



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

RYCHLÉ SLINOVÁNÍ POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

FAST SINTERING OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VLADIMÍR PRAJZLER

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. KAREL MACA, Dr.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Vladimír Prajzler

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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:

Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů

v anglickém jazyce:

Fast sintering of advanced ceramic materials

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student provede sérii experimentů rychlého slinování oxidových keramických materiálů (Al_2O_3 , ZrO_2 ,...) s cílem popsat vliv rychlosti ohřevu na přenos tepla a kinetiku slinování.

Cíle bakalářské práce:

Student svými experimenty přispěje k poznání vlivu rychlosti ohřevu na slinování a vlastnosti oxidových keramických materiálů.

Seznam odborné literatury:

- 1) KANG, S.J.L. Sintering: Densification, Grain growth and Microstructure. Oxford: Elsevier, 2005. ISBN 07506 63855.
- 2) RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. New York: Marcel Dekker Inc., 2003. ISBN 0824709888.
- 3) CHEN, D.-J., MAYO, M.J. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 . Journal of the American Ceramic Society. 1996, roč. 79, č. 4, s. 906-912. ISSN 0002-7820.
- 4) SALAMON, D., MACA, K., SHEN, Z. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering. Scripta Materialia. 2012, roč. 66, č. 11, s. 899-902. ISSN 1359-6462.

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 8.4.2015

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá rychlým slinováním pokročilých keramických materiálů, a to tetragonálního ZrO_2 a Al_2O_3 v konvenční odporové peci. Tento přístup je umožněn speciální superkantlovou pecí schopnou vyvinout rychlosti ohřevu až $200\text{ }^\circ\text{C/min}$. Rychlým slinováním byly získány vzorky s relativní hustotou vyšší než 93 % u ZrO_2 , resp. 97 % u Al_2O_3 , a to bez vytvoření trhlin v tělesech. Dosažené relativní hustoty v případě tetragonálního ZrO_2 byly vyšší u vzorků s většími póry v keramickém polotovaru. Toto chování je odlišné od konvenčního slinování a vede k úvahám o přenosu tepla zejména radiací.

Klíčová slova

rychlé slinování, tetragonální ZrO_2 , Al_2O_3 , „core-shell“ struktura

ABSTRACT

The bachelor thesis is dealing with fast sintering of advanced ceramic materials, such as tetragonal zirconia and alumina in conventional resistance furnace. This approach is made possible by special superkanthal furnace, which is capable to reach a heating rate of $200\text{ }^\circ\text{C/min}$. Samples obtained through fast sintering reached relative density higher than 93% for zirconia and 97% for alumina, without forming any cracks in samples. Achieved relative density in the case of tetragonal zirconia was higher for samples with larger pores in the green body. This behavior is different of conventional sintering and leads to considerations of heat transfer mainly by radiation.

Key words

fast sintering, tetragonal ZrO_2 , Al_2O_3 , core-shell structure

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PRAJZLER, V. *Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 47 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Karel Maca, Dr..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

Datum

Vladimír Prajzler

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto vedoucímu mé bakalářské práce prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Davidu Salamonovi, Ph.D. za pomoc při realizaci experimentální části a všem dalším pracovníkům Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd za pomoc, rady a podněty při zpracování tohoto tématu.

OBSAH

1 ÚVOD	2
2 CÍLE PRÁCE.....	3
3 TEORETICKÁ ČÁST	4
3.1 Technologie tvarování keramických prášků.....	4
3.1.1 Metody lisování	4
3.1.2 Metody lití	7
3.1.3 Plastické tvarování.....	8
3.1.4 Tvarování bez forem.....	9
3.2 Slinování	9
3.2.1 Hnací síla slinování	9
3.2.2 Difuze	10
3.2.3 Mechanismus slinování	11
3.2.4 Fáze slinovacího procesu.....	12
3.2.5 Hrubnutí zrna.....	13
3.3 Teplotní profily slinování	15
3.3.1 Konvenční slinování.....	16
3.3.2 Slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu.....	16
3.3.3 Rychlé slinování	16
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
4.1 Použité keramické práškové materiály	19
4.2 Příprava keramických prášků před slinováním	19
4.2.1 TZ-3Y vzorky	19
4.2.2 TM-DAR vzorky	20
4.2.3 AKP-30 vzorky.....	20
4.3 Rychlé slinování	21
4.4 Studium mikrostruktury slinutých vzorků	24
4.4.1 Měření relativních hustot slinutých vzorků	24
4.4.2 Příprava slinutých vzorků pro SEM	24
4.4.3 Vyhodnocení mikrostruktury slinutých vzorků.....	26
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	27
5.1 Relativní hustoty a mikrostruktura green body TZ-3Y	27
5.2 Relativní hustoty a mikrostruktura slinutých TZ-3Y vzorků	29
5.3 Relativní hustoty slinutých vzorků TM-DAR a AKP-30	38
ZÁVĚR	42
SEZNAM CITACÍ.....	43
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	45
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK	47

1 ÚVOD

Historie keramických materiálů sahá už do dob prvních civilizací. Rozmach keramických materiálů nastal díky dostupnosti surovin a poměrně jednoduchému procesu výroby. S rozvojem ostatních vědních disciplín došlo ke značnému pokroku v oblasti materiálových věd a keramika se stala pro speciální aplikace nenahraditelným materiálem.

V současnosti se keramické materiály dělí na tradiční keramiku, pokročilé keramické materiály a materiály se skelnou strukturou. Tradiční keramika se vyrábí ze surovin nacházejících se v přírodě: z jílu, křemene a živce. Své uplatnění nalézá především ve stavebnictví (výroba cihel, obkladů, sanitární keramiky) a v domácnostech (keramické nádobí, atd.).

Ačkoliv tradiční keramika stále představuje hlavní část keramického průmyslu, výzkum v posledních letech probíhá převážně v oblasti pokročilé keramiky. Pokročilé keramické materiály, které zahrnují keramiku pro elektrické, magnetické, elektronické a optické aplikace bývají souhrnně označovány jako funkční keramika, zatímco keramika pro konstrukční aplikace se označuje jako konstrukční keramika [1].

Na rozdíl od tradiční keramiky se pokročilé keramické materiály vyrábí z čistých, práškových, uměle připravených sloučenin jako jsou oxidy, karbidy nebo nitridy. Mezi nejznámější a nejpoužívanější patří oxid hlinitý, nitrid křemíku, karbid křemíku a oxid zirkoničitý modifikovaný dalšími žáruvzdornými oxidy. Pokročilé keramické materiály jsou pro své vlastnosti, jako je vysoký bod tání, chemická stabilita, vysoká tvrdost a pevnost v tlaku, důležité konstrukční materiály v oblasti tzv. špičkových technologií [2].

Právě keramika připravená z keramických prášků na bázi ZrO_2 a Al_2O_3 je stěžejním tématem této bakalářské práce. Experimentální část popisuje vliv modifikace teplotního cyklu na výslednou strukturu materiálu po slinutí. Oproti doposud používanému konvečnímu slinování, by mělo rychlé slinování snížit celkovou finanční a časovou náročnost výroby, při zachování nebo zlepšení strukturních a mechanických vlastností keramických výrobků.

Technologie výroby těles z pokročilých keramik se zpravidla skládá z následujících kroků: příprava keramického prášku, tvarování keramického polotovaru, odstranění pojiv, vysokoteplotní zpracování (slinování), opracování slinutého keramického tělesa (broušení, leštění).

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je studium rychlého slinování pokročilých keramických materiálů. Hlavní náplní této práce je série experimentů, zabývajících se rychlým slinováním tetragonálního ZrO_2 (dopovaného 3mol% Y_2O_3) a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v konvenční odporové peci. Tento přístup je umožněn speciální superkantlovou pecí schopnou vyvinout rychlosti ohřevu až 200 °C/min. Výsledky provedených experimentů by měly přispět zejména ke studiu přenosu tepla při rychlém ohřevu a také k nalezení vhodných podmínek pro energeticky a časově úsporné rychlé slinování keramických materiálů.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Technologie tvarování keramických prášků

V současnosti běžně používané technologie tvarování keramických prášků jsou uvedeny v tabulce 1. Výběr vhodné metody tvarování vždy závisí jak na tvaru a velikosti keramického polotovaru (tzv. green body), tak na způsobu použití konečného výrobku. V neposlední řadě je důležitá i finanční náročnost výroby [3].

Tabulka 1 Metody tvarování keramických prášků s doporučenými vstupními materiály a tvary green body [3].

Metoda tvarování	Vstupní materiál	Tvar green body
Metody lisování:		
<i>Jednoosé lisování</i>	Keramický prášek	Malé jednoduché tvary
<i>Izostatické lisování</i>	Keramický prášek	Větší, složitější tvary
Metody lití:		
<i>Suspenzní lití</i>	Suspenze s nízkým obsahem pojiva	Tenké složité tvary
<i>Tape casting</i>	Suspenze s vysokým obsahem pojiva	Tenké desky
Plastické tvarování:		
<i>Extruze</i>	Směs prášku s roztokem pojiva	Dlouhé polotovary s konstantním průřezem
<i>Injekční vstřikování</i>	Granulovaná směs prášku a tuhého pojiva	Malé složité tvary

Mikrostruktura green body má významný vliv na konečné vlastnosti slinutého tělesa. Pokud bude mikrostruktura nerovnoměrná, pak i po slinování bude obsahovat heterogenity, které budou limitovat dosažitelné mechanické a fyzikální vlastnosti. Jelikož uspořádání částic ovlivňuje velikost smrštění při slinování, je žádoucí vysoká relativní hustota green body [3].

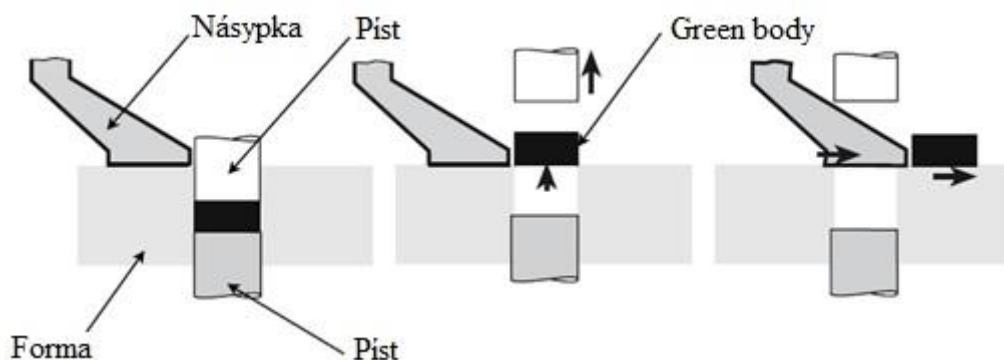
Proto by tvarovací metody měly zaručit co nejrovnoměrnější strukturu keramického materiálu s minimální velikostí a množstvím defektů. Zároveň je výhodné tvarovat green body tak, aby již mělo tvar finálního výrobku, z důvodu složitosti opracovávání slinutých těles.

3.1.1 Metody lisování

Mechanické zhutňování suchých nebo polosuchých keramických prášků ve formě je jedním z nejrozšířenějších způsobů tvarování v keramickém průmyslu.

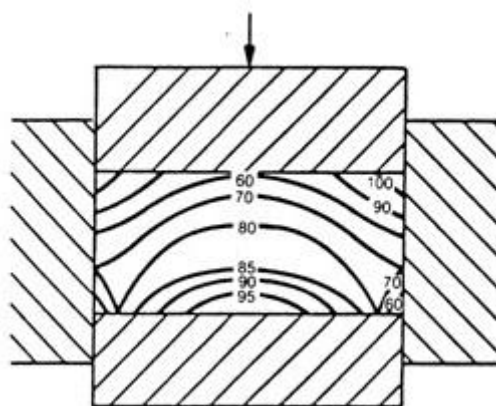
Jednoosé lisování

Jednoosé lisování zahrnuje zhutnění prášku v tuhé matici (formě) aplikací dostatečně velkého tlaku, který je vyvoláný tuhým pístem působícím v jedné ose (obr. 1). Většina jednoosých lisů je buď mechanických, nebo hydraulických [4].



Obr. 1 Schéma průběhu jednoosého lisování [5].

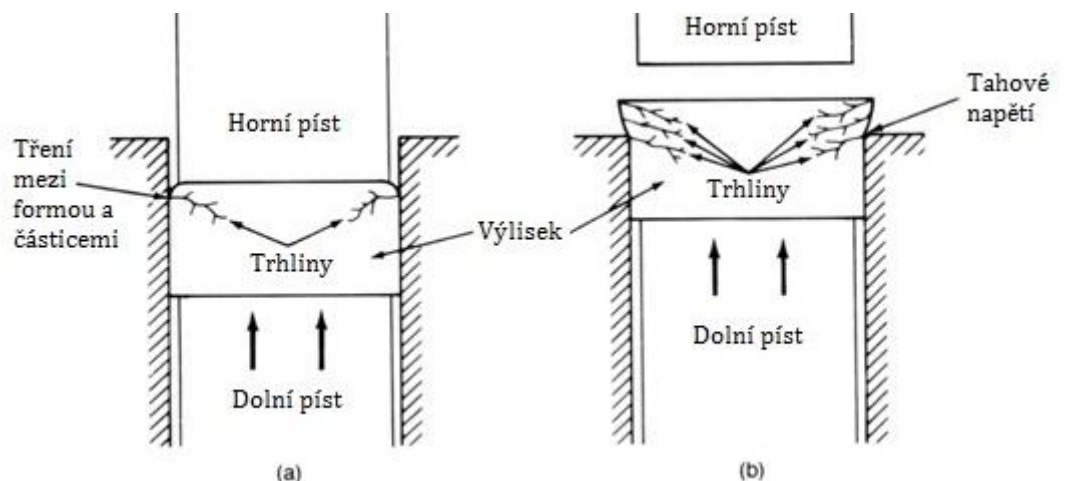
Jednoosé lisování umožňuje rychlou výrobu jednoduchých tvarů, a to s přesnými rozměry. Relativně jednoduchý proces má však řadu problémů. Nevýhodou je, že aplikovaný tlak není v celém objemu vylisku stejný. Důvodem jsou rozdílné koeficienty tření jak mezi samotnými částicemi, tak mezi částicemi a stěnou formy. Rozdíl v působícím tlaku vede k odlišným hodnotám hustoty uvnitř green body, což v důsledku způsobí značně nerovnoměrnou strukturu, viz obr. 2. V navazujícím procesu slinování pak vznikají deformace, trhliny a v oblastech s nízkou hustotou částic dochází k nadměrnému smrštění nebo se v nich vyskytuje velké množství pórů [3, 4].



Obr. 2 Nehomogenní hustota vylisovaného tělesa při použití jednoosého lisování, vyšší hodnoty znázorňují vyšší hustotu [4].

Vhodným řešením je zrovnoměrnit působení tlaku využitím pojiv nebo maziv, které sníží vzájemné tření mezi částicemi a tření mezi částicemi a formou. Lze také použít tzv. oboustranné jednoosé lisování, při kterém je aplikovaný tlak přenášený jak horním pístem, tak pístem spodním (dnem formy).

Kromě již zmíněné nerovnoměrné relativní hustoty, se u takto tvarovaných těles mohou vyskytovat trhliny. Příčinou trhlin může být nevhodný design formy, stlačený vzduch, tření mezi vyliskem a formou při jeho vytlačování z formy, atd. Nejčastěji dochází k šíření trhlin z horních hran vylisku, jak je uvedeno na obr. 3 [4].



Obr. 3 a) Tvorba trhlin po uvolnění tlaku na horním pístu a vysunování výlisku,
b) tvorba trhlin způsobená roztahností materiálu po vysunutí z formy [4].

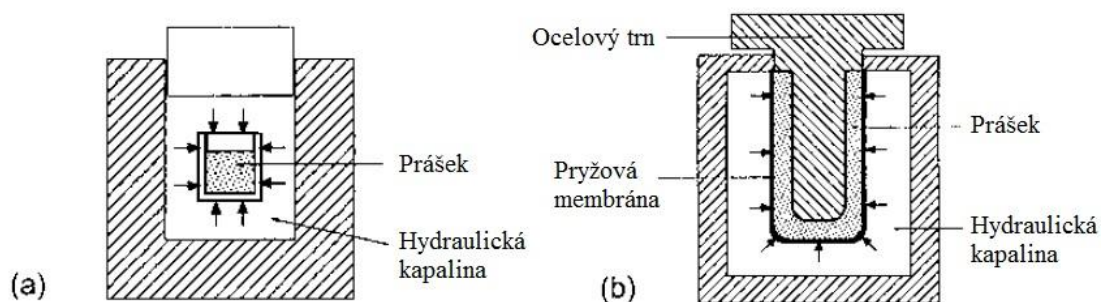
Takto vzniklých trhlin se lze vyvarovat: použitím maziva ke snížení tření mezi formou a částicemi, zvětšením přitažlivých sil působících mezi částicemi přidáním pojiva, zachováním tlaku na horním pístu při vytahování tělesa [4].

Izostatické lisování

Izostatické lisování zahrnuje zhutnění keramického prášku v pružném pryžovém kontejneru působením hydrostatického tlaku. Dle provedení přístroje rozlišujeme dva způsoby izostatického lisování: mokrý vak a suchý vak (obr. 4).

Při izostatickém lisování v mokrém vaku je pružná pryžová forma naplněná práškem ponořena do tlakové nádoby s hydraulickou kapalinou. Po stlačení příslušným tlakem a následném vyjmutí formy získáme green body [3].

V případě lisování v suchém vaku je forma pevně přichycena k tlakové nádobě, jak je znázorněno na obr. 4b. Tlak je aplikován na prášek nacházející se mezi poměrně tlustou gumovou formou a tuhým jádrem, přičemž po uvolnění tlaku se již kompaktní prášek vyjme z formy [3].



Obr. 4 Metody provedení izostatického lisování: a) mokrý vak, b) suchý vak [3].

Ve srovnání s jednoosým lisováním je nerovnoměrnost relativní hustoty po izostatickém lisování výrazně nižší, přesto však mechanické metody zhutňování poskytují mnohem menší kontrolu mikrostruktury než metody lití.

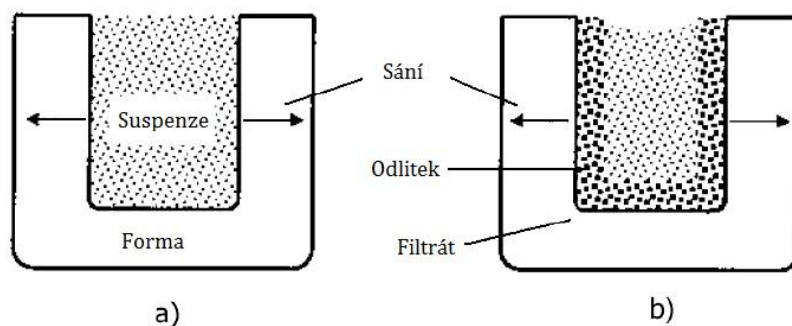
V případě následného obrábění green body jsou tyto metody vhodné pro vytváření tvarově složitých a velkých výrobků [4].

3.1.2 Metody lití

Metody lití jsou založeny na vytvoření keramické suspenze, ve které po odstranění přebytečné kapaliny dojde ke konsolidaci částic, původně rozptýlených v suspenzi. Keramické suspenze jsou směsí keramického prášku s rozpouštědlem (nejčastěji vodou), dále mohou obsahovat disperzanty, pojiva, atd.

Suspenzní lití

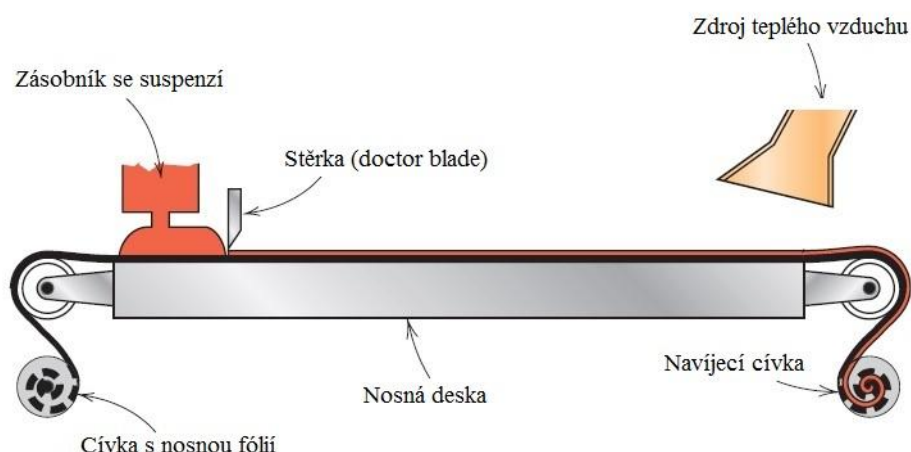
Metoda je založena na odlití připravené keramické suspenze do mikroporézní sádrové formy tvaru konečného výrobku. Porézní povaha formy zajišťuje kapilární sací tlak, odhadovaný v řádu 0,1 až 0,2 MPa, který čerpá kapalinu ze suspenze do formy (obr. 5a). Na stěnách formy se vytvoří konsolidovaná vrstva keramických částic (obr. 5b). Po vytvoření dostatečné tloušťky, se přebytek suspenze vylije a forma s odlitkem se nechá vyschnout. Za normálních podmínek se odlitek během sušení smrští a snadno se odstraní z formy. Po úplném vysušení dojde k vypálení pojiva a následným slinováním získáme finální výrobek [3].



Obr. 5 Schéma suspenzního lití: a) sání suspenze do formy, b) konsolidace částic prášku na stěnách formy [3].

Tape casting

Metoda se nejvíce uplatňuje při výrobě tenkých keramických desek. Používá se suspenze keramických částic v organické kapalině, která obsahuje také pojiva a plastifikátory. Výroba probíhá nalitím suspenze na pohyblivý rovný povrch, nejčastěji polymerní fólii nebo papír. Dále prochází pod břitem v požadované tloušťce a následně se zahřívá pro odstranění těkavých aditiv, jak je znázorněno na obr. 6 [3, 6].



Obr. 6 Schéma metody tape casting s použitím stěrky (doctor blade) [6].

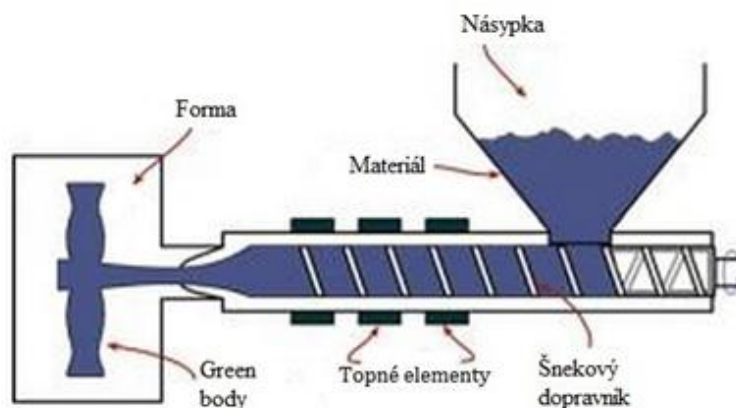
Gel casting

Gel casting je metoda, při které jsou keramické částice dispergovány v roztoku příslušného monomeru. Do směsi je po odlití přidán katalyzátor, který umožní polymeraci monomerů. Vznikající polymer, který působí jako gelové pojivo, zabrání pohybu keramických částic. Odlitek se ještě vlhký vyjme z formy a po odpaření kapaliny se polymer a další organické přísady nechají vyhořet. Touto metodou lze vytvářet velmi homogenní keramické struktury [3].

3.1.3 Plastické tvarování

Injekční vstřikování

Injekční vstřikování je metoda vhodná pro hromadnou výrobu malých keramických předmětů se složitými tvary. Výroba vstupního materiálu probíhá smícháním prášku a pojiva (vosk, polymer), přičemž ze vzniklé směsi se vyrobí granule. Během vstřikování dojde ve vstřikovací komoře k roztavení pojiva. Vzniklá viskózní směs pojiva a keramického prášku se následně pomocí šroubového posuvu dopraví do formy konečného výrobku (obr. 7) [3].



Obr. 7 Schéma vstřikolisu pro injekční vstřikování keramických materiálů [5].

Vytlačování

Vytlačování se používá pro výrobu součástí s pravidelným průřezem. Tato metoda se značně používá pro výrobu tradiční keramiky. V pokročilém keramickém průmyslu se používá zejména pro výrobu vložek katalyzátorů, kondenzátorových trubek a elektrických izolátorů [3].

3.1.4 Tvarování bez forem

Tvarování bez forem (z anglického solid free-form fabrication) jsou technologie, která umožňují přesnou výrobu geometricky složitých dílů, navrnutých pomocí výpočetní techniky (programy CAD). Materiál je nanášen po jednotlivých vrstvách podle řezů počítačového modelu.

3.2 Slinování

Slinování je technologický proces, při kterém za zvýšené teploty dochází ke zhutnění keramických nebo kovových práškových materiálů [1].

Slinováním v zásadě dojde k spojení keramických částic a odstranění pórů, které jsou v green body v určité míře vždy přítomné. Nežádoucím jevem je růst zrn, který nastává při vysokých teplotách slinování a dlouhých prodlevách na slinovací teplotě.

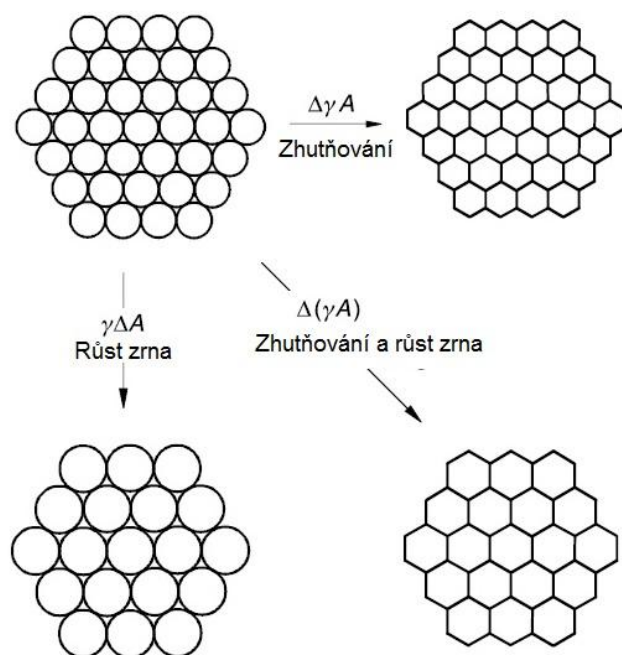
Pro získání požadovaných vlastností a mikrostruktury je nutné navrhnout optimální průběh slinování (rychlost ohřevu, výšku slinovací teploty, časovou výdrž na slinovací teplotě), který závisí na technických a materiálových parametrech výrobku. Nicméně základem kvalitního výrobku je již správné provedení technologie tvarování keramických prášků.

3.2.1 Hnací síla slinování

Hnací silou slinování je snižování volné povrchové energie systému. Pokud definujeme volnou energii systému jako γA , kde γ je povrchové napětí a A je plocha povrchu částic, pak lze změnu povrchové energie systému popsat rov. 1 [1].

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

Změna povrchového napětí $\Delta\gamma$ je způsobena zhutňováním keramického polotovaru, zatímco změna velikosti povrchu mezifázového rozhraní je způsobena růstem zrn [1]. Možná chování systému během slinování jsou znázorněna na obr. 8.



Obr. 8 Základní jevy způsobené snižováním povrchové energie částic [1].

Obecně je velikost částic keramických prášků v rozmezí mezi 0,1 až 100 μm , což odpovídá celkové povrchové energii 500–0,5 J/mol. Má-li být požadovaná mikrostruktura slinutého tělesa dosažena změnou tak malého množství energie, je nutné pochopit a ovládat všechny proměnné zapojené do procesu slinování [1].

3.2.2 Difuze

Difuze je tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází k přesunu atomů, iontů, nebo vakancí z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací tak, aby došlo k vyrovnaní koncentračního gradientu. V případě keramických materiálů jde o hlavní mechanismus slinování. Průběh difuzních procesů lze matematicky popsat pomocí Fickových zákonů.

1. Fickův zákon

Udává výsledný tok částic v závislosti na gradientu koncentrace difundující látky a na koeficientu difuze, přičemž zanedbává časovou změnu gradientu koncentrace (rov. 2)

$$J = -D \cdot \nabla c, \quad (2)$$

kde: J [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] – difuzní tok
 D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] – koeficient difuze
 ∇c [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$] – gradient koncentrace.

2. Fickův zákon

Popisuje změnu gradientu koncentrace v čase (rov. 3). Uvedený vztah platí, pokud předpokládáme konstantní hodnotu D vzhledem k poloze, tzn. nezávislou na změně koncentrace:

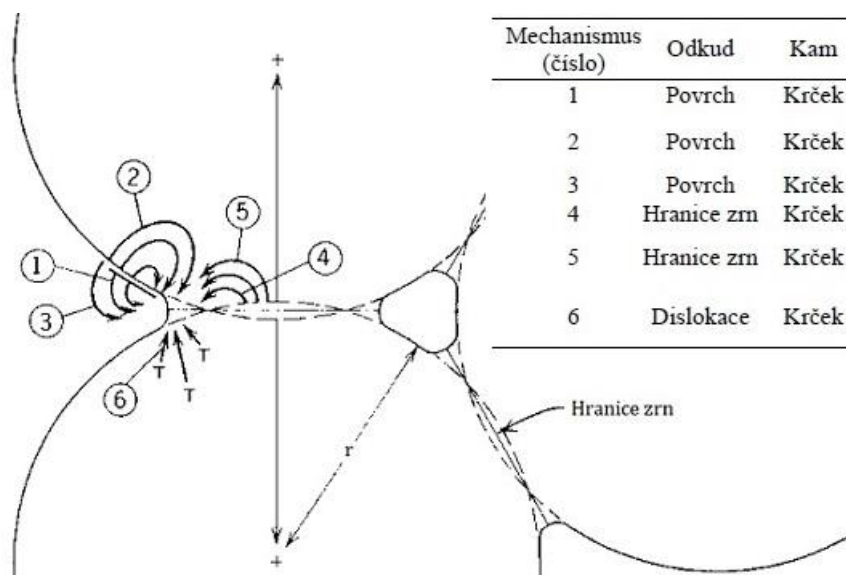
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

Protože podstatou difuze je tepelný pohyb částic hmoty, je intenzita difuze výrazně závislá na teplotě. Vliv teploty je popisován difuzním koeficientem podle rov. 4 následovně [6, 7]:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q_d}{RT} \right) \quad (4)$$

3.2.3 Mechanismus slinování

Difuze v keramických materiálech se dělí podle toho, kudy dochází k transportu hmoty. Rozlišujeme tedy difuzi mřížkou, dále pak difuzi po hranicích zrn a povrchovou difuzi [3]. Možné druhy difuze jsou graficky znázorněny na obr. 9, přičemž pouze mechanismy 4 a 5, které umožňují transport hmoty z oblasti hranic zrn, způsobují zhutňování (přibližování středů sousedících částic a zánik pórů).



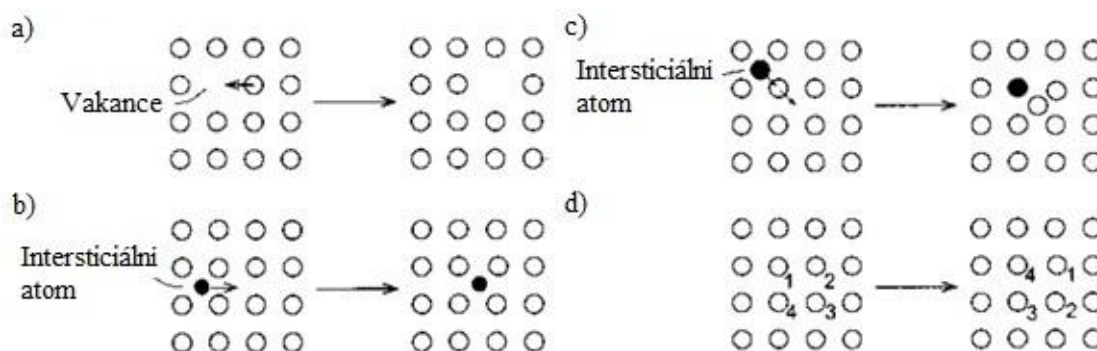
Obr. 9 Druhy difuze s grafickým znázorněním kudy dochází k přenosu hmoty:

- 1 – povrchová difuze,
- 2, 5, 6 – difuze mřížkou (objemová),
- 3 – difuze plynou fází,
- 4 – difuze po hranicích zrn [8].

Mechanismy mřížkové difuze v krystalických materiálech můžeme rozdělit na individuální, při nichž se pohybuje pouze jedna částice nebo vakance nezávisle na ostatních, a skupinové, které charakterizuje koordinovaný pohyb více částic (obr. 10) [7].

K individuálním mechanismům patří vakantní a intersticiální mechanismus, pro které je určující poměr velikostí atomů difundujícího prvku a základního prvku. Pouze malé atomy, splňující podmínku pro vznik intersticiálního tuhého roztoku, mohou difundovat volnými prostory v krystalové mřížce základního prvku, tj. intersticiálním mechanismem. Při vakantním mechanismu dochází k poziční výměně vakance a difundujícího atomu [7].

Mezi skupinové mechanismy řadíme mechanismus výměnný, kruhový a nepřímý intersticiální. Nejjednodušším koordinovaným pohybem se zdá být přímá výměna míst mezi dvěma sousedními stejně velkými atomy, avšak při tomto pohybu by muselo dojít k značné distorzi krystalové mřížky. Teoretické výpočty aktivační energie potřebné pro uskutečnění výměnného mechanismu dávají hodnoty několikanásobně větší než pro přeskok atomu do vakance. Proto je pravděpodobnost výskytu výměnného mechanismu malá. Naproti tomu kruhový (Zenerův) mechanismus je ve srovnání s vakantním mechanismem energeticky náročnější jen asi o třetinu [7]. Nepřímý intersticiální mechanismus probíhá nahrazením atomu v uzlovém bodě krystalické mřížky intersticiálním atomem, přičemž původní atom se přesune do intersticiální polohy [3].



Obr. 10 Mechanismy difuze mřížkou (objemové difuze) v keramických materiálech:

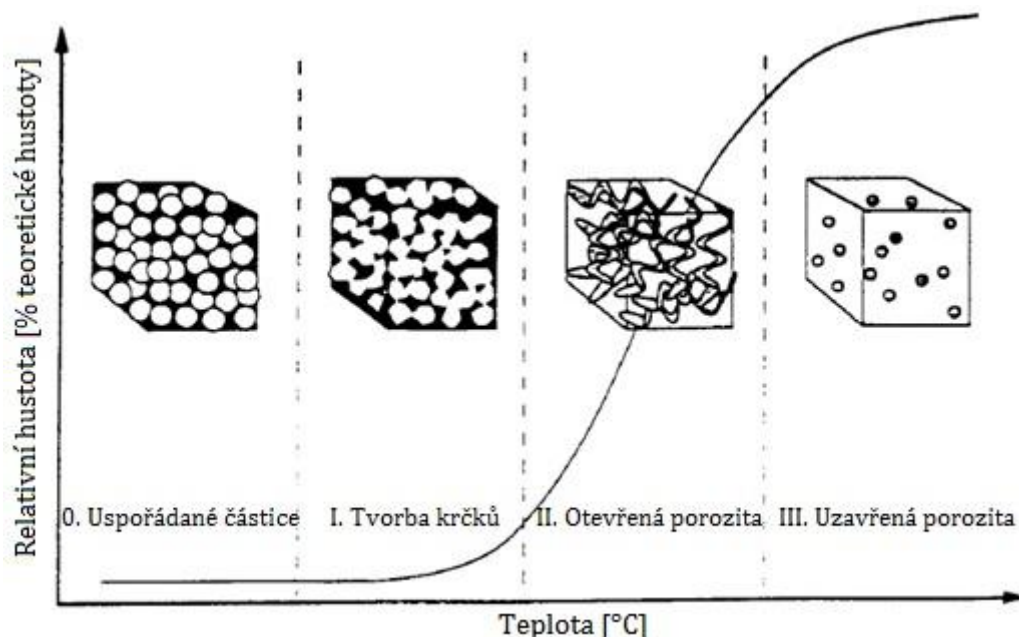
- a) vakantní mechanismus,
- b) intersticiální mechanismus,
- c) nepřímý intersticiální mechanismus,
- d) kruhový (Zenerův) mechanismus [3].

3.2.4 Fáze slinovacího procesu

Průběh slinování lze z hlediska probíhajících dějů rozdělit na 3 stádia (obr. 11):

- I. stadium tvorby krčků
- II. stadium otevřené porozity
- III. stadium uzavřené porozity

V některých případech se při popisu slinování zavádí i nulté stádium, které popisuje počáteční uspořádání částic [3].



Obr. 11 Fáze slinovacího procesu [9].

Stadium tvorby krčků zahrnuje přeskupení částic a tvorbu krčků v místech vzájemného kontaktu částic. Přeskupením se rozumí nepatrná rotace nebo posunutí sousedících částic. Spojování pak nastává v místech vzájemného kontaktu částic, kde dochází pomocí difuze k přenosu hmoty [4].

Ve druhém stadiu dochází k dalšímu růstu krčků, snižuje se porozita a dochází k přibližování středů částic. To vede ke smrštění a zhutnění tělesa. Hranice částic se posouvají, některé částice (zrna) se zvětšují, jiné naopak zanikají. Proces růstu zrn lehce mění rozložení zrn v tělese, což ulehčuje smršťování pórů. Otevřené kanálky pórů se postupně uzavírají, až úplně vymizí. V tělese jsou pak už jen izolované póry [4].

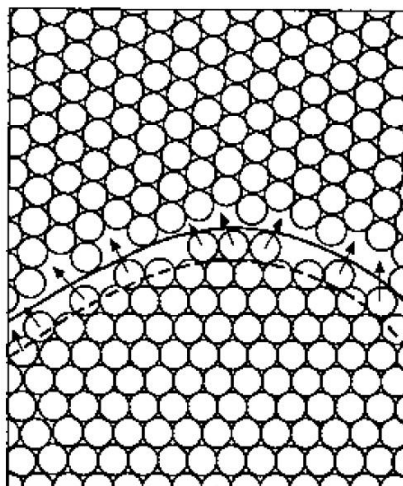
Ve třetím stadiu by mělo dojít k úplnému odstranění izolovaných pórů. Póry z tělesa odcházejí nejnadhěji pomocí difuze po hranicích zrn. V průběhu růstu zrn, tj. posouvání jejich hranic, dochází k pohybu pórů, které se postupně dostávají až na volný povrch tělesa, kde jsou eliminovány. Proto je důležité kontrolovat rychlost růstu zrn. Pokud by se hranice zrn pohybovaly rychleji než póry, mohlo by dojít k odtržení pórů a jejich izolaci uvnitř zrna. Takto izolované póry se pak obtížně odstraňují [4].

3.2.5 Hrubnutí zrna

Slinování keramických prášků je běžně doprovázeno hrubnutím mikrostruktury, kdy dochází k růstu průměrné velikosti zrn a pórů [3].

U keramických materiálů lze rozdělit růst zrn na dva typy: normální a abnormální růst zrna. V případě normálního růstu zrna je velikost a tvar všech zrn přibližně stejný. Větší zrna se zvětšují, menší zrna zmenšují, v podstatě však distribuce velikost zrn zůstává s časem unimodální. Abnormální růst zrn je naproti tomu charakterizován rychlým růstem několika větších zrn na úkor těch menších, což má za následek bimodální distribuci velikosti zrn [1,3].

Hranici zrn lze považovat za oblast poruch mezi dvěma krystalickými oblastmi (zrny), jak je naznačeno na obr. 12. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že tloušťka oblasti hranic zrn je 0,5 až 1 nm. Růst zrna je spojený s difuzí atomů nebo iontů z jedné strany hranice zrna do nové pozice na straně druhé. Pohyb atomů z "konvexního" povrchu, na jedné straně hranice zrna, na "konkávní" povrch, na druhé straně hranice zrna, je mnohem jednodušší než difuze opačným směrem. Souvisí to s chemickým potenciálem atomů, který je u atomů pod konvexním povrchem vyšší než u atomů pod povrchem konkávním. Výsledkem tohoto difuzního toku částic je, že se hranice zrna pohybuje do středu jeho křivosti [3].



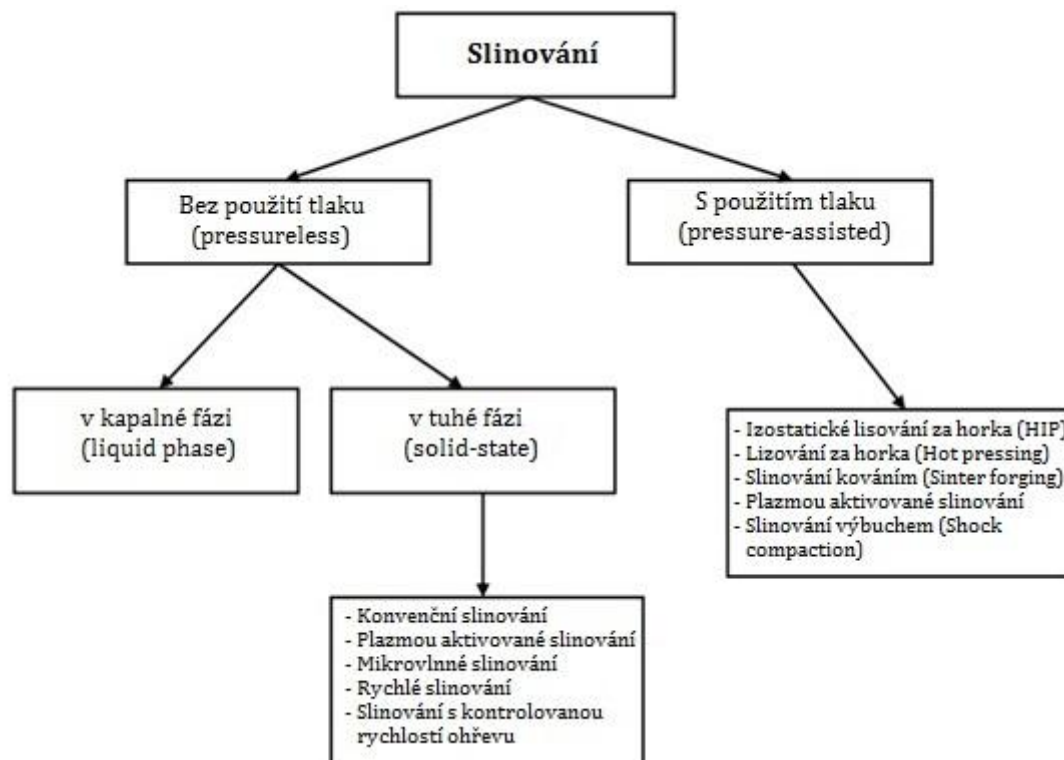
Obr. 12 Mechanismus růstu zrn [3].

Jak už bylo řečeno, během slinování dochází k interakci mezi póry a hranicemi zrn. V průběhu růstu zrn, tj. posouvání jejich hranic, dochází i k pohybu pórů. Tento proces nastává především v konečné fázi slinování a hraje rozhodující roli při určování maximální dosažitelné relativní hustoty. Pokud by se hranice zrn pohybovaly rychleji než póry, mohlo by dojít k odtržení pórů a jejich izolaci uvnitř zrna (stav, který je příznačný u abnormálního růstu zrna). Takto izolované póry se pak obtížně odstraňují a tím snižují finální hustotu výrobku. Proto je důležité kontrolovat rychlost růstu zrn [3,4].

Pro dosažení vysoké relativní hustoty je potřeba snížit rychlost pohybu hranic zrn, nebo zvýšit rychlost zhutňování, popř. kombinace obou. Nejlepší je tedy homogenní uspořádání jemných částic s úzkou distribucí velikosti pórů v green body. Vhodným přístupem je i použití dopantů nebo jemných, inertních částic sekundární fáze, které by se vyloučily po hranicích zrn a bránily tak jejich růstu. Lze použít i slinování za externě aplikovaného tlaku, nebo rychlé slinování [3,10].

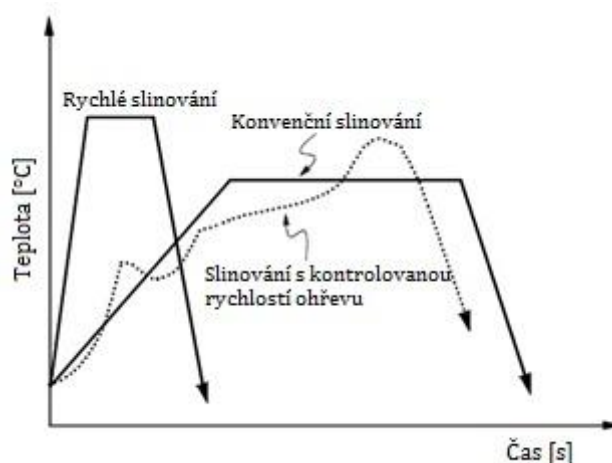
3.3 Teplotní profily slinování

V praxi se používá velké množství různých slinovacích metod, které pracují s různými teplotními profily slinování. Slinovací metody lze obecně rozdělit dle obr. 13:



Obr. 13 Rozdělení slinovacích metod [9].

V následujícím textu je uvedeno porovnání vybraných slinovacích metod, které využívají beztlaké slinování v tuhé fázi. Metody se navzájem často liší, jak v technologii konstrukce pece, tak v teplotním profilu slinování. Právě různé modifikace teplotního cyklu poskytují příležitosti k dosažení lepších mechanických a strukturních vlastností po slinutí. Typickými příklady jsou rychlé slinování a slinování s řízenou rychlostí ohřevu (obr. 14) [1].



Obr. 14 Schematicky znázorněné tepelné cykly konvenčního slinování, rychlého slinování a slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu [1].

3.3.1 Konvenční slinování

Experimentálně nejjednodušší technikou beztlakého slinování v tuhé fázi je konvenční slinování. Typický teplotní průběh konvenčního slinování zahrnuje konstantní rychlost ohřevu na slinovací teplotu s následnou výdrží na slinovací teplotě (obr. 14), dokud nejsou získány požadované vlastnosti. Při konvenčním slinování se přenos tepla uskutečňuje pomocí konvekce a radiace. Přenos tepla konvekci se uplatňuje především při nižších teplotách. Při vyšších teplotách, tj. nad 1000 °C, se naopak hlavním způsobem přenosu tepla stává radiace [11].

3.3.2 Slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu

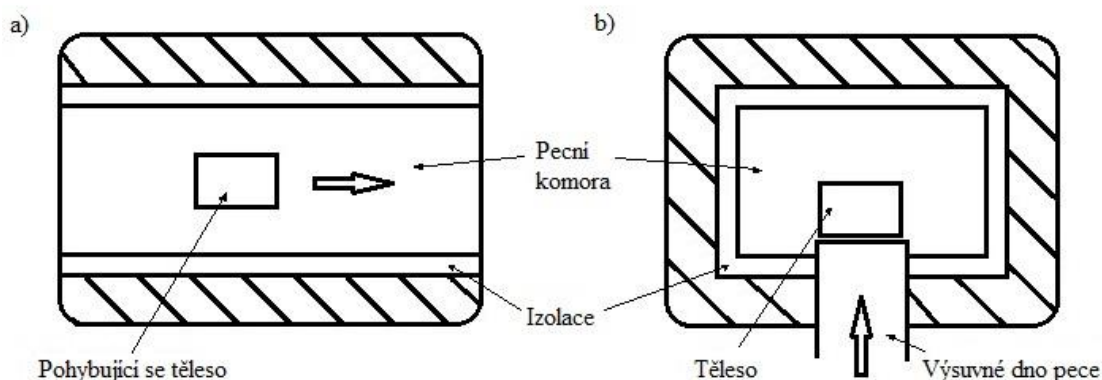
Tato slinovací technika vyžaduje předchozí stanovení požadované rychlosti zhutňování během ohřevu, podle které se sestaví tepelný cyklus slinování. Správnou volbou rychlosti ohřevu lze minimalizovat potencionální problémy spojené s ohřevem, např. dochází k odstranění nadbytečného množství adsorbovaného plynu nebo těkavých látek, a u některých materiálů umožňuje dosáhnout rovnoměrnější struktury [1, 3].

Tepelný cyklus u slinování s kontrolovanou rychlostí je proto odlišný od konvenčního slinování s konstantní rychlostí ohřevu, jak je schematicky znázorněno na obr. 14. [1].

3.3.3 Rychlé slinování

Rychlé slinování využívá oproti konvenčnímu slinování velmi rychlý ohřev na slinovací teplotu (běžně v řádech stovek °C/min). Často se provádí bez výdrže na slinovací teplotě nebo s výdrží v řádu minut, přičemž slinovací teplota bývá pro daný materiál vyšší, než u konvenčního slinování. Při rychlém slinování je těleso vkládáno již do předehřáté pece, jejíž konstrukce tomu musí být uzpůsobena. V praxi se

nejčastěji používají komorové pece s výsuvným dnem nebo kontinuální pece (obr. 15).



Obr. 15 Schematické znázornění pecí pro rychlé slinování:

- a) kontinuální pec,
- b) komorová pec s výsuvným dnem.

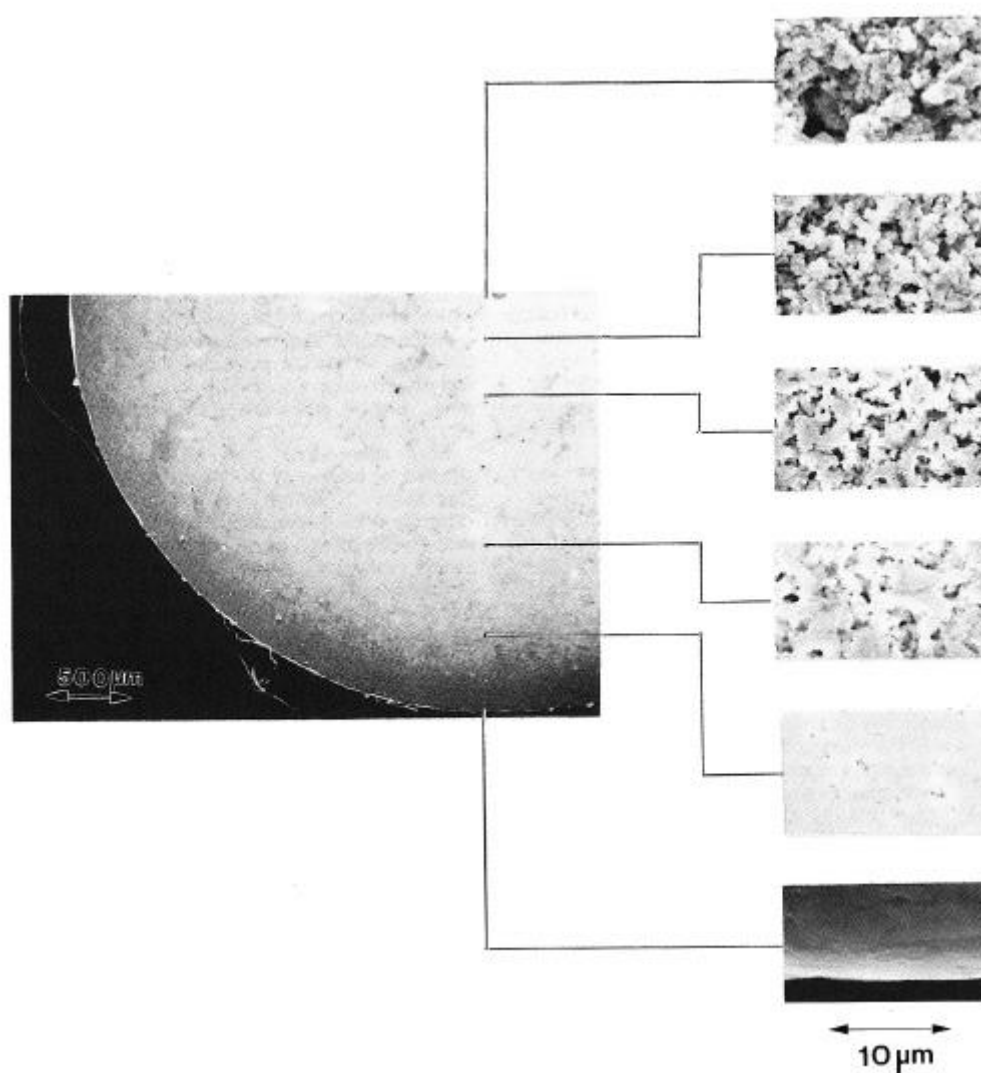
Metoda využívá toho, že při rychlém ohřevu keramického tělesa se rychle překoná oblast nízkých teplot, kdy probíhá zejména povrchová difuze, při které nedochází ke zhutňování keramického tělesa, avšak probíhající růst krčků snižuje hnací sílu slinování pro další slinovací fáze. U nich už převažují mřížková difuze a zejména difuze po hranicích zrn, které způsobují zhutnění materiálu. Jelikož určitý růst zrn probíhá během celého ohřevu na slinovací teplotu, pak lze předpokládat, že použití rychlé rychlosti ohřevu může výrazně zlepšit finální relativní hustotu pro danou velikost zrna [11, 12].

Velmi častým problémem rychlého slinování je vznik velkých teplotních gradientů. Teplotní gradienty uvnitř tělesa závisí na rychlosti přívodu tepla k povrchu tělesa. V případě rychlého slinování, kdy se teplota povrchu rapidně zvyšuje a teplota uvnitř tělesa výrazně zaostává, kvůli nízké tepelné vodivosti keramických materiálů, může docházet k různé rychlosti zhutňování v závislosti na teplotě v daném místě tělesa.

To pak způsobuje nehomogenní strukturu materiálu, kdy povrch tělesa je hutný a jeho střed pórézní (tzv. „core-shell“ struktura) [12]. Navíc poměrně vysoká tepelná roztažnost materiálu způsobuje napětí mezi teplejší okrajovou vrstvou materiálu a chladnějším vnitřkem, což vede ke tvorbě trhlin v materiálu.

„Core-shell“ struktura

„Core-shell“ struktura (obr. 16) je jev, který uvedli Chen a Mayo [12], a který se vyskytuje například při rychlém slinování nanokrystalického ZrO_2 prášku. Vlivem velkého teplotního gradientu mezi povrchem a středem keramického tělesa vzniká gradient rychlosti zhutňování keramického tělesa. V praxi to znamená, že povrchová vrstva materiálu se stává velmi rychle hutnou, a brání tak dalšímu smršťování tělesa. Z toho důvodu nedochází k eliminaci pórů uvnitř tělesa ani při delší výdrži v oblasti slinovacích teplot.



Obr. 16 Na snímku (vlevo) je mikrostruktura slinutého keramického vzorku (nanokrystalický tetragonální ZrO_2), označovaná jako „core-shell“ struktura. Parametry slinování: 20 °C/min, 1300 °C, 2 hod. Menší snímky ukazují mikrostrukturu v závislosti na vzdálenosti od povrchu vzorku [12].

Aplikovatelnost rychlého slinování byla potvrzena v mnoha systémech, např. v Al_2O_3 , BaTiO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ a ZrO_2 . Z důvodu tvorby velkých teplotních gradientů je tato metoda vhodná pro malé nebo tenkostěnné výrobky [1].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité keramické práškové materiály

Při experimentech byly použity následující komerční keramické práškové materiály na bázi ZrO_2 a Al_2O_3 (tabulka 2):

- tetragonální ZrO_2 (dopovaný 3mol% Y_2O_3), komerční označení TZ-3Y, výrobce Tosoh Corp. (Japonsko); práškový materiál je vyráběn sprejovým sušením, přičemž finální produkt má velikost krystalitů 27 nm; krystality vytváří primární částice o velikosti 81 nm a ty tvoří granule o velikosti 60 μm ,
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, čistota 99,99 %, komerční označení TM-DAR (Taimicron), velikost částic 0,1 μm , výrobce Taimei Chemicals Co. (Japonsko),
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, čistota 99,99 %, komerční označení AKP-30, velikost částic 0,27 μm , výrobce Sumitomo Chemical Co. (Japonsko).

Tabulka 2 Použité keramické práškové materiály.

Keramický prášek	t- ZrO_2 (3mol% Y_2O_3)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Komerční označení	TZ-3Y	TM-DAR (Taimicron)	AKP-30
Velikost částic	27 nm	100 nm	270 nm

* Velikost částic je udávána výrobcem.

4.2 Příprava keramických prášků před slinováním

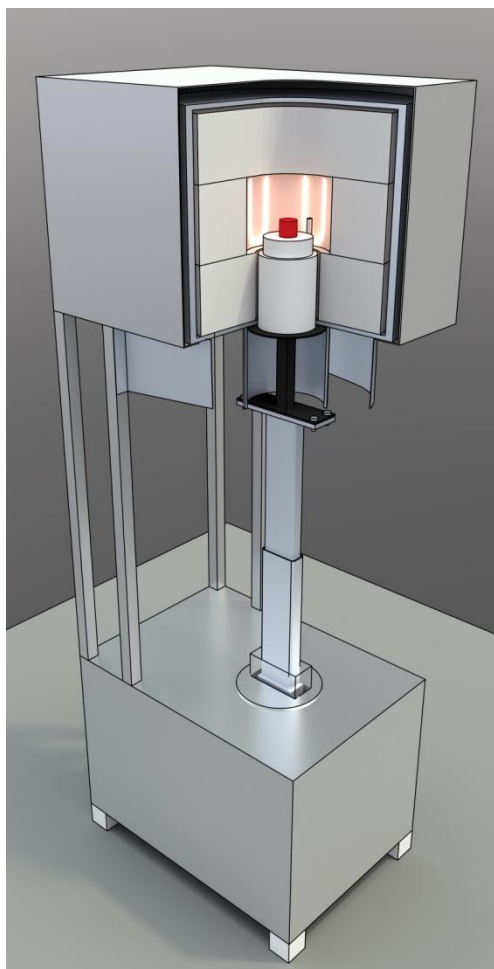
4.2.1 TZ-3Y vzorky

Z keramického prášku byly vyrobeny tablety pomocí jednoosého lisování, následovaného izostatickým lisováním za studena. Jednoosé lisování tlakem 50 MPa bylo aplikováno na prášek v ocelové formě o průměru 16 mm. Lisovací čepy byly potřeny tenkou vrstvou roztoku polyvinylalkoholu (PVA). Vzorky byly poté utěsněny v pryžové vakuované formě a izostaticky lisovány za studena v autoklávu (Autoclave Engineering Inc., USA) po dobu 2 minut tlaky 100 MPa, 200 MPa a 300 MPa. Průměrná hmotnost vzorků byla cca 5,5 g.

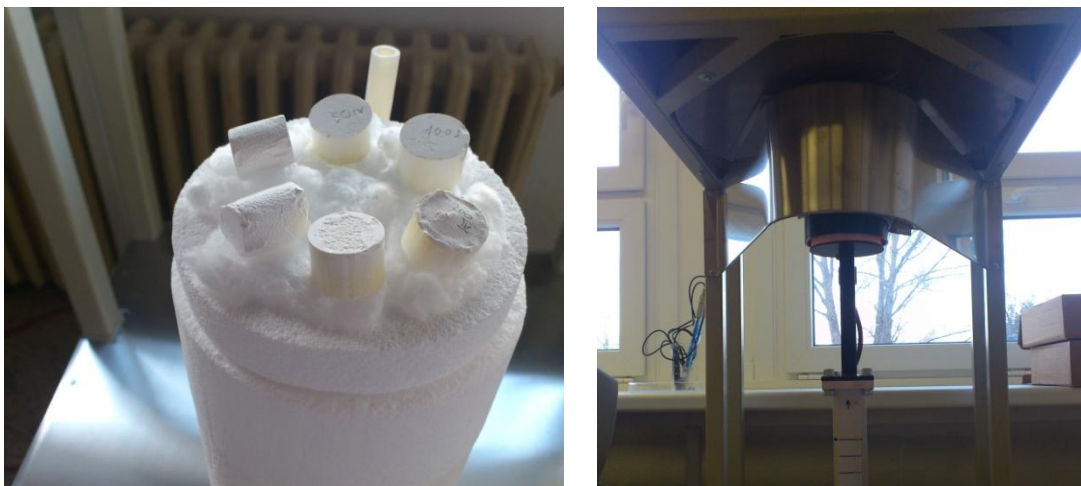
Byly připraveny i vzorky tvarované pouze pomocí izostatického lisování za studena, s vynecháním jednoosého předlisování. Formování vzorku probíhalo nasypáním keramického prášku do fóliové formy (obalu) válcového tvaru. Setřesením a jemným pěchováním prášku bylo docíleno tvaru, který přibližně odpovídal tvaru tablety. Následně se prášek ve vakuovaném fóliovém obalu izostaticky lisoval za studena po dobu 2 minut tlaky 25 MPa a 50 MPa. Výlisek byl následně mechanicky broušen do tvaru tablet o průměrné hmotnosti 4,5 g.

4.3 Rychlé slinování

Pec pro rychlé slinování pokročilých keramických materiálů se skládá z pecní komory s výsuvným dnem (obr. 18), na které se umísťují připravené keramické vzorky (obr. 19). Samotná vysokoteplotní komora je vytápěna superkantlovými topnými elementy s maximální povrchovou teplotou 1600 °C. Zařízení je elektronicky programovatelné s dvěma programy: program pro pecní komoru a program pro výsuvné dno pece. Výsuvné dno pece s umístěnými vzorky je tedy automaticky zasouváno do pece po nastavení a spuštění slinovacího programu, popř. je lze ovládat i manuálně.

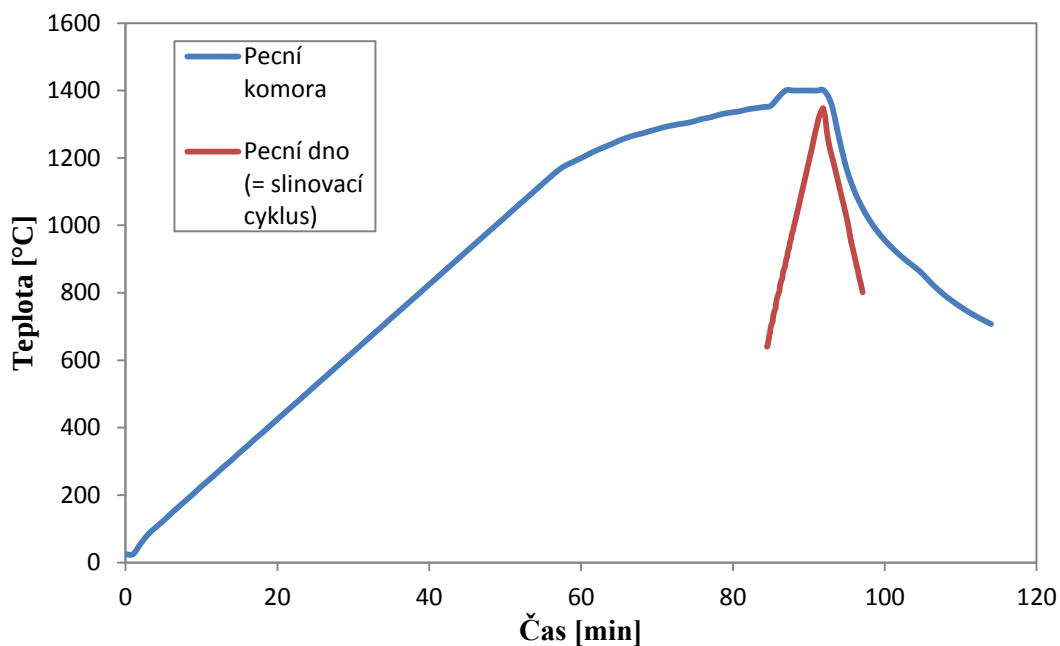


Obr. 18 Pec pro rychlé slinování pokročilých keramických materiálů a její schematické znázornění.



Obr. 19 Vzorky umístěné na výsuvném dně pece před a během slinování.

Program pecní komory i program výsuvného dna pece (= slinovací program) se skládá z několika segmentů, ve kterých se nastaví rychlost ohřevu a ochlazování, požadovaná slinovací teplota, délka výdrže, atd. Výhodou pece je povrchová teplota topných elementů 1600 °C. Proto byla teplota v peci při všech experimentech rychlého slinování nastavena o několik desítek °C vyšší než teplota u výsuvného dna (= slinovací teplota), což umožnilo rychlé slinování vzorků rychlostmi ohřevu až 200 °C/min. Záznam reálného průběhu slinovacího experimentu je znázorněn na obr. 20.



Obr. 20 Reálný průběh slinovacího experimentu – rychlé slinování TM-DAR vzorků (100 °C/min, 1340 °C, bez výdrže).

Teplota v peci a teplota u výsuvného dna pece je snímána pomocí termočlánků PtRh30-PtRh6, tzn., že v průběhu ohřevu pece a následného slinování je kontrolovatelná a případně ji lze regulovat.

Při každém experimentu byly na výsuvné dno pece umístěny kousky Al_2O_3 vaty. Tím byly vzorky izolovány od pecního dna a zároveň byl umožněn rovnoměrnější přenos tepla, resp. bylo zabráněno ochlazování vzorku od výsuvného dna. Vzorky byly umístěny na vatu rovnoměrně, nejlépe v kruhu, aby byly zaručeny stejné slinovací podmínky pro všechny vzorky.

Při experimentech byly použity následující slinovací cykly (tabulka 3).

Tabulka 3 Přehled provedených slinovacích cyklů.

Metoda slinování	Keramický prášek	Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazování [°C/min]	Teplota [°C]
Konvenční slinování	TZ-3Y	10	1500	2	100	800
Rychlé slinování	TZ-3Y	100	1500	1	100	800
Rychlé slinování	TZ-3Y	100	1500	2	100	800
Rychlé slinování	TZ-3Y	200	1500	1	100	800
Rychlé slinování	TZ-3Y	200	1500	10	100	800
Konvenční slinování	TM-DAR	max. 10	1500	60	3	800
Rychlé slinování	TM-DAR, AKP-30	100	1500	2	100	800
Rychlé slinování	TM-DAR	100	1340	0	100	800
Rychlé slinování	TM-DAR	100	1440	0	100	800

* Teplota před zařazením rychlého slinování se pohybovala mezi 600-800 °C.

Jak před slinováním, tak po jeho provedení byly váženy hmotnosti vzorků na laboratorních vahách za účelem zjištění hmotnostního úbytku.

4.4 Studium mikrostruktury slinutých vzorků

4.4.1 Měření relativních hustot slinutých vzorků

U všech slinutých vzorků byla měřena relativní hustota pomocí metody sycením kapalinou (nasákavost), podle normy ČSN EN 623-2. Měření probíhalo na laboratorních vahách Mettler Toledo AG64 a Mettler Toledo ME104 (obr. 21).



Obr. 21 Analytické laboratorní váhy Mettler Toledo ME104 pro měření relativní hustoty.

Relativní hustota byla vyhodnocována s užitím teoretických hustot $6,08 \text{ g/cm}^3$ pro TZ-3Y vzorky a $3,99 \text{ g/cm}^3$ pro TM-DAR a AKP-30 vzorky.

4.4.2 Příprava slinutých vzorků pro SEM

Vzorky TZ-3Y připravené pro studium mikrostruktury jsou uvedené v tabulce 4. Jedná se o vzorky slinuté metodou rychlého slinování (rychlost ohřevu 200 °C/min na teplotu 1500 °C s dobou výdrže 1 min a 10 min).

Tabulka 4 Přehled TZ-3Y vzorků, u kterých byla hodnocena mikrostruktura pomocí SEM a taktéž střední velikost zrn po tepelném leptání.

Slinovací cyklus	Hodnocené TZ-3Y vzorky (bez tepelného leptání)	Hodnocené TZ-3Y vzorky po tepelném leptání
	CIP 25 MPa	CIP 25 MPa
200 °C/min, 1500 °C, 1 min	UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	-
	UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	-
	CIP 25 MPa	CIP 25 MPa
200 °C/min, 1500 °C, 10 min	UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	-
	UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	-

Slinuté vzorky byly podélně rozříznuté na elektrické řezačce Accutom-50, (Struers, Dánsko). Po hrubém obroušení byly vzorky zasypány polystyrenem Krasten 127 a umístěny do laboratorní sušárny, kde došlo při teplotě 210 °C a výdrži 1 hod k jejich zalití. Zalité vzorky byly následně broušeny a leštěny na přístroji Tegra Pol-25 s leštící hlavou Tegra Force-5 (Struers, Dánsko). Parametry broušení a leštění jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 Průběh broušení a leštění vzorků.

Krok	Brusné a leštící prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	Kotouč MD-Piano 120 voda	120 -	300	30	15
2	Kotouč MD-Largo suspenze DiaPro Allegro Largo	9 9	150	20	10
3	Kotouč MD-Dac suspenze DiaPro Dac	3 3	150	15	10
4	Plátno MD-Dac suspenze DiaPro NapB	1 1	150	15	10

Vyleštěné vzorky byly vytaveny z polystyrenu při teplotě 210 °C. Poté byly umístěny do pece, kde po ohřevu na teplotu 700 °C a výdrži 1 hodiny došlo k odstranění zbytků polystyrenu a ostatních organických nečistot. Takto očištěné a vyleštěné vzorky byly umístěny na nosné jednotky (obr. 22) pro pozorování na elektronovém skenovacím mikroskopu.

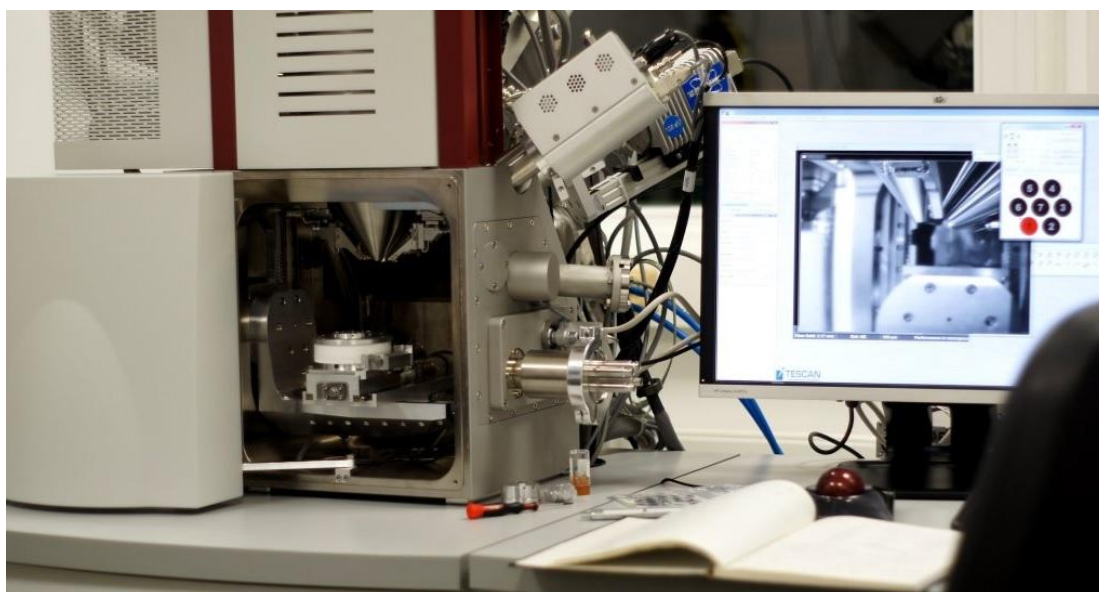


Obr. 22 Vzorek připravený pro skenovací elektronovou mikroskopii.

Posledním krokem bylo tepelné leptání vzorků za účelem zviditelnění hranic zrn. Vzorky byly tepelně leptány v peci Nabertherm HT 08/17, při teplotě 1430 °C po dobu 1 min. Velikost zrn byla po tepelném leptání měřena pomocí lineární průsečíkové metody podle normy ČSN EN 623-3.

4.2.3 Vyhodnocení mikrostruktury slinutých vzorků

Mikrostruktura byla pomocí elektronového skenovacího mikroskopu (obr. 23) vyhodnocována u TZ-3Y vzorků uvedených v tabulce 4. Na vyleštěných vzorcích byla hodnocena především velikost, tvar a distribuce pórů, a po tepelném leptání byla vyhodnocována velikost zrn. Mikrostruktura byla u jak u vyleštěných vzorků, tak u tepelně leptaných vzorků hodnocena vždy ve třech oblastech: středová oblast, okrajová oblast a rohová oblast vzorku.



Obr. 23 Skenovací elektronový mikroskop Lyra3 (Tescan).

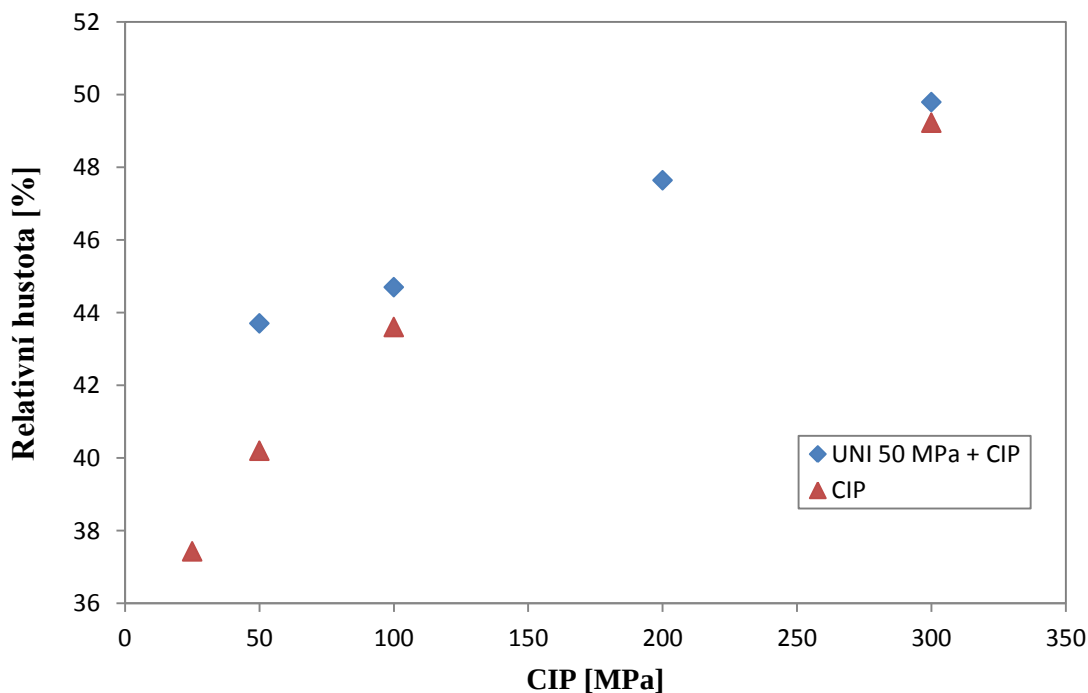
5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Relativní hustoty a mikrostruktura green body TZ-3Y

Relativní hustoty TZ-3Y green body jsou závislé na velikosti tlaku, aplikovaného při izostatickém lisování za studena. Se zvyšujícím se tlakem výrazně roste relativní hustota, přičemž vliv předchozího jednoosého lisování o velikosti 50 MPa není zanedbatelný (tabulka 6, obr. 24). Aplikací jednoosého lisování došlo ke zvýšení relativní hustoty green body (ρ_{0rel}), a to zejména u vzorků, které byly izostaticky lisované nízkými tlaky.

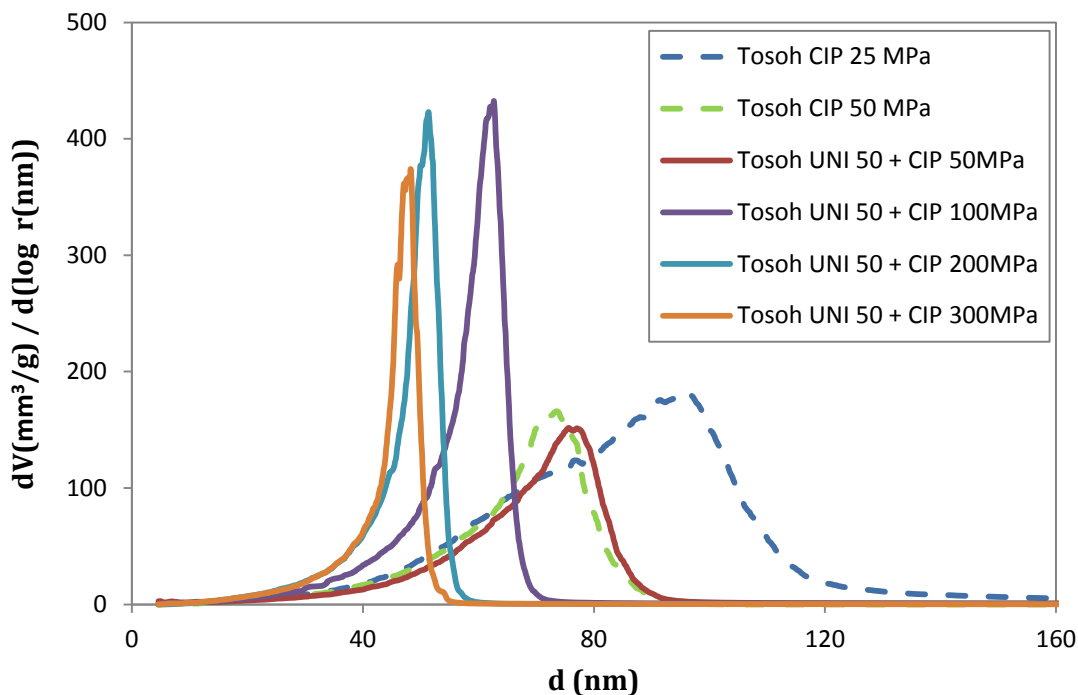
Tabulka 6 Relativní hustoty a velikost pórů v green body TZ-3Y vzorků.

Vzorek	ρ_{0rel} [%]	d/d_{max} [nm/nm]
CIP 25 MPa	37,44	92/160
CIP 50 MPa	40,20	74/91
CIP 100 MPa	43,61	60/73
CIP 300 MPa	49,23	48/55
UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	43,71	76/92
UNI 50 MPa + CIP 100 MPa	44,70	62/72
UNI 50 MPa + CIP 200 MPa	47,65	51/58
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	49,80	48/52

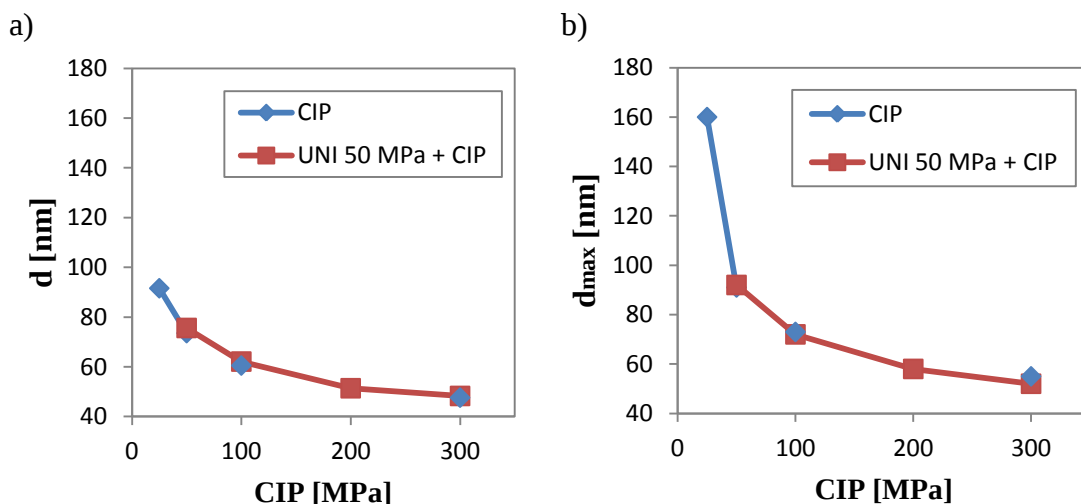


Obr. 24 Přehled závislosti relativních hustot green body na parametrech tvarovacích metod.

Výsledky ze rtuťové porozimetrie (obr. 25) ukazují, že největší póry jsou u vzorků izostaticky lisovaných za studena tlakem 25 MPa. S rostoucími hodnotami izostatického tlaku se pak snižuje velikost pórů v green body (obr. 26). V případě vzorků lisovaných nejprve jednoosým lisováním 50 MPa a následně izostaticky lisovaných za studena nedochází k výrazné změně velikosti pórů vlivem jednoosého předlisování (obr. 25).



Obr. 25 Distribuce velikosti pórů v green body u připravených TZ-3Y vzorků.



Obr. 26 Distribuce velikosti pórů v green body u připravených TZ-3Y vzorků: a) nejčastější velikost průměru pórů, b) maximální velikost průměru pórů.

Distribuce velikosti pórů byla u všech vzorků unimodální, přičemž pro hodnocení velikosti pórů byly použity hodnoty maximální velikosti otevřených pórů (d_{max}) a nejčastější velikost otevřených pórů (d) [13].

Nejvyšších hodnot relativní hustoty, tj. 49,8 %, a zároveň nejmenší velikosti pórů byly změřeny u vzorků UNI 50 MPa + CIP 300 MPa. Obdobné hodnoty byly dosaženy v práci [12], kde u vzorků UNI 5 MPa + CIP 300 MPa byla naměřená relativní hustota 50,3 % a nejčastější velikost průměru pórů 34 nm.

Velikost a distribuce pórů výrazně ovlivňuje relativní hustotu tělesa po slinutí. V případě konvenčního slinování nanoprášek bylo zjištěno [14], že pro získání hutného keramického tělesa (≥ 99 % teoretické hustoty) se potřebná slinovací teplota zvyšuje s růstem velikosti pórů v green body.

5.2 Relativní hustoty a mikrostruktura slinutých TZ-3Y vzorků

První experimenty s TZ-3Y vzorky byly provedeny za účelem srovnání konvenčního slinování s rychlým slinováním. Teplotní profil konvenčního a následně provedeného rychlého slinování byl následující:

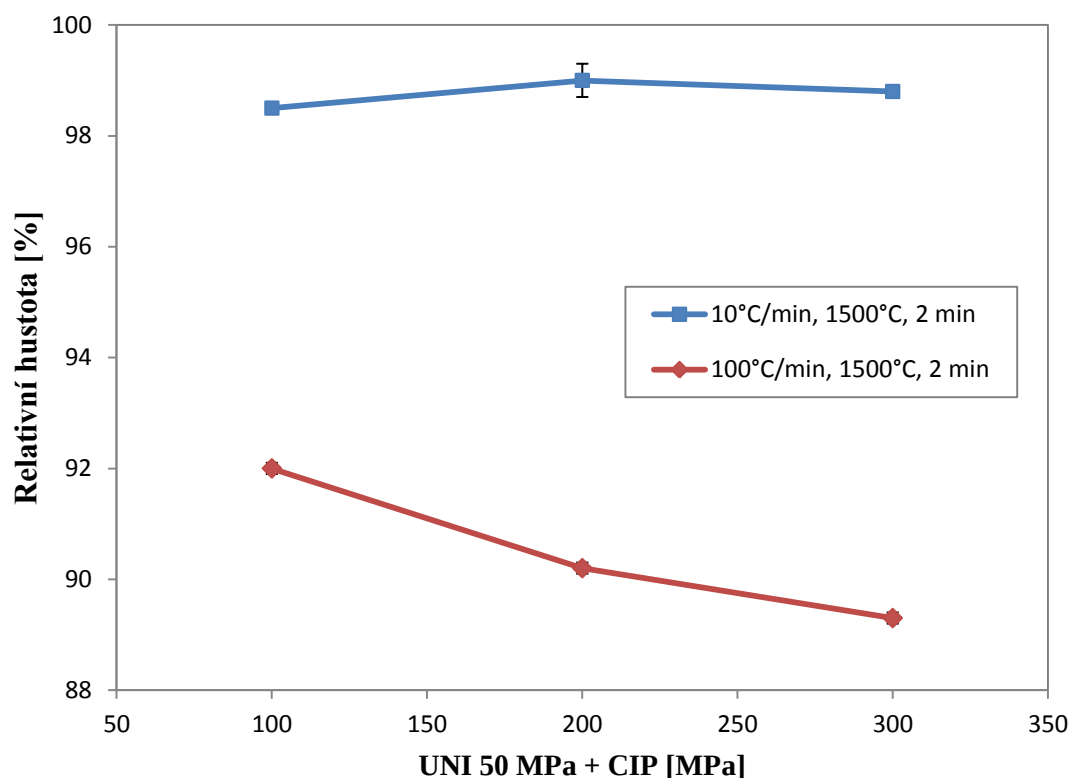
- rychlost ohřevu 10 °C/min na teplotu 1500 °C a výdrž 2 min,
- rychlost ohřevu 100 °C/min na teplotu 1500 °C a výdrž 2 min.

Pro tyto teplotní cykly byly použity jednoose lisované vzorky tlakem 50 MPa, které byly následně izostaticky lisované za studena (tlaky 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa). Dosažené hodnoty relativních hustot (ρ_{rel}) a otevřené pórovitosti (v_o) slinutých vzorků jsou uvedené v tabulce 7. Grafická závislost relativní hustoty na lisovacím tlaku je znázorněna na obr. 27.

Tabulka 7 Keramické vzorky a jejich charakteristiky před a po slinování.

Teplotní cyklus: 10 °C/min, 1500 °C, 2 min (rychlost ohřevu, teplota, výdrž)					
Lisovací tlak	ρ_{0rel} [%]	d / d_{max} [nm/nm]	ρ_{rel} [%]	s [%] / n	v_o [%]
UNI 50 MPa + CIP 100 MPa	44,70	62/72	98,5	0,1 / 2	0,8
UNI 50 MPa + CIP 200 MPa	47,65	51/58	99,0	0,3 / 2	0,7
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	49,80	48/52	98,8	0,1 / 2	0,4
Teplotní cyklus: 100 °C/min, 1500 °C, 2 min					
UNI 50 MPa + CIP 100 MPa	44,70	62/72	92,0	0,1 / 2	0,6
UNI 50 MPa + CIP 200 MPa	47,65	51/58	90,2	0,1 / 2	0,3
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	49,80	48/52	89,3	0,1 / 2	0,1

* s - směrodatná odchylka (vztahuje se ke konečné ρ_{rel}), n – počet měření



Obr. 27 Porovnání relativních hustot TZ-3Y vzorků slinutých konvenčním a rychlým slinováním v závislosti na tlaku izostatického lisování (vzorky byly předlisovány jednoosým tlakem 50 MPa).

U konvenčního slinování bylo dosaženo vysokých relativních hustot (98,5 % a vyšších). Při zvýšení lisovacího tlaku ze 100 MPa na 200 MPa vzrostla relativní hustota o 0,5 % a při dalším zvýšení lisovacího tlaku na 300 MPa byla v rámci měřené odchylky konstantní. Vzhledem k tomu, že s lisovacím tlakem klesala velikost pórů v tělese (obr. 26), je toto chování očekávané v souladu s dosud publikovanými poznatky [14]. Naopak neočekávané chování bylo pozorováno u vzorků slinutých rychlým slinováním. U slinutých vzorků byla změřena relativní hustota menší než u konvenčního slinování, nejvyšší hodnoty (92 %) však dosáhl vzorek lisovaný tlakem 100 MPa, tedy vzorek s největšími póry. V případě vyššího lisovacího tlaku 200 MPa hustota klesla na 90,2 % a při lisovacím tlaku 300 MPa byla 89,3 %.

Parametry tvarovacích metod (tzn. velikost lisovacího tlaku, atd.), na nichž je závislá velikost pórů v green body, mají při konvenčním i rychlém slinování keramických práškových materiálů významný vliv na dosaženou hustotu po slinutí. Zajímavým zjištěním této práce je, že na rozdíl od konvenčního slinování, je u rychlého slinování výhodnější keramický polotovár s většími póry.

Následně provedené experimenty byly zaměřené na modifikaci teplotního cyklu rychlého slinování. Zprvce byl zkoumán vliv rychlosti ohřevu 100 °C/min, resp. 200 °C/min, při stejné délce výdrže na slinovací teplotě. Zadruhé byl hodnocen vliv

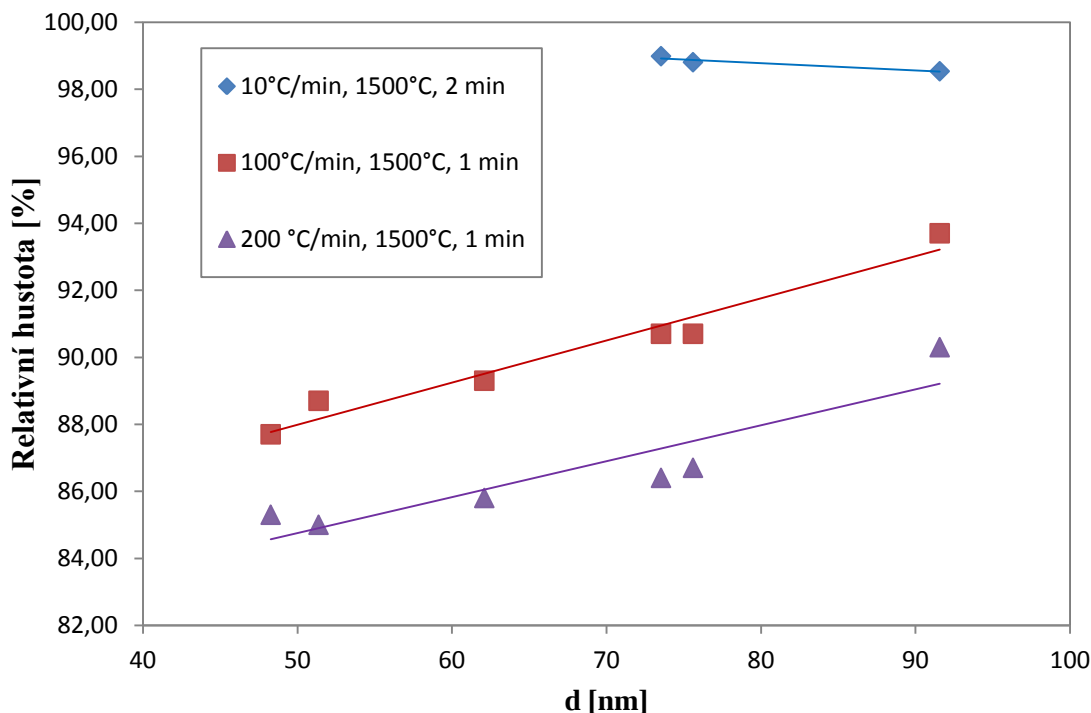
délky výdrže na slinovací teplotě na výslednou mikrostrukturu. Byly zvoleny následující teplotní profily:

- rychlost ohřevu 100 °C/min na teplotu 1500 °C s výdrží 1 min,
- rychlost ohřevu 200 °C/min na teplotu 1500 °C s výdrží 1 min,
- rychlost ohřevu 200 °C/min na teplotu 1500 °C s výdrží 10 min.

Pro tyto teplotní cykly byly použity jak jednoose lisované vzorky tlakem 50 MPa následně izostaticky lisované za studena, tak vzorky pouze izostaticky lisované za studena. Dosažené relativní hustoty slinutých vzorků (ρ_{rel}) v závislosti na nejčastější velikosti otevřených pórů v green body, včetně hodnot otevřené pórovitosti (v_o) jsou uvedeny v tabulce 8 a graficky znázorněné na obr. 28.

Tabulka 8 Keramické vzorky a jejich charakteristiky před slinováním a po slinování.

Teplotní cyklus: 100 °C/min, 1500 °C, 1 min (rychlost ohřevu, teplota, výdrž)					
Lisovací tlak	ρ_{0rel} [%]	d/d_{max} [nm/nm]	ρ_{rel} [%]	v_o [%]	
CIP 25 MPa	37,44	92/160	93,7	3,1	
CIP 50 MPa	40,20	74/91	90,7	0,8	
UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	43,71	76/92	90,7	0,5	
UNI 50 MPa + CIP 100 MPa	44,70	62/72	89,3	0,2	
UNI 50 MPa + CIP 200 MPa	47,65	51/58	88,7	0,3	
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	49,80	48/52	87,7	0,1	
Teplotní cyklus: 200 °C/min, 1500 °C, 1 min					
CIP 25 MPa	37,44	92/160	90,3	6,6	
CIP 50 MPa	40,20	74/91	86,4	0,6	
UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	43,71	76/92	86,7	0,8	
UNI 50 MPa + CIP 100 MPa	44,70	62/72	85,8	0,5	
UNI 50 MPa + CIP 200 MPa	47,65	51/58	85,0	0,5	
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	49,80	48/52	85,3	0,2	
Teplotní cyklus: 200 °C/min, 1500 °C, 10 min					
CIP 25 MPa	37,44	92/160	93,4	3,9	
CIP 50 MPa	40,20	74/91	88,0	0,1	
UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	43,71	76/92	88,3	0,7	
UNI 50 MPa + CIP 100 MPa	44,70	62/72	85,7	0,4	
UNI 50 MPa + CIP 200 MPa	47,65	51/58	84,4	0,3	
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	49,80	48/52	85,4	0,1	



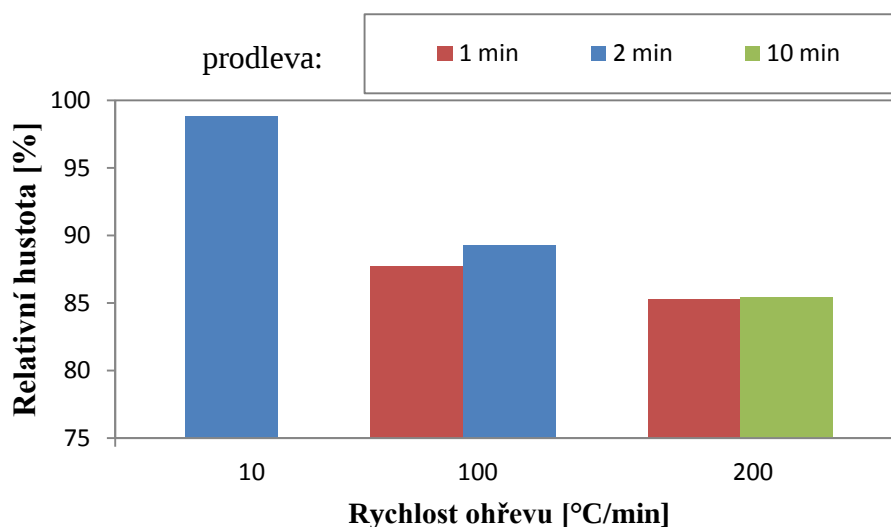
Obr. 28 Přehled relativní hustot TZ-3Y vzorků slinutých metodou rychlého slinování v závislosti na nejčastější velikosti pórů v green body.

Vzorky slinované rychlostí ohřevu 100 °C/min dosáhly vyšších hodnot relativní hustoty než vzorky slinované rychlostí ohřevu 200 °C/min. Přírůstek hustoty po slinování na slinovací teplotu 1500 °C s výdrží 1 minuty byl cca 4 % teoretické hustoty, a to nezávisle na velikosti pórů v green body. Tento přírůstek byl předvídatelný, protože v případě rychlého ohřevu 200 °C/min byly vzorky vystaveny vysokým teplotám kratší čas než vzorky slinované rychlostí ohřevu 100 °C/min. Vliv rychlosti ohřevu je tedy v případě rychlého slinování s velmi krátkou výdrží na slinovací teplotě zanedbatelný z hlediska dosažených relativních hustot. Chen a Mayo [12] uvádí, že vliv rychlosti ohřevu (2 °C-200 °C/min) je u TZ-3Y vzorků zanedbatelný při výdrží na slinovací teplotě 2 hodiny (u slinovacích teplot v rozmezí 1050 °C – 1300 °C), kdy dlouhá prodleva umožnila slinutí i u vzorků s vysokou rychlostí ohřevu.

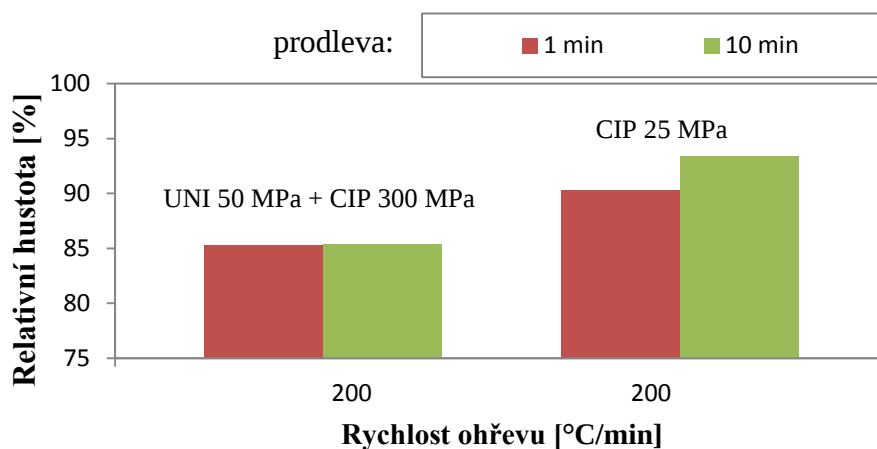
U konvenčního slinování naopak na rychlosti ohřevu z hlediska dosažených relativních hustot nezáleží, protože čas který vzorky při konvenčním slinování stráví v oblasti vysokých teplot je mnohonásobně delší než u rychlého slinování. Maca a kol. [15] potvrdili, že dosažené relativní hustoty u TZ-3Y vzorků slinutých rychlostí ohřevu do 10 °C/min (2 °C/min, 5 °C/min 10 °C/min) se téměř neliší.

Vzorky byly po rychlém slinování bez viditelných trhlin. Obdobných výsledků se stejným keramickým práškem dosáhli Salamon a kol. [16] v případě beztlakého slinování pomocí plazmatu. Tento výsledek je velmi zajímavý, neboť ZrO₂ se vyznačuje relativně vysokou teplotní roztažností a malou tepelnou vodivostí. V takovém případě se u objemných vzorků, jako byly tyto, často vyskytují trhliny. Binner a kol. [17] zjistili, že se při konvenčním slinování u takto velkých vzorků vyskytují trhliny už při rychlostech ohřevu větších než 7 °C/min.

Závislost relativní hustoty slinutých vzorků, které byly předlisovány jednoosým lisováním 50 MPa a následně lisovány největším izostatickým tlakem, tj. 300 MPa, na rychlosti ohřevu a délce výdrže na slinovací teplotě je uvedena na obr. 29. Prodloužení prodlevy o pouhou 1 minutu při rychlosti ohřevu 100 °C/min vedlo k nezanedbatelnému zvýšení relativní hustoty z 87,7 % na 89,3 % (tabulka 7, tabulka 8). Naopak prodloužení prodlevy z 1 minuty na 10 minut u vzorku slinovaného rychlostí 200 °C/min došlo jen k nepatrnému nárůstu relativní hustoty z 85,3 % na 85,4 % (tabulka 7, tabulka 8), což je nárůst v rámci chyby stanovení relativní hustoty zanedbatelný. Takové chování bylo popsáno již v teoretické části (kap. 3.3.3) a bylo vysvětleno vytvořením „core-shell“ struktury. Podobné tendence byly pozorovány i u nižších lisovacích tlaků, kromě nejnižšího tlaku 25 MPa (obr. 30).



Obr. 29 Závislost relativní hustoty slinutých vzorků UNI 50 MPa + CIP 300 MPa na rychlosti ohřevu a délce výdrže na slinovací teplotě.

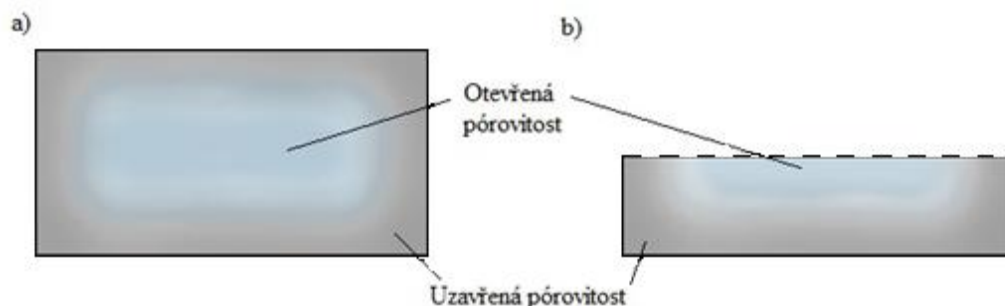


Obr. 30 Závislost relativní hustoty slinutých vzorků na lisovacím tlaku a délce výdrže na slinovací teplotě (rychlost ohřevu 200°C/min).

Z obr. 30 je patrné, že u vzorku s největšími póry (CIP 25 MPa) i při rychlosti ohřevu 200 °C/min mělo prodloužení prodlevy z 1 minuty na 10 minut za následek nezanedbatelný nárůst relativní hustoty z 90,3 % na 93,4 % (tabulka 7, tabulka 8.)

Přítomnost „core-shell“ struktury je podložena i velmi nízkými hodnotami otevřené pórovitosti při nízké relativní hustotě slinutého vzorku (tabulka 8). Kromě vzorků lisovaných tlakem 25 MPa totiž dosažené hodnoty relativní hustoty při rychlém slinování (85 až 90 %) neodpovídají stádiu uzavřené pórovitosti, tzn., že otevřená pórovitost nemůže být pod 1 %. Nabízí se tedy vysvětlení, že vnější povrchová vrstva vzorku slinula do vysokých hustot (jak tomu odpovídá nízká hodnota otevřené pórovitosti) a vnitřek vzorku zůstal pórznější.

Pro potvrzení „core-shell“ struktury byly některé slinuté vzorky rozříznuty (obr. 31) a poté u nich byla opět změřena relativní hustota. V případě výskytu „core-shell“ struktury by u nich po rozříznutí měla být otevřená pórovitost. Tabulka 9 srovnává změřené relativní hustoty slinutých vzorků (lisovací tlaky 25-300 MPa, rychlost ohřevu 200 °C/min, 1500 °C, výdrž 1 min) a těch samých vzorků po rozříznutí.



Obr. 31 Schematické znázornění distribuce pórovitosti v případě „core-shell“ struktury u slinutých vzorků: a) nerozříznutý vzorek, b) rozříznutý vzorek.

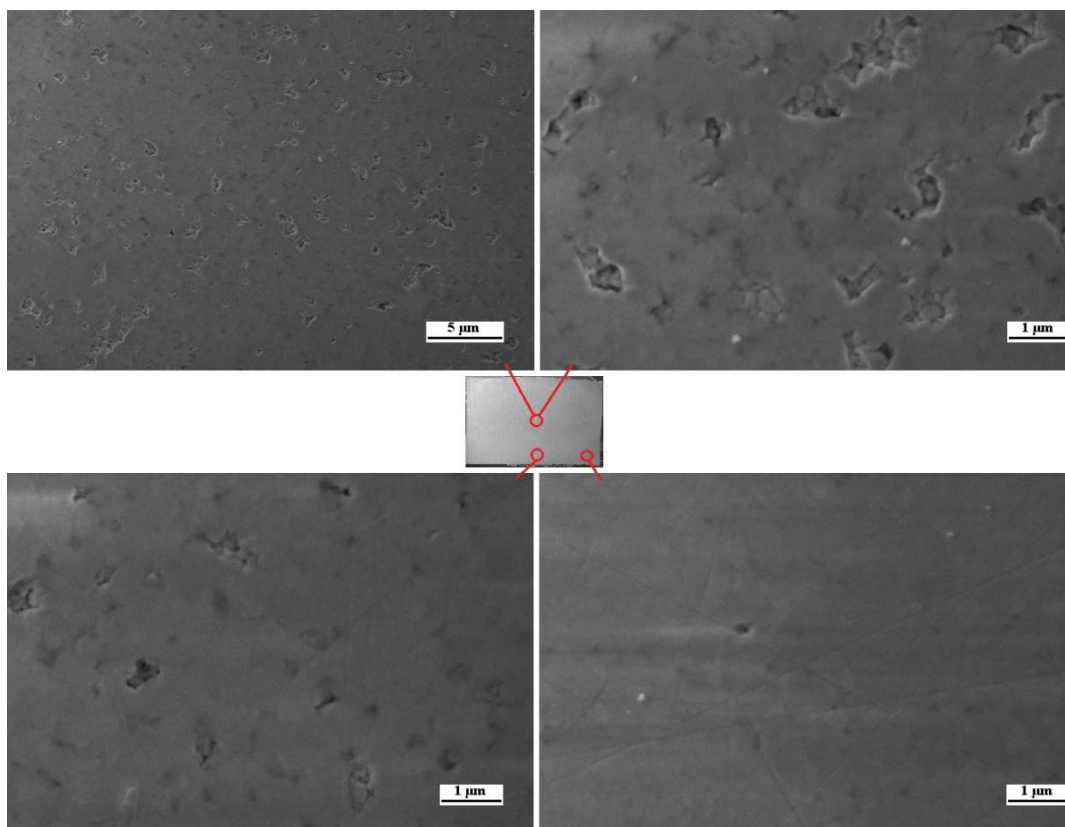
Tabulka 9 Naměřené relativní hustoty (ρ_{rel}) a hodnoty otevřené pórovitosti (v_o) vybraných slinutých vzorků (200 °C/min, 1500 °C, výdrž 1 min) před a po rozříznutí.

Lisovací tlak	Nerozříznutý vzorek		Rozříznutý vzorek	
	ρ_{rel} [%]	v_o [%]	ρ_{rel} [%]	v_o [%]
CIP 25 MPa	90,3	6,6	90,7	6,4
UNI 50 MPa + CIP 50 MPa	86,7	0,8	87,1	9,7
UNI 50 MPa + CIP 300 MPa	85,3	0,2	85,6	12,6

Výsledky z tabulky 9 ukazují, že vzorek lisovaný tlakem 25 MPa měl otevřenou pórovitost už v případě nerozříznutého vzorku a ta zůstala zachována i po jeho rozříznutí. Vzorky lisované tlakem 50 MPa a 300 MPa v nerozříznutém stavu nevykázaly nasákavost (tzn. otevřenou pórovitost), zatímco po rozříznutí byla otevřená pórovitost v očekávané velikosti. Uvedené výsledky tedy podporují úvahy

o přítomnosti „core-shell“ struktury u všech vzorků, kromě vzorků lisovaných tlakem 25 MPa, tedy těch s největšími póry.

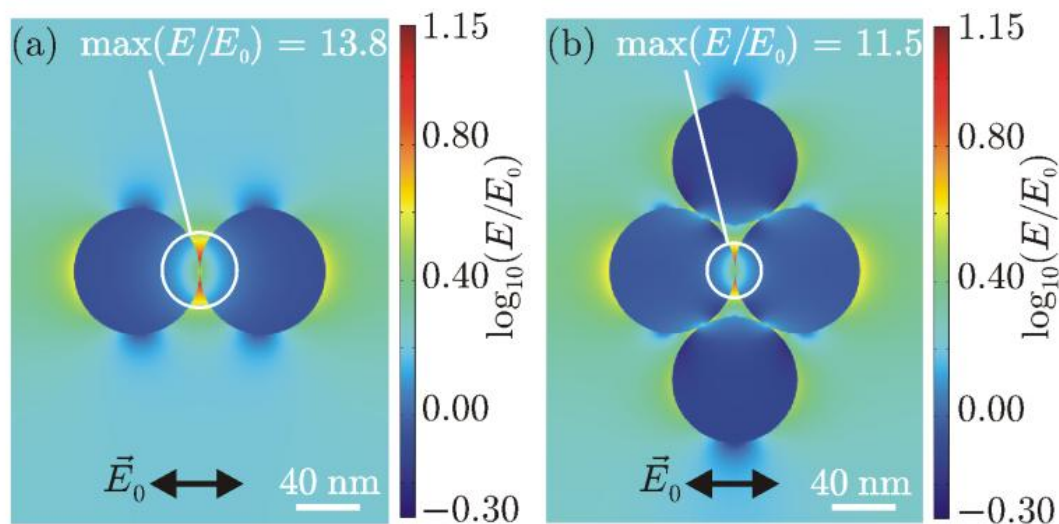
Dalším indikátorem „core-shell“ struktury je pro ni charakteristická mikrostruktura, tj. struktura s nerovnoměrným rozložením pórů, kdy většina pórů je soustředěna ve středové oblasti vzorku, přičemž u povrchu se téměř nevyskytují. Povrch vzorku je tedy hutný a při delší výdrži na slinovací teplotě nedochází ke smršťování, tedy zhutňování vzorků. Jak je patrné z obr. 32, u vzorku předlisovaného jednoosým lisováním 50 MPa a následně izostaticky lisovaného tlakem 300 MPa (slinovaného rychlostí 200 °C/min na teplotu 1500 °C s výdrží 1 minuty), taková struktura byla potvrzena snímky mikrostruktury v různých místech řezu vzorkem. Podrobnějšímu pozorování mikrostruktury bude věnován další výzkum, mimo jiné i s ohledem na objem rychle slinovaného vzorku. Dá se předpokládat, že „core-shell“ struktura bude pozorována u velkých vzorků, naopak u malých nebo tenkostěnných vzorků by nemusela být pozorována vůbec.



Obr. 32 Mikrostruktura TZ-3Y UNI 50 MPa + CIP 300 MPa; 200 °C/min, 1500 °C, 1 min. Středové schéma naznačuje pozorovanou oblast řezu vzorkem.

Atypické chování rychle slinutých vzorků může být mimo jiné vysvětleno převažujícím radiačním přenosem tepla [18]. Vzhledem k tomu, že při daných slinovacích teplotách je ZrO_2 transparentní pro radiaci, rozhodující roli při vyvíjení tepla v tělese hraje počet kontaktů mezi částicemi (např. masivní „core-shell“ struktura (obr. 16) byla pozorována při rychlém slinování ZrO_2 s velikostí částic 10 nm [12]).

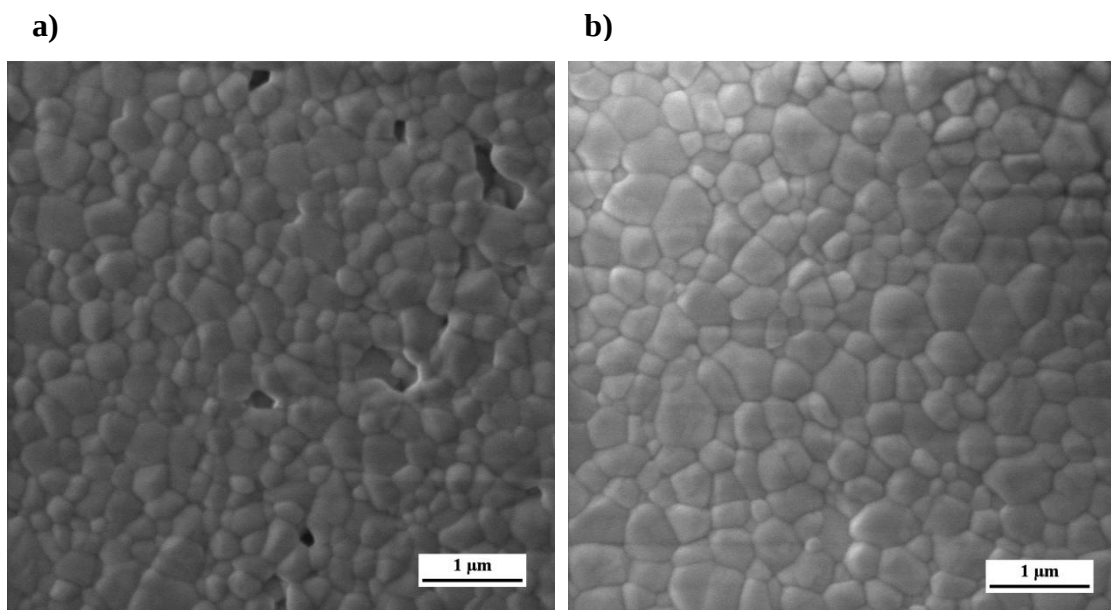
V této bakalářské práci byl použit ZrO_2 s velikostí částic 81 nm. Vzorky lisované nižšími tlaky budou mít menší hustotu kontaktů mezi částicemi (obr. 33) a proto může být radiální přenos tepla rovnoměrnější i v případě objemných vzorků, jakých bylo použito v této práci.



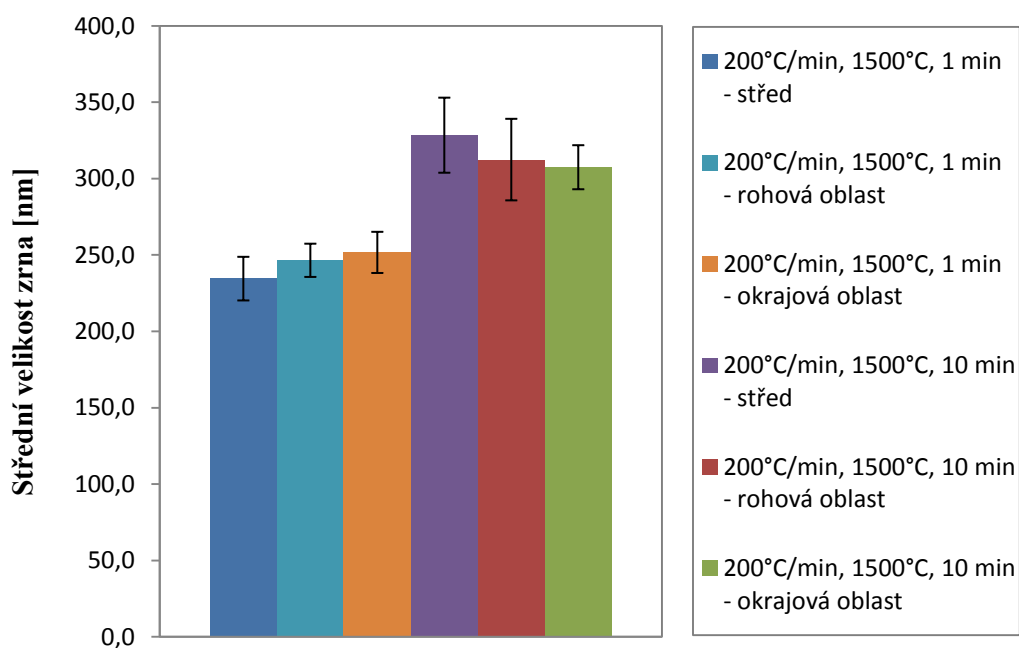
Obr. 33 Numerická simulace navýšení elektromagnetického pole mezi a) dvěma, b) čtyřmi ozářenými dotýkajícími se kulovými částicemi ZrO_2 o velikosti 80 nm [18].

Střední velikost zrn TZ-3Y vzorků CIP 25 MPa

Při hodnocení velikosti zrn byly u každého tepelně naleptaného vzorku hodnoceny 3 oblasti: středová oblast, okrajová oblast a rohová oblast vzorku. Z naměřených dat vyplývá očekávaný vliv délky prodlevy na slinovací teplotě na velikost zrn (obr. 34, obr. 35), kdy velikost zrn s délkou prodlevy rostla, a to asi z 250 nm při prodlevě 1 minuty na asi 310 nm při délce prodlevy 10 minut. Z naměřených dat dále vyplývá, že k hrubnutí zrna docházelo u vzorků lisovaných tlakem 25 MPa přibližně rovnoměrně ve všech oblastech vzorku a v žádné oblasti vzorku nedocházelo k nadměrnému růstu zrn.



Obr. 34 Mikrostruktura tepelně naleptaných TZ-3Y vzorků CIP 25 MPa:
a) 200 °C/min, 1500°C, 1 min - střed vzorku,
b) 200 °C/min, 1500°C, 10 min - střed vzorku.



Obr. 35 Střední velikosti zrn TZ-3Y vzorků CIP 25 MPa slinovaných rychlostí ohřevu 200 °C/min s výdrží na slinovací teplotě 1 a 10 minut.

V této práci byla velikost zrn TZ-3Y vzorků zkoumána z hlediska délky výdrže na slinovací teplotě (1500 °C/ 1-10 min) při rychlosti ohřevu 200 °C/min pro vzorek lisovaný tlakem 25 MPa. V další práci bude studován i vliv rychlosti ohřevu a vliv počáteční mikrostruktury green body na růst a distribuci velikosti zrn.

V literatuře lze nalézt několik údajů o velikosti zrn TZ-3Y keramik slinovaných rychlým nebo konvenčním ohřevem. Chen a Mayo [12] zjistili, že rychlost ohřevu v rozmezí 5-200 °C/min neměla u TZ-3Y vliv na velikost zrn. Pravděpodobnou příčinou bylo zařazení prodlevy v délce 2 hodin. Velikost zrn po dosažení teoretické hustoty byla 225 nm (bez započtení koeficientu 1,56). Maca a kol. [19] dosáhli řízeným konvenčním slinováním velikost zrn 160 nm při relativní hustotě 98,8 %. Srovnáním s údaji v této práci (velikost zrn 310 nm při relativní hustotě 93,4 %) je zřejmé, že při rychlém ohřevu je rychlé slinování doprovázeno také rychlým růstem zrn. Je třeba vzít v úvahu, že tepelné leptání s rychlostí ohřevu 20 °C/min na slinovací teplotu 1430 °C s výdrží 1 minuty mohlo ovlivnit skutečnou velikost zrn. Optimalizaci tepelného leptání a kinetice růstu zrn při rychlém slinování bude věnován další výzkum.

5.3 Relativní hustoty slinutých vzorků TM-DAR a AKP-30

Počáteční experimenty se vzorky z α -Al₂O₃ keramických prášků, připravených metodou suspenzního lití, byly provedeny za účelem porovnání konvenčního slinování s rychlým slinováním. Konvenční slinování bylo zvoleno následovně:

- rychlost ohřevu 10 °C/min na teplotu 1100 °C a poté 5 °C/min na slinovací teplotu 1500 °C s výdrží 60 min.

Výsledkem byla vysoká relativní hustota 99,2 % (tabulka 10).

Teplotní profil rychlého slinování, který zachoval stejnou slinovací teplotu, byl následující:

- rychlost ohřevu 100 °C/min na teplotu 1500 °C s výdrží 2 min.

Rychlým slinováním bylo u odlitých TM-DAR vzorků dosaženo nižší relativní hustoty (ρ_{rel}) než při konvenčním slinování. Relativní hustota 96,8 % však byla dosažena po pouhých 2 minutách výdrže na slinovací teplotě, zároveň nedošlo k popraskání vzorků. Vzorek AKP-30 slinovaný rychlým ohřevem dosáhl nižší relativní hustoty – 88,8 %. To lze vysvětlit větší velikostí částic, protože s rostoucí velikostí částic klesá hnací síla slinovacího procesu (kap. 3.2.1). Vysoká hodnota otevřené pórovitosti (tabulka 10) napovídá, že zřejmě nedošlo k vytvoření „core-shell“ struktury. Na rozdíl od ZrO₂ vzorků má Al₂O₃ o řád větší tepelnou vodivost a navíc vzorky z Al₂O₃ slinuté rychlým ohřevem byly mnohem menší než vzorky ze ZrO₂ (kap. 4.2).

Tabulka 10 Přehled relativních hustot a otevřené pórovitosti slinutých TM-DAR a AKP-30 vzorků. Vzorky byly připravené metodou suspenzního lití.

Teplotní cyklus: konvenční slinování			
Odlitý vzorek	ρ_{rel} [%]	s [%]/ n	v_o [%]
TM-DAR	99,2	0,1/ 2	0,2
Teplotní cyklus: 100 °C/min, 1500 °C, 2 min			
TM-DAR	96,8	0,2/ 2	1,2
AKP-30	88,8	0,5/ 2	9,9

Následující experimenty byly provedeny s cílem určení vlivu izostatického tlaku na relativní hustotu vzorků. Pro TM-DAR keramický prášek je doporučená slinovací teplota, při které dosáhne teoretickou hustotu, kolem 1350 °C (hodnota udávaná výrobcem). Proto se modifikace teplotního cyklu rychlého slinování lišila zejména ve slinovací teplotě. Použité teplotní cykly byly následující:

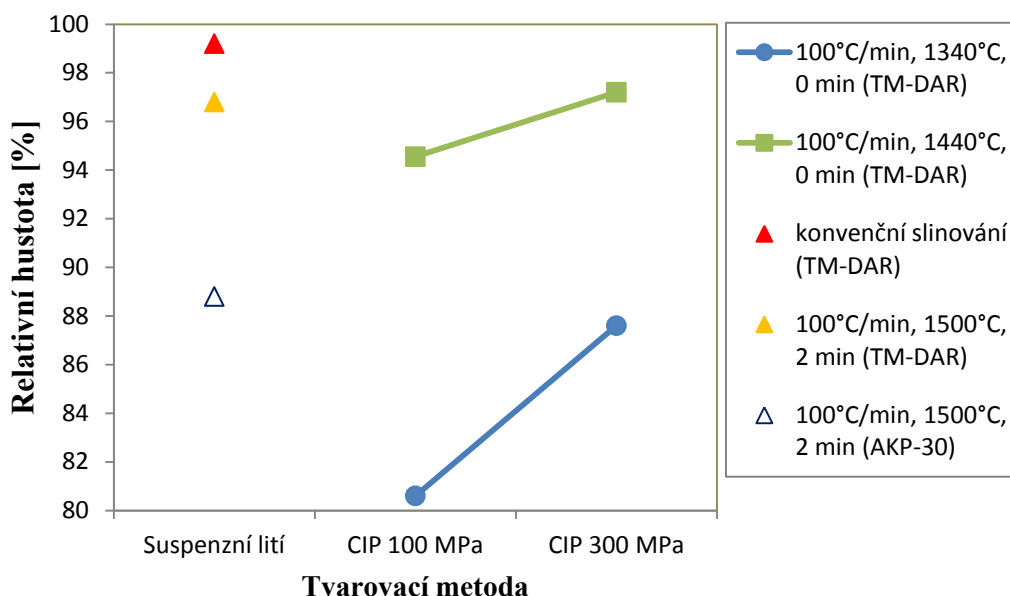
- rychlost ohřevu 100 °C/min na teplotu 1340 °C a výdrž 2 min,
- rychlost ohřevu 100 °C/min na teplotu 1440 °C a výdrž 2 min.

Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce 11. Z naměřených hodnot vyplývá pozitivní vliv zvyšujícího se tlaku při izostatickém lisování na dosaženou relativní hustotu po slinutí (ρ_{rel}). Velmi důležitá se ukázala i výška slinovací teploty, zatímco při slinovací teplotě 1340 °C nedošlo k uzavření pórovitosti, pak při teplotě 1440 °C se již otevřená pórovitost (v_o) téměř nevyskytovala.

Tabulka 11 Přehled relativních hustot a otevřené pórovitosti slinutých TM-DAR vzorků. Vzorky byly vyrobené izostatickým lisováním za studena.

Teplotní cyklus: 100 °C/min, 1340 °C, 2 min (rychlost ohřevu, teplota, výdrž)			
Lisovací tlak	ρ_{rel} [%]	s [%]/ n	v_o [%]
CIP 100 MPa	80,6	0,7/ 2	18,9
CIP 300 MPa	87,6	0,7/ 2	11,6
Teplotní cyklus: 100 °C/min, 1440 °C, 2 min			
CIP 100 MPa	94,5	0,2/ 2	1,4
CIP 300 MPa	97,2	0,3/ 2	0,9

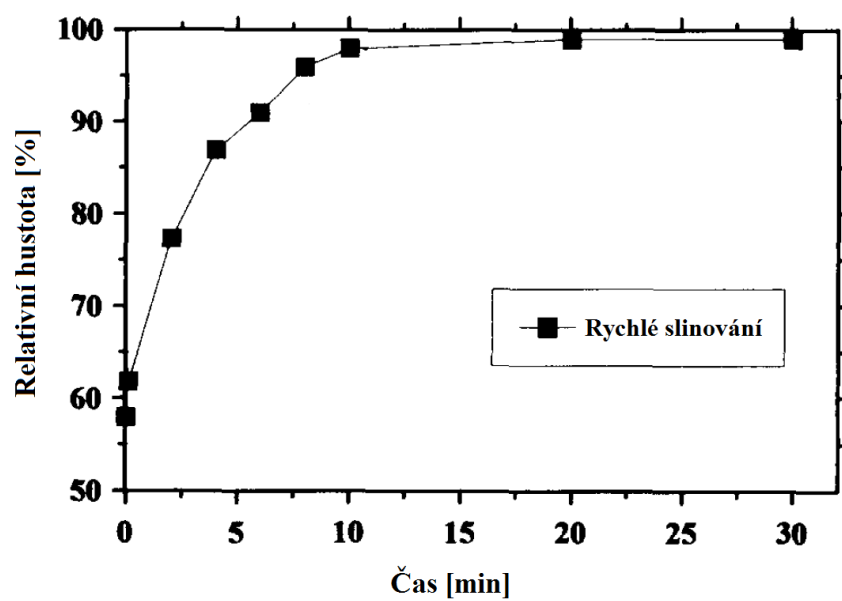
Grafické znázornění výsledků relativních hustot dosažených rychlým slinováním pro odlišně připravené vzorky je uvedeno na obr. 36.



Obr. 36 Srovnání relativních hustot dosažených rychlým slinováním pro odlišně připravené TM-DAR a AKP-30 vzorky.

Izostaticky lisované TM-DAR vzorky slinuté rychlostí ohřevu 100 °C/min na slinovací teplotu 1340 °C a výdrži 2 minut dosáhly relativních hustot pouze 80,6 % (vzorky CIP 100 MPa), resp. 87,6 % (vzorky CIP 300 MPa), přičemž nedosáhly stádia uzavřené pórovitosti. V případě vyšší slinovací teploty, tj. 1440 °C, bylo při stejné výdrži dosaženo vyšších relativních hustot, tj. 94,5 % (vzorky CIP 100 MPa), resp. 97,2 % (vzorky CIP 300 MPa). Je tedy zřejmé, že u rychle slinovaných TM-DAR vzorků dosažená hustota rostla se slinovací teplotou a lisovacím tlakem, což je chování analogické konvenčnímu slinování. Opět nelze jednoznačně určit, zda v případě TM-DAR vzorků hraje primární roli vyšší tepelná vodivost nebo menší velikost vzorků (a nebo superpozice obou jevů), než tomu bylo v případě TZ-3Y vzorků. Proto bude v další práci studováno i rychlé slinování Al_2O_3 keramiky o větších objemech vzorků.

V literatuře bylo možno dohledat práci García a kol. [20], kteří slinovali TM-DAR vzorky (4 x 5 x 40 mm, tzn. několikrát větší vzorky než v této práci) připravené jednoosým lisováním tlakem 50 MPa s následným izostatickým lisováním za studena tlakem 800 MPa. Použitím rychlosti ohřevu 200 °C/min na slinovací teplotu 1350 °C a výdrži 20 min dosáhli 99% relativní hustoty. V případě stejné výdrže 2 min jako v této práci byly hodnoty relativní hustoty cca 75 % (obr. 37), což jsou hodnoty nižší než po slinování na 1340°C/ 2 min rychlostí 100°C/min v této práci (87,6 % relativní hustoty – viz. tabulka 11). Je tedy možné, že velikost TM-DAR vzorků může hrát významnou roli při rychlém slinování.



Obr. 37 Průměrná relativní hustota TM-DAR vzorků v závislosti na délce výdrže na slinovací teplotě 1350 °C při rychlém slinování 200 °C/min (hustoty byly změřeny po ochlazení vzorku na vzduchu na pokojovou teplotu) [20].

ZÁVĚR

Studiem rychlého slinování (100-200 °C/min) tetragonálního ZrO_2 a Al_2O_3 keramik byly zjištěny následující poznatky:

Tetragonální ZrO_2 (dopované 3mol% Y_2O_3):

- Hustota po rychlém slinování byla menší než hustota po konvenčním slinování, tento fakt lze vysvětlit kratším časem stráveným v oblasti slinovacích teplot v případě rychlého slinování.
- Rychlé slinování bylo efektivnější pro TZ-3Y vzorky s větší pórovitostí keramického polotovaru. Tento poznatek je zcela unikátní, liší se od konvenčního slinování a vede k úvahám o přenosu tepla zejména radiací. Ani masivní vzorky (hmotnější než 5 g) nevykazovaly trhliny po rychlém slinování, což je velmi pozitivní poznatek s ohledem na nízkou tepelnou vodivost a vysokou tepelnou roztažnost tohoto materiálu.
- U vzorků lisovaných tlaky 50 MPa a více (tzn. u vzorků s větší homogenitou a menší pórovitostí) docházelo ke vzniku tzv. „core-shell“ struktury s hutně slinutým povrchem a póreznějším středem vzorku. K tomuto závěru vedla následující pozorování:
 - a. Vzorky neměly otevřené póry ani při relativních hustotách menších než 90 %, přičemž po jejich rozříznutí už otevřená pórovitost detekována byla.
 - b. U těchto vzorků nedocházelo k dalšímu zhutnění ani při prodloužení prodlevy na slinovací teplotě z 1 minuty na 10 minut.
 - c. Snímky z elektronového mikroskopu ukázaly hutnější mikrostrukturu u povrchu vzorku než v jeho středu.
- V dalším výzkumu bude věnována pozornost vlivu objemu a tvaru vzorků na případný vznik, popř. eliminaci „core-shell“ struktury.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- Vzorky Al_2O_3 bylo možno slinout rychlostí ohřevu 100 °C/min a teplotě 1440 °C s výdrží 2 minuty do relativní hustoty 97,2 % bez vzniku trhlín.
- Na rozdíl od ZrO_2 vzorků u Al_2O_3 vedl vyšší lisovací tlak k vyšším relativním hustotám i při vysokých rychlostech ohřevu.
- Z dosavadních experimentů není zřejmé, zda rozdílné výsledky získané pro Al_2O_3 a ZrO_2 byly způsobeny o řád vyšší teplotní vodivostí Al_2O_3 nebo menší velikostí vzorků (0,5 g vs. 5 g). Proto budou v dalším výzkumu použita i objemnější Al_2O_3 tělesa.

Uvedené výsledky mají význam jak při aplikacích (zkrácení celkového času vlivem zkrácení doby ohřevu), tak i pro teoretické výpočty přenosu hmoty při rychlém slinování v konvenční peci (dosud se za „rychlé“ metody slinování považovaly nekonvenční metody jako např. plazmou aktivované slinování nebo mikrovlnné slinování).

SEZNAM CITACÍ

- [1] KANG, S.-J. L. *Sintering: Densification, Grain growth and Microstructure*. Burlington: Elsevier Butterworth-Heineman, 2005, 265 s. ISBN 0-7506-6385-5.
- [2] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [3] RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003, 875 s. ISBN 0824709888.
- [4] RICHERSON, D. W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 2 ed. New York: M. Dekker, 1992, 860 s. ISBN 0-8247-8634-3.
- [5] CARTER, C., NORTON, M. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013, 766 s. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [6] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2010, 885 s. ISBN 0470419970.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. 2., opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
- [8] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed., New York: Wiley, 1976, 1056 s. ISBN 978-0-471-47860-7.
- [9] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*. 1996, roč. 41, č. 3, s. 85-115. ISSN 0950-6608.
- [10] GERMAN, R. M. Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010, roč. 35, č. 4, s. 263-305. DOI: 10.1080/10408436.2010.525197.
- [11] GARCÍA, D. E., KLEIN, A. N., HOTZA, D. Advanced Ceramics with Dense and Fine-grained Microstructures through Fast Firing. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2012, roč. 30, č. 3, s. 273-281. ISSN 1606-5131.
- [12] CHEN, D.-J., MAYO, M. J. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1996, roč. 79, č. 4, s. 906-912. ISSN 0002-7820.
- [13] TRUNEC, M., MACA, K., SHEN, Z. Warm pressing of zirconia nanoparticles by the spark plasma sintering technique. *Scripta Materialia*. 2008, roč. 59, č. 1, s. 23-26. ISSN 1359-6462.
- [14] TRUNEC, M., MACA, K. Compaction and Pressureless Sintering of Zirconia Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, roč. 90, č. 9. ISSN 2735-2740.

- [15] MACA, K., HADRABA, H., CIHLÁŘ, J. Study of sintering of ceramics by means of high-temperature dilatometry. *Ceramics*. 1998, roč. 42, č. 4, s. 151-158. ISSN 0862-5468.
- [16] SALAMON, D., MACA, K., SHEN, Z. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2012, roč. 66, č. 11, s. 899-902. ISSN 1359-6462.
- [17] BINNER, J. a kol. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional /hybrid microwave sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, roč. 28, č. 5, s. 973-977. ISSN 0955-2219.
- [18] KALOUSEK, R. a kol. Rapid Heating of Nanoparticle-Powder Compacts by Infrared Radiative Heat Transfer. Připravováno k publikaci ve *Phys. Rev. B*.
- [19] MACA, K., POUCHLÝ, V., ŽALUD, P. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010, roč. 30, č. 2, s. 583-589. ISSN 0955-2219.
- [20] GARCÍA, D. E., SEIDEL, J., JANSSEN R., CLAUSSEN, N. Fast Firing of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 1995, roč. 15, č. 10, s. 935-938. ISSN 0955-2219.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka Popis

AKP-30	označení vzorků z keramického prášku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
CAD	computer-aided design
CIP	cold isostatic pressing (izostatické lisování za studena)
PVA	polyvinylalkohol
TM-DAR	označení vzorků z keramického prášku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Taimicron)
TZ-3Y	označení vzorků z keramického prášku $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$
UNI	uniaxial pressing (jednoosé lisování)

Symbol	Jednotka	Popis
A	$[\text{m}^2]$	plocha povrchu částic
D	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	koeficient difuze
J	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	difuzní tok
Q_d	$[\text{J}]$	aktivační energie difuze
R	$[\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	univerzální plynová konstanta
T	$[\text{K}]$	teplota
c	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	koncentrace
d	$[\text{nm}]$	nejčastější velikost otevřených pórů v green body
d_{max}	$[\text{nm}]$	maximální velikost otevřených pórů v green body
n	$[-]$	počet měření
s	$[\%]$	směrodatná odchylka
t	$[\text{s}]$	čas
v_o	$[\%]$	otevřená pórovitost
γ	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$	povrchové napětí
$\rho_{0\text{rel}}$	$[\%]$	relativní hustota green body
ρ_{rel}	$[\%]$	relativní hustota slinutého vzorku

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1** Schéma průběhu jednoosého lisování.
- Obr. 2** Nehomogenní hustota vylišaného tělesa při použití jednoosého lisování.
- Obr. 3** Tvorba trhlin při jednoosém lisování.
- Obr. 4** Metody provedení izostatického lisování: a) mokrý vak, b) suchý vak.
- Obr. 5** Schéma suspenzního lití.
- Obr. 6** Schéma metody tape casting.
- Obr. 7** Schéma vstřikolisu pro injekční vstřikování keramických materiálů.
- Obr. 8** Základní jevy způsobené snižováním povrchové energie částic.
- Obr. 9** Druhy difuze s grafickým znázorněním kudy dochází k přenosu hmoty.
- Obr. 10** Mechanismy difuze mřížkou (objemové difuze).
- Obr. 11** Fáze slinovacího procesu.
- Obr. 12** Mechanismus růstu zrn.
- Obr. 13** Rozdělení slinovacích metod.
- Obr. 14** Schematický průběh tepelných cyklů.
- Obr. 15** Schematické znázornění pecí pro rychlé slinování.
- Obr. 16** „Core-shell“ struktura.
- Obr. 17** TZ-3Y vzorky umístěvané do pece pro předslinutí.
- Obr. 18** Pec pro rychlé slinování pokročilých keramických materiálů.
- Obr. 19** Vzorky umístěné na výsuvném dně pece před a během slinování.
- Obr. 20** Reálný průběh slinovacího experimentu.
- Obr. 21** Analytické laboratorní váhy Mettler Toledo ME104.
- Obr. 22** Vzorky připravené pro SEM.
- Obr. 23** Skenovací elektronový mikroskop Lyra3 (Tescan).
- Obr. 24** Závislost relativní hustoty green body na parametrech tvarovacích metod.
- Obr. 25** Distribuce velikosti pórů v green body u připravených TZ-3Y vzorků.
- Obr. 26** Distribuce velikosti pórů v green body u připravených TZ-3Y vzorků:
a) nejčastější velikost průměru pórů, b) maximální velikost průměru pórů.
- Obr. 27** Porovnání relativních hustot TZ-3Y vzorků slinutých konvenčním a rychlým slinováním v závislosti na tlaku izostatického lisování.
- Obr. 28** Přehled relativní hustot TZ-3Y vzorků slinutých metodou rychlého slinování v závislosti na velikosti pórů v green body.
- Obr. 29** Závislost relativní hustoty slinutých vzorků na parametrech slinování.
- Obr. 30** Závislost relativní hustoty slinutých vzorků na lisovacím tlaku a délce výdrže na slinovací teplotě (rychlost ohřevu 200°C/min).
- Obr. 31** Znázornění distribuce pórovitosti v případě „core-shell“ struktury.
- Obr. 32** Mikrostruktura TZ-3Y UNI 50 MPa + CIP 300 MPa po rychlém slinování
- Obr. 33** Numerická simulace navýšení elektromagnetického pole mezi a) dvěma, b) čtyřmi ozářenými dotýkajícími se kulovými částicemi ZrO₂.
- Obr. 34** Mikrostruktura tepelně naleptaných TZ-3Y vzorků CIP 25 MPa.
- Obr. 35** Střední velikosti zrn tepelně naleptaných TZ-3Y vzorků CIP 25 MPa.
- Obr. 36** Relativní hustoty dosažené slinováním TM-DAR a AKP-30 vzorků.
- Obr. 37** Průměrná relativní hustota TM-DAR vzorků v závislosti na délce výdrže na slinovací teplotě 1350 °C při rychlém slinování.

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Metody tvarování keramických prášků.
Tabulka 2	Použité keramické práškové materiály.
Tabulka 3	Přehled provedených slinovacích cyklů.
Tabulka 4	Přehled TZ-3Y vzorků, u kterých byla hodnocena mikrostruktura.
Tabulka 5	Průběh broušení a leštění vzorků.
Tabulka 6	Relativní hustoty a velikost pórů v green body TZ-3Y vzorků.
Tabulka 7	Keramické vzorky a jejich charakteristiky před a po slinování.
Tabulka 8	Keramické vzorky a jejich charakteristiky před slinováním a po slinování.
Tabulka 9	Naměřené hodnoty relativní hustoty a otevřené pórovitosti vybraných slinutých vzorků před a po rozříznutí.
Tabulka 10	Přehled relativních hustot a otevřené pórovitosti slinutých TM-DAR a AKP-30 vzorků.
Tabulka 11	Přehled relativních hustot a otevřené pórovitosti slinutých TM-DAR vzorků.