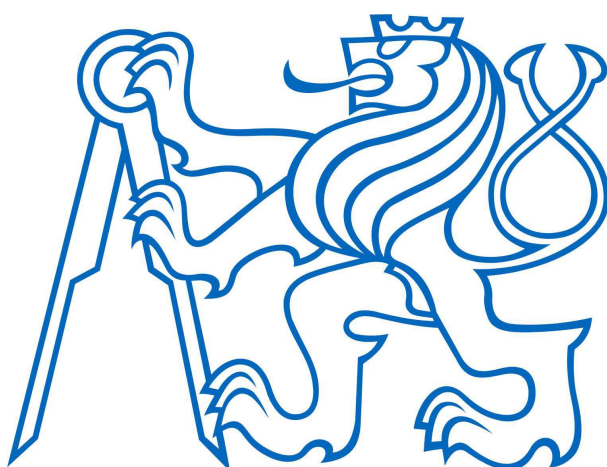


**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ  
KATEDRA ELEKTROTECHNOLOGIE**

**Diplomová práce**



**Příprava titaničitanu vápenatého pomocí  
plazmového stříkání suspenze**

Autor: Bc. Petr Jech

Vedoucí práce: Ing. Jiří Kotlan

Studijní obor: Technologické systémy

Praha 2015

## **Poděkování**

Tuto diplomovou práci jsem zpracoval za odborného vedení a pomoci vedoucího mé práce Ing. Jiřího Kotleana, za což mu srdečně děkuji.

Rovněž moje poděkování patří Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd České republiky (ÚFP AV ČR, v.v.i.) a všem jeho pracovníkům, se kterými jsem spolupracoval za přínosnou diskuzi nad danou problematikou.

Nemalý dík patří také všem pracovníkům FEL za mé dosavadní vzdělávání.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Realizované vzorky, programové vybavení a další výstupy financované katedrou zůstanou v její správě.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

Použití díla v nekomerční vědecko-výzkumné a pedagogické činnosti bude vždy uvedeno úplnou citací diplomové práce (s uvedením autora i vedoucího práce). Případné komerční využití bude vždy pro konkrétní případ předmětem jednání mezi autorem práce a zadávajícím pracovištěm (vedoucím práce) a může být uskutečněno jen se souhlasem obou stran. V případě použití komponent dovezených s osvobozením od plateb DPH a cla není komerční využití práce možné.

V Praze dne 10. května 2015

.....

podpis autora

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta elektrotechnická

katedra elektrotechnologie

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Petr Jech**

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management  
Obor: Technologické systémy

Název tématu: **Příprava titaničitanu vápenatého pomocí plazmového stříkání suspenze.**

### Pokyny pro vypracování:

- 1) Formou rešerše se seznámte s technologií plazmového stříkání suspenzí.
- 2) Pomocí ultrazvukového míchání připravte suspenzi ze směsi materiálů  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  a ethanolu, která bude vhodná pro podávání do hybridního plazmového hořáku.
- 3) Navrhněte a proveďte sadu experimentů, na jejichž základě budou stanoveny optimální podmínky pro podávání suspenze do plazmatu s ohledem na vznik nejvyššího procentuálního zastoupení  $\text{CaTiO}_3$  v prášku, který vznikne po interakci suspenze s plazmatem.
- 4) Prostudujte depoziční podmínky pro vytvoření kompaktních nástřiků na zvoleném substrátu a stanovte jejich optimum.
- 5) Analyzujte vzniklé mikrostruktury, fázové složení a vybrané vlastnosti získaných nástřiků.

### Seznam odborné literatury:

- [1] P. Fauchais, V. Rat, J. F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4309–4317
- [2] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoeber, Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 17(1) (2008) 115-123
- [3] P. Fauchais, G. Montavon, Latest Developments in Suspension and Liquid Precursor Thermal Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 19(1-2) (2010) 226-239
- [4] P. Fauchais, G. Montavon, R. S. Lima, B. R. Marple, Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 093001 (53pp)

Vedoucí: Ing. Jiří Kotlan

Platnost zadání: do konce letního semestru 2015/2016

L.S.

Ing. Karel Dušek, Ph.D.  
vedoucí katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.  
děkan

V Praze dne 25. 3. 2015

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá návrhem postupu pro vytvoření titaničitanu vápenatého ( $\text{CaTiO}_3$ ) pomocí metody založené na reakci uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) v průběhu plazmového stříkání. Těžištěm práce je návrh optimálních podávacích podmínek těchto dvou materiálů, v podobě suspenze v etanolu, do hybridního plazmového hořáku s následným stříkáním podávané látky na předem připravený substrát. Cílem posoudit vliv teploty substrátu na výslednou mikrostrukturu nástřiku. Práce shrnuje výsledky dosažené ve spolupráci s Ústavem fyziky plazmatu Akademie věd České republiky (ÚFP AV ČR, v.v.i.), a skládá se z teoretické a praktické části. V teoretické části se pojednává o současném stavu problematiky suspenzního plazmového stříkání, o technologii plazmového stříkání a o podávané suspenzi. Praktická část se zabývá podávacími podmínkami materiálu do plazmového hořáku a hledáním jejich optimálního nastavení. V druhé části se zabývá technikou nástřiku na substrát a následně vyhodnocením získaných mikrostruktur.

*Klíčová slova: titaničitan vápenatý, suspenze, plazmový hořák, plazmové stříkání*

## **Abstract**

This Diploma thesis describes the creation of calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) using a method based on the reaction of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in a plasma jet. Suspension of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) powders in ethanol was fed into hybrid plasma torch (WSP – H). Very important part of this diploma thesis was optimization of feeding condition, various feeding distances and angles were used. The following part was about plasma spraying the suspension on a previously prepared substrate (stainless steel). A very important influence on the microstructure of the coating was preheating substrate. Diploma thesis summarizes the results achieved in cooperation with the Institute of Plasma Physics AS CR, v.v.i., CZ. Thesis has two parts, theoretical and practical. The theoretical part is about current state of suspension plasma spraying and the practical part is about optimizing the feed conditions and the creation of coating.

*Keywords: calcium titanate, suspensions, plasma torch, plasma spraying*

## Obsah

1. Úvod .....	1
1.1 Technologie plazmového stříkání .....	1
1.2 Plynem stabilizovaný plazmový hořák .....	3
1.3 Vodou stabilizovaný plazmový hořák .....	4
1.4 Hybridní plazmový hořák .....	6
2. Suspenze v plazmovém stříkání .....	8
3. Výchozí směs - uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) .....	10
3.1 Uhličitan vápenatý .....	11
3.2 Oxid titaničitý .....	11
4. Titaničitan vápenatý .....	11
4.1 Vlastnosti titaničitanu vápenatého .....	12
4.2 Krystalická struktura .....	12
4.3 Slinovací technika potřebná k výrobě $\text{CaTiO}_3$ .....	13
5. Metody používané k charakterizaci vzorků .....	13
5.1 XRD difrakce .....	14
5.2 Elektronový mikroskop .....	15
5.3 Analýza metodou EDX .....	16
6. Optimalizace podmínek při podávání suspenze $\text{CaTiO}_3$ .....	16
6.1 Podávací aparatura pro podávání suspenze .....	16
6.2 Optimalizace podávání suspenze .....	19
6.2.1 Volba vhodné suspenze .....	19
6.2.2 Optimalizace podávacích parametrů - vytváření prostříků .....	21
7. Vyhodnocení provedených prostříků .....	25
7.1 XRD difrakce prostříků .....	25
7.2 Elektronový mikroskop a metoda EDX - výsledky .....	26
8. Nástřiky - popis experimentu .....	29
9. Rozbor provedených nástřiků pomocí XRD difrakce a elektronového mikroskopu .....	33
10. Závěr .....	38
11. Seznam obrázků .....	40
12. Seznam tabulek .....	42
13. Seznam použité literatury .....	43

14. Příloha .....	48
-------------------	----



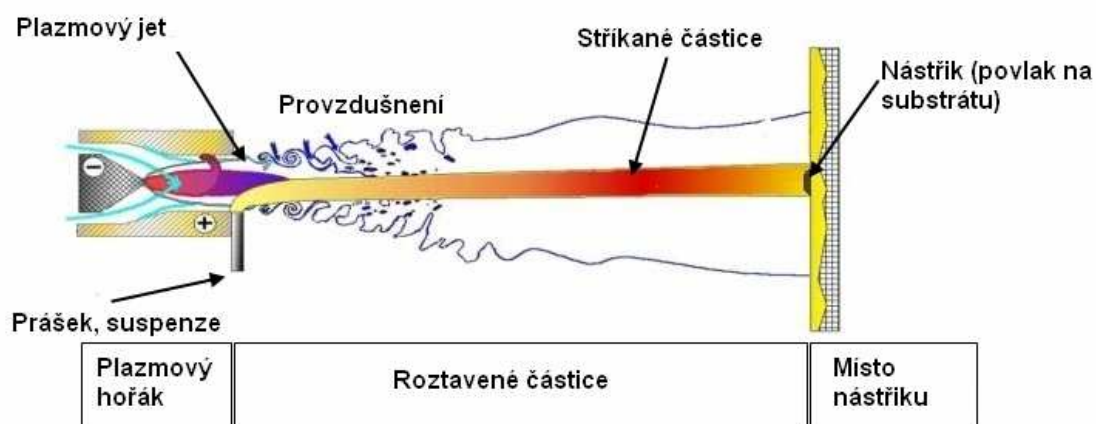
# 1. Úvod

Tato diplomová práce se zabývá podáváním suspenze uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) do plazmového hořáku a dále přípravou nástřiků na substrát z nerezové oceli. Cílem práce je optimalizace podávacích a stříkacích podmínek tak, aby ve výsledném nástřiku bylo co největší množství titaničitanu vápenatého. Pro zjištění ideálních podávacích podmínek zohledňujeme dva faktory a to množství vzniklého  $\text{CaTiO}_3$  po interakci s plazmatem a maximální možné podávané množství suspenze. Získané nástřiky budou zkoumány standardními metodami materiálového výzkumu. Mikrostruktura a chemické složení bude studováno pomocí elektronového skenovacího mikroskopu (SEM) vybaveného detektorem EDX (Energy-dispersive X-ray). Fázové složení bude analyzováno pomocí rentgenové difrakce (XRD). K přípravě nástřiků bude používán hybridní plazmový hořák, díky jehož vysoké entalpii, je možné zpracovat velké množství materiálu. Důvodem použití suspenze je požadovaný vznik jemnějších mikrostruktur, oproti klasickému nástřiku z prášků [1, 2]. Jemnost mikrostruktury má významný vliv na vlastnosti nástřiku. Vzniklá struktura může být tvrdší, odolnější proti lomu či mít nízkou tepelnou vodivost [3, 4]. V diplomové práci bude nejprve popsána technologie plazmových nástřiků, poté samotné plazmové hořáky. V následujících kapitolách budou popsány tři druhy plazmových hořáků, rozdělené podle média stabilizující plazmat. Důraz bude kladen na hybridní plazmový hořák, který byl používán v této práci. Prostřiky suspenze podávané do hybridního plazmového hořáku budou zachytávány do vodní lázně s cílem analyzovat jejich složení. Na základě dosažených výsledků budou stanoveny ideální podávací podmínky. Za těchto podmínek budou provedeny nástřiky, které budou zkoumány za účelem prostudování vlivu teploty substrátu na výslednou mikrostrukturu a fázové složení připravených vzorků.

## 1.1 Technologie plazmového stříkání

Pomocí plazmového hořáku se na povrch podložky nanáší rozličné materiály, které zlepšují vlastnosti daných podložek. Obrázek 1 zachycuje tento postup. Výroba předmětů z těchto, po všech stránkách odolnějších, materiálů by byla buď velmi drahá, nebo technicky náročná. U některých aplikací se pomocí plazmových nástřiků vytváří i samonosné vrstvy. Typickými podložkami jsou kovy nebo keramiky. Tyto nástřiky posléze

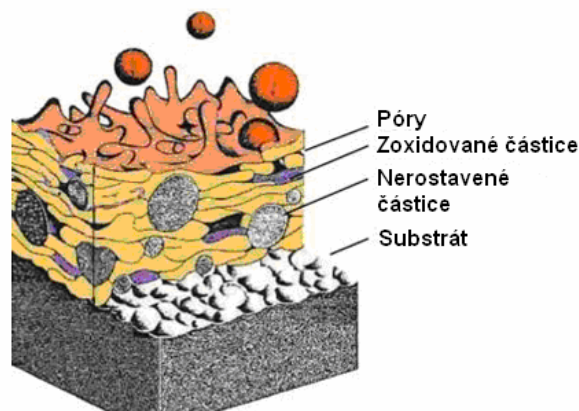
zlepšují fyzikální, chemické nebo mechanické vlastnosti základního materiálu – podložky. U fyzikálního zlepšení vlastností materiálu se nejčastěji bavíme o tepelných bariérách, kde povlaky s vysokou teplotní odolností poskytují ochranu při velkém tepelném namáhání. Jako typické příklady aplikací mohou být uvedeny nástřiky pro ochranu lopatek leteckých motorů, turbín nebo vnitřních částí pecí. Větší chemickou odolností, vytvořenou nástřikem, zvýšíme životnost zařízení například v agresivním korozním prostředí, kdy povlakem podstatně prodloužíme životnost výrobku. V případě mechanických vlastností se nejčastěji jedná o zvýšení tvrdosti či oteřuvzdornosti základního materiálu.



Obrázek 1.: Plazmový nástřik[5]

Všechny vzniklé nástřiky mají typickou mikrostrukturu, která je popsána na Obrázku 2. Substrát se připravuje na nástřik tím, že je zdrsňen, a to z důvodu lepšího přilnutí nanášeného materiálu [6]. Povrch je zdrsňen například pomocí otryskání korundem. Zvolený materiál se podává převážně ve formě prášku, či suspenze do plazmového jetu, kde se roztaví a energií jetu je unášen přímo na podložku, kde se vytvoří typická lamelární struktura. V některých případech se mohou objevit, kromě požadovaného materiálu i neroztavené částice či oxidy tavené látky (pouze v případě kovů). Díky interakci materiálu s plazmatem se mohou změnit chemické, mechanické a další vlastnosti původního podávaného materiálu [7], případně vznikne naprosto jiná sloučenina. Optimalizací procesu lze dosáhnout požadované mikrostruktury. Oxidaci můžeme eliminovat pomocí ochranné atmosféry [8] okolo plazmového jetu. K tomuto účelu se používají inertní plyny [9]. Tento způsob ochrany je však poměrně drahý kvůli vysoké ceně plynů. Pórovitost materiálu je v některých aplikacích dokonce vyžadovaným jevem, například u tepelných bariér se zvětšením pórovitosti sníží

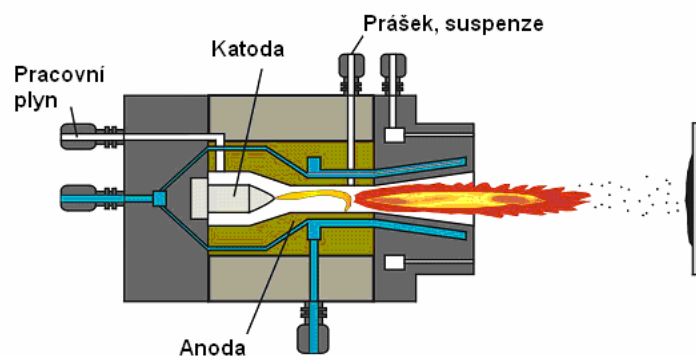
tepelná vodivost vytvořené vrstvy [10]. Pro jiné aplikace je však pórovitost nevhodná a nežádoucím způsobem ovlivňuje mechanické, ale i další vlastnosti vytvořené vrstvy [11].



Obrázek 2.: Struktura plazmového nástřiku [12]

## 1.2 Plynem stabilizovaný plazmový hořák

Plynem stabilizovaný plazmový hořák (Gas Stabilized Plasma, GSP) nebo APS (Atmospheric Plasma Spraying) je nejstarším typem plazmového hořáku. Jeho historie se datuje zhruba do počátku 20. století [8]. I po mnohaletém vývoji různých typů hořáků je plynem stabilizovaný hořák stále nejrozšířenějším typem hořáku. GSP má jednoduchou konstrukci, tato konstrukce je na Obrázku 3. Dalšími výhodami jsou jednoduché zapalování elektrickou obloukem, poměrně dlouhá životnost elektrod, stabilní hoření, nezávislá kontrola tlaku a hmotnostního toku a velká účinnost [13].

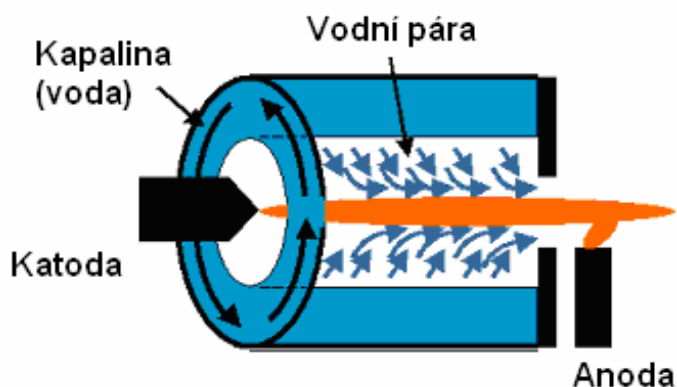


Obrázek 3.: Plynem stabilizovaný plazmový hořák [14]

Stejnoseměrný elektrický oblouk hoří mezi katodou a anodou. Anoda je obvykle z mědi a katoda z wolframu. Po zapálení elektrického oblouku vysokonapětovým výbojem mezi elektrodami se pracovní plyn začne ionizovat a vytváří se proud plazmatu, který se nazývá jet. Nejčastěji se jako pracovní plyny používají argon, dusík, vodík a jejich různé směsi [8]. Obvyklá pracovní teplota plazmového jetu je 12 000 K, ale může dosáhnout až 15 000 K. K chlazení celého plazmového hořáku o vyšším výkonu slouží voda, na Obrázku 3 je znázorněna modře. GSP hořák má oddělený systém chlazení a pracovního plynu. Nevýhodami GSP hořáku jsou drahé pracovní plyny (argon) a menší množství zpracovaného materiálu. Obvykle se jedná o jednotky kilogramů za hodinu. Výkon plynem stabilizovaného plazmového hořáku se nejčastěji pohybuje mezi 15 a 60 kW. Ke kvalitnímu nástřiku je potřeba velmi dobře zpracovaný vstupní materiál [13].

### 1.3 Vodou stabilizovaný plazmový hořák

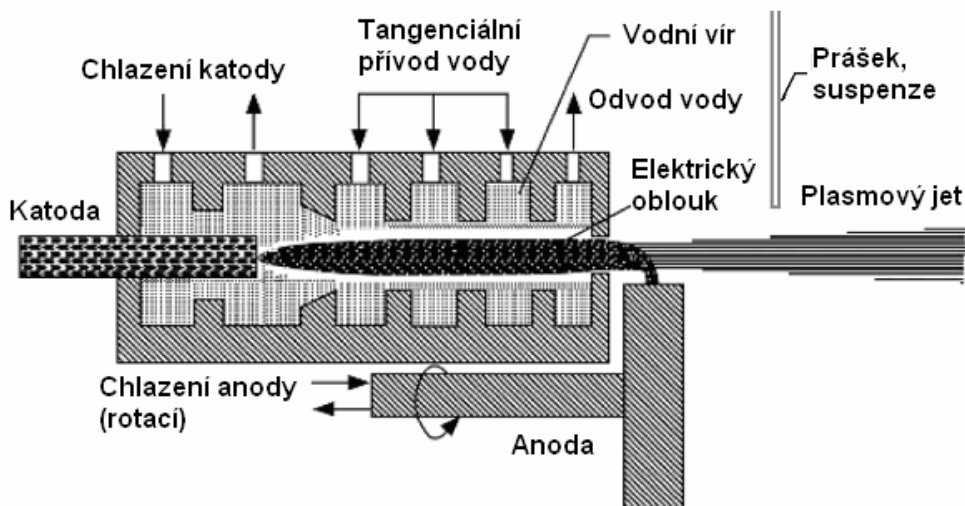
Tento druh stabilizace byl vyvinut zaměstnanci společnosti Siemens Gardienem a Lotzem v roce 1922 [15] a poprvé byl použit v roce 1962 [16] a to v ÚFP AV ČR. Od tohoto roku vývoj vodou stabilizovaných plazmových hořáků - WSP (Water Stabilized Plasma) dále pokračuje. WSP se stabilizuje vodním vírem vytvořeným v komoře hořáku, Obrázek 4.



Obrázek 4.: Vodou stabilizovaný plazmový hořák - komora s plazmatem [8]

Tento vodní vír se vytvoří tangenciální injektáží vody do komory. V komoře dochází nejprve k přeskočení elektrického oblouku mezi katodou a anodou a poté k jeho

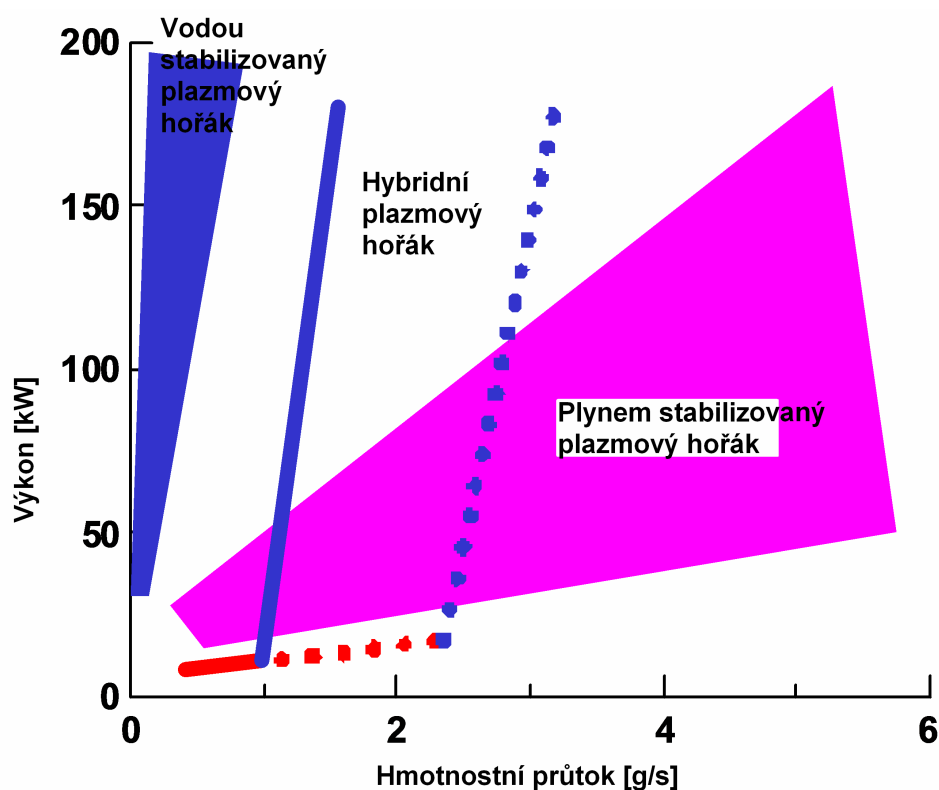
hoření. Zapálení elektrického oblouku u WSP hořáku je poměrně obtížné. Provádí se zkratováním elektrod hliníkovým drátem. Tepelná energie elektrického oblouku, tedy odpařuje vodu, která se následně disociuje a ionizuje. Tímto mechanismem se vytvoří plazma. Jedná se o systém s jedním pracovním médiem. Voda slouží ke generování plazmatu, ale i k chlazení celého zařízení. U WSP je katoda vyrobena z grafitu, který postupně uhořívá [8]. Naopak anoda je umístěna vně komory a je vyrobena z mědi. Anoda je vybavena rotačním systémem a díky němu se zvyšuje její životnost. Maximální dosažená teplota je zhruba dvakrát vyšší než u GPS. Obvykle to bývá až 30 000 K. Standardně se však používá WSP při teplotě 25 000 K [8]. WSP díky vysoké entalpii plazmatu můžeme zpracovat velké množství materiálu a proto je vhodný k nástřiku velkých ploch. Jedná se až o 50 kg/h keramiky a až 100 kg/h kovů [8]. Vodou stabilizovaný plazmový hořák má výkon 160 kW a řádově vyšší entalpii oproti GSP. Další výhodou je levný provoz hořáku, protože pro provoz nejsou potřeba drahé pracovní plyny [13]. Nevýhodou je složitá konstrukce a komplikované zapalování. Méně stabilní hoření plazmatu je způsobené pohybem anody a změnami ve vodním víru uvnitř komory [13]. Podávaný materiál je vstřikován do proudu plazmatu vně těla plazmového hořáku. Tento postup je zachycen na Obrázku 5. Díky tomu se může podávání optimalizovat změnou podávací vzdálenosti, úhlu či tlaku, pod kterým je materiál vstřikován do plazmatu. To je velkou výhodou systému, kde podavač není zabudovaný v těle hořáku.



Obrázek 5.: WSP - celý hořák [17]

## 1.4 Hybridní plazmový hořák

U tohoto hořáku je kombinována stabilizace elektrického oblouku pomocí vodního víru a toku plynu. Hybridní plazmový hořák (WSP - H) byl vyvinut z důvodu doplnění provozní oblasti. Ani jeden z výše uvedených hořáků nedokázal zahrnout tuto provozní oblast kvůli rozličnému způsobu vzniku plazmatu [18]. Provozní oblasti jednotlivých typů hořáků jsou znázorněny na grafu na Obrázku 6. Zejména bylo žádoucí vytvořit plazmový hořák s tepelnými vlastnostmi typickými pro vodou stabilizovaný plazmový hořák a s větší hustotou plazmy a také s jejím větším průtokem [19]. Výhodou tohoto druhu hořáku je velká rychlost výstupního plazmatu, a velké množství zpracovaného materiálu. Hlavní výhodou oproti WSP je jednoduché zapalování stejně jako u GSP.

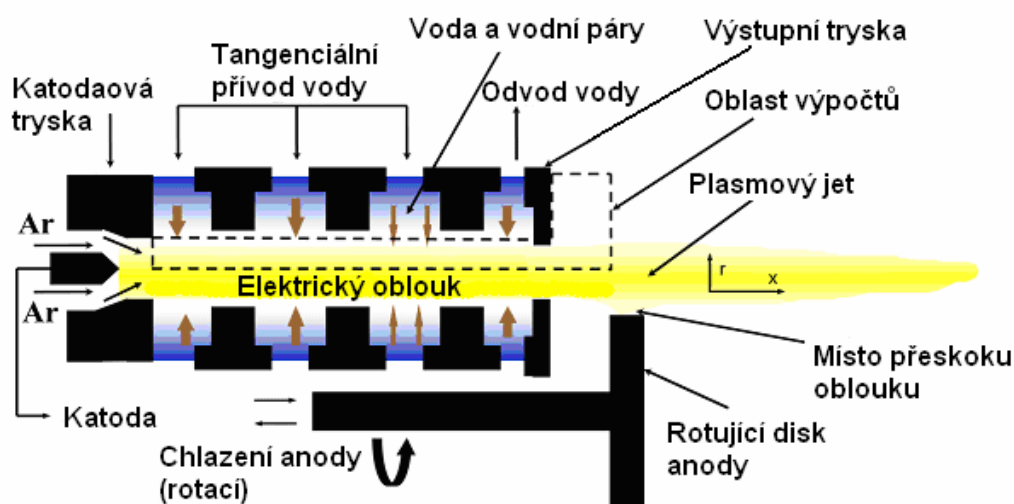


Obrázek 6.: Provozní režimy plazmových hořáků [20]

Hybridní plazmový hořák dosahuje výkonu až 160 kW a teploty až 30 000 K [18]. Obvykle se však používá tento hořák při teplotě 14 000 K [21]. Další změnou proti vodou stabilizovanému hořáku je katoda z wolframu. Obecně je však katodová část uspořádána podobně jako u plynem stabilizovaného hořáku. Anoda je naopak stejně jako u WSP vyrobena z mědi a z důvodu prodloužení životnosti rotuje (opět stejně jako u WSP). Podobný

systém anody hybridního hořáku je na Obrázku 7 a lze ho tedy snadno porovnat s Obrázkem 5. Plyn je dodáván do hořáku podél katody a tím zajišťuje správnou stabilizaci elektrického oblouku. Poté následuje druhá část komory hořák, kde je tangenciálně vstříkována voda, která vytváří vodní vír a ten obklopuje celý elektrický oblouk. Vodní vír je vytvořen ve třech válcových segmentech. Ty jsou na Obrázku 7 popsány jako Tangenciální přívod vody. Interakce plazmatu (vytvořeného z plynu) vzniklého v katodové části a vody způsobuje odpařování vody z vnitřní strany vodního víru. Díky mísení vodní páry a plazmatu vzniká přetlak, který urychluje plazmu směrem k výstupní trysce. Hybridní hořák je tedy složen ze tří pomyslných částí a to z: katodové, stabilizované plynem (v našem případě argonem), z části stabilizované vodním vírem a z části mezi výstupní tryskou a anodou. Zásadní vliv na vlastnosti hořáku má druhá sekce, ve které se plazma stabilizuje pomocí vodního víru. Délka první sekce je 6 mm, druhé 50 mm a třetí 4 až 24 mm [18, 20].

Díky předešlému popisu hybridního plazmového hořáku se můžeme vrátit k Obrázku 6 a popsat si jej. Na Obrázku 6 je jasně vidět, že v katodické části se výkon s rychlostí toku plynu zvyšuje velmi pomalu a to kvůli nízké entalpii plynu (například argonu, v našem případě byl také použit). Tento pomalý nárůst je označen červenou čarou. V části označené modrými čarami výkon prudce stoupá a to v závislosti na rychlosti průtoku vody a tedy vzniku vodní páry. Tímto způsobem je generována plazma v hybridním plazmovém hořáku [20].



Obrázek 7.: Hybridní plazmový hořák, WSP-H [21]

## 2. Suspenze v plazmovém stříkání

Suspenze je jednou z možností, jak podávat do plazmového jetu materiál, který chceme tavit. U podávání prášku, který dominuje plazmovému stříkání, je omezující jeho jemnost. Hrubost podávaného prášku se nejčastěji pohybuje v rozmezí 10 $\mu$ m – 100  $\mu$ m. Jemnější prášky se velmi špatně podávají z důvodu ucpávání podávacího systému. Také díky malé tepelné kapacitě jednotlivých částic dochází k odpaření velkého množství podávaného materiálu. Pomocí suspenze můžeme snadněji a efektivněji podávat i submikronové částice nebo nanomateriály, což má vliv jak na vlastnosti vytvořeného materiálu, tak na jeho strukturu. Prostřednictvím plazmového stříkání suspenze SPS (Suspension Plasma Spraying) můžeme dosáhnout nástřiku s mnohem jemnější mikrostrukturou. V ideálním případě lze pomocí podávání suspenze do plazmového hořáku vytvořit v podstatě keramický povrch [22]. Vysokou poréznost a jemnost póru u nástříkaných povlaků můžeme dobře využít například při výrobě elektrod u palivových článků, případně u tepelných bariér. Kromě těchto možných aplikací se dále vyrábí nové mikrostruktury jako nano-multivrstvy a sloupcové struktury [23]. Tento proces výzkumu použití suspenzí v plazmovém stříkání začal v 80. letech dvacátého století. Na začátku let 90. došlo k jistému pokroku, ale až v posledních 15 letech se tato metoda více rozvíjí [22, 24].

Při podání suspenze do plazmového hořáku jsou dvě možnosti podávání buď v podobě proudu kapaliny - SPS a nebo pomocí jednotlivých kapek - SPPS (Solution Precursor Plasma Spraying). Vznikají tak nástřiky s lepšími vlastnostmi oproti běžným nástřikům. Mají například nižší tepelnou vodivost, vyšší odolnost proti opotřebení, nižší koeficient tření [24, 25].

Pro nástřiky pomocí suspenze je velmi důležitý solvent, který je použit. Většinou se používá voda nebo organické rozpouštědlo například etanol. Ten byl použit i v našem případě. Dalšími možnostmi jsou organická rozpouštědla jako tyto: pentanol, triethanolamin, isopropanol [22]. Velkou nevýhodou je však to, že obsahují uhlík a proto mohou znečišťovat povlaky. Důležitou součástí přípravy suspenzí je zajistit viskozitu suspenze co nejvíce podobnou rozpouštědлу. Pak nebude docházet k problémům v podávací aparatuře. Sloučeniny se mohou mísit na molekulární úrovni a díky tomu může vzniknout velmi dobrá chemicky homogenní suspenze. Koncentrace takovéto suspenze musí být maximálně do nasycení roztoku (rozpouštědla). Koncentrace látky, kterou chceme primárně podávat do plazmového jetu je velmi důležitým faktorem, protože určuje vlastnosti finálního nástřiku. Pro co možná



nejlepší výsledek se suspenze ustalují, aby nedocházelo k oddělování jednotlivých sloučenin a k jejich sedimentování [22, 26].

Dalším důležitým faktorem je předání suspenze do plazmového jetu. Zde je důležité Weberovo číslo (1), které popisuje vliv povrchového napětí (v našem případě plazmatu) na atomizaci vstupující suspenze. Weberovo číslo (1) tedy určuje, kdy dojde k rozpadu tekutiny, je to bezrozměrná veličina vyjádřená vztahem [26, 27]:

$$W_e = \frac{\rho \cdot w^2 \cdot l}{\sigma} \quad (1)$$

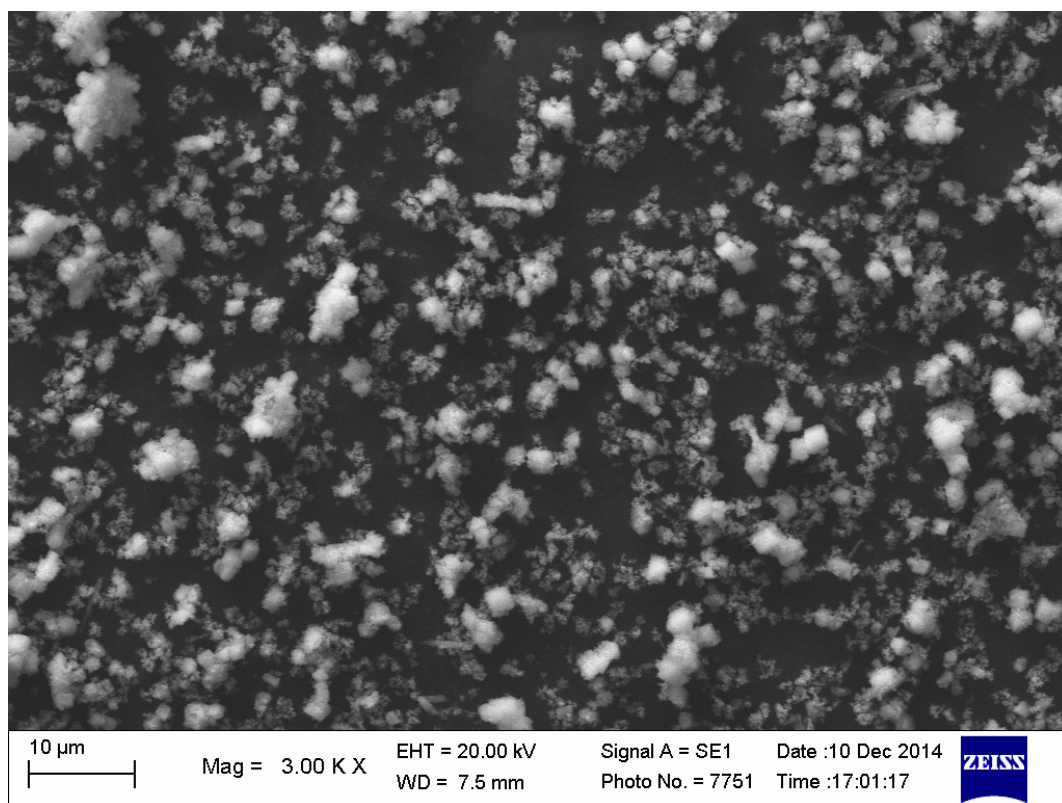
kde  $w$  je relativní rychlost mezi kapalinou a plynem (m/s);  $l$  je charakteristický rozměr, což je u kapek průměr (m);  $\rho$  hustota kapaliny ( $\text{kg/m}^3$ ) a  $\sigma$  povrchové napětí kapaliny (N/m). Hustota a povrchové napětí ovlivňují hlavně tekutiny, viskozita ovlivňuje průtok výstupním otvorem trysky. Rozpad kapaliny nastává, když  $W_e > 12 - 14$ . Dle anglické literatury označujeme rozpad kapalin (podle Weberova čísla)  $12 - 14 < W_e < 100$  jako „Bag brake-up“ (rozpad na vaky, větší části), dále od  $100 < W_e < 350$  jako „Stripping break-up“ (separační rozpad) a poslední  $W_e > 350$  jako „Catastrophic break-up“ (katastrofální rozpad). Odpařování kapaliny v plazmovém jetu zmenšuje jeho délku, takže velmi záleží, jakou aplikaci chceme používat a podle toho nastavit ideální podávací a nástřikové parametry [22].

Velmi důležitá část je dopad roztavené látky (minerálu, směsi minerálů) na připravený substrát. Jak se ukázalo, na rozsah zreagovanosti původní podávané látky, na celistvosti a tloušťku nástřiku má velký vliv přehřev substrátu [28]. Se vzrůstající teplotou přehřevu substrátu roste i tloušťka požadované vrstvy nástřiku a její homogenita. Lépe se také propojí látky podávané suspenzí a vytvoří požadovanou sloučeninu, kterou chceme mít na povrchu substrátu. Přehřev suspenze lze provést přímo plazmovým hořákem. Ten dosahuje velmi vysokých teplot, a proto není problém před samotným nástřikem, přehřát substrát na požadovanou teplotu. Přehřev suspenze může být také uskutečněn externě a poté proveden samotný nástřik [28].

Užití suspenzí při plazmovém stříkání má tedy velkou budoucnost. Je to poměrně nový druh podávací metody do plazmového hořáku a s rozvojem nanomateriálů, bude ještě užitečnější a používanější. Tento typ podávání je nutno i nadále rozvíjet, ale už dnes se dá využít v praxi.

### 3. Výchozí směs - uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ )

Směs uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) je velice jemný bílý prášek. Uhličitan vápenatý je v řádu mikrometrů a oxid titaničitý v submikronové velikosti. Krystalograficky je uhličitan vápenatý kalcit a oxid titaničitý anatas. Krystalografické struktury a další vlastnosti obou minerálů budou věnovány následující dvě kapitoly. Směs je poměrově tvořena tak, aby z ní vznikl stechiometrický titaničitan vápenatý. Pomocí difraktogramu vstupního prášku bylo určeno, že je tvořen z 50 % kalcitem ( $\text{CaCO}_3$ ), ze 44 % anansem ( $\text{TiO}_2$ ) a z 6 % aragonitem ( $\text{CaCO}_3$ ). Na Obrázku 8 je směs uhličitanu vápenatého, oxidu titaničitého.



Obrázek 8.: Vstupní směs zvětšená elektronovým mikroskopem

### 3.1 Uhličitan vápenatý

Nejvíce zastoupenou sloučeninou ve vstupním prášku je kalcit. Kalcit je druh uhličitanu vápenatého a od dalších druhů uhličitanu vápenatého aragonitu a vateritu se liší krystalografickým uspořádáním. Kalcit je uspořádán klencově. Jeho mřížkové parametry jsou  $a = 636 \text{ pm}$  a  $\alpha = 46^\circ 06'$ . Jedná se o bezbarvý minerál. Různé barvy jsou tvořeny příměsemi. Tvrdost kalcitu je 3 (podle Mohsovi stupnice tvrdosti) a jeho hustota je 2,6 - 2,8 g/cm<sup>3</sup>. Molární hmotnost je 100,086 g/mol, teplota tání je 1300 °C [29].

Ve vstupním prášku se vykytuje i aragonit, který je uspořádán kosočtverečně. Parametry jeho krystalové mřížky jsou  $a = 411,0 \text{ pm}$ ,  $b = 631,0 \text{ pm}$  a  $c = 454,6 \text{ pm}$  a při teplotě vyšší než 400 °C přechází v kalcit. Aragonit je bílý, šedý, žlutobílý a modrý. Tvrdost aragonitu je 3,5 - 4 a hustota 2,94 g/cm<sup>3</sup> [29].

### 3.2 Oxid titaničitý

Stejně jako v předchozí kapitole, i u oxidu titaničitého budou popisovány jen dva z krystalografických uspořádání a to anatas a rutil. Další přírodní formou je brookit. Anatas je uspořádán čtverečně a má mřížkové parametry:  $a = 378,5 \text{ pm}$ ,  $b = 951,4 \text{ pm}$ . Vlastnosti anatasu jsou následující, tvrdost je 5,5 - 6, hustota je 3,9 g/cm<sup>3</sup>. Titan je v anatasu zastoupen 59,94 % a kyslík 40,06 %. Molární hmotnost je 79,886 g/mol, teplota tání je 1560 °C [30].

Oproti uhličitanu vápenatému se druhá popisovaná fáze oxidu titaničitého nevyskytuje ve vstupním prášku, ale jen ve výsledném prostřiku a nástřiku. Rutil má stejně jako anatas čtverečné uspořádání, ale s jinými rozměry krystalové mřížky. Mřížkové parametry rutilu jsou následující:  $a = 459,4 \text{ pm}$  a  $b = 296,2 \text{ pm}$ . Při teplotě od 800 do 850 °C přechází anatas na rutil. Barvu má červenou až černou. Tvrdost rutilu je 6 - 6,5, hustotu má 4,2 - 4,3 g/cm<sup>3</sup> a teplota tání je na hodnotě 1825 °C [30].

## 4. Titaničitan vápenatý

Titaničitan vápenatý má z pohledu elektrotechniky zajímavé vlastnosti a široké použití. Je to dielektrický materiál na bázi vápníku [1 - 4]. Používá se jako dielektrikum, například pro výrobu kondenzátorů, rezonátorů, filtrů a oscilátorů [8]. Titaničitan vápenatý má triviální

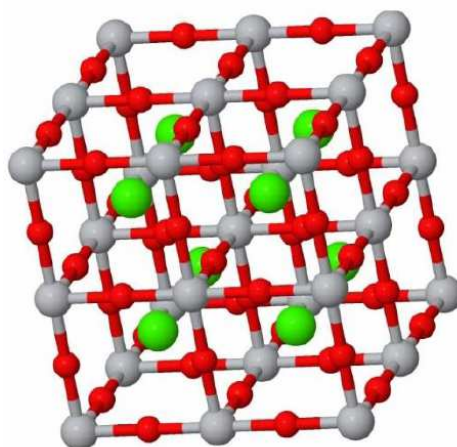
název perovskit. Tento název byl odvozen od jména objevitele ruského mineraloga L. A. Perovského (1792- 1856) [1 - 4].  $\text{CaTiO}_3$  je velmi perspektivní pro mikrovlnné aplikace z důvodu vysoké relativní permitivity (160-170) a nízkým dielektrickým ztrátám [31]. Perovskit může být díky plazmovému stříkání použit v naprosto nových aplikacích.

#### 4.1 Vlastnosti titaničitanu vápenatého

Tento oxid je ve formě bílého prášku. Molární hmotnost  $\text{CaTiO}_3$  je 135,943 g/mol, a je složen z vápníku 40,078 g/mol, titanu 47,867 g/mol a tří atomů kyslíku 15,999 g/mol. Bod tání titaničitanu vápenatého má hodnotu 1975 °C a bod varu je na hodnotě blízké 3000 °C. Hustota  $\text{CaTiO}_3$  je 3,98 g/cm<sup>3</sup> [32].

#### 4.2 Krystalická struktura

Obecně lze říci, že perovskit je složen ze dvou kationtů a jednoho aniontu se vzorcem  $\text{ABX}_3$  (A,B kationty a X aniont). Kationty v krystalické mřížce jsou většinou vápník a titan, ale nemusí to být vždy pravidlem. Umístění kationtů a aniontů je znázorněno na Obrázku 9. Také jiné prvky mohou být umístěny v krystalické mřížce. Pouze musí splňovat pravidla, že kationt A musí být větší než B a A musí mít oxidační číslo II a zároveň B musí mít oxidační číslo IV [33].



Obrázek 9.: Krystalická struktura titaničitanu vápenatého, zelená-vápník, šedá-titan a červená-kyslík [34]

Pro perovskit jsou vysokoteplotní data z XRD difrakce uvedeny od 293 do 1523 K. Za pokojové teploty je krystalografická struktura perovskitu kosočtverečná. Vysokoteplotní fáze perovskitu jsou čtverečná a krychlová. Přejechy mezi fázemi jsou vratné děje. Přeměna z kosočtverečné struktury na čtvercovou nastává v rozpětí teplot od 1373 – 1423 K a dále pak z čtvercové na krychlovou strukturu při teplotě  $1523 \pm 10$  K. Tyto vysokoteplotní fáze se mohou zachovat i při nižších teplotách (i pokojových) než při kterých vznikly. To v případě velmi rychlého zchladnutí, při kterém se nestačí přeměnit na fázi odpovídající příslušné nižší teplotě. Takto vzniklé fáze pak nazýváme metastabilními [35, 36].

### **4.3 Slinovací technika potřebná k výrobě $\text{CaTiO}_3$**

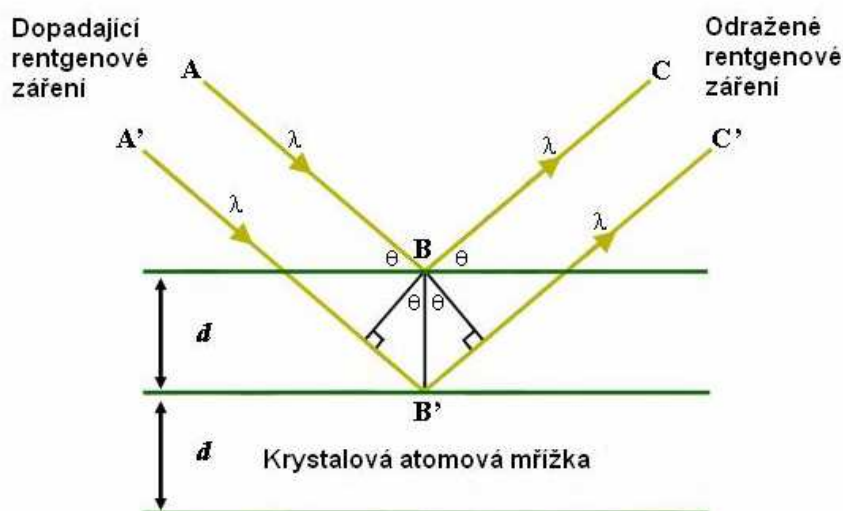
Titaničitan vápenatý se také vyrábí pomocí slinovací techniky. Tato technika výroby  $\text{CaTiO}_3$  je typicky konvenční technikou. Je založena na reaktivním slinování  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{TiO}_2$  [8]. Dva prášky tedy uhličitan vápenatý a oxid titaničitý jsou smíchány v jejich práškové podobě, tedy v suchém prostředí, v daném stechiometrickém poměru. K dosažení příznivějších teplot pro slinování, přidávají se do této stechiometrické směsi další přísady. Kdyby přísady nebyly přidány, slinování by probíhalo za podstatně vyšších teplot [33]. Tyto přísady jsou oprati hlavním složkám směsi  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  v malém množství a proto se míchají za mokra. Míchání za sucha by v tomto případě bylo neúčinné a zdlouhavé [8]. Již promíchaná suspenze se kalcinuje v peci při teplotě  $1100^\circ\text{C}$ . Slinutý blok materiálu se opět rozdrťí na prášek. Výsledný produkt (prášek) má velikost v řádu mikrometrů. Po smíchání vzniklého prášku s pojivem organického původu vznikne konečný polotovar pro slinování. Slinování polotovaru probíhá v peci při teplotách nad  $1200^\circ\text{C}$ . Pojidlo je při této teplotě dokonale odstraněno a nemá prakticky žádný vliv na vlastnosti slinutého materiálu [8].

## **5. Metody používané k charakterizaci vzorků**

Analýza prostříků a posléze nástříků se prováděla pomocí metody XRD difrakce a prvkové analýzy EDX na elektronovém mikroskopu. Dále se zkoumá i samotná struktura jak prostříku, tak i nástříků na elektronovém mikroskopu. Cílem je nalezení největšího množství  $\text{CaTiO}_3$  ve vzorku. Obě dvě použité metody jsou krátce popsány v následujících kapitolách.

## 5.1 XRD difrakce

Metoda rentgenové difrakční analýzy se užívá ke stanovení fázového složení krystalických látek. Je založena na principu krystalografického uspřádání látek a interakci RTG záření s částicemi tvořící krystalickou mřížku látky [37]. Tyto dva principy jsou graficky naznačeny na Obrázku 10. Všechny krystaly obsahují rovnoběžné v různých směrech proložené mřížkové krystalové roviny. Stejnocenné roviny jsou roviny rovnoběžné se vzdáleností  $d$  (m). Vzdálenost  $d$  se také označuje jako mezivinná vzdálenost. Pomocí různých vzdáleností  $d$  tedy XRD metoda určí fázové složení konkrétní látky [37].



Obrázek 10.: Difrakce rentgenového záření na krystalu [38]

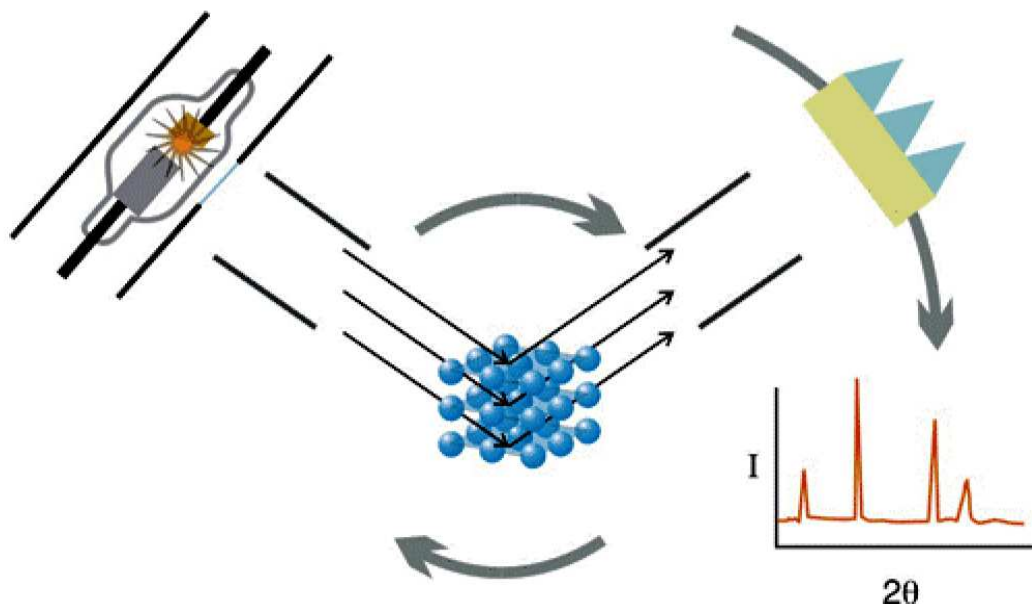
Na Obrázku 10 na krystal dopadne svazek monochromatického rentgenového záření. Ten se rozptýlí v krystalu do různých směrů. Díky pravidelnému uspořádání krystalů se v některých směrech světlo skládá a vzniká difrakční záření [37, 39]. To je podmíněno dvěma předpoklady. Úhel dopadu obou paprsků musí být roven úhlu odrazu a u obou dvou stejný a dále že bude splněna Braggova rovnice (2) [37, 39].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

kde  $n$  je celá čísla  $n=1, 2, 3, \dots$ , vlnová délka  $\lambda$  (m), vzdálenost  $d$  (m) a difrakční úhel  $\theta$  ( $^\circ$ ). Z těchto dvou podmínek difrakce vyplývá postup metody XRD difrakce. Při otáčení vzorku se mění úhel dopadu monochromatického záření a právě pod určitým úhlem dojde k difrakci.

Jelikož známe vlnovou délku záření (jedná se o monochromatické rentgenové záření) můžeme dopočítat vzdálenost  $d$  a tím pádem určit i fázové složení vzorku.

Zařízení pro difrakční analýzu je složeno ze tří základních částí a to stabilizovaný zdroj záření, detekční zařízení a goniometr pro posuv vzorků a detektoru. Všechny tyto části a jejich kooperaci znázorňuje Obrázek 11.

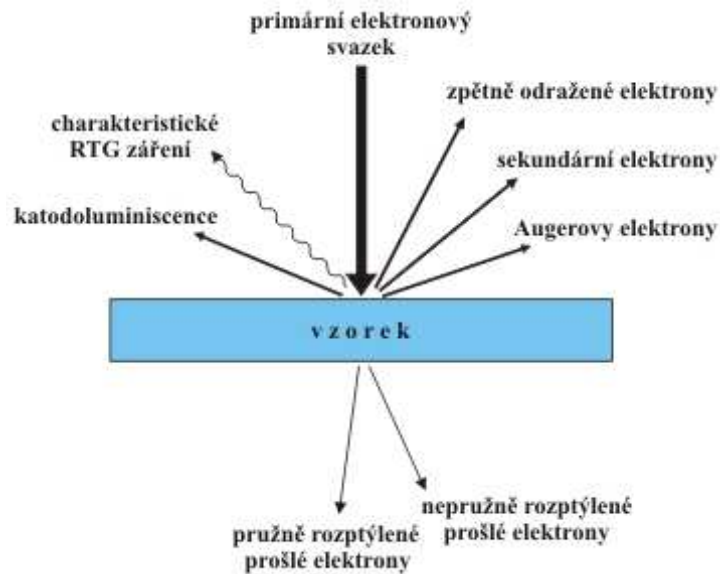


Obrázek 11.: Přístroj pro difrakční analýzu [40]

## 5.2 Elektronový mikroskop

Elektronový mikroskop pracuje na stejném principu jako světelný mikroskop. Místo světelného svazku se používají elektrickým polem urychlené elektrony a namísto optické čočky ze skla, jsou u elektronového mikroskopu použity elektromagnetické čočky. Dalším rozdílem je nutnost udržení podstatně čistšího prostředí, aby nedocházelo k interakci elektronů s atmosférou a tím pádem k ovlivňování dráhy jejich letu. Z toho důvodu jsou svazky elektronů i pozorovaný vzorek umístěny ve vakuu. Elektronový mikroskop umožňuje dosáhnout mnohem vyššího rozlišení než klasické optické mikroskopy. Využívá se podstatně kratší vlnové délky elektronů (cca 0,01 – 0,001 nm) než má viditelné světlo (400 - 700 nm).

Z Obrázku 12 je patrné, že primární elektronový svazek vybudí na povrchu vzorků více elektronů než jen zpětně odražené. Vybudí též záření. Díky tomuto jevu se může zkoumaný vzorek pozorovat z více pohledů.



Obrázek 12.: Dopadající a odražené záření na vzorek [41]

### 5.3 Analýza metodou EDX

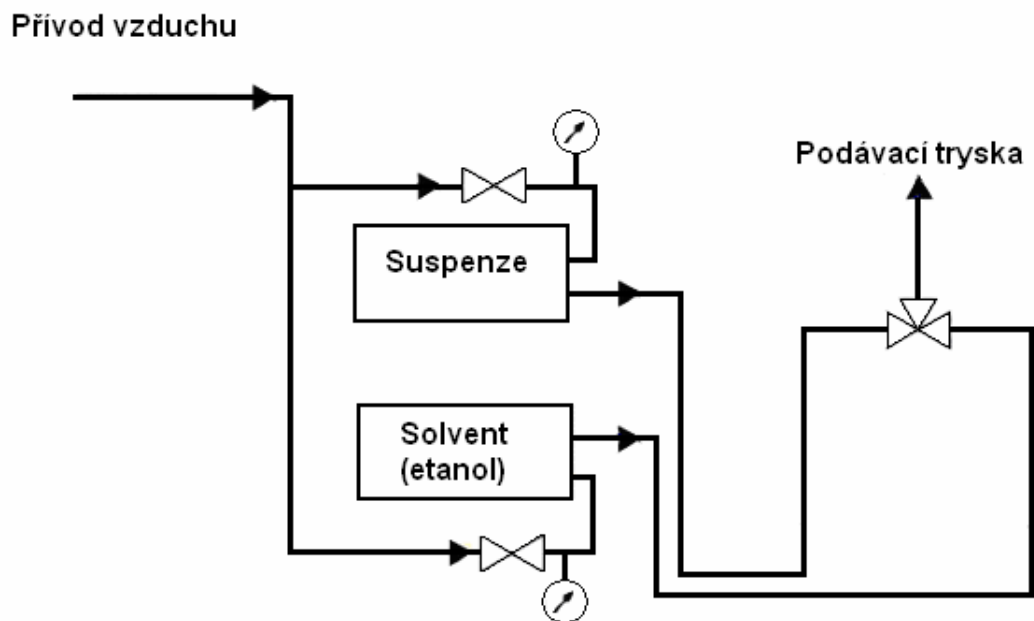
Analýza EDX má za úkol zjišťovat chemické složení vzorků. Ozařováním zkoumaného materiálu elektrony vzniká rentgenové záření, jenž je vyvoláno působením elektronů a zkoumaného materiálu. U každého prvku toto záření má jinou hodnotu. Díky tomu můžeme prvky nacházející se ve vzorku identifikovat. Rentgenové záření dělíme na dvě části, na brzdné záření (vznik díky brždění dodávaných elektronů ve vzorku) a charakteristické záření. Charakteristické záření vzniká při vyražení elektronů z vnitřní slupky dodávanými elektronem. Vyražené elektrony jsou nahrazeny pomocí elektronů z vyšších energetických hladin. Rozdíl energie mezi hladinami je vyzářen, toto záření nazýváme charakteristické a je pro každý prvek odlišné [42].

## 6. Optimalizace podmínek při podávání suspenze $\text{CaTiO}_3$

### 6.1 Podávací aparatura pro podávání suspenze

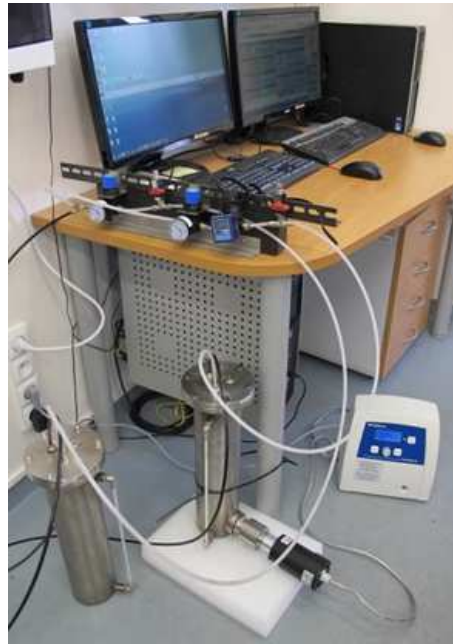
Podávací aparatura pro podávání suspenze do plazmového hořáku je schematicky znázorněna na Obrázku 13.





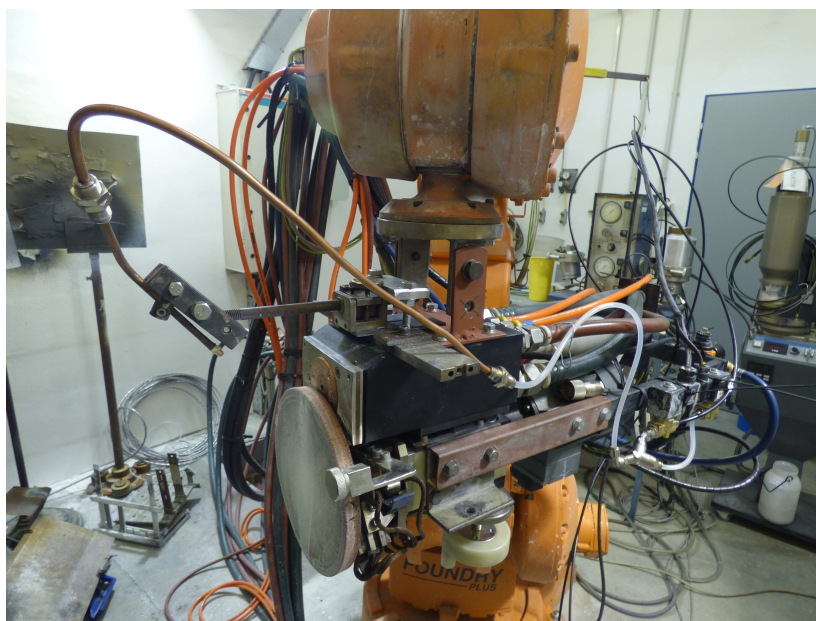
Obrázek 13.: Schéma podávací aparatury

Podávací aparatura je složena ze dvou tlakových nádob, přetlakových ventilů k ovládní tlaku v nádobách, ultrazvukového míchače, hadiček, ovládacích ventilů a výstupní trysky. V jedné tlakové nádobě se nachází prekursor neboli suspenze, v tomto případě směs prášků  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  se střední velikostí částic  $4 \mu\text{m}$  v ethanolu. Ve druhé nádobě je solvent v našem případě ethanol. Solvent se používá k čištění hadiček a trysky před jednotlivým podáváním do plazmatu, aby se zabránilo ucpání trysky. Nádoba na suspenzi je velmi podobná jako nádoba na solvent. Rozdílem je, že nádoba na suspenzi má ve spodní části otvor pro ultrazvukový míchač. Přívod vzduchu do nádob zajišťují hadičky a jeho tlak je regulován pomocí dvou nezávislých přetlakových ventilů. Celá aparatura bez trysky a spínačů připevněných na hořáku je na Obrázku 14. Hybridní plazmový hořák a zbylá část podávacího zařízení jsou na Obrázku 15.



Obrázek 14.: Tlakové nádoby, řídicí a přetlakové ventily a ultrazvukový míchač

Aparatura je složena ze dvou oddělených okruhů. V každém z nich je jeden manometr (tlakoměr), jeden přetlakový ventil, díky kterému je možné regulovat tlak v nádobách. Dále obsahuje i klasický ventil pro odpuštění zbytkového tlaku v nádobě. Aparatura je pomocí hadiček propojena s ovládacími ventily, které jsou umístěny přímo u plazmového hořáku. Tyto ventily jsou černé obdélníky v pravé části Obrázku 15. Poslední část celého podávacího systému je samotná tryska. V tomto případě byla použita přesná safírová tryska s průměrem 0,5 mm.



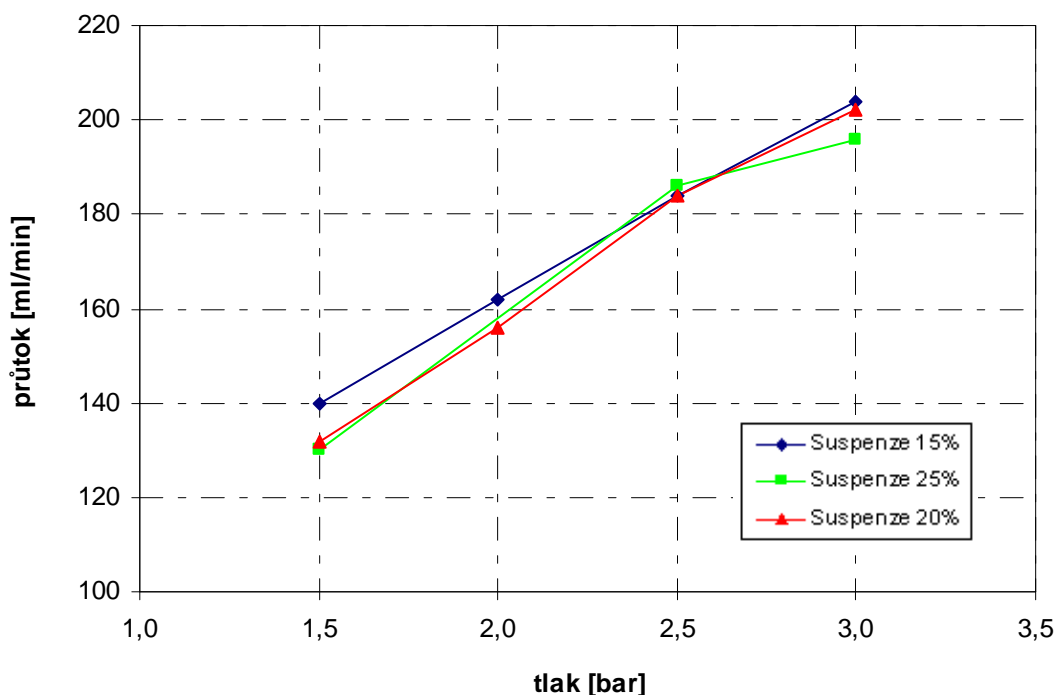
Obrázek 15.: Hybridní plazmový hořák s ovládacími ventily a tryskou pro vstřikování suspenze

## 6.2 Optimalizace podávání suspenze

Optimalizace podávání suspenze se skládala ze dvou částí. První část se prováděla jen pomocí podávací aparatury. Úkolem bylo zjistit optimální hustotu suspenze, s podáváním co možná největšího množství  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ . Ve druhé části již bylo potřeba použít kromě podávací aparatury i plazmový hořák. Úkolem měření bylo určit optimální podávací vzdálenost a úhel podávání vzhledem k množství vzniklého  $\text{CaTiO}_3$  při podávání  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  do plazmového hořáku.

### 6.2.1 Volba vhodné suspenze

V této kapitole se provádělo měření podávaného množství suspenze, pomocí přesné safírové trysky o průměru 0,5 mm, při různých tlacích v nádobě se suspenzí. Podle předchozích měření a zkušeností se zkoušky prováděly v rozmezí tlaků 1,5 až 3 bar. Podávací tlak je zásadní v celém procesu optimalizace, protože suspenze nesmí projít skrz plazmový jet (příliš velký podávací tlak) ani se od něj odrazit (příliš malý podávací tlak). Pro měření podávaného množství byly použity tři různé hmotnostní koncentrace  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  v etanolu a to hodnoty 15 %, 20 % a 25 % (hmotnostního obsahu v suspenzi). Hodnoty byly opět vybrány na základě předchozích zkušeností s podáváním suspenzí do plazmového hořáku. Při vyšších koncentracích  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  by pravděpodobně velmi často docházelo k ucpávání trysky. Před začátkem měření byly suspenze 15 minut míchány pomocí ultrazvukového míchače při amplitudě 35 %. Ultrazvukové míchání bylo v provozu se stejným nastavením v průběhu celého měření. Na Obrázku 16 je uvedena změřená závislost průtoku suspenze výstupní tryskou na tlaku uvnitř nádoby.



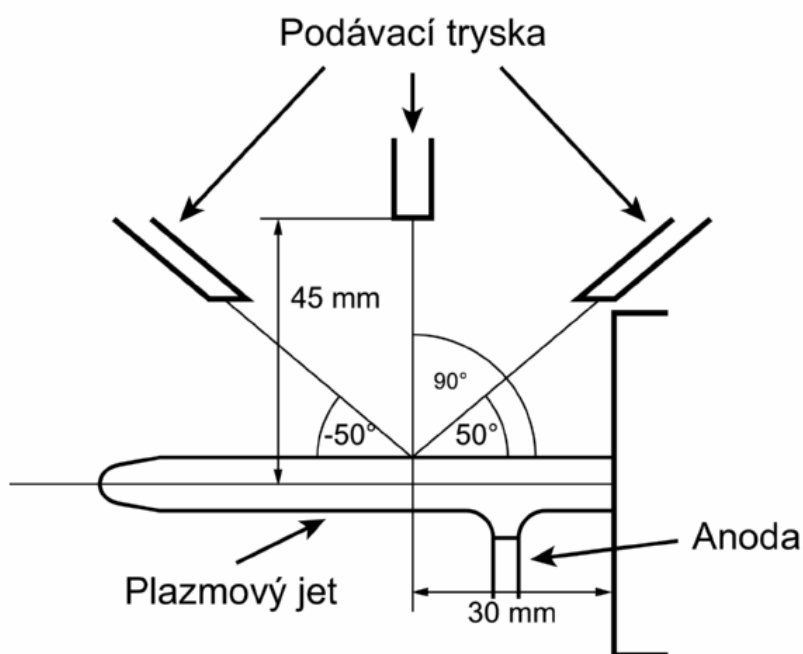
Obrázek 16.: Průtok suspenze

Je zřejmé, že s měnícím se tlakem se mění průtok u všech koncentrací takřka lineárně. Průtoky jsou při jednotlivých tlacích a hustotách velmi podobné. Proto bude rozhodujícím faktorem skutečný procentuální hmotnostní podíl  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  po průchodu aparaturou. Tento údaj byl získán zvážením suspenze po průchodu aparaturou. Pevná složka suspenze byla zachycena filtračním papírem (Fischer scientific - qualive filter paper, size 185 mm, Q - 110). Obsah filtračního papíru byl sušen při teplotě cca 90 °C po dobu 7 hodin. Potom byl vysušený obsah filtračního papíru zvážen. Z výsledků měření byly dopočteny jednotlivé procentuální podíly pevných částí, které v suspenzi zbyly po průchodu aparaturou. Získané výsledky ukazují na silnou sedimentaci pevné složky v tlakové nádobě. Z původní 15 % suspenze prošlo aparaturou 6,6 %. U 20 % suspenze to bylo 7,3 % a u suspenze s 25 % hmotnostního podílu to bylo 7,9%.

Při použití suspenze s koncentrací 25 % docházelo k ucpávání výstupní trysky. Z toho důvodu byla pro další fázi experimentu zvolena suspenze s 20 % podílem pevné části. Dalším důvodem k tomuto výběru je i poměrně malý rozdíl ve výstupním hmotnostním poměru (0,6 %), což představuje poměrně malý procentuální rozdíl pevných částic, které zbydou po průchodu aparaturou u koncentrací 20 % a 25 %.

## 6.2.2 Optimalizace podávacích parametrů - vytváření prostříků

Pomocí experimentů provedených v této části byla zjištěna ideální podávací vzdálenost, tlak a úhel podávací trysky. Suspenze byla namíchána při zvolené 20 % hmotnostní koncentraci  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  v ethanolu. Před umístěním suspenze do tlakové nádoby byla přecezena přes  $200 \mu\text{m}$  síto. Bez přecezení suspenze se tryska velmi často ucpávala. Po přecezení suspenze k tomu již nedocházelo. Při prostřicích byla ultrazvuková míchačka nastavena na amplitudu 40 %, aby se omezila sedimentace pevné části v tlakové nádobě. Stejně jako u předchozích zkoušek byla suspenze před podáváním 15 minut míchána ultrazvukovým míchačem při amplitudě 35 %. Pro všechny experimenty byla nastavena vzdálenost trysky od středu plazmového jetu na hodnotu 45 mm. Měnila se poté vzdálenost podávací trysky od čela plazmového hořáku a rovněž se měnil podávací úhel. Vzdálenost byla postupně nastavena na 30 mm, 50 mm a 70 mm od výstupní trysky při podávacích úhlech  $90^\circ$ ,  $50^\circ$  a  $-50^\circ$ . Schéma znázorňující všechny možnosti je na Obrázku 17. Kombinací těchto parametrů bylo získáno devět prostříků, které byly následně analyzovány.

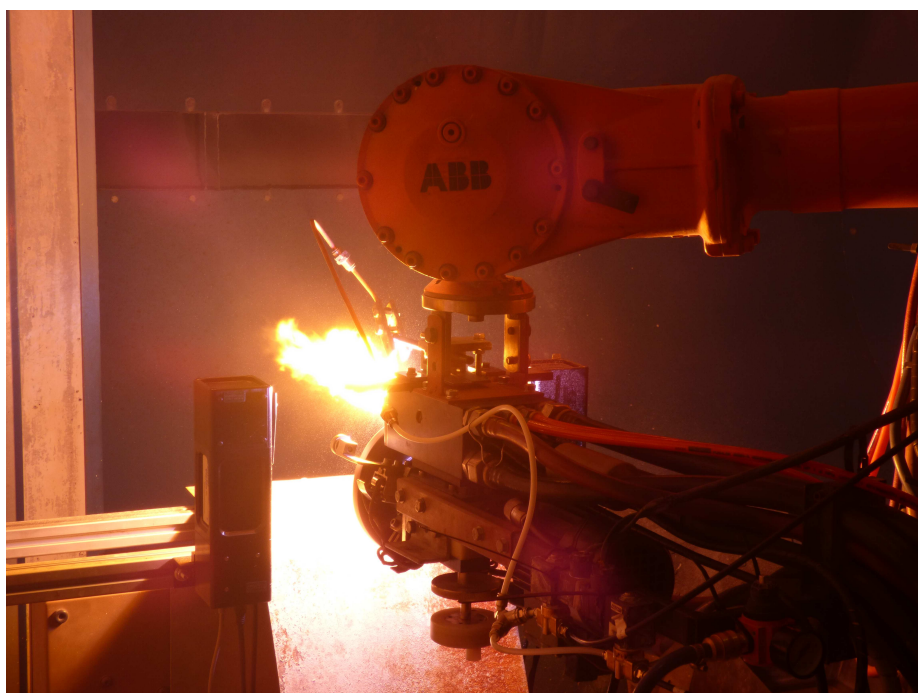


Obrázek 17.: Podávací vzdálenosti 30 mm a všechny úhly

Na Obrázku 17 můžeme vidět podávání suspenze do plazmového jetu ve vzdálenosti 30 mm a pod všemi třemi úhly. Vzdálenost 30 mm byla zvolena jako minimální vzdálenost

dosažitelná na hybridním plazmovém hořáku. Úhel 50° byl zvolen jako nejmenší možný úhel, kterého šlo dosáhnout. Vzdálenost místa podávání suspenze byla dále posouvána o 20 mm nejprve na hodnotu 50 mm a posléze na 70 mm. U obou dvou podávacích vzdálenostech (50 mm a 70 mm) byla stejně jako u vzdálenosti 30 mm, suspenze postupně podávána při všech třech podávacích úhlech (50°, 90° a -50°).

U všech prostřiků se nejprve provedla optimalizace podávacího tlaku pomocí vysokorychlostní kamery (Spray Cam). Spray Cam je černý hranol na Obrázku 18 nalevo od plazmového jetu. Záznam z Spray Camu znázorňuje Obrázek 19.



Obrázek 18.: Nastavování ideálního podávacího tlaku dle podávací vzdálenosti a úhlu pomocí vysokorychlostní kamery Spray Cam

Ideální tlak suspenze vstříkované do plazmatu byl stanoven na základě záznamu z vysokorychlostní kamery, která ukazuje penetraci suspenze do plazmatu, Tabulka 1.

Tabulka podávacích tlaků		Podávací úhel [°]		
		50	90	-50
		Tlak [Bar]		
Podávací vzdálenost [mm]	30	2,50	2,00	2,19
	50	1,50	1,31	0,97
	70	0,90	0,85	0,74

Tabulka 1.: Optimální podávací tlaky pro jednotlivé prostřiky

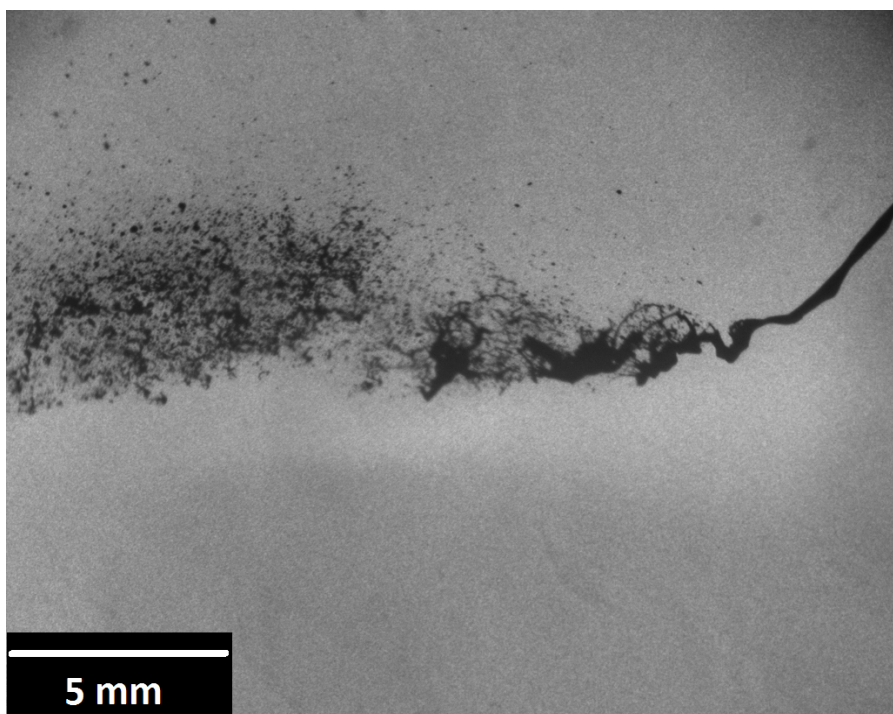
V ideálním případě suspenze neprochází plazmatem a ani se od něj neodráží. Hlavním faktorem je hustota plazmatu, která velmi rychle klesá se vzdáleností od čela hořáku. Se snižující se hustotou plazmatu dochází ke snižování maximálního možného podávacího tlaku a tudíž i podávaného množství materiálu, Tabulka 2.

Tabulka průtoku suspenze		Hustota suspenze [%]		
		15%	20%	25%
		Průtok [l/h]		
Tlak [bar]	1,5	8,4	7,8	7,9
	2,0	9,7	-	9,4
	2,5	11,0	11,2	11,0
	3,0	12,2	11,8	12,1

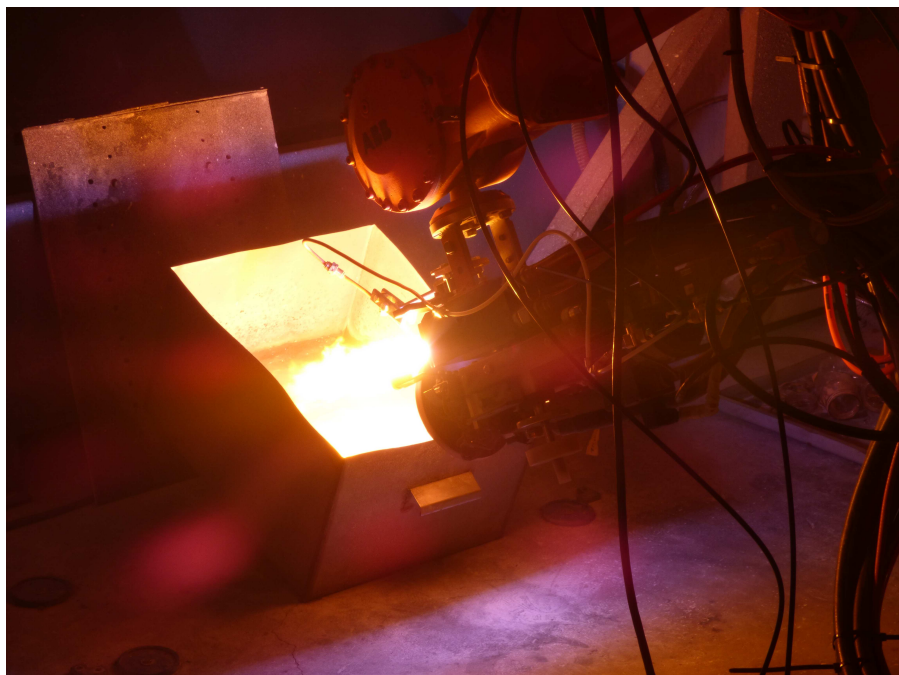
*Tabulka 2.: Průtok suspenze podávací aparaturou*

Ideální podávací tlak se snižuje nejen se vzrůstající vzdáleností od trysky plazmového hořáku, ale i se zvětšujícím se podávacím úhlem. Při podávání suspenze do plazmového jetu pod úhlem 50 ° po směru toku plazmatu je optimální podávací tlak největší. Naopak nejnižší hodnota optimálního tlaku v podávací aparatuře je při podávání suspenze při úhlu – 50° proti proudu plazmatu.

Po každém jednotlivém prostřiku do vodní lázně, Obrázek 20, byl odebrán materiál, který se usadil na dně nádoby. Tyto vzorky se vysušily a provedla se charakterizace jejich fázového složení. Na základě získaných výsledků byly zvoleny optimální podávací podmínky.



*Obrázek 19.: Ideální podávání podávaného materiálu do jet, při podávacím úhlu 50°, vzdálenosti 30 mm a tlaku 2,5 baru*



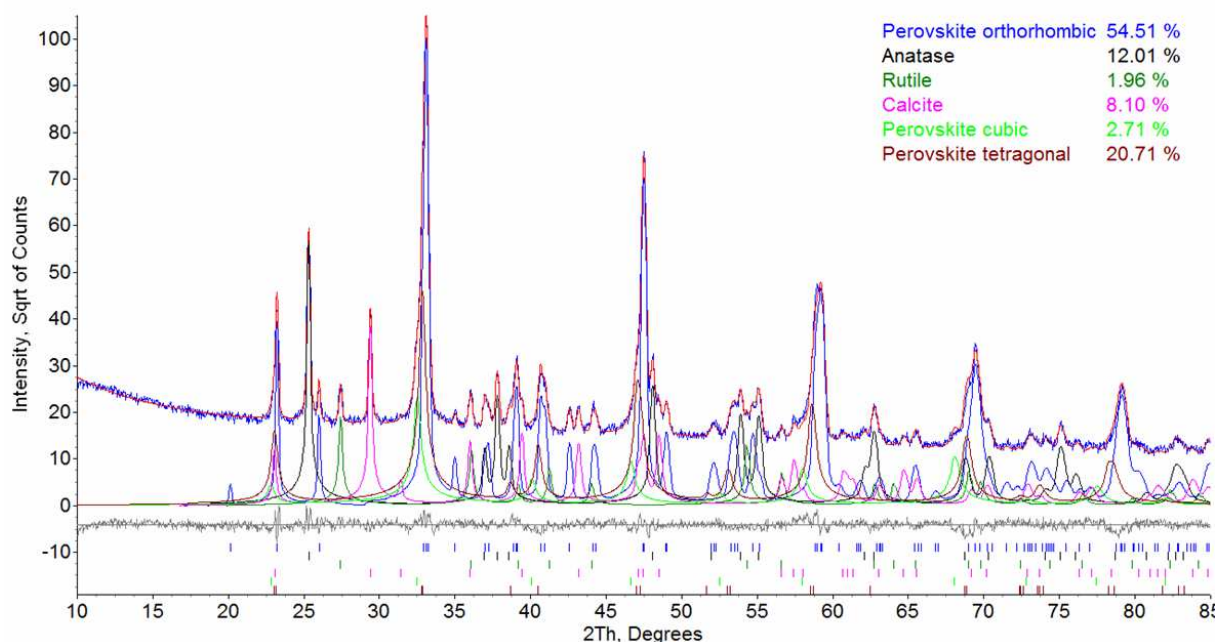
*Obrázek 20.: Prostřík do vody*



## 7. Vyhodnocení provedených prostřiků

### 7.1 XRD difrakce prostřiků

Difraktogram pro podávání ve vzdálenosti 30 mm a úhlem 50° je na Obrázku 21. Pomocí Rietveldovy analýzy bylo určeno procentuální zastoupení jednotlivých fází. Na difraktogramu je vidět, že kromě velkého množství kosočtverečné fáze CaTiO<sub>3</sub> se v tomto vzorku nachází i vysokoteplotní metastabilní fáze a to jak fáze čtverečná tak i fáze krychlová. Jejich přítomnost je pravděpodobně způsobena velmi rychlým chladnutím malých částic.



Obrázek 21.: Difraktogram při podávacích podmínkách 30 mm, 50 ° a 2,5 baru

Kromě perovskitových fází, které se nacházely ve všech prostřicích, byly přítomny i další fáze. Zastoupení jednotlivých fází pro všechny prostřiky je uvedeno v Tabulce 3. Pro přehlednost jsou v tabulce perovskitové fáze uvedeny jako jejich součet.

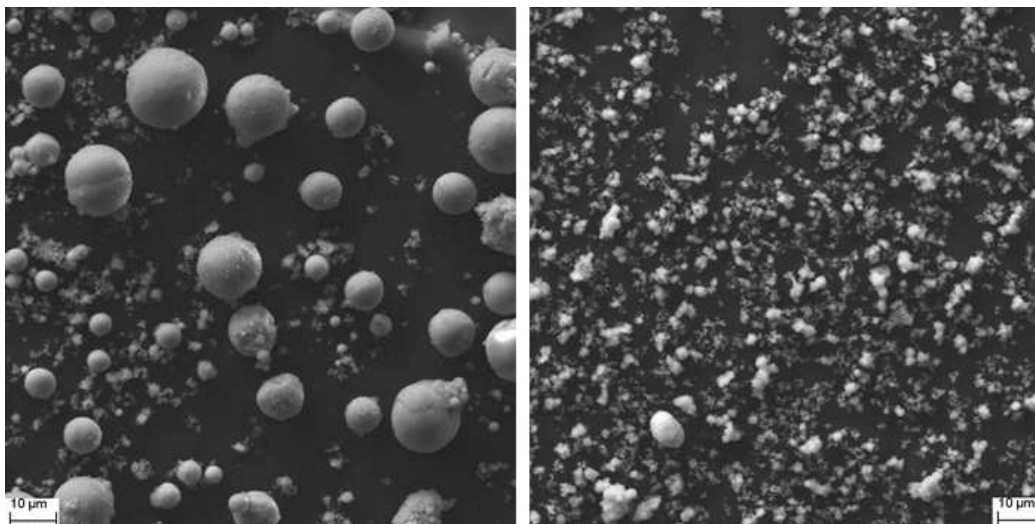
Nejvyšší obsah titaničitanu vápenatého byl v prostřiku s podávací vzdáleností 50 mm a úhlem 50 ° a tlaku 1,5 baru (81,4 %). Nakonec jako optimum bylo zvoleno nastavení podávací vzdálenosti 30 mm a úhel 50 ° a tlak 2,5 baru. Důvodem je jen o málo menší zastoupení CaTiO<sub>3</sub> (77,9 %), ale podstatně větší množství podávaného materiálu do hořáku. Průtok suspenze při tlaku 2,5 baru je 11,2 l/h a při tlaku 1,5 baru pouze 7,8 l/h.

		Materiál	Podávací úhel [°]		
			50	90	-50
			Obsah fází [%]		
Podávací vzdálenost [mm]	30	CaTiO <sub>3</sub> (všechny fáze)	77,9	68,7	41,6
		TiO <sub>2</sub> (Anatas)	12,1	17,9	27,1
		TiO <sub>2</sub> (Rutil)	2,0	4,5	19,3
		CaCO <sub>3</sub> (Argonite)	0,0	0,0	0,0
		CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	8,1	8,9	12,0
	50	CaTiO <sub>3</sub> (všechny fáze)	81,4	21,0	36,8
		TiO <sub>2</sub> (Anatas)	10,2	37,6	29,3
		TiO <sub>2</sub> (Rutil)	1,9	4,9	22,3
		CaCO <sub>3</sub> (Argonite)	0,0	2,9	0,0
		CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	6,5	33,6	11,6
	70	CaTiO <sub>3</sub> (všechny fáze)	72,6	56,4	67,3
		TiO <sub>2</sub> (Anatas)	17,0	23,1	17,5
		TiO <sub>2</sub> (Rutil)	1,1	3,0	9,7
		CaCO <sub>3</sub> (Argonite)	0,0	1,3	0,2
		CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	9,3	16,2	5,3

Tabulka 3.: Fázové složení vzorků z prostřiků

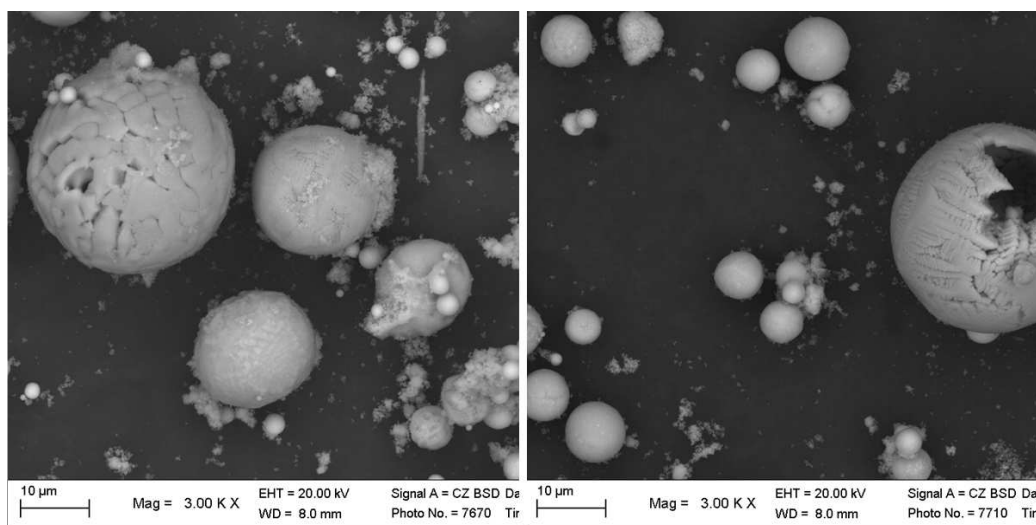
## 7.2 Elektronový mikroskop a metoda EDX - výsledky

Pomocí elektronového mikroskopu byl porovnán vstupní prášek a struktury vzniklé po jednotlivých prostřicích. Na Obrázku 22 v pravé části je vstupní prášek, v levé části pak vzniklé struktury po průchodu plazmovým jetem. Konkrétně jde o vzorek při podávací vzdálenosti 30 mm a úhlu 50° (podávané množství 11,2 l/h). S tímto nastavením bude dále pracováno při dalších měřeních. Na snímcích z elektronového mikroskopu je zřejmá jemná nespojitá struktura u vstupního prášku a zároveň jsou vidět kulovité objekty vzniklé po roztavení plazmatem a zchlazením ve vodní lázni.



Obrázek 22.: Nalevo struktura při podávací vzdálenosti 30 mm, úhlu 50° a tlaku 2,5 baru a napravo vstupní prášek  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$

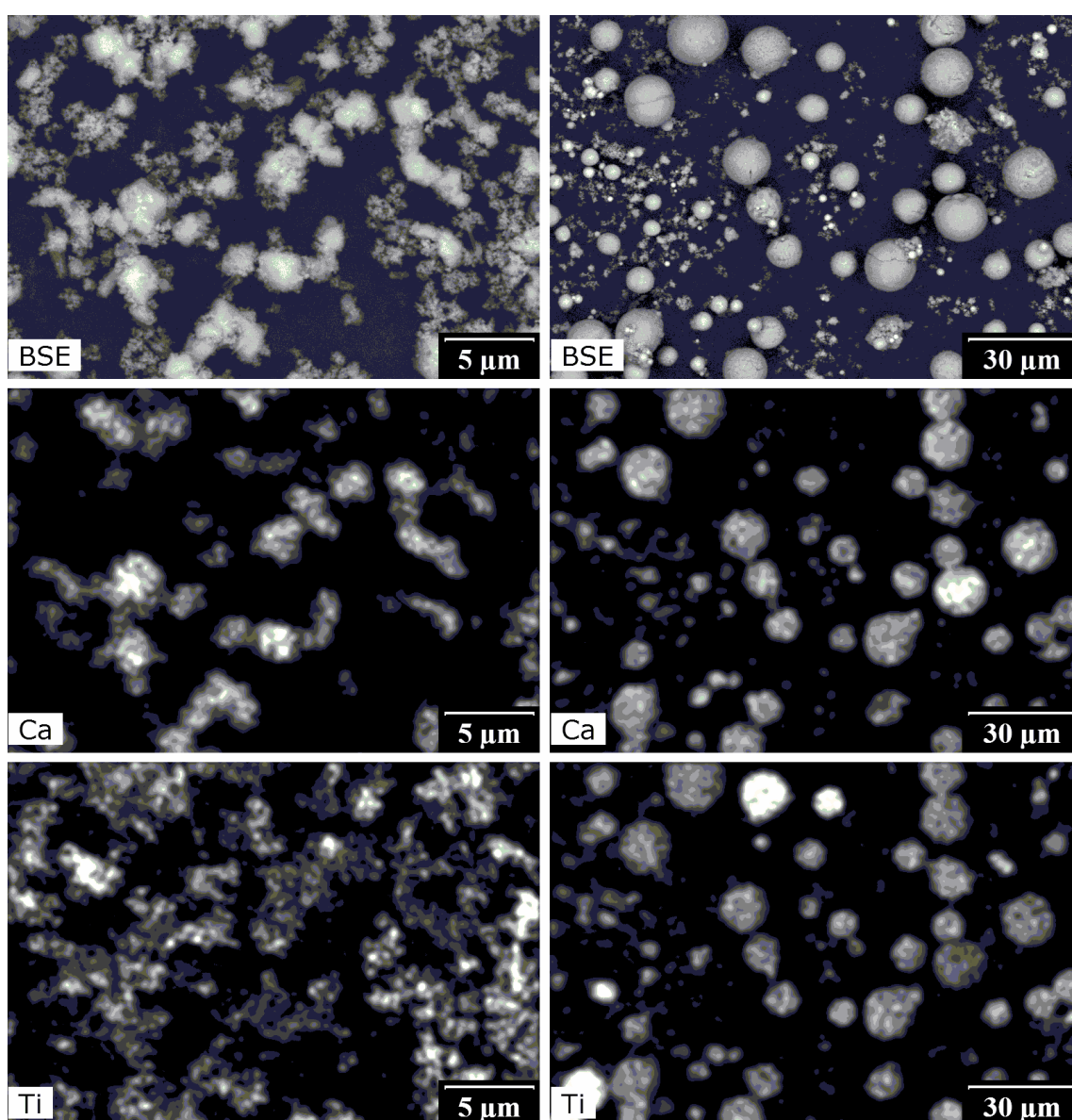
Na následujícím Obrázku 23. je jasně zřetelné, že při všech prostřících vznikly kulovité útvary. Pro ukázkou byly vybrány prostřiky při všech podávacích vzdálenostech a všech úhlech. Ze všech devíti prostřiků byly tedy vybrány tři (Obrázky 22 a 23). Z Obrázku 23 je jasně patrné, že tyto kulovité struktury jsou uvnitř duté.



Obrázek 23.: Nalevo kulovité útvary při podávací vzdálenosti 50 mm, úhlu 90° a tlaku 1,3 baru a napravo dutý kulový útvar při podávací vzdálenosti 70 mm, úhlu -50° a tlaku 0,7 baru

Další snímky z elektronového mikroskopu byly pořízeny pomocí metody EDX potvrzují vznik námi požadovaného titaničitanu vápenatého. Na této sadě snímků označených jako Obrázek 24 je vstupní prášek na levé straně a vzniklý materiál při ideálních podávacích podmínkách (30 mm, 50°, 11,2 l/ho) na straně pravé. Jsou zde postupně porovnávány obsahy jednotlivých prvků v obou vzorcích. V první dvojici obrázků, označených písmeny BSE, je základní fotografie z elektronového mikroskopu. V následujících obrázcích je porovnán

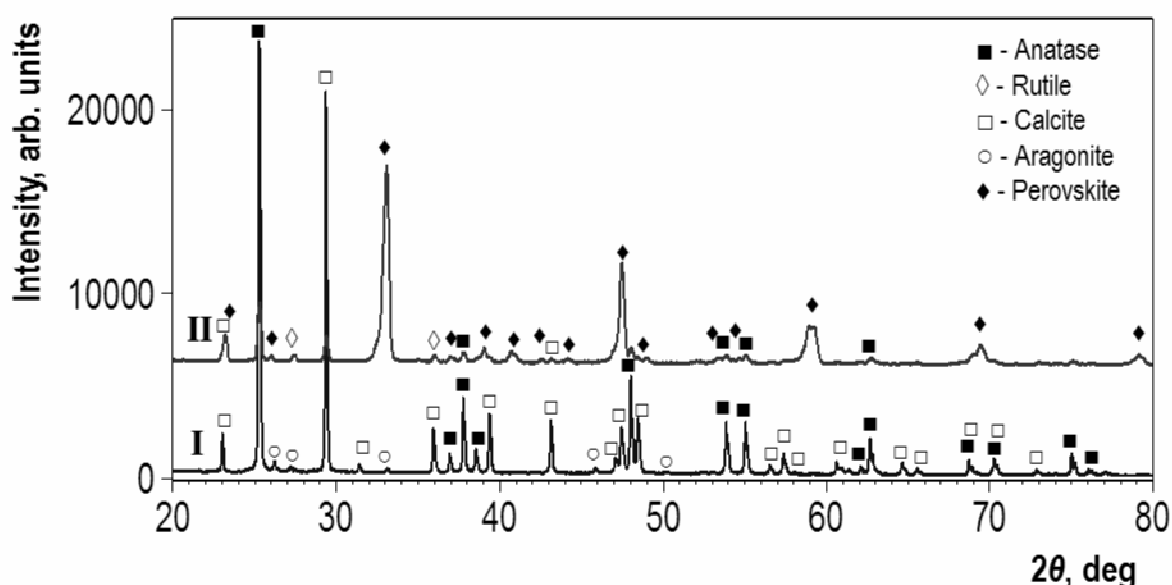
výskyt vápníku a titanu. Místa s výskytem vápníku (obrázek označen Ca) a titanu (obrázek označen Ti) mají bílou barvu. U vstupního prášku jsou naprosto rozdílné EDX mapy. Lze tedy naprosto jasně oddělit a určit místa výskytu uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxidu titaničitým ( $\text{TiO}_2$ ). Oddělenost vápníku a titanu je dána tím, že se každý z těchto prvků nachází v jiné sloučenině. Vápník se nachází v uhličitanu vápenatém a titan v oxidu titaničitým. Naopak na snímcích z prostřiku (pravá strana) je jasně zřetelné provázanost těchto dvou prvků do kulovitých struktur a tedy vznik titaničitanu vápenatého ( $\text{CaTiO}_3$ ). Drtivá většina těchto struktur je na obou dvou EDX mapách, pouze intenzita bílé barvy se u jednotlivých struktur mění a to podle převahy jednoho či druhého prvku.



Obrázek 24.: EDX mapa vstupního prášku (vlevo) a prostřiku při podávací vzdálenosti 30 mm a podávacím úhlu  $50^\circ$  (vpravo), (u snímku vstupního prášku a prostřiku není stejné měřítko)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Barevné EDX mapy vstupního prášku a prostřiků se nacházejí v Příloze (Obrázky 38- 41)

Na následujícím Obrázku 25 je graf porovnávající složení vstupního prášku a výsledného produktu z vodní lázně po prostřiku. Na grafu jsou dva průběhy, průběh I je vstupní prášek a průběh II materiál po prostřiku. Z průběhu I lze jasně odečíst, že vstupní prášek většinou obsahuje kalcit a anatas. Dále pak malé množství aragonitu. Oproti tomu na průběhu II je jasně znázorněno, že většina materiálu zreagovala na perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ). Dále jsou zde v malé míře zastoupeny rutil ( $\text{TiO}_2$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) a aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ). Vstupní materiál tedy velmi dobře v plazmovém jetu zreagoval na perovskit, část vstupního materiálu nejspíše zreagovala na rutil a část nezreagovala vůbec (kalcit a aragonit).

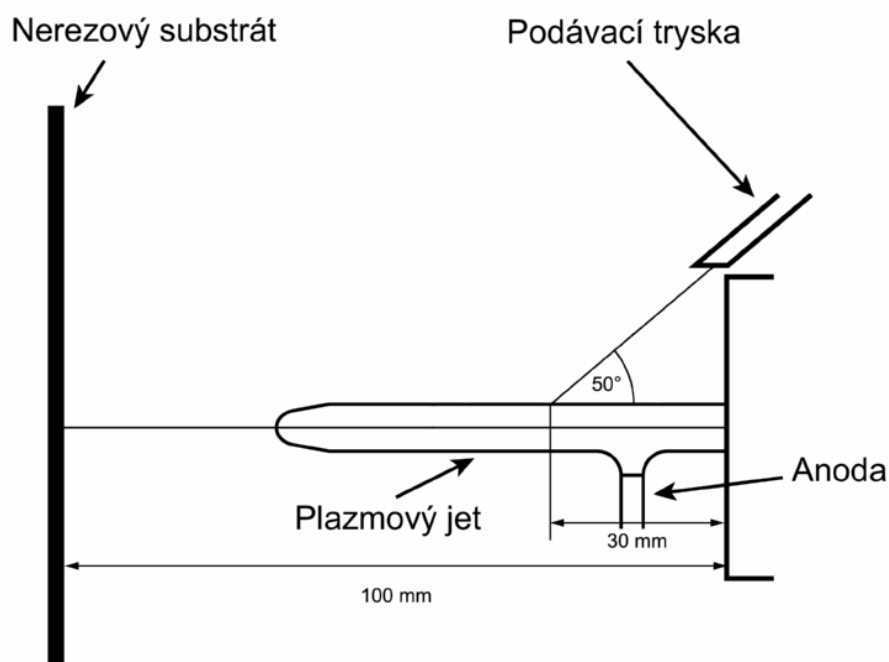


Obrázek 25.: Porovnání složení původního vstupního prášku I a prostřiku při podávací vzdálenosti 30 mm a podávacím úhlu  $50^\circ$  II

## 8. Nástřiky - popis experimentu

Tato část se věnuje pokusům jejichž účelem je vznik kompaktního nástřiku na předem připravený substrát s důrazem na co možná největší obsah titaničitanu vápenatého. Ideální podávací podmínky jsou již známy schéma aparatury pro nástřik je na Obrázku 26. Vrstvu nástřiku na substrátu ovlivňujeme pomocí podávacích podmínek a také pomocí počáteční teploty substrátu před nástřikem [27]. Teplota se ovlivňuje počtem přejezdů hořáku naprázdno (do plazmy není vstřikována suspenze, ale pouze solvent, v tomto případě etanol), přes předem připravený substrát upevněný do držáku (takzvané „piáno“). Tento držák vzorků je na Obrázku 27. A také chlazením připevněným z boku k hybridnímu plazmovému hořáku.

Maximální teplota předehřevu byla limitována s ohledem na držák vzorků umístěném na pracovním stole. S ohledem na tyto možnosti byla stanovena bezpečná maximální teplota okolo 500 °C. Této maximální teploty bylo dosaženo pěti přejezdy hořáku. Vzdálenost hořáku od držáku vzorků je 100 mm, Obrázek 27, a byla experimentálně zjištěna v předchozích pracích [43].



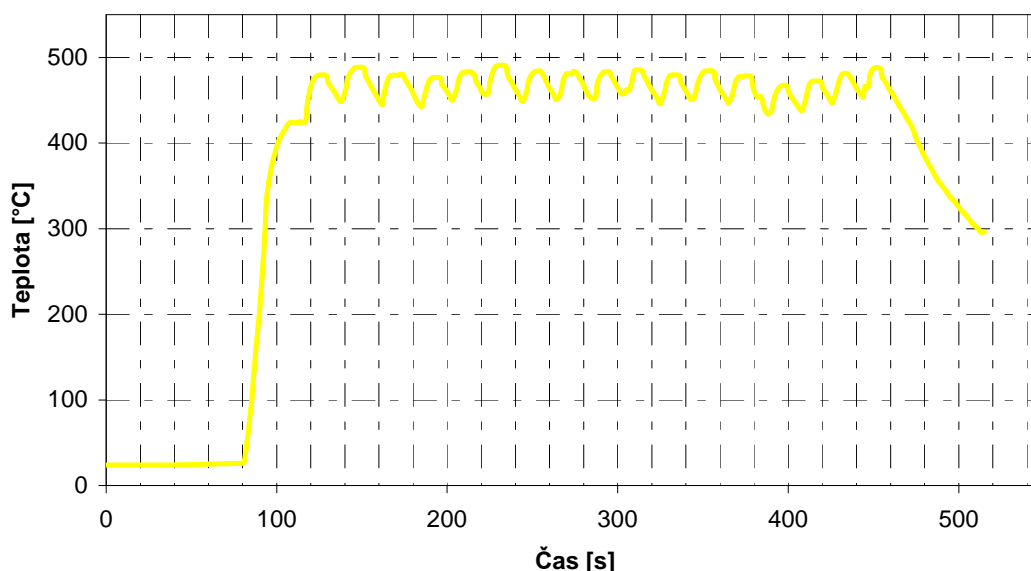
Obrázek 26.: Schéma aparatury pro nástřik



Obrázek 27.: Držák vzorků (substrátů), takzvané "piáno" před nástřikem

V této experimentální části byl opět využit hybridní - argonem a vodou stabilizovaný hořák. Jeho výkon byl nastaven na hodnotu 160 kW a rychlost přejezdů byla nastavena na 400 mm/s. Podávací aparatura byla totožná s aparaturou použitou a popsanou v předchozích kapitolách. Suspenze s 20 % hmotnosti  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$  v etanolu byla opět před vložením do tlakové nádoby podávací aparatury přecezená přes 200  $\mu\text{m}$  síto. Také byl použit ultrazvukový míchač, jelikož suspenze byla v tlakové nádobě podstatně delší dobu, během experimentů byl míchač nastaven na 50 % amplitudu.

I při nástřiku na vzorky byla použita safírová tryska (o průměru 0,5 mm), díky které je zajištěn laminární průtok kapaliny. Vzorky (substrát) měly rozměry 120 x 25 x 4 mm a byly vyrobeny z nerezové oceli 304. Tato ocel má austatickou strukturu, což je dáno jejím složením [44]. Před samotným vložením vzorků do držáku byly otryskány korundem, a tím došlo ke zdrsání jejich povrchu. Přímou v držáku byl pak vzorek odmaštěn acetonem. Kvůli potřebě znát v každém okamžiku nástřiku přesnou teplotu vzorků, byl jeden ze vzorků opatřen termočlánkem (prostřední vzorek). Tento vzorek je na Obrázku 27 a 28 označen prohlubní ve středu. Na Obrázku 28 je znázorněn průběh teploty během předehřevu a nástřiku. Substrát byl předehřát na teplotu 450 °C (který trval od 80 s do 120 s od začátku měření teplotního čidla, celkově tedy 40 s).



Obrázek 28.: Vývoj teplota během nástřiku při předehřevu na 450 °C, vzorek D

Poté byly zahájeny nástřiky a ochlazování (celkem byl nástřik 17 krát opakován) a to v čase od 120 s do 460 s od počátu měření celkově tedy 340 s. Teplota během tohoto nástřiku byla stabilní a nedocházelo k přílišnému chlazení substrátu na základní teplotu 450 °C. Teplota se během nástřiku a chlazení pohybovala od 450 °C do necelých 500 °C. V Příloze, Obrázek 33 až 37, jsou vidět další průběhy teplot od ostatních vzorků.



Obrázek 29.: Vzorky po jednom z nástřiků (v prostředním vzorku umístěn termočlánek)

Při jednotlivých teplotách předehřevu byl vždy nástřik zahájen ve chvíli, kdy byla teplota na požadované hodnotě. U vyšších teplot předehřevů se po jednotlivých nástřicích nemuselo tak intenzivně chladit, aby se teplota substrátu dostala na požadovanou hodnotu. Zásluhou toho byla teplota stabilnější a mohlo proběhnout i více cyklů.

Označení vzorků	A	B	C	D	E
Počet průjezdů hořáku (předehřevů)	1	2	3	4	5
Teplota předehřevu [°C]	170	250	370	450	530
Nástřiky (počet opakování nástřiku x počet přejezdů hořáku za nástřik)	8 x 2	6 x 2	12 x 2	17 x 2	23 x 2
Tloušťka nástřiku po jednom přejezdu hořáku [μm]	2,8	2,1	3,8	1,8	2,8
Celková tloušťka nástřiku [μm]	45	25	90	60	130

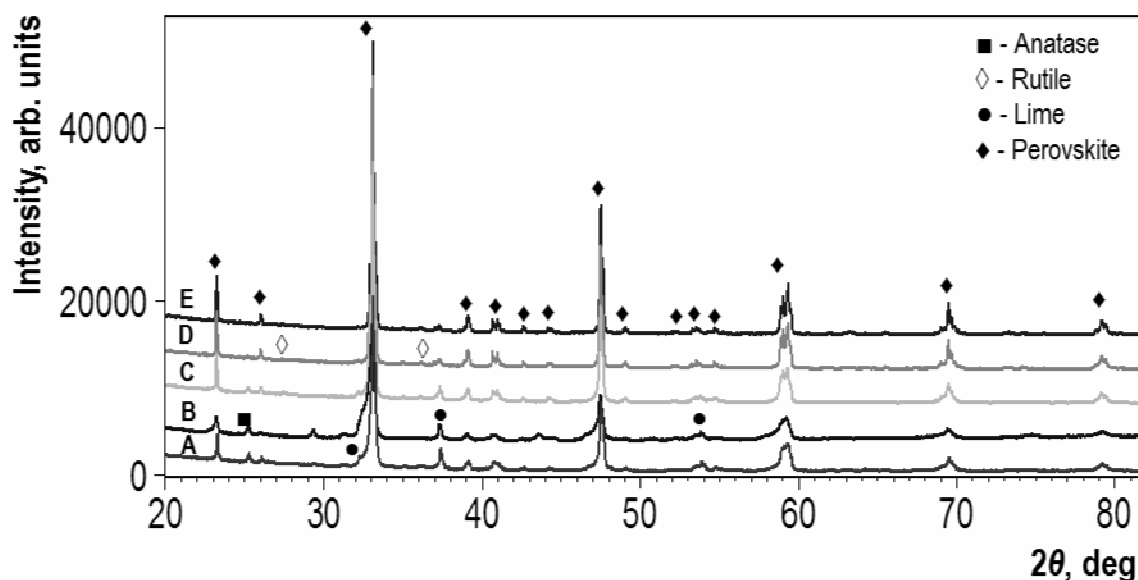
Tabulka 4.: Teplota a počet nástřiků + tloušťka vzniklé vrstvy u jednotlivých vzorků



V Tabulce 4. jsou přehledně uspořádány všechny důležité údaje o nástřicích. Jsou zde uvedeny jednotlivé teploty a počty přehřevů. Během jednoho cyklu přešel plazmový hořák dvakrát přes substrát a poté byl vzorek buď chlazen či se pouze čekalo až zchladne sám přirozenou cestou. Tato doba chlazení bylo pro každou teplotu přehřevu jinak dlouhá a pohybovala se v rozmezí jednotek až desítek sekund. Se vzrůstající teplotou přehřátého substrátu bylo možné udělat více přejezdů (cyklů), kvůli tomu, že doba na chlazení se snižovala. Čas mezi jednotlivými cykly byl podstatně kratší než u nižších teplot přehřevu. Toto je také velmi dobře dokumentováno na grafech v Příloze, Obrázek 33 až 37.

## 9. Rozbor provedených nástřiků pomocí XRD difrakce a elektronového mikroskopu

Po provedení nástřiků viz. Obrázek 29 vzniklo 5 vzorků a to podle teploty přehřevu, Tabulka 4. Každý ze vzorků byl posléze analyzován. Pomocí XRD difrakce, Obrázek 30, jednotlivých vzorků bylo určeno jejich fázové složení, Tabulka 5.



Obrázek 30.: Porovnání složení vzorků při všech teplotách přehřevu

Jak je z Tabulky 5 jasně patrné obsah titaničitanu vápenatého  $\text{CaTiO}_3$  s rostoucí teplotou přehřevu roste a to až na hodnotu 96,4 % u přehřevu na 530 °C. U jednotlivých vzorků

také můžeme vidět, že se celkový objem titaničitanu vápenatého neskládá pouze z kosočtverečně uspořádaného perevoskitu, ale také z dalších metastabilních vysokoteplotních fází  $\text{CaTiO}_3$  (a to čtverečné a krychlové). Procentuální zastoupení těchto vysokoteplotních fází se snižuje se vzrůstající teplotou předehřevu.

Z tohoto lze usoudit, že metastabilní vysokoteplotní fáze  $\text{CaTiO}_3$  vznikají při podávání do plazmového jetu, při letu směrem na substrát. Po dopadu na méně předehřátý substrát rychle tuhnu a díky tomu se zachovávají. U více předehřátých substrátů tyto vysokoteplotní fáze perovskitu netuhnou, tak rychle a postupně se přeměňují na perovskit s kosočtverečnou krystalovou mřížkou. U předehřevu na  $530\text{ }^\circ\text{C}$  se již v nástřiku nachází jen perovskit s kosočtverečnou krystalickou mřížkou.

Označení vzorku	Perovskit			Anatas	Rutil	Lime	Kalcit
	Kosočtverečný	Čtverečný	Krychlový				
A	90,1			1,4	2	6	< 1
	59,2	23,9	7				
B	86,4			1,3	< 1	5	-
	47,8	35,1	8				
C	92,4			< 1	3,4	3,8	-
	65,4	19	8				
D	95,4			-	2,8	1,1	-
	93,5	1,9	-				
E	96,4			-	2,9	< 1	-
	96,4	-	-				

Tabulka 5.: Složení jednotlivých vzorků

Dalším zajímavým aspektem při porovnání prostříků do vodní lázně a nástříků na substrát je větší procentuální zastoupení titaničitanu vápenatého u nástříku na substrát. Což je patrné po porovnání Tabulky 3 a Tabulky 5. Tento rozdíl se dá vysvětlit tím, že k reakci  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{CO}_2$  dochází nejen v plazmovém jetu, ale i na samotném substrátu.

Vyšší teplota substrátu samozřejmě přispívá k vyšší zreagovanosti uhličitanu vápenatého a oxidu titaničitého za vzniku titaničitanu vápenatého.

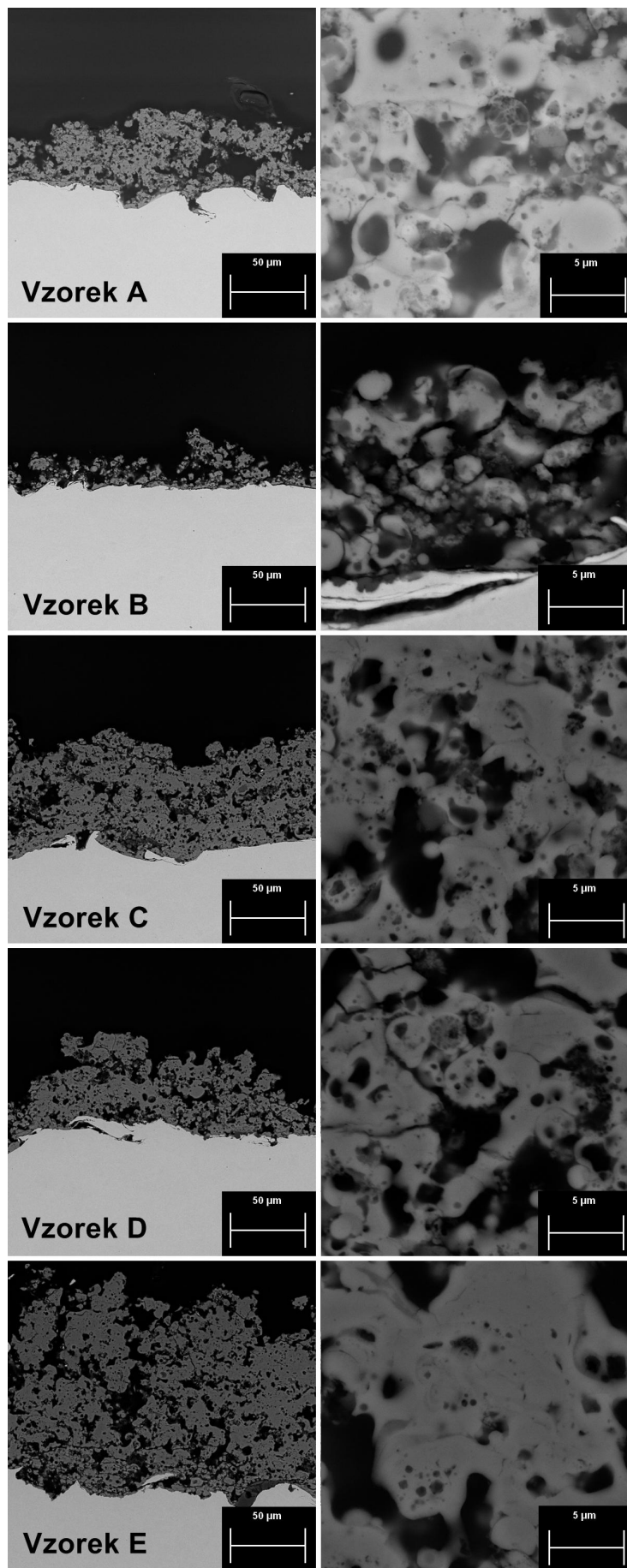
V následující analýze za použití elektronového mikroskopu byla zkoumána struktura a tloušťka vzniklé vrstvy.

V Tabulce 4 je uvedena celková tloušťka jednotlivých nástříků a i přírůstek po jednom přejetí plazmového hořáku. U všech vzorků byl přírůstek nástříku na jeden přejezd hořáku přibližně stejný a to 2-4  $\mu\text{m}$ . Tedy kromě vzorku B, kde byla účinnost o něco nižší. Vzorek B

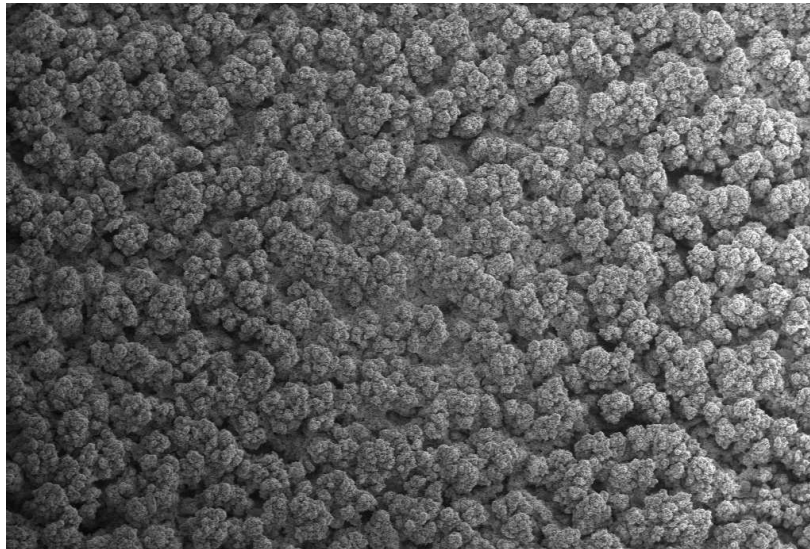
se vymyká všem ostatním vzorkům, je uveden jen z důvodu úplnosti celého experimentu. Výše teploty předehřevu přímo ovlivňuje počet přejezdů hořáku. Po přejezdu hořáku teplota vzorku se zvýší. Další přejezd se uskuteční až teplota vzorku klesne na teplotu předehřevu (vzorek může být chlazen a nebo se jen čeká). Z toho vyplývá, že čím je teplota předehřevu vyšší, zkracuje se doba čekání na ochladnutí substrátu. Ve stejném časovém úseku se tak zvyšuje počet přejezdů hořáku. Předehřev nemá vliv na tloušťku vrstvy nástřiku, který vzniká při jednotlivých přejezdech hořáku. Velký vliv má však předehřev na kompaktnost vznikající vrstvy. Ta se vzrůstající teplotou předehřevu substrátu je kompaktnější, Obrázek 31. Vrstvy vzniklé během jednotlivých přejezdů hořáku se lépe spojují a vytvářejí celistvější nástřik.

Na Obrázku 32 je strukturu vzorku E (předehřev na 530 °C). Na tomto a i ostatních vzorcích je patrná lamelová mikrostruktura, která je typická pro plazmové nástřiky. Tato struktura je pórovitá, což je viditelné při větším zvětšení v elektronovém mikroskopu. Poréznost se s vzrůstající teplotou předehřátého substrátu zmenšuje.

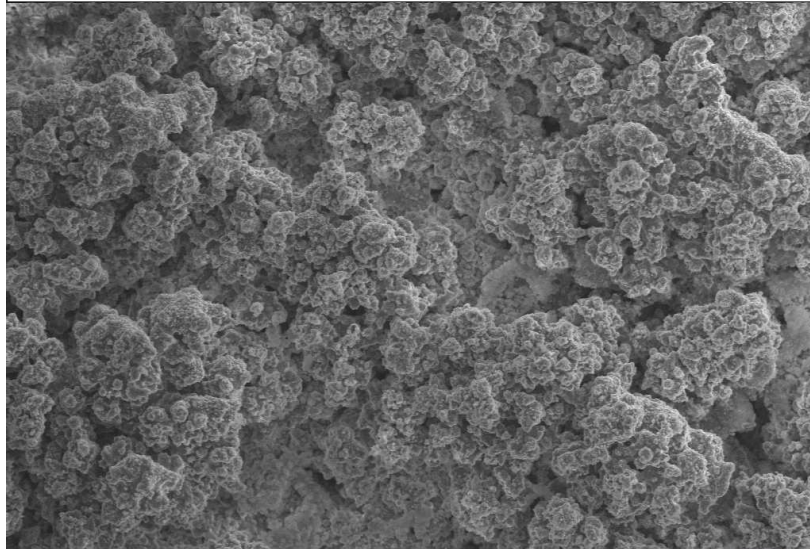
Při práci s těmito vzorky bylo dále zjištěno, že vzniklý nástřik na substrátu velmi dobře drží, což přípravu vzorku a jeho samotné vyhodnocení zjednodušilo. Je to dobrá ukázka kompaktnosti nástřiku na substrátu a kompaktní nástřiku byl hlavním cílem této diplomové práce.



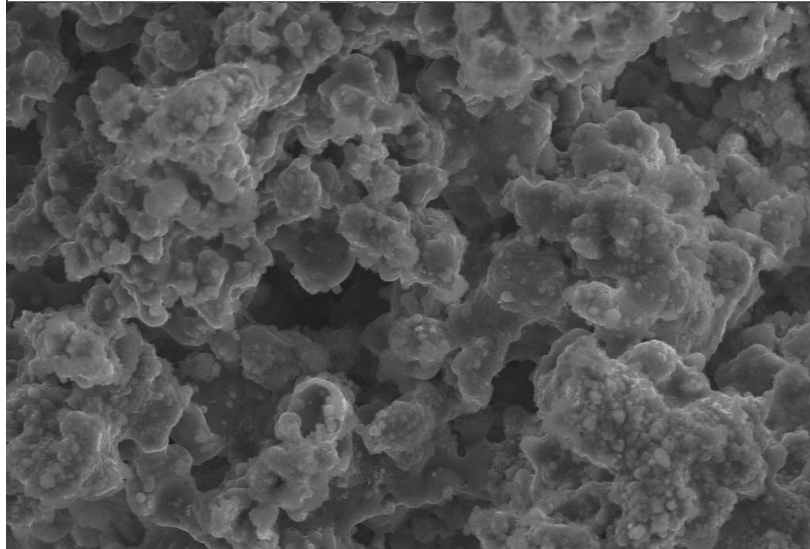
Obrázek 31.: Průřez vzniklým povlakem



100  $\mu\text{m}$  | Mag = 100 X | EHT = 20.00 kV | Signal A = VPSE G3 | Date :24 Mar 2015 | ZEISS  
WD = 9.5 mm | Photo No. = 8586 | Time :18:32:23



20  $\mu\text{m}$  | Mag = 500 X | EHT = 20.00 kV | Signal A = VPSE G3 | Date :24 Mar 2015 | ZEISS  
WD = 9.5 mm | Photo No. = 8588 | Time :18:34:49



10  $\mu\text{m}$  | Mag = 3.00 K X | EHT = 20.00 kV | Signal A = VPSE G3 | Date :24 Mar 2015 | ZEISS  
WD = 9.5 mm | Photo No. = 8590 | Time :18:36:44

Obrázek 32.: Povrch nástřiku zachycený elektronovým mikroskopem, předehřev na 530 °C

## 10. Závěr

Diplomová práce byla vypracována v souladu s jejím zadáním. Podrobně se zabývá nástřiky suspenze uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) pomocí hybridního plazmového hořáku. Cílem bylo získání všech potřebných údajů (materiálových i technických) pro dosažení kompaktního nástřiku na substrát s co možná největším možným obsahem titaničitanu vápenatého ( $\text{CaTiO}_3$ ).

Základním krokem k vytvoření kompaktních nástřiků bylo určení optimálních podávacích podmínek suspenze, s cílem co nejvyššího procentuelního zastoupení  $\text{CaTiO}_3$  po interakci s plazmatem. Pro zjištění těchto podmínek byla vytvořena série pokusů, pomocí kterých bylo stanoveno procentuální hmotnostní složení suspenze vhodné pro podávání do plazmového hořáku, včetně optimálních podávacích parametrů. Ze zhodnocení první sady experimentů vyplynulo, že nejvhodnější hmotnostní obsah uhličitanu vápenatého a oxidu titaničitého v suspenzi je 20 %.

Pro určení podávacích podmínek do plazmatu byla provedena další série zkoušek prostřiků. Z vyhodnocení vyplynula podávací vzdálenost 30 mm, podávací úhel  $50^\circ$  a podávací tlak 2,5 baru. Při takto nastavených podmínkách byla suspenze podávána velmi vysokou rychlostí do plazmového jetu a to 11,2 l/h. Tato podávací rychlost je ve srovnání s podávací rychlostí do hořáku GPS značně vyšší. Při reakci suspenze s plazmatem vzniká bezmála 78 % titaničitanu vápenatého. Tyto výsledky byly zjištěny zkoumáním vzorků XRD analýzou a elektronovým mikroskopem.

Po zjištění podávacích podmínek bylo přistoupeno k provedení nástřiků na nerezový substrát. V této části byl zkoumán vliv předehřevu substrátu na vzniklý nástřik. Ze získaných vzorků bylo zjištěno, že předehřev kladně ovlivňuje nástřik. Se vzrůstající teplotou substrátu se poréznost vzniklé vrstvy snižuje. Při vyšší teplotě se zkracuje doba mezi nástřiky (není potřeba chlazení), což umožňuje jejich větší počet. Díky tomu vznikají tlustší vrstvy na substrátu. Velmi důležitý je také fakt, že při předehřevu na teplotu  $450^\circ\text{C}$  vzniká na substrátu vrstva s více jak 95 % perovskitu ( $\text{CaTiO}_3$ ) a při předehřevu na  $530^\circ\text{C}$  s dokonce více než 96 %. Vyšší procentuální hodnoty výskytu perovskitu v nástřicích než v prostřicích jsou způsobeny následnou reakcí zbývajících nezreagovaných sloučenin po dopadu na substrát.

Z analýzy nástřiků pomocí metody XRD vyplynulo, že na méně předehřátých vzorcích se, kromě kosočtverečného perovskitu (nejčastější, existuje při pokojové teplotě) zachovávají

i vysokoteplotní metastabilní fáze perovskitu (čtverečná a krychlová) ve velkém procentuálním zastoupení. U přehřevu na 170 °C je to přes 30 % a u přehřevu na 370 °C je to 27 % z celkově vzniklého perovskitu. Tento výsledek je unikátní a může být vysvětlen tím, že vzniklý roztavený perovskit z plazmového hořáku na méně přehřátých substrátech rychle tuhne a zachovává si metastabilní strukturu. Metastabilní fáze s rostoucí teplotou přehřevu mizí a přetváří se na perovskit s kosočtverečnou krystalografickou strukturou.

Závěrem lze konstatovat, že během této diplomové práce byly realizovány kompaktní nástřiky s velkým množstvím titaničitanu vápenatého ( $\text{CaTiO}_3$ ) a byl tak splněn její hlavní cíl. Z experimentů a jejich vyhodnocení dále vyplynuly zajímavé skutečnosti, zejména za jakých podmínek je možno do plazmového jetu podávat velké množství materiálu v podobě suspenze a za jakých podmínek vznikají vysokoteplotní metastabilní fáze perovskitu.

## 11. Seznam obrázků

<i>Obrázek 1.: Plazmový nástřík[5]</i> .....	2
<i>Obrázek 2.: Struktura plazmového nástříku [12]</i> .....	3
<i>Obrázek 3.: Plynem stabilizovaný plazmový hořák [14]</i> .....	3
<i>Obrázek 4.: Vodou stabilizovaný plazmový hořák - komora s plazmatem [8]</i> .....	4
<i>Obrázek 5.: WSP - celý hořák [17]</i> .....	5
<i>Obrázek 6.: Provozní režimy plazmových hořáků [20]</i> .....	6
<i>Obrázek 7.: Hybridní plazmový hořák, WSP-H [21]</i> .....	7
<i>Obrázek 8.: Vstupní směs zvětšená elektronovým mikroskopem</i> .....	10
<i>Obrázek 9.: Krystalická struktura titaničitanu vápenatého, zelená-vápník, šedá-titan a červená-kyslík [34]</i> .....	12
<i>Obrázek 10.: Difrakce rentgenového záření na krystalu [38]</i> .....	14
<i>Obrázek 11.: Přístroj pro difrakční analýzu [40]</i> .....	15
<i>Obrázek 12.: Dopadající a odražené záření na vzorek [41]</i> .....	16
<i>Obrázek 13.: Schéma podávací aparatury</i> .....	17
<i>Obrázek 14.: Tlakové nádoby, řídicí a přetlakové ventily a ultrazvukový míchač</i> .....	18
<i>Obrázek 15.: Hybridní plazmový hořák s ovládacími ventily a tryskou pro vstříkávání suspenze</i> .....	18
<i>Obrázek 16.: Průtok suspenze</i> .....	20
<i>Obrázek 17.: Podávací vzdálenosti 30 mm a všechny úhly</i> .....	21
<i>Obrázek 18.: Nastavování ideálního podávacího tlaku dle podávací vzdálenosti a úhlu pomocí vysokorychlostní kamery Spray Cam</i> .....	22
<i>Obrázek 19.: Ideální podávání podávaného materiálu do jet, při podávacím úhlu 50°, vzdálenosti 30 mm a tlaku 2,5 baru</i> .....	24
<i>Obrázek 20.: Prostřík do vody</i> .....	24
<i>Obrázek 21.: Difraktogram při podávacích podmínkách 30 mm, 50 ° a 2,5 baru</i> .....	25
<i>Obrázek 22.: Nalevo struktura při podávací vzdálenosti 30 mm, úhlu 50° a tlaku 2,5 baru a napravo vstupní prášek CaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub></i> .....	27
<i>Obrázek 23.: Nalevo kulovité útvary při podávací vzdálenosti 50 mm, úhlu 90° a tlaku 1,3 baru a napravo dutý kulový útvar při podávací vzdálenosti 70 mm, úhlu -50° a tlaku 0,7 baru</i> .....	27



<i>Obrázek 24.: EDX mapa vstupního prášku (vlevo) a prostříku při podávací vzdálenosti 30 mm a podávacím úhlu 50° (vpravo), (u snímku vstupního prášku a prostříku není stejné měřítko)</i>	28
<i>Obrázek 25.: Porovnání složení původního vstupního prášku I a prostříku při podávací vzdálenosti 30 mm a podávacím úhlu 50° II</i>	29
<i>Obrázek 26.: Schéma aparatury pro nástřik</i>	30
<i>Obrázek 27.: Držák vzorků (substrátů), takzvané "piáno" před nástřikem</i>	30
<i>Obrázek 28.: Vývoj teplota během nástřiku při předehřevu na 450 °C, vzorek D</i>	31
<i>Obrázek 29.: Vzorky po jednom z nástřiků (v prostředním vzorku umístěn termočlánek)</i>	32
<i>Obrázek 30.: Porovnání složení vzorků při všech teplotách předehřevu</i>	33
<i>Obrázek 31.: Průřez vzniklým povlakem</i>	36
<i>Obrázek 32.: Povrch nástřiku zachycený elektronovým mikroskopem, předehřev na 530 °C</i>	37
<i>Obrázek 33.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 170 °C, vzorek A</i>	48
<i>Obrázek 34.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 250 °C, vzorek B</i>	48
<i>Obrázek 35.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 370 °C, vzorek C</i>	49
<i>Obrázek 36.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 450 °C, vzorek D, (stejný jako Graf. 2. doplněn pro úplnost a lepší porovnání)</i>	49
<i>Obrázek 37.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 510 °C, vzorek E</i>	50
<i>Obrázek 38.: EDX snímek vstupního prášku</i>	50
<i>Obrázek 39.: EDX snímek nejméně zreagovaný prostřík při podávacích podmínkách 50 mm, úhlu 90° a tlaku 1,31 baru</i>	51
<i>Obrázek 40.: EDX snímek při podávacích podmínkách: podávací vzdálenost 30 mm, úhlu 50° a tlaku 2,5 baru</i>	51
<i>Obrázek 41.: EDX snímek, ukázka propojení Ca a Ti v jednotlivých kulovitých útvarech (CaTiO<sub>3</sub>), podávací podmínky: podávací vzdálenost 30 mm, úhel -50 ° a tlak 1 bar</i>	52
<i>Obrázek 42.: Podávací podmínky 30 mm a úhlu 50°, používané při nástřiku</i>	52

## 12. Seznam tabulek

<i>Tabulka 1.: Optimální podávací tlaky pro jednotlivé prostříky</i> .....	22
<i>Tabulka 2.: Průtok suspenze podávací aparaturou</i> .....	23
<i>Tabulka 3.: Fázové složení vzorků z prostříků</i> .....	26
<i>Tabulka 4.: Teplota a počet nástřiků + tloušťka vzniklé vrstvy u jednotlivých vzorků</i> .....	32
<i>Tabulka 5.: Složení jednotlivých vzorků</i> .....	34

### 13. Seznam použité literatury

- [1] C.C. Koch, Nanostructured material-processing, properties and applications, Notes Publications, William Andrew Publisher, (2002).
- [2] P. Fauchais, V. Rat, J. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Surf. Coat. Technol. 202 (18), 4309–4317, (2008).
- [3] P. Carpio, Q. Blochet, B. Pateyron, L. Pawlowski, M. D. Salvador, A. Borrell, E. Sanchez, Mat. Lett. 107, 370–373, (2013).
- [4] E. Bannier, M. Vicent, E. Rayón, R. Benavente, M. D. Salvador, E. Sánchez, App. Surf. Sci. 316, 141–146, (2014).
- [5] Thermal Spray and Multiphase Flow Laboratoriem, Universita Concordia, <http://users.encs.concordia.ca/~dolat/Research-TS-Processes.html>, (zpřístupněno 31.3.2014).
- [6] S. K. Asl and M. H. Sohi, Effect of grit-blasting parameters on the surface roughness and adhesion strength of sprayed coating, Surface and Interface Analysis, 42 (6-7), 551-554, (2010).
- [7] C. Ch. Stahr, et al., Dependence of the Stabilization of  $\alpha$ -Alumina on the Spray Process, Journal of Thermal Spray Technology, 16 (5-6), 822-830, (2007).
- [8] J. Kotlan, Study of the properties of plasma sprayed ceramics, 1-29, (2014).
- [9] T. Kavka, et al., Spraying of Metallic Powders by Hybrid Gas/Water Torch and the Effects of Inert Gas Shrouding, Journal of Thermal Spray Technology, 21 (3-4), 695-705, (2012).
- [10] G. Mauer, et al., Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: New Materials, Processing Issues, and Solutions, Journal of Thermal Spray Technology, 22 (5), 646-658, (2013).

[11] J. Marthe, et al., Enhancement of scattering and reflectance properties of plasma-sprayed alumina coatings by controlling the porosity, *Surface & Coatings Technology*, 220, 80-84, (2013).

[12] Herman, Plasma-Sprayed Coatings, *Scientific American*, 259 (3), 112, (1988).

[13] P.Chrastka, M Hrabovský, An overview od water stabilized plasma guns and their application, 81-85, (1992).

[14] Center for Advanced Coatings Technology, University of Toronto.  
<http://www.mie.utoronto.ca/labs/cact/Research/DCPlasma/DCPlasma.html>  
(zprístupněno 9. 12. 2011).

[15] H. Gerdien and A. Lotz, *Wiss, Veroffentlichungen Siemenswerk* 2, 489, (1922).

[16] V. Vesely and T. Kugler, 3rd International Metal Spray Conference, Madrid, Spain, (1962).

[17] WSP- gun, <https://degradation2.files.wordpress.com/2013/10/wsp-gun.png>  
(zprístupněno 2. 12. 2013).

[18] M. Hrabovsky, V. Kopecký, V. Sember, T. Kavka, O. Chumak, M. Konrád, Properties of HybridWater/Gas DC Arc Plasma Torch, 1566-1575, (2006).

[19] M. Hrabovsky, Generation of thermal plasmas in liquid and hybrid DC arc torches, *Pure Appl. Chem*, 74 (3), 429–433, (2002).

[20] Milan Hrabovsky, Thermal Plasma Gasification of Biomass, 40-62, (2011).

[21] J. Jeništa, H. Takana, H. Nishiyama, M. Bartlová, V. Aubrecht, P. Křenek, M. Hrabovský, T. Kavka, V. Sember and A. Mašláni, Numerical Investigation of Hybrid-Stabilized Argon Water Electric Arc Used for Biomass Gasification, 63-88, (2011).

[22] P. Fauchais, M. Vardelle, S. Goutier, A. Vardelle; Key Challenges and Opportunities in Suspension and Solution Plasma Spraying, 35 (3), 491-509, (2015).

[23] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen and D. Stoeber, Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings, 115-123, (2007).

[24] Vardelle, Armelle; Moreau, Christian; Themelis, Nickolas J.; et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 35 (3), 491-509, (2015).

[25] M. Klekner, Aplikace analytických metod využívajících RTG záření v oblasti analýz stavebních materiálů, 18-22, (2012).

[26] A. H. Lefebvre, Atomization and Spray, Hemisphere Pub, ISBN: 0891166033, (1989).

[27] Z. Beinstein, Nestabilita spreje u trysek typu Effervescent, Diplomová práce, VUT FSI, (2009).

[28] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Enhancement of amorphous phase formation in alumina-YSZ coatings deposited by suspension plasma spray process, 220, 191-198, (2013).

[29] Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze  
<https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/kalcit.html>, (zprístupněno 23.10.2003).

[30] Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze  
<https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/tvary.html#ctverecna>, (zprístupněno 23.10.2003).

[31] R. C. Kell, A. C. Greeham and G. C. E. Olds, High-Permittivity Temperature Stable Ceramics with Low Microwave Loss, Journal of the American Ceramic Society, 56 (7), 352–354, (1973).

[32] H. F. Kay, P. C. Bailey, Structure and properties of CaTiO<sub>3</sub>, 10, 219-226, (1957).

[33] J. Sedlacek, et al., Dielectric properties of CaTiO<sub>3</sub> coatings, Surface Engineering, 29 (5), 384-389, (2013).

[34] ChemTube3D. [http://www.chemtube3d.com/solidstate/\\_perovskite%28final%29.htm](http://www.chemtube3d.com/solidstate/_perovskite%28final%29.htm) (zprístupněno 9. 12. 2013).

[35] S. A. T. Redfern, High-temperature structural phase transitions in perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), 8267- 8275, (1996).

[36] M. Yashima and R. Ali, Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite  $\text{CaTiO}_3$ , Solid State Ionics, 180 (2-3), 120–126, (2009).

[37] V. Lach, M. Daňková, Mikrostruktura stavebních látek. 2. vydání. Brno: VUT, 178, (1987).

[38] Science Education Ressource Center, Carlton College, [http://d32ogoqmya1dw8.cloudfront.net/images/research\\_education/geochemsheets/braggslaw.jpg](http://d32ogoqmya1dw8.cloudfront.net/images/research_education/geochemsheets/braggslaw.jpg), (zveřejněno 21.11.2013).

[39] P. Brouwe, Theory of XRF: Getting acquainted with the principles. Lelyweg: PANanalytical B.V., ISBN 90-9016758-7, 71, (2003).

[40] J. Kusala, Rentgenové záření: Součást vzdělávacího programu Svět energie, <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/rtg.htm>, (zprístupněno 16.11.2011).

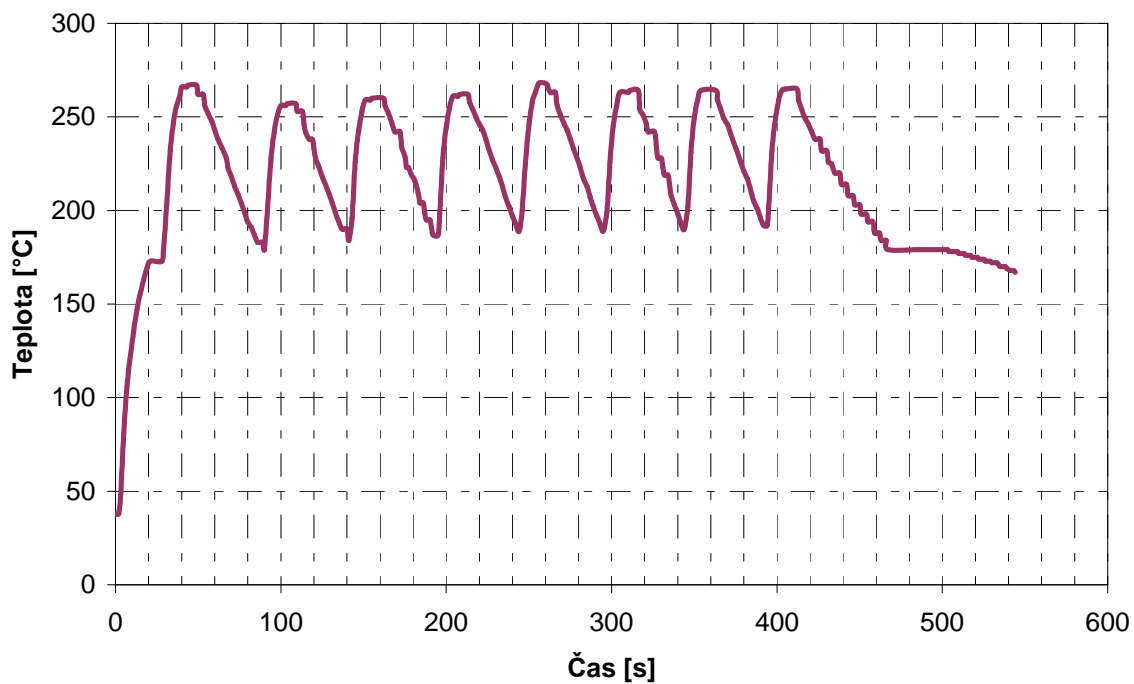
[41] Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. <http://www.fzu.cz/sites/default/files/images/popularizace/em2.png>, (zprístupněno 15. 3. 2010).

[42] M. Reule, F. Hustert, Grundlagen, Anleitung und Herstellung von Referenzproben zur Energie-Dispersive-Röntgenmikrobereichanalyse; Fachhochschule Mannheim.

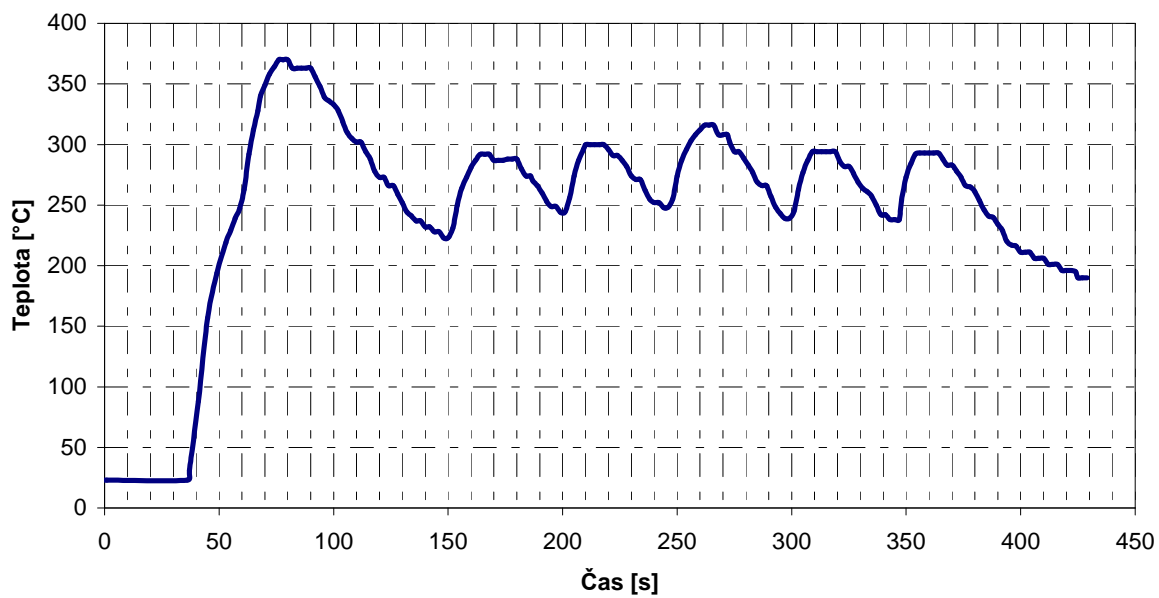
[43] R. Mušálek, G. Bertolissi, J. Medřický, J. Kotlan, Z. Pala, N. Curry, Surf. Coat. Technol. 268, 58–62, (2015).

[44] České Vysoké Učení Technické v Praze Fakulta dopravní  
[www.fd.cvut.cz/personal/andrema2/dokumenty/semestralkahl.docx](http://www.fd.cvut.cz/personal/andrema2/dokumenty/semestralkahl.docx), (zveřejněno 1.2.2010).

## 14. Příloha

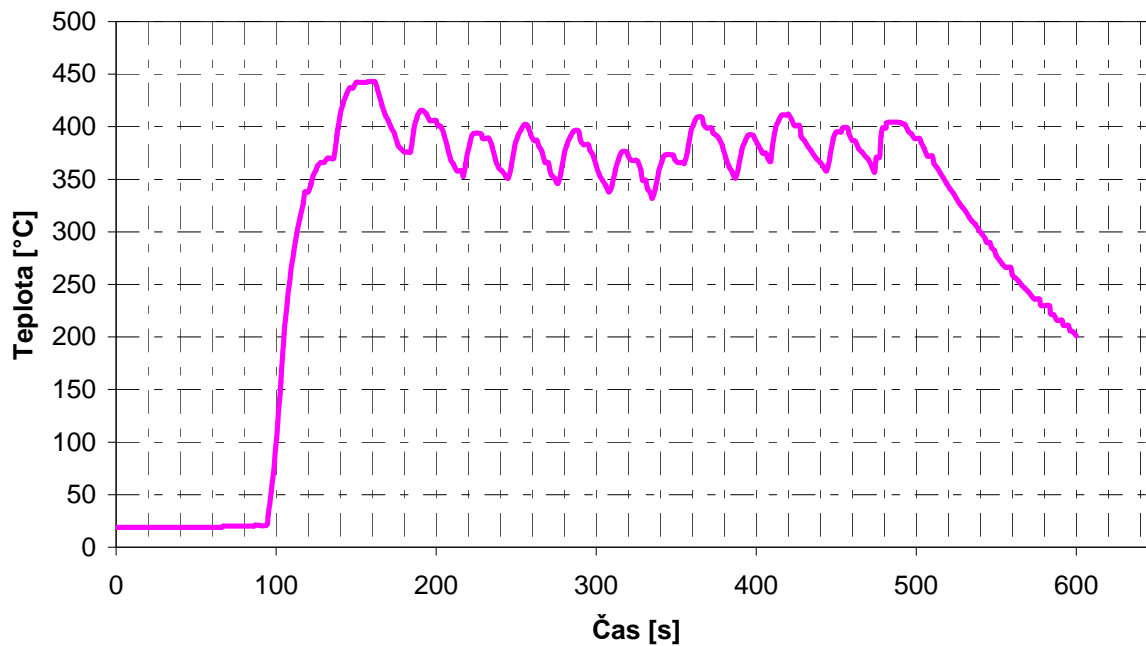


Obrázek 33.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 170 °C, vzorek A

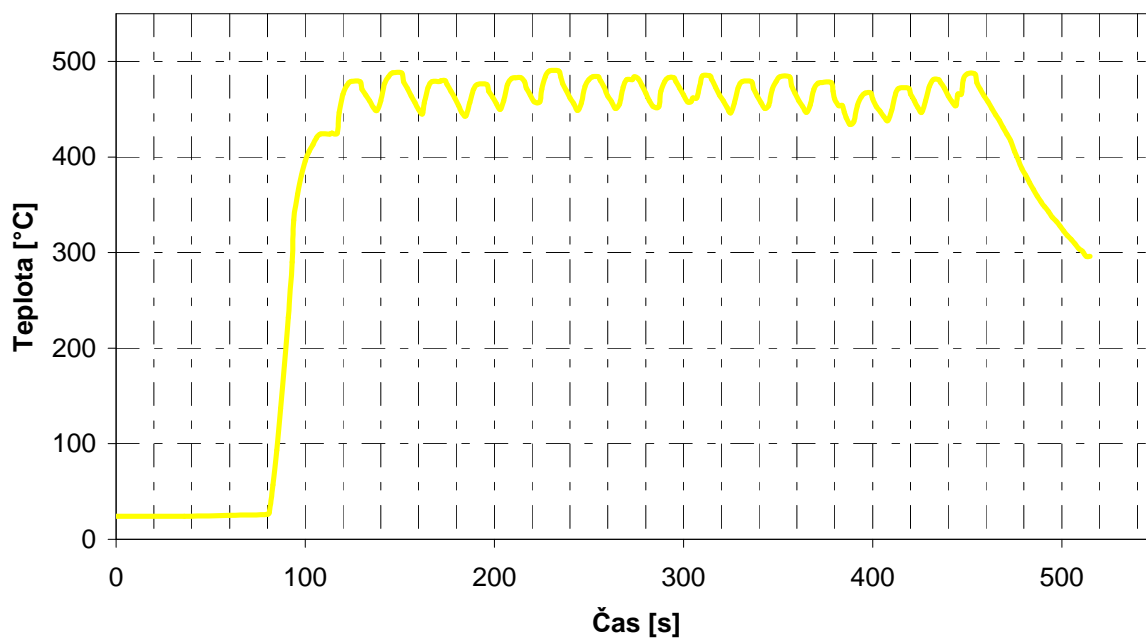


Obrázek 34.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 250 °C, vzorek B

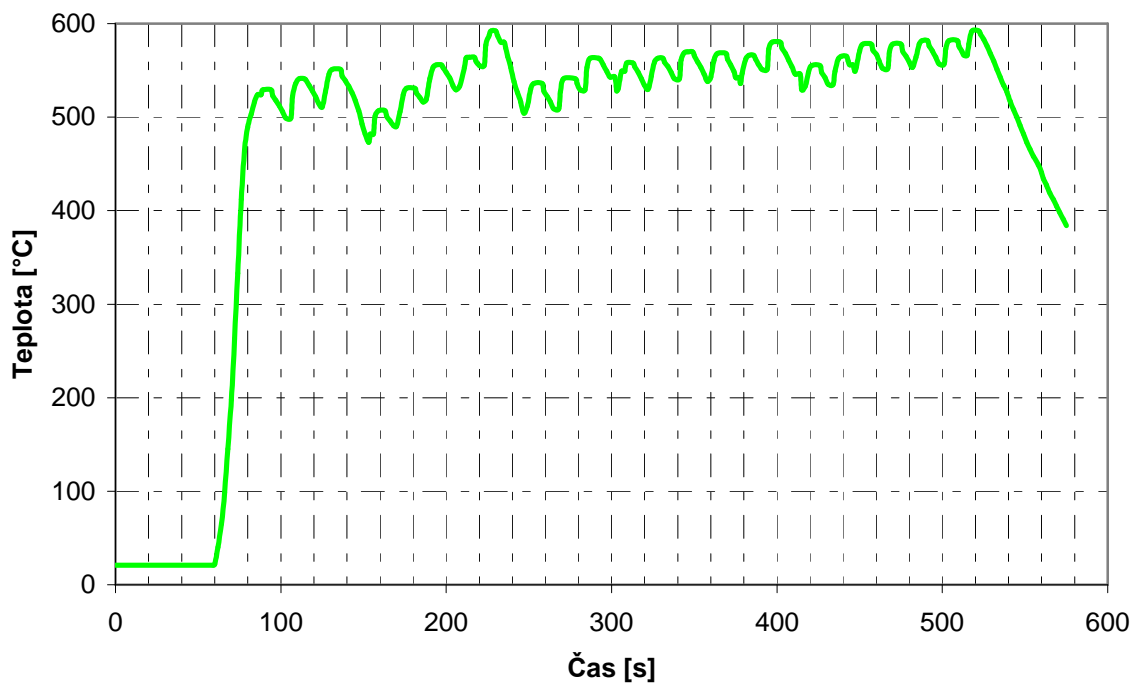




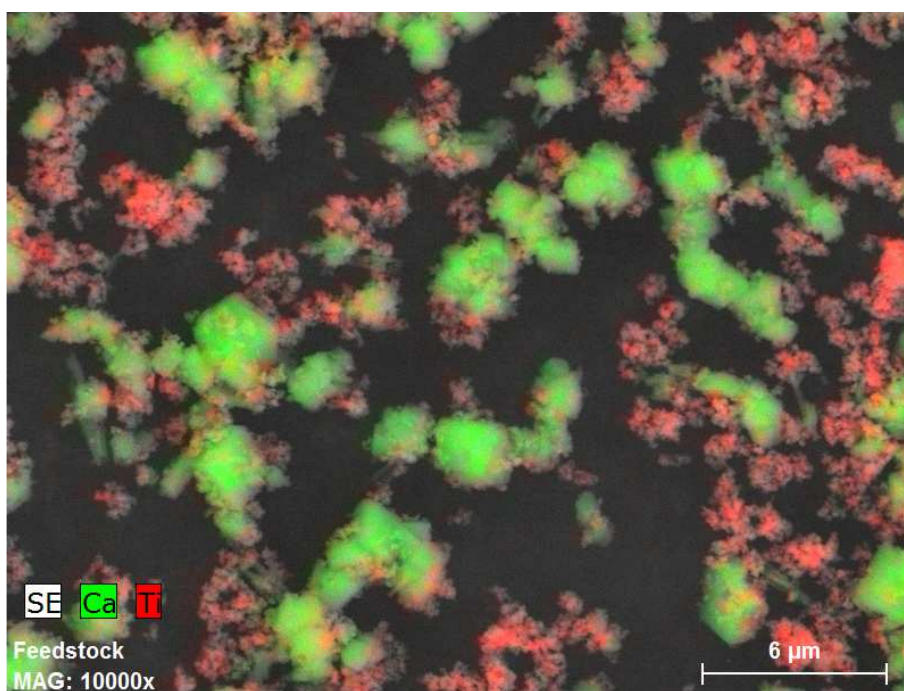
Obrázek 35.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 370 °C, vzorek C



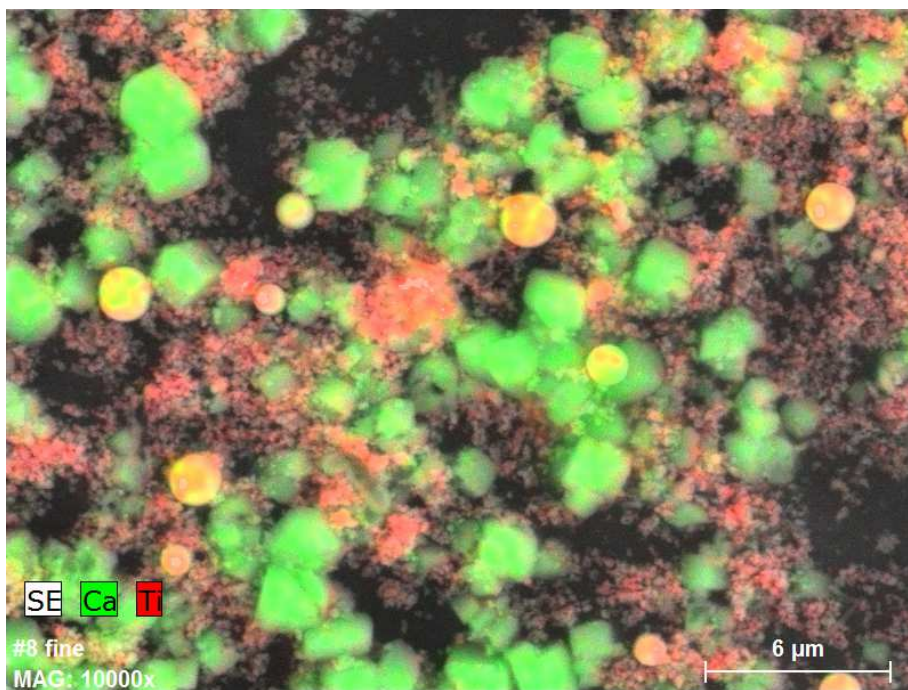
Obrázek 36.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 450 °C, vzorek D, (stejný jako Graf. 2. doplněn pro úplnost a lepší porovnání)



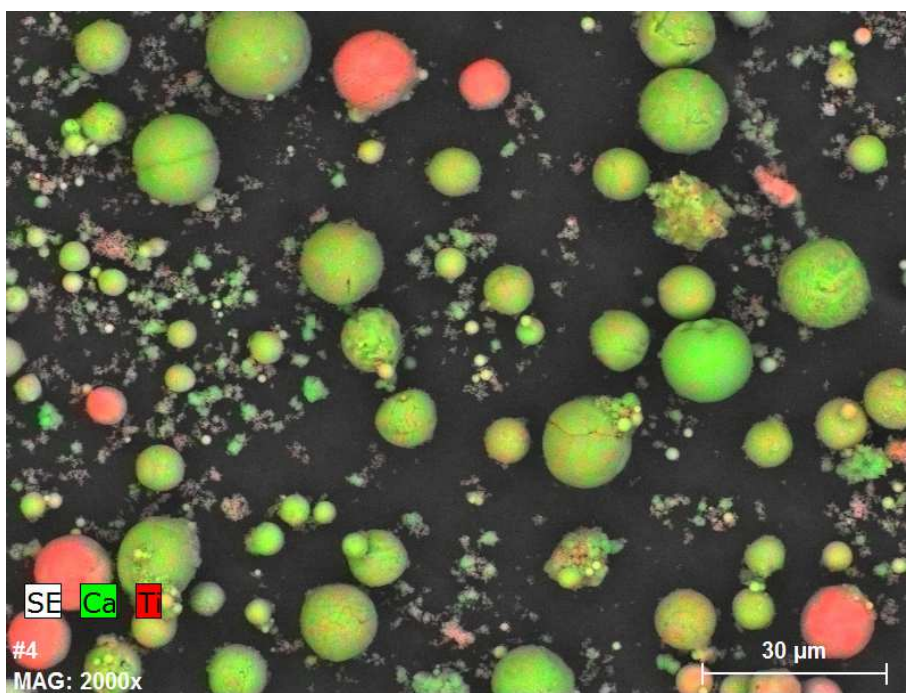
Obrázek 37.: Průběh teploty během nástřiku při předehřevu na 510 °C, vzorek E



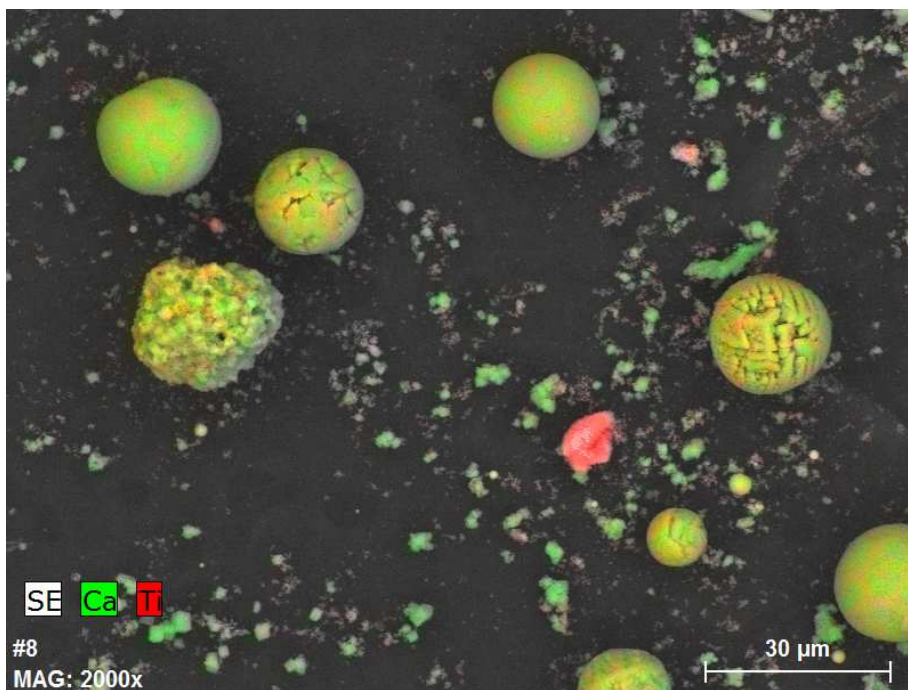
Obrázek 38.: EDX snímek vstupního prášku



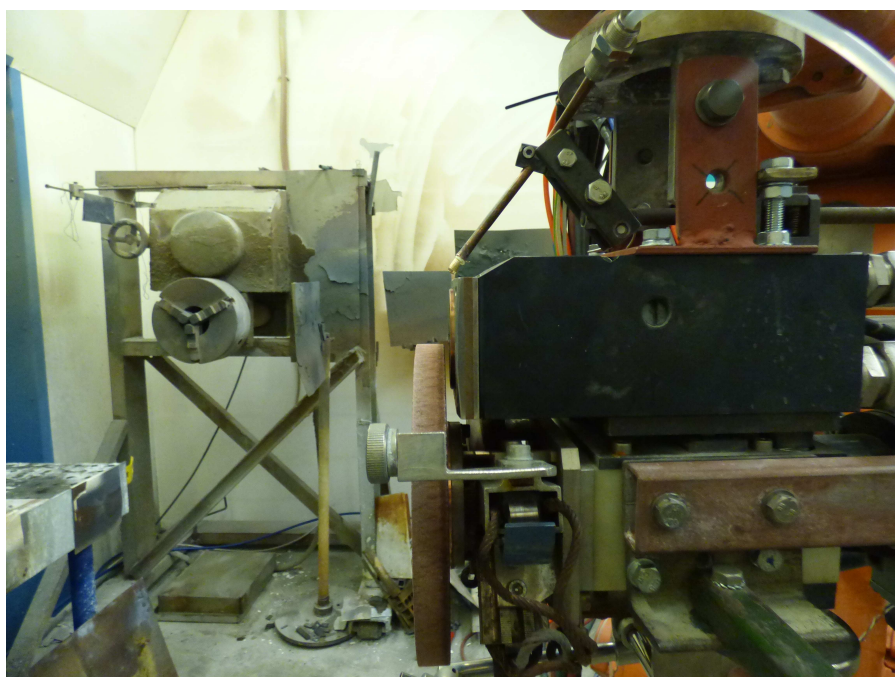
Obrázek 39.: EDX snímek nejméně zreagovaný prostřík při podávacích podmínkách 50 mm, úhlu 90° a tlaku 1,31 baru



Obrázek 40.: EDX snímek při podávacích podmínkách: podávací vzdálenost 30 mm, úhlu 50° a tlaku 2,5 baru



Obrázek 41.: EDX snímek, ukázka propojení Ca a Ti v jednotlivých kulovitých útvarech ( $\text{CaTiO}_3$ ), podávací podmínky: podávací vzdálenost 30 mm, úhel  $-50^\circ$  a tlak 1 bar



Obrázek 42.: Podávací podmínky 30 mm a úhlu  $50^\circ$ , používané při nástřiku