výrazný vliv na mikrostrukturu a na fázové složení keramiky. Z důvodu fázové transformace při slinování keramiky je třeba považovat relativní hustoty získané při slinovacích experimentech za nepřesné, nicméně použitelné pro vzájemné porovnávání z hlediska zvýšení či poklesu hustot různými slinovacími metodami.



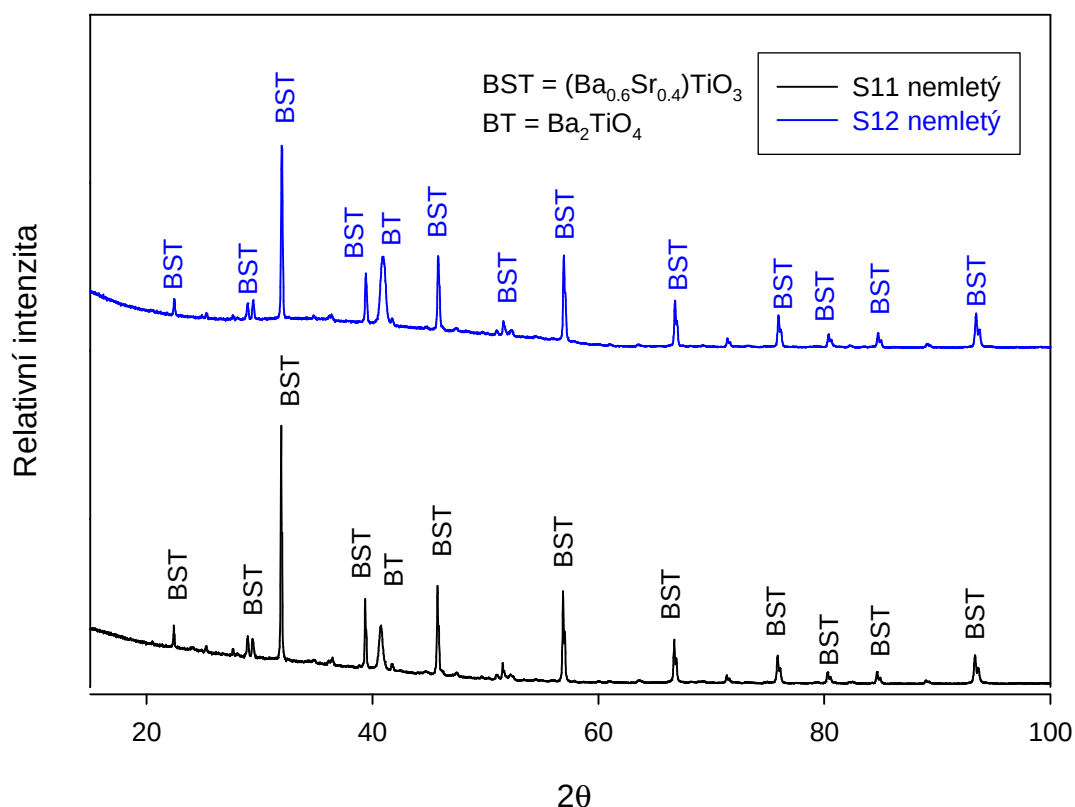
Obr. 5.11 Mikrostruktura BST keramiky slinutá při teplotě 1400 °C připravené z prášku (a) S11 mletého (b) S11 nemletého (c) S12 mletého (d) S12 nemletého

Tabulka 5.5 Relativní hustoty, relativní podíly otevřených a uzavřených pórů a průměrné velikosti zrna při slinování při slinování 1400°C/h a průměrné velikosti zrna při slinování při slinování 1400°C/h

Slinovací cyklus : 1400 °C/1 h (prodleva na 1000°C/ 4h)				
Vzorek	S11		S12	
	mletý	nemletý	mletý	nemletý
Velikost zrn [μm]	1,5	1,4	1,3	1,4
ρ_{rel} [%]	88,5	89,6	92,4	90,6
V_{Orel} [%]	1,5	2,3	0,3	0,3
V_{Crel} [%]	9,98	8,2	7,29	9,10

Tabulka 5.6 Chemická analýza BST keramiky

Vzorek	Barva zrna	Ba [at.%]	Sr [at.%]	Ti [at.%]	O [at.%]	Možná fáze
S11 nemletý	Tmavá	12,7	11,6	24,3	51,4	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$
	Světlá	21,5	5,4	19,4	53,7	$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$
S12 nemletý	Tmavá	11,3	10,8	24,4	53,2	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$
	Světlá	20,0	5,0	19,9	55,1	$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$



Obr. 5.12 RTG spektrum připravené z nemletých prášků S11 a S12 zpomaleným slinovacím cyklem

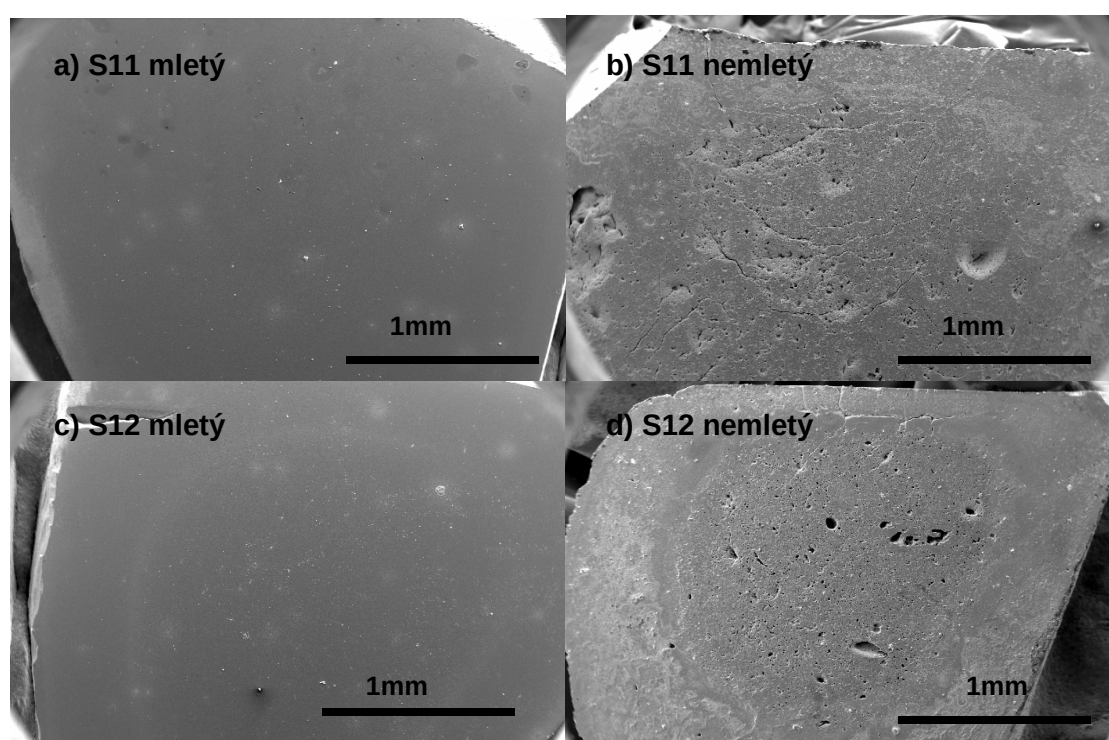
Příprava vzorků s následným doslinutím pomocí Hot Isostatic Press (HIP) Experimenty s „pomalejšími“ cykly 1400°C/1h s prodlevou na 1000°C/4h byly zopakovány a následně byly vzorky HIPovány. Nejvyšší hustoty před HIPováním dosahovaly vzorky S11, S12 upravené mletím (viz tabulka 5.7). Výsledky po HIPování jsou shrnuty v tabulce 5.8, ze kterých je vidět, že relativní hustoty připravené z mletých prášků S11 a S12 se HIPováním zvýšily. Vzorek S11 mletý měl před HIPováním relativní hustotu 89,8%, která se po HIPování zvýšila o 6,7% tj. na 96,4%. U vzorku S12 mletého se relativní hustota zvýšila o 5% z 90,9% na 95,7%. Hustota vzorku S11 nemletého měla po HIPování téměř srovnatelnou hustotu jako před HIPováním – 89,6%. Hustota vzorku S12 nemletého se HIPováním zvětšila o necelé 2% na hodnotu 88,2%. Z těchto výsledků je jasné, že mletí prášků mělo významný vliv na slinování, zatímco PAL látka slinování neovlivnila. Částice byly pravděpodobně rovnoměrně uspořádané, tudíž se za pomoci tlaku lépe slinuly. Mikrostruktura vzorků slinutých pomalejším cyklem a doslinutých pomocí HIP jsou vidět na obr. 5.13. Je vidět, že mikrostruktury vzorků doslinutých HIPováním jsou výrazně odlišné u těch připravených z prášků S11 a S12 mletých, kdy je mikrostruktura homogenní a hutná a z prášků S11 a S12 nemletých, kdy je vidět hutná okrajová vrstva vzorků a porézní střed. Tyto výsledky korelují se zjištěnými hustotami, kdy homogenní mikrostruktura mletých vzorků odpovídala vyšší hustotě (viz Tabulka 5.8). Z detailů na obr. 5.13 jsou patrné rozdíly v mikrostruktuře mezi „mletým“ a „nemletým“ typem vzorku. Detail mikrostruktury zrn vzorku S11 a S12 mletého je vidět na obr. 5.14 a podobně jako u vzorků slinovaných bez HIPování byla tvořena dvěma typy zrn: většími hranatými obdélníkového tvaru a menšími zaobleného tvaru. Průměrná velikost zrn vzorku S11 mletého byla 2,2μm a S12 mletého byla 2,4μm. Mikrostruktura složená z dvou typů zrn naznačuje dvofázové složení jako v případě vzorků bez HIPování, velikost zrn však byla mírně větší. V případě vzorků S11 a S12 nemletých vznikla u obou vzorků podobná mikrostruktura (viz. obr. 5.15). Byla tvořená hutnou okrajovou vrstvou složenou ze zrn zaoblených s průměrnou velikostí zrn u vzorku S11 3,1μm a u vzorku S12 3,0μm. Střed vzorků byl porézní a byl tvořen krychlovitými až kvádrovitými zrny o velikosti 2,3μm (S11), resp. 2,7μm (S12).

Tabulka 5.7 Hodnoty relativních hustot a relativního podílu otevřených a uzavřených pórů vzorků po předsunutí „pomalým“ cyklem

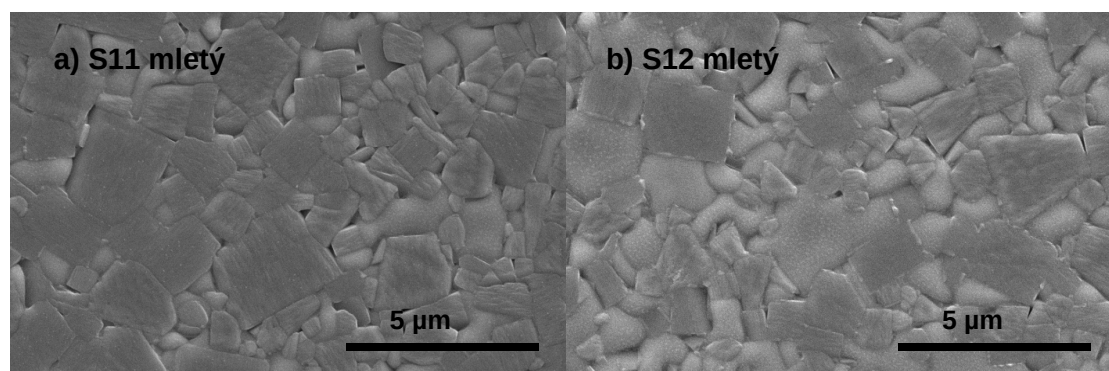
Vzorek	Slinovací cyklus : 1400 °C/1 h (prodleva na 1000°C /4h)			
	S11		S12	
	mletý	nemletý	mletý	nemletý
ρ_{rel} [%]	89,8	89,3	90,9	86,4
V_{Orel} [%]	0,0	0,0	0,1	0,1
V_{Crel} [%]	10,4	10,7	9,0	13,5

Tabulka 5.8 Hodnoty relativních hustot a relativního podílu otevřených a uzavřených pórů vzorků po HIPování

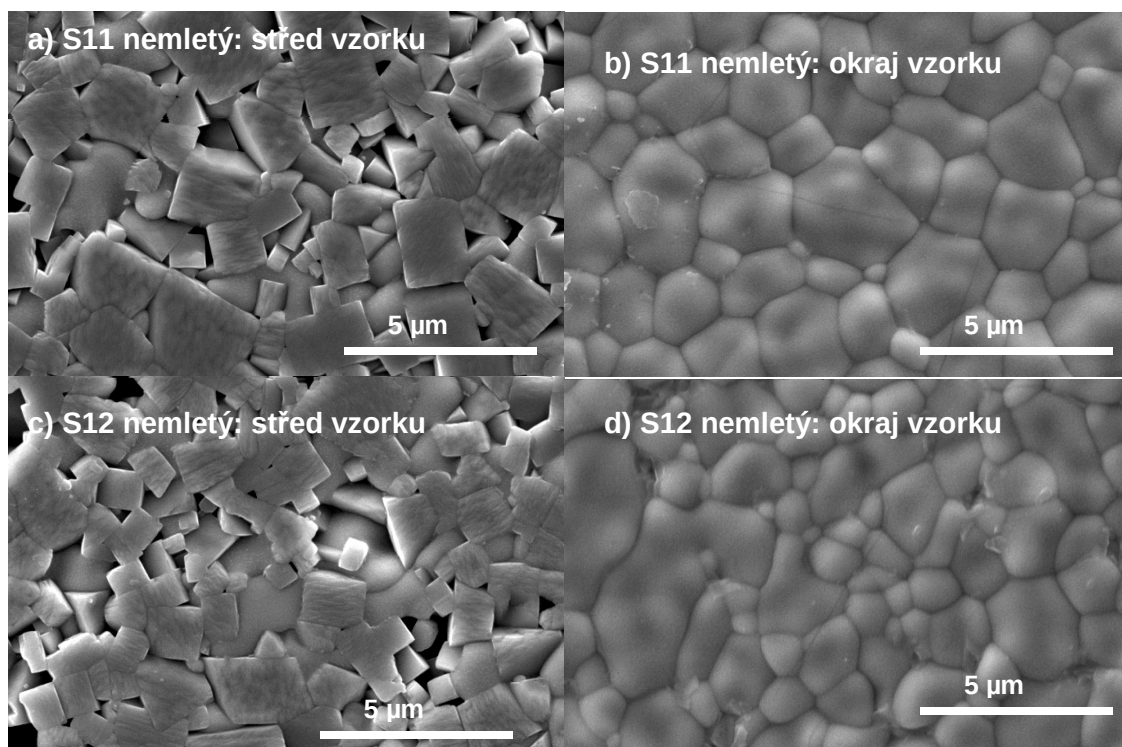
	Slinovací cyklus : 1400 °C/1 h (prodleva na 1000°C /4h)			
Vzorek	S11		S12	
	mletý	Nemletý okraj/ střed	mletý	Nemletý okraj/ střed
Velikost zrn [μm]	2,2	3,1/ 2,7	2,4	3,0/ 2,3
ρ_{rel} [%]	96,4	89,6	95,7	88,2
V_{Orel} [%]	0,1	0,6	0,3	0,3
V_{Crel} [%]	3,5	9,8	4,0	11,5



Obr. 5.13 SEM vzorků (a) S11 mletý (b) S11 nemletý (c) S12 mletý a (d) S12 nemletý



Obr. 5.14 Mikrostruktura mletých vzorků (a) S11 a (b) S12



Obr. 5.15 Mikrostruktura nemletých vzorků S11 (a) střed vzorku (b) okraj vzorku a S12 (c) střed vzorku (d) okraj vzorku

Vzorek S11 mletý byl předslinutý standardním cyklem na teplotě 1300°C/1h a vzorek S11 nemletý na teplotě 1400°C/1h. Poté byly HIPovány při teplotě 1280 °C/2h a tlaku 198MPa. Relativní hustoty před a po HIPování jsou shrnuty v tabulce 5.9. Při porovnání výsledků vzorků slinutých bez a s HIPováním je zřejmé, že HIPováním nedošlo k výrazné změně zhutnění, bez ohledu na úpravu prášků. Důvodem je pravděpodobně absence delší výdrže při nižší teplotě (1000°C/4h), která se ukázala jako klíčová pro správný průběh tuhofázové reakce a následného slinování.

Tabulka 5.9 Výsledky relativních hustot bez a s HIPováním

Vzorek	Slinovací teplota [°C]	ρ_{rel} [%] bez HIPování	ρ_{rel} [%] s HIPováním
S11 mletý	1300	89,6	90,5
S11 nemletý	1400	89,1	89,9

Z uvedených výsledků je vidět, že optimalizace slinovacího cyklu (zpomalení nárůstu teploty a vložení prodlevy) a následné HIPování mělo v případě vzorků připravených z mletých prášků významný vliv na zhutnění materiálu. Mletí syntetizovaného prášku pravděpodobně zvýšilo homogenitu prášku a přispělo ke zlepšení jeho slinovatelności, což vedlo spolu se zpomalením slinovacího cyklu k výraznému zvýšení hustoty. Výsledné hustoty kolem 96% jsou vhodné pro měření dielektrických vlastností těchto vzorků.

6. ZÁVĚR

Pomocí sol-gel precipitace z chloridu barnatého a strontnatého a butoxidu titaničitého a kalcinací na 600°C byly připraveny fázově čisté prášky BST. Velikost kulovitých částic BST částic se pohybovala kolem 100nm a kalcinací na 1000°C se zvýšila na 300nm při zachování jednofázového složení. Povrchově aktivní látka neovlivnila morfologii a fázové složení prášku.

Standardním slinováním na teplotách až 1500°C bylo dosaženo maximální hustoty 90,8%TD. Optimalizací slinovací cyklu (zařazením prodlevy na teplotě 1000°C) bylo dosaženo mírného zvýšení hustoty na 92,4%. Velikost zrn ležela v rozmezí 1,3-1,5 μm a analýza chemického a fázového složení potvrdila přítomnost dvou fází.

Optimalizací slinovacího cyklu a doslinutím pomocí HIPu byly připraveny keramiky s výslednou relativní hustotou až 96,4% a s nulovou otevřenou porozitou. Mikrostruktury vzorků připravených z mletých a nemletých prášků se od sebe lišily, mikrostruktura vzorků připravených z mletých prášků byla hutná a homogenní s velikostí zrn v rozsahu 2,2–2,4 μm , zatímco mikrostruktura vzorků z druhého typu prášků (nemletého) byla nehomogenní, tvořená hutnou okrajovou vrstvou a porézním středem vzorků s velikostí zrn 2,3–2,7 μm .

Homogenizace prášku mletím měla významný vliv na slinovací chování při doslinování pomocí HIP, kdy byly připraveny keramiky s výrazně vyšší hustotou než z prášků nemletých. Vliv povrchově aktivní látky na slinovací chování nebyl prokázán.

Seznam literatury

- [1] PTÁČEK, Luděk a kol. *Nauka o materiálu II*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství Cerm, s.r.o., 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [2] REMMEL, Thomas; GREGORY, Richard; BAUMERT, Beth. Characterization of Barium Strontium Titanate Films Using XRD. *Materials Research and Strategic Technologies*. 1999, s. 38-45.
- [3] GURUMURTHY, V. *Barium Strontium Titanate Films for Tunable Microwave and Acoustic Wave Applications*. South Florida, 2007. Disertační práce. University of South Florida.
- [4] Unium.cz. *Studijní materiály - Vysoké učení technické v Brně (VUT)- Fakulta elektroniky a komunikačních technologií- unium.cz* [online]. 2013 [cit.2013-05-21]. Dostupné z: <http://www.unium.cz/materialy/vut/fekt/bmtd-materialy-a-technicka-dokumentace-p24406.html>
- [5] PAVELKA, Petr. *Feroelektrika v elektrickém poli*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [6] Dielektrika. *Dielektrika* [online]. 2011 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: <http://dielektrika.kvalitne.cz/obecteor.html>
- [7] STREJČEK, J. *Příprava a vlastnosti keramických fotokatalytických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 24 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
- [8] C.N.R.Rao, B. Raveau: *Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, 1998
- [9] BHALLA, A.S. ; GUO, Ruyan; ROY, Rustum. The perovskite structure. *Mat Res Innovat*. 2000, 4, s. 3-26.
- [10] SHEN, Qing-Feng LIU a Qian LIU. Sol-gel synthesis and spark plasma sintering of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃. *Materials letters*. 2004, č. 58, s. 2302-2305. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [11] *Vydavatelstvi.vscht* [online]. 2005 [cit. 2013-05-4]. Mikroemulze. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mikroemulze.html>.
- [13] BHALLA, A.S. ; GUO, Ruyan; ROY, Rustum. The perovskite structure. *Mat Res Innovat*. 2000, 4, s. 3-26.
- [12] HERRIG, H. a HEMPELMANN. Microemulsion mediated synthesis of ternary and quaternary nanoscale mixed oxide ceramic powders. *Pergamon*. 1997, č. 9, s. 241-244.

- [14] RAZAK, A. ASADOV a W. GAO. Properties of BST ceramics prepared by high temperature hydrothermal process. *Ceramics International*. 2007, č. 33, s. 1495-1502.
- [15] QUIAN QI, Jian, et al. Direct large-scale synthesis of perovskite barium strontium titanate nano-particles from solutions. *Journal of solid state chemistry*. 2005, 178, s. 279-284.
- [16] ČÍPOVÁ, Eva. *Syntéza funkčních keramických práškových materiálů*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing.KLÁRA ČÁSTKOVÁ, Ph.D.
- [17] KACHLÍK, Martin. *Příprava Al_2O_3 keramiky se zvýšenými mechanickými vlastnostmi*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. RNDr. KAREL MACA, Dr.
- [18] KANG, Suk-Joong L. Sintering : Densification, Grain Growth, and Microstructure. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2005. 280 s.
- [19] RAHAMAN, Mohamed N. Sintering of Ceramics Boca Raton CRC Press;Taylor & Francis, 2007. 388 s., ISBN 0-8493-7286-0
- [20] PRŮDEK, Miloš. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. RNDr. KAREL MACA, Dr.
- [21] 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.
- [22] HRUBÝ, Jan. *Slinování pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. RNDr. KAREL MACA, Dr.
- [23] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*. 1996, Volume 41, Number 3, s. 85-115.
- [24] RAHAMAN, Mohamed N. Ceramic Processing and Sintering, and edition, New York:Routledge, USA, 2003, ISBN 978-0-203-91226-3
- [25] GERMAN, Randall. M.: *Sintering Theory and Practice*, Wiley, John & Sons, 1996. 568s ISBN: 047105786X
- [26] MACA, Karel. *Slinování pokročilých keramických materiálů*, Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 353, Vitium Brno, 2010, ISSN 1213-418X
- [27] MACA, Karel; POUCHLÝ, Václav; ŽALUD, Pavel. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European*

Ceramic Society. 2010, Volume 30, Issue 2, s. 583-589.

- [28] Katholieke Universiteit Leuven [online]. 1999, Last modified: 07-08-2009 [cit.&2011-05-21]. Modelling of the Field Assisted Sintering Technology (FAST) or Spark Plasma Sintering (SPS). Dostupné z WWW: <http://sirius.mtm.kuleuven.ac.be/Research/C2/Modelling%20of%20Field%20Assisted%20Sintering.htm>
- [29] KIM Bong Chul, LEE Joon-Hyung , KIM Jeong-Joo, Takayasu Ikegami. Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: particle size effect *Materiále Letters*, 2002, vol. 52, p. 114-119.
- [30] 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.
- [31] THAKUR, O.P., Chandra PRAKASH a D.K. AGRAWAL. Microwave synthesis and sintering of Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃. *Materials letters*. 2002, č. 56, s. 970-973.
- [32] YU, Yang, Xusheng WANG a YAO. Dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared by microwave sintering. *Ceramics international*. 2013, č. 39, s. 335-339.
- [33] GRACÍA, S., J. PORTELLES, MARTÍNEZ, R. FRONT, QUINONES a SIQUEIROS. Grain growth in polycrystalline Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics prepared at different sintering times. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*. 2003, č. 49, s. 15-19.
- [34] POUCHLÝ, Václav. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno, 2013. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

Seznam použitých zkratk

A	plocha povrchu částic
ABO_3	obecný vzorec pro perovskity
BST	barium stroncium titanát
BST10	$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$
BST20	$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$
c	objemová koncentrace
ϵ_e	susceptibilita materiálu
CM	konvenční slinování
DRAM	dynamická náhodná paměť
D	elektrický posun
D	difuzní koeficient
E	intenzita elektrického pole
ϵ_0	dielektrická permitivita vakua
J	tok částic
IM	injekční vstřikování (injection moulding)
HIP	isostatické lisování za horka (hot isostatic pressing)
MS	mikrovlnné slinování
P	polarizace materiálu
PVA	polyvinyl alkohol
SPS	spark plasma sintering
X	vzdálenost ve směru difuze
γ	povrchové napětí