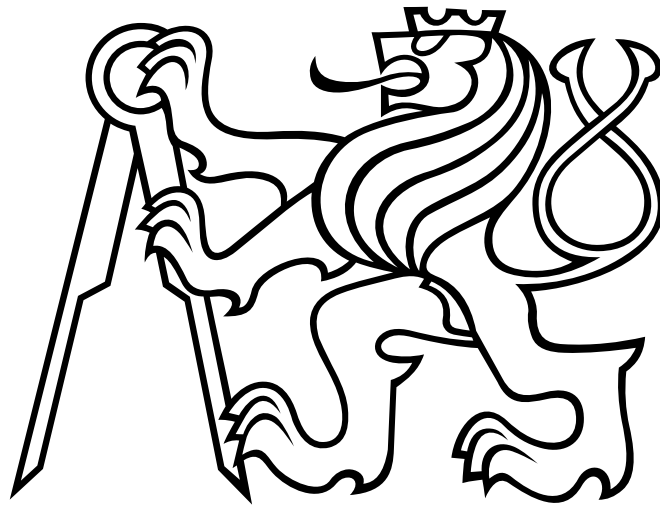


České vysoké učení technické v Praze

Fakulta elektrotechnická

katedra elektrotechnologie



Vliv depozičních podmínek na
elektrické vlastnosti plazmových
nástřiků oxidu yttritého

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Rostislav Hříbal

Vedoucí práce: Ing. Jiří Kotlan

Rok: 2016

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

katedra elektrotechnologie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Rostislav Hříbal**

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

Název tématu: **Vliv depozičních podmínek na elektrické vlastnosti plazmových nástřiků oxidu yttritého.**

Pokyny pro vypracování:

1. Z dostupné literatury nastudujte problematiku termických nástřiků a vypracujte rešerši na toto téma.
2. Provedte měření dielektrických a optických vlastností nástřiků oxidu yttritého připravených za různých depozičních podmínek.
3. Provedte charakterizaci mikrostruktury nástřiků pomocí obrazové analýzy a měřením mikrotvrdosti.
4. Pomocí dostupné literatury diskutujte vliv depozičních podmínek na mikrostrukturu, dielektrické a optické vlastnosti nástřiků.

Seznam odborné literatury:

- [1] Fauchais P, Heberlein J, Boulos M. (2014) Thermal spray fundamentals. Springer, New York
- [2] Hyun-Kwang Seok, Eun Young Choi, Pil-Ryung Cha, Myung-Chan Son, Byoung Lyong Choi. Characterization of plasma-sprayed Y₂O₃ coating and investigation of its visual aspect change, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3341–3346.
- [3] P. Mechnich, W. Braue. Air plasma-sprayed Y₂O₃ coatings for Al₂O₃/Al₂O₃ ceramic matrix composites. Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 2645–2653.
- [4] Ch.J. Rao et al. Performance evaluation of plasma sprayed yttria coatings on high density graphite for cathode processor applications. Ceramics International 41 (2015) 3128–3136

Vedoucí: Ing. Jiří Kotlan

Platnost zadání: do konce letního semestru 2016/2017

L.S.

Ing. Karel Dušek, Ph.D.
vedoucí katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
děkan

V Praze dne 30. 3. 2016

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 27. května 2016

.....

Podpis autora

Poděkování

Tímto děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Jiřímu Kotlanovi za cenné připomínky, odborné rady a celkovou pomoc při vypracování této diplomové práce.

Dále děkuji Ústavu fyziky plazmatu AV ČR, v. v. i. a všem jeho pracovníkům za vstřícné prostředí, odborné rady a pomoc při přípravě či měření vzorků.

Děkuji také Ing. Josefu Sedláčkovi, CSc., za napaření hliníkových elektrod na vzorky a ochotnou pomoc při měření dielektrických vlastností.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá vlivem depozičních podmínek na elektrické vlastnosti plazmových nástřiků oxidu yttritého Y_2O_3 . Klade si za cíl prostudovat tuto nepříliš probádanou oblast, a tím rozšířit aplikační možnosti plazmových nástřiků Y_2O_3 . V rámci teoretické části práce se autor nejdříve zaměřuje na obecné seznámení s termickými nástřiky, jako je způsob a technologie jejich přípravy, a dále obsahuje bibliografickou rešerši na téma elektrických vlastností termických nástřiků. V závěru teoretické části je čtenář seznámen s oxidem yttritým. V praktické části práce autor popisuje výrobu a přípravu měřených vzorků a postupy jednotlivých měření. Jmenovitě se jedná o měření relativní permitivity a ztrátového činitele v závislosti na teplotě a frekvenci, rezistivity, šířky zakázaného pásu, pórovitosti, tvrdosti, analýzu mikrostruktury a analýzu rentgenovou difrakcí. V závěru jsou diskutovány souvislosti mezi parametry depozice a elektrickými a strukturními vlastnostmi nástřiků.

Klíčová slova

oxid yttritý, Y_2O_3 , keramika, termické nástřiky, plazmový hořák, elektrické vlastnosti

Abstract

This master's thesis looks into the influence of deposition conditions on electrical properties of plasma sprayed yttria Y_2O_3 . It aims to investigate this not very explored field and thereby expand application possibilities of plasma sprayed Y_2O_3 . Within the theoretical part of the thesis, the author focuses on a general introduction to thermal spray coatings, such as methods and technologies of its preparation. It also includes a bibliographic research on the topic of electrical properties of thermal spray coatings. The reader is familiar with yttria in the end of the theoretical part. Within the practical part of the thesis, the author describes production and preparation of measured specimens and procedure of each measurement, namely relative permittivity and loss factor temperature and frequency dependence, band gap energy, porosity, hardness, analysis of microstructure and X-ray diffraction. Relations between deposition parameters and electrical and structural properties of the coatings are discussed in the conclusion chapter.

Keywords:

yttria, Y_2O_3 , ceramics, thermal spray, plasma torch, electrical properties

Obsah

Úvod.....	1
1 Termické nástřiky.....	2
1.1 Dělení termických nástřiků	2
1.2 Plazmové stříkání	4
1.3 Úprava povrchu substrátu	7
1.3.1 Čištění	7
1.3.2 Zdrsnění	7
1.4 Prášky.....	8
2 Elektrické vlastnosti keramických nástřiků.....	10
2.1 Rezistivita.....	10
2.2 Elektrická pevnost.....	10
2.3 Relativní permitivita a ztrátový činitel.....	11
3 Oxid yttritý	15
4 Příprava vzorků nástřiku Y_2O_3	16
4.1 Stříkání.....	16
4.2 Řezání a čištění	17
4.3 Zhotovení výbrusů	18
5 Měření na vzorcích.....	19
5.1 Měření kapacity, ztrátového činitele a určení relativní permitivity nástřiků.....	19
5.2 Teplotní závislost relativní permitivity a ztrátového činitele.....	24
5.3 Měření odporu nástřiků a určování jejich rezistivity	26
5.4 Určení šířky zakázaného pásu pomocí UV-VIS	28
5.5 Určování pórovitosti obrazovou metodou.....	30
5.6 Pozorování řádkovacím elektronovým mikroskopem.....	32
5.7 Měření tvrdosti nástřiku	35
5.8 Rentgenová difrakce.....	37
Závěr	40
Seznam použité literatury.....	41

Seznam obrázků	43
Seznam tabulek	45
Seznam příloh.....	46
Příloha A - Grafy.....	I

Úvod

Ve všech odvětvích průmyslu neustále rostou nároky na výrobky. Jedná se zejména o funkčnost výrobku, ale také o spolehlivost, životnost a v neposlední řadě cenu výrobku. Výrobci ve snaze plnit tyto nároky vyvíjejí nové slitiny a materiály. Někdy jsou však požadavky na výrobek takové, že je nelze splnit použitím pouze jednoho materiálu. V tu chvíli se uplatňují povlakové technologie, kdy povlak vylepšuje a doplňuje vlastnosti základního materiálu, např. protikorozní povlaky kovů, izolační povlaky aj. Povlaky lze základně dělit na tenkovrstvé a tlustovrstvé.

Tenkovrstvé povlaky jsou takové povlaky, jejichž tloušťka je maximálně 5 μm . Tenkovrstvé povlaky lze vytvářet chemickou depozicí z plynné fáze nebo fyzikální depozicí z plynné fáze. Nevýhoda vytváření tenkých vrstev tkví v potřebě sníženého tlaku při nanášení. To negativně ovlivňuje cenu povlaku a z důvodu omezené velikosti aparatury také limituje maximální velikost výrobku.

Tlustovrstvé povlaky mají tloušťku větší než 5 μm . Existuje mnoho způsobů vytváření tlustovrstvých povlaků, např. chemické nanášení, elektrochemické nanášení, pájení, termické stříkání.

Tato práce se zabývá studiem vlastností keramického povlaku oxidu yttritého Y_2O_3 . Oxid yttritý vyniká výbornou odolností vůči působení plazmatu a mohl by vykazovat zajímavé elektrické vlastnosti. Oxid yttritý je nanesen na destičce z uhlíkové oceli právě posledním zmíněným způsobem, tedy termickým stříkáním. Práce obsahuje stručný popis použité metody vytvoření nástřiku, rešerši elektrických vlastností termických nástřiků, dále popis všech postupů, ať už při přípravě vzorků nebo samotného měření a studování, a nakonec samozřejmě výsledky studia a jejich vyhodnocení.

1 Termické nástřiky

Termické stříkání je soubor procesů, při kterých jsou jemně namleté kovové nebo nekovové materiály nanášeny v roztavené nebo částečně roztavené formě na substrát za účelem vytvoření nástřiku. Materiál nástřiku může být ve formě prášku, keramické tyčky, drátu nebo roztaveného materiálu. Hlavní část systému tvoří hořák, který přeměňuje dodanou energii na proud horkého plynu. Pro spalovací systémy dodáváme chemickou energii a pro plazmové systémy dodáváme energii elektrickou. Nástřikový materiál je roztavený a urychlený tímto proudem plynu o vysoké teplotě a rychlosti směrem k substrátu, kde se částice stříkaného materiálu deformují vytvářejíc nástřik. Informace pro tuto kapitolu byly včetně obrázků čerpány z [1].

1.1 Dělení termických nástřiků

Základní dělení termického stříkání je podle způsobu zprostředkování tepla pro roztavení materiálu. Teplo může být zprostředkováno spalováním, disipací elektrické energie vytvářející plazmat nebo v případě studeného stříkání vysokotlakým plynem. Dále se termické stříkání dělí podle toho, jak vstupuje do systému nástřikový materiál. Ten může být ve formě prášku, drátu nebo tyčky. Další dělení je možné podle prostředí, v kterém stříkání probíhá. Jednou možností je stříkání do prostředí s atmosférickým tlakem. Druhou možností je stříkání do řízené atmosféry se sníženým tlakem, případně do vakua. Poslední dělení je prováděno podle spotřeby elektrické energie a rychlosti nanášení.

Mezi spalovací stříkací procesy se řadí:

- Žárové stříkání prášků, drátů, tyček
- High-velocity oxy-fuel (vysokorychlostní stříkání s kyslíkem jako palivem) a high-velocity air fuel (vysokorychlostní stříkání, kde je palivo vzdušná směs)
- Detonační stříkací procesy, kde je výbušná směs zažehnutá v horní části trysky, čímž vytvoří detonaci s vysokým tlakem a teplotou pro zahřátí a urychlení prášku

Ve stříkacích procesech založených na plazmatu je plyn ohříván elektrickým výbojem, např. obloukovým výbojem nebo vysokofrekvenčním výbojem. Mezi stříkací procesy založené na plazmatu se řadí:

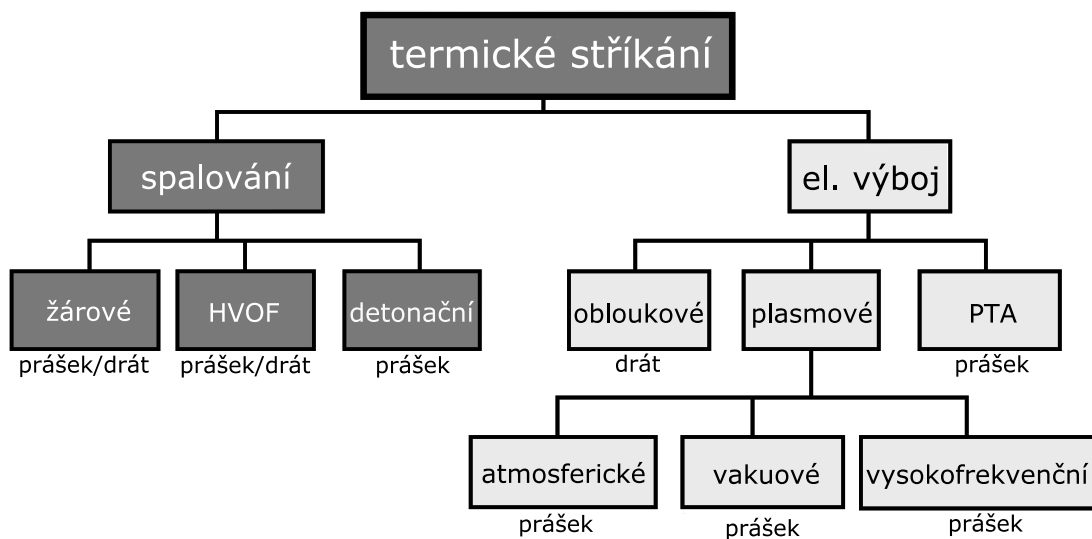
- Plazmové stříkání
- Obloukové stříkání
- Plasma transferred arc (PTA)

Plazmové stříkání je nejuniverzálnější stříkací proces díky jen několika málo omezením týkajících se stříkaného materiálu a materiálu, tvaru a velikosti substrátu. Kvalita nástřiku je obecně vyšší než u žárového stříkání. U většiny plazmového stříkání je proud plazmatu vyfukován

do otevřené vzdušné atmosféry (atmospheric pressure plasma spraying APS). Kvalita nástřiku, tj. hustota, homogenita, opakovatelnost aj., může být zlepšena řízením okolní atmosféry (snížení tlaku). Tyto procesy jsou low pressure plasma spraying (LPPS) a vakuum plasma spraying (VPS). Při plazmovém stříkání je také možné místo stejnosměrného proudu použít vysokofrekvenční proud, kde pak nevzniká stejnosměrný oblouk ale vysokofrekvenční výboj s frekvencí vyšší než 400 kHz.

Při obloukovém stříkání probíhá mezi dvěma dráty elektrický oblouk, který taví špičky drátů. Kapičky roztaveného materiálu jsou pak unášeny proudem plynu o vysoké rychlosti směrem k substrátu. Výhoda tohoto procesu je nižší energetická náročnost. Kvůli použití drátů místo prášku odpadá provoz podavače a spotřeba nosného plynu. Nevýhodou ovšem je, že materiál drátů musí být elektricky vodivý, a proto nelze vytvořit nástřík z nevodivých materiálů touto metodou.

PTA metoda je odlišná od ostatních stříkacích metod tím, že zde substrát slouží jako jedna z elektrod, většinou jako anoda, oblouku, který ohřívá plyn a stříkaný materiál. To se pozitivně projevuje u hustoty nástřiku a vynikající přilnavosti nástřiku k substrátu. Přehledné rozdělení stříkacích metod je na **obr. 1**.

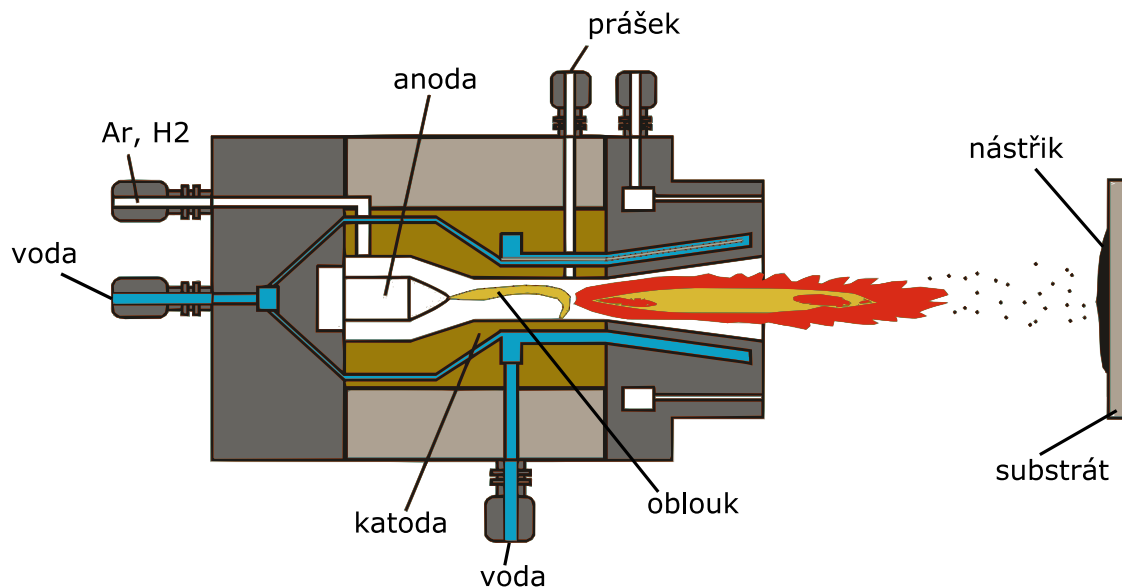


Obr. 1 Rozdělení stříkacích metod

Zde studované vzorky jsou připraveny plazmovým stříkáním ve vzdušné atmosféře, tedy metodou APS se stejnosměrným napájením. Proto se následující podkapitola zaměřuje na tuto metodu podrobněji.

1.2 Plazmové stříkání

Při této metodě stříkání elektrický oblouk vytváří plazmat v plazmovém hořáku. Oblouk hoří mezi katodou a válcovou tryskou, která slouží jako anoda. Plyn je vháněn do prostoru katody, je ohříván obloukem a vystupuje z trysky jako vysokorychlostní vysokoteplotní proud ionizovaného plynu. Schéma stříkacího systému je na **obr. 2**. Maximální teploty v ústí trysky mohou dosahovat hodnot 12 000 až 15 000 K a maximální rychlosti dosahují hodnot 500 až 2 500 m/s. Tyto hodnoty závisí na tvaru trysky, použitém plynu a nastavených parametrech stříkání. Prášek nástřikového materiálu je vháněn kolmo do proudu plazmatu buď ještě v trysce, nebo těsně mimo ní. Prášek materiálu je ohřátý a urychlený plazmatem směrem k substrátu, kde se formuje ve splat („rozplácnutá“ částice) a nástřik. Pohyb hořáku vůči substrátu nebo substrátu vůči hořáku umožňuje vytvářet jednodlitý nástřik na substrátech různých tvarů. Nástřik je většinou vytvářen několikanásobným nanášením jednotlivých vrstev. Elektrody plazmového hořáku jsou chlazeny vodou, aby se co nejvíce snížilo jejich opotřebení.



Obr. 2 Schéma plazmového stříkání se stejnosměrným napájením [2]

Vlastnosti nástřiku závisí na mnoha faktorech. Nejdůležitější faktory jsou struktura substrátu, jeho povrch a teplota, teplota a rychlost stříkaných částic a jejich struktura a velikost. Rychlost a teplota stříkaných částic jsou dány charakteristikami plamene plazmatu, např. rozložení teploty a rychlosti a stabilita plamene, tepelná vodivost a viskozita plynu plazmatu, velikost stříkaného prášku a jeho struktura a také dynamika vstřikování prášku do plamene. Charakteristiky plamene plazmatu jsou řízeny návrhem hořáku, proudem oblouku, plynem plazmatu a prostředím kolem plamene plazmatu. Vliv prostředí při metodě APS zahrnuje atmosférický tlak a vlhkost vzduchu.

Plazmové stříkání je nejuniverzálnější proces pro vytváření nástřiků a téměř jakýkoli materiál může být nanesen touto metodou, ačkoli pro některé materiály to není úplně nejvhodnější metoda

(např. pro materiály, které mají blízké hodnoty teploty tání a vypařování). Plazmové stříkání je preferováno hlavně pro nanášení vysokoteplotních keramik a kovů metodou APS. Ve zvláštních případech, kdy se materiál nesmí dostat do kontaktu se vzdušnou atmosférou, se používá metoda CPS (controlled atmosphere plasma spraying), tedy plazmové stříkání s řízenou atmosférou. Díky vysokému počtu nastavitelných parametrů lze proces upravit pro širokou škálu materiálů a substrátů. Na druhou stranu řízení takto vysokého počtu parametrů vyžaduje speciální vybavení. Také se při plazmovém stříkání vyskytují nestability oblouku a nestability proudění plamene plazmatu, což komplikuje opakovatelnost procesu. Proto se neustále vyvíjejí nové hořáky ve snaze co nejvíce eliminovat tyto nestability.

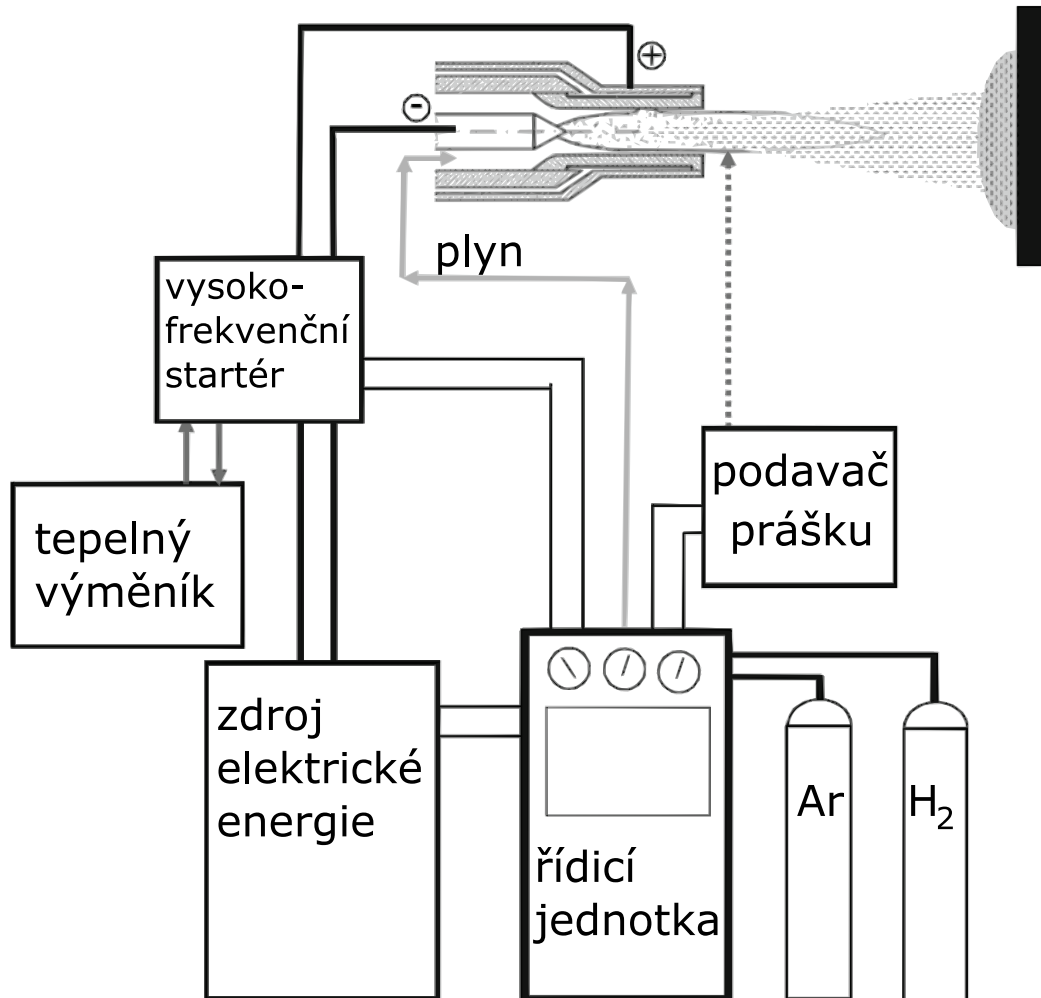
Na **obr. 3** je náčrt typického pracoviště pro APS stříkání. Hlavním prvkem je plazmový hořák. Centrální řízení umožňuje upravovat operační parametry, jako je proud obloukem, iniciace oblouku, tok plynu, tok prášku a nosného plynu. Centrální řídicí jednotka také obsahuje bezpečnostní prvky, které zabraňují např. iniciaci oblouku bez toku chladicí vody a bez toku primárního plynu. Také zabraňuje toku sekundárního plynu bez zapáleného oblouku. Mezi doplňující systémy patří zásobování plynem, napájení včetně vysokofrekvenčního startéru oblouku, vysokotlaký vodní chladicí systém a podavač prášku nástřikového materiálu.

Systém zásobování plynem se skládá ze dvou nebo více vysokotlakých plynových nádob se samostatným řízením průtoku. Plyny jsou smíchány a dopraveny do plazmového hořáku. Primární plyn by měl být těžký a musí tlačit kořen oblouku směrem k ústí trysky. Nejčastěji se jako primární plyn používá argon, protože má malou energetickou hustotu, a díky tomu je nižší opotřebením hořáku. Sekundární plyn má za funkci zvýšit hustotu energie, rychlost plynu a přenos tepla do prášku. Nejčastěji se jako sekundární plyn používá vodík nebo helium. Někdy se však jako sekundární, nebo dokonce primární plyn používají oxid dusičitý nebo oxid uhličitý [1]. V aplikacích, kde jsou vyžadovány vysoké rychlosti stříkání, se používají směsi dusíku a vodíku.

Zdroj elektrického proudu je obvykle řízený usměrňovač. Ačkoli se stále vyskytují usměrňovače řízené tyristory, moderní usměrňovače využívají vysokofrekvenční spínání, což snižuje nároky na velikost vyhlazovací indukčnosti potřebné pro získání vyhlazeného stejnosměrného proudu. Typické napětí naprázdno zdrojů je 100 - 200 V [1]. K zapálení oblouku se používá startovací obvod skládající se z vysokonapěťového transformátoru a kondenzátoru, který umožňuje průraz na jiskřišti. Tento průraz indukuje velkou napěťovou špičku v obvodu zdroje, což vede k vzniku oblouku mezi anodou a katodou.

Chladicí systém se skládá z uzavřené smyčky s deionizovanou nebo destilovanou vodou. Voda je natlakovaná na tlak vyšší než 1 MPa, ideálně mezi 1,2 a 1,7 MPa [1]. Po průchodu hořákem je ochlazená v tepelném výměníku. Vysoký tlak chladicí vody je nutný kvůli vysokému lokálnímu zahřátí hořáku a je nutné předejít varu vody v tomto místě. Průtok chladicí vody je vypočítáván

podle výkonu hořáku. Obvykle polovina energie dodaná zdrojem do hořáku je odvedena chladicí vodou do tepelného výměníku. Chladicí voda je do hořáku vedena elektrickými kabely, které spojují vysokofrekvenční startovací jednotku s hořákem.



Obr. 3 Schéma pracoviště APS [1]

Systém pro dodávku stříkaného prášku se skládá z podavače prášku, který je vyhříván a vibruje, aby se odstranila vlhkost a předešlo se hromadění prášku. Tok prášku může být řízen různými způsoby, např. rotujícím kolem s otvorem, které je na dně podavače. Prášek, který tímto otvorem propadne, je následně nesen plynem do hořáku. Je důležité zvolit správnou kombinaci průtoku plynu a prášku, aby se dosáhlo správného proudění prášku do hořáku bez jeho usazování v místech, kde je tok plynu nižší. Správný tok prášku má také velký vliv na výslednou kvalitu nástřiku.

Důležitým prvkem je také robotické rameno, které automaticky pohybuje hořákem tak, aby byl stále kolmo k substrátu a aby nástřik byl rovnoměrný. Dalším příslušenstvím je např. stříkací kabina s ventilací, která odstraňuje nebezpečné plyny. Kabina navíc chrání operátory před hlukem a před ultrafialovým zářením, které vyzařuje plazmatu.

1.3 Úprava povrchu substrátu

Úprava povrchu substrátu je prvním a velmi důležitým krokem při termickém stříkání. Bez povrchové úpravy substrátu by byla snížena kvalita nástřiku, jelikož kvalita adheze mezi nástřikem a substrátem je závislá na čistotě, drsnosti a někdy i na způsobu obrábění substrátu [1]. Hlavním faktorem, který určuje způsob povrchové úpravy před stříkáním, je materiál, z kterého je substrát a nástřik.

1.3.1 Čištění

Prvním krokem povrchové úpravy substrátu je čištění. Před stříkáním musejí být odstraněny nečistoty, jako je olej, mastnota, barva nebo okuje. Po dokonalém vyčištění by se na substrát nemělo sahat holou rukou, měl by být chráněn před prachem a měl by být skladován s čistými materiály. Existuje mnoho způsobů čištění substrátu. Prvním z nich je parní odmašťování. Je to rychlá, účinná a ekonomicky výhodná metoda pro odstranění organických nečistot [1]. Substrát by měl být vystaven parám rozpouštědla alespoň 15 až 30 minut, pokud je z porézního materiálu, tak ještě déle. Nejčastěji používanou látkou je aceton a methyl-ethyl-keton, MEK [1].

Další proces při čištění substrátu je jeho sušení v peci. To se využívá u substrátů, které jsou porézní a které byly vyrobeny odléváním do písku, čímž mohly absorbovat velké množství oleje. Tyto substráty jsou v peci sušeny 4 hodiny při 315 °C, aby se všechno olej odpařil [1].

Hojně používanou metodou čištění je také ultrazvukové čištění. Při něm je substrát ponořen do rozpouštědla v ultrazvukové vaně, kde ultrazvukové transducery rozkmitávají molekuly rozpouštědla, a tím urychlují čištění substrátu.

Často se také používá mokré nebo suché tryskání pro odstranění nečistot, případně předchozích nátěrů atd. Při mokřém tryskání se vzduchovou tryskou stříká na substrát zředěná směs abraziva a inhibitoru koroze. Při suchém tryskání se na substrát tryskou stříká směs vzduchu a abrazivních částic. Tryskáním se odstraňují zapečené nečistoty, okuje a oxidy. Moderní metodou je dnes také tryskání suchým ledem. Substrát je otryskáván malými peletkami suchého ledu, což je tuhá fáze oxidu uhličitého. Suchý led má několik výhod. Je relativně měkký, takže nezpůsobuje vysokou abrazi substrátu, navíc nepůsobí korozivně. Díky teplotnímu šoku po dopadu peletky suchého ledu se nečistota snáze oddělí od substrátu [1].

Poslední čistící metodou, kterou zde zmíníme, je leptání v kyselině. Při této metodě se substrát celý ponoří do zředěné kyseliny na tak dlouho, jak je třeba k odstranění nečistot. Pak se substrát musí opláchnout teplou vodou a zásaditým roztokem.

1.3.2 Zdrsnění

Druhý krok po čištění substrátu má za cíl upravit povrch substrátu tak, aby k němu lépe přilnul nástřik. To se docílí zdrsněním povrchu. Nejčastější zdrsnující technikou je pískování, kdy jsou

suché abrazivní částice stříkány proti substrátu. V termickém stříkání se využívají dva základní stroje pro pískování. Buď se jedná o pískovací kabinu se sací tryskou, nebo o tlakový systém [1]. U první možnosti je abrazivum dávkováno z násypky a vzduchem nesené k substrátu. Tato metoda je méně účinná, ale jednodušší. U druhé možnosti se využívá uzavřený zásobník pro abrazivum, nosný plyn a pískovací tryska. Zásobník je natlakovaný, a tím prochází abrazivum skrz hadici a trysku na pískovaný substrát. Zásobník tedy musí být pravidelně doplňován abrazivem, což se děje automaticky, jakmile se uvolní tlak vzduchu na ventilu násypky. Rychlost abraziva je přímo úměrná tlaku v zásobníku. Tato metoda se používá pro větší plochy, kde je potřeba vyšší rychlost tryskání. Oproti metodě se sací tryskou je více účinná právě díky vyšší dosažitelné rychlosti částic abraziva. Nejčastěji používané abrazivní materiály při pískování jsou oxid hlinitý, karbid křemíku a ocelové piliny [1]. Tvar a velikost abraziva se vybírá podle konkrétního pískovaného materiálu. Při pískování ovšem zůstávají na substrátu zbytky abraziva, které se musejí odstranit. Čištění substrátu po pískování se provádí vyfoukáním stlačeným vzduchem a následným ponořením do acetonu v ultrazvukové vaně.

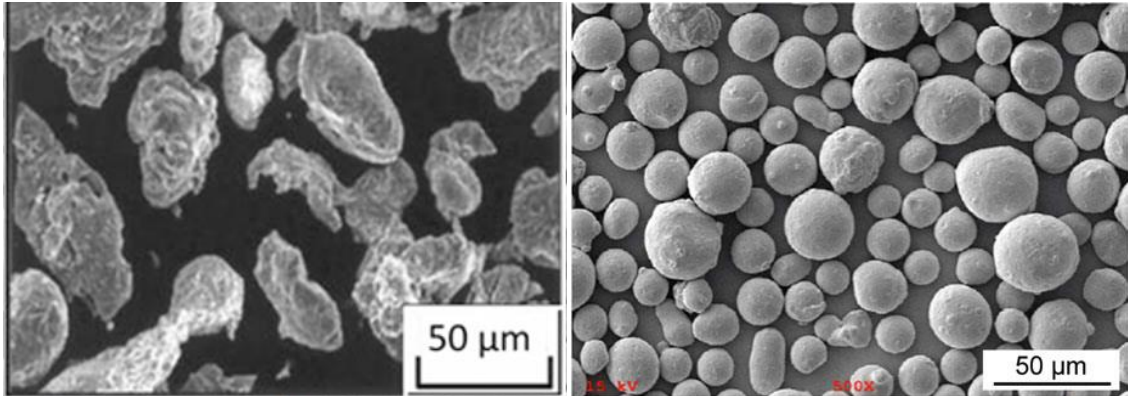
Další možností, jak zdrsňit povrch substrátu, je zdrsňení proudem vysokotlaké vody. Výhoda této metody oproti pískování je absence zbytků abraziva na substrátu, menší zdravotní nebezpečí a vyšší čistota substrátu. Při této metodě se používají pumpy s tlakem až 360 MPa [1]. Proud vody se pohybuje vůči substrátu nebo se substrát pohybuje pod proudem vody rychlostí mezi 5 a 200 cm/min.

Drsnost povrchu má významný vliv na formování nástřiku. S rostoucí drsností klesá stupeň zploštění dopadající částice. To znamená, že s rostoucí drsností je výsledný splat tlustší a má menší povrch. S rostoucí drsností také klesá doba zploštění, tj. doba, za kterou se dopadená částice na substrátu zploští. Z důvodu menší plochy splatu ovšem s rostoucí drsností roste doba potřebná pro zchladnutí dopadené částice [3].

1.4 Prášky

Struktura a vlastnosti nástřiku vytvořeného termickým stříkáním jsou silně závislé na různých parametrech, mezi kterými hraje klíčovou roli kvalita prášku. Nejvíce výsledný nástřik ovlivňuje struktura a velikost zrn tohoto prášku. To závisí na způsobu jeho výroby. Prvním způsobem je atomizace, která se hojně využívá při vytváření prášků kovů a slitin [1]. Princip této metody spočívá v roztavení příslušného materiálu a následně jeho rozprášení tak, aby kapičky materiálu ztuhly dříve, než dopadnou na dno nebo stěnu výrobní komory. Tavení materiálu probíhá v indukční, obloukové nebo jiné peci. Takto roztavený materiál je shromážděn v zásobníku na taveninu, odkud je dále veden do atomizační komory. Proud taveniny se při opouštění zásobníku střetává s vysokorychlostním proudem atomizačního média, který taveninu rozprašuje na jemné

kapičky, které před dopadem ztuhnou. Atomizační médium může být voda (struktura takto připraveného prášku je na **obr. 4**), vzduch nebo inertní plyn (**obr. 5**).



Obr. 4 Prášek oceli připravený atomizací ve vodě [1] *Obr. 5 Prášek slitiny Diamalloy 1005 připravený atomizací v plynu [1]*

Další způsob výroby prášku, který se využívá zejména u keramik, je spékání a drcení [1]. Keramiky mají většinou teploty tání nad 1 800 °C, a proto potřebují speciální pece, nejčastěji obloukové. V této peci se v tavném kelímku zahřívá 10 až 20 hodin směs materiálu, dokud se střed směsi neroztaví. Po ochlazení je vnější slupka, která není roztavena, ale částečně sintrována, odstraněna. Blok keramiky vzniklý z roztaveného a ztuhlého materiálu je nakonec rozdrcen v klasických mlýnech, jako je kladivový mlýn aj.

Další používanou metodou je mletí a sintrování. Při mletí totiž vzniká mnoho malých částic, které nejsou použitelné pro stříkání. Proto se tyto částice stlačují a sintrují, tedy zahřejí se v peci pod teplotu tání, čímž se mezi částicemi vytvoří vazby chemickou difúzí [1]. Takto vzniklý sintrovaný blok se rozdrťí jako v přechozím případě na částice, které se již pro stříkání použít dají.

Při zpracovávání křehkých částic některých kovů nebo slitin a keramik se používá mletí. Existuje několik způsobů mletí, zejména mletí v kulovém mlýnu. Tento způsob zmenšuje velikost částic keramiky a snižuje výskyt nerozemletých kousků. Kulový mlýn je válec, který rotuje kolem své osy. Válec je částečně naplněn mlecím médiem (kuličky, válečky). Rotací válce se médium pohybuje a tře mezi sebou mletý materiál, čímž ho rozmělnuje. Další způsoby mletí jsou v třecím mlýnu nebo např. kryogenní mletí.

2 Elektrické vlastnosti keramických nástřiků

Keramiky obecně patří mezi izolanty a dielektrika, proto i u keramických termických nástřiků jsou z elektrických vlastností nejvíce zajímavé izolační a dielektrické vlastnosti. Jedná se zejména o rezistivitu, elektrickou pevnost, relativní elektrickou permitivitu a ztrátový činitel. Podstatné jsou také možnosti, jak výsledné vlastnosti nástřiku ovlivňovat, ať už při samotném stříkání, nebo po něm (např. žíháním). Vlastnosti nástřiku se také mění podmínkami okolí, jako jsou teplota a vzdušná vlhkost. V celosvětovém měřítku je stále nedostatek prací, které se věnují elektrickým vlastnostem termických nástřiků. Následující podkapitoly seznamují s vybranými pracemi, které se věnují této problematice.

2.1 Rezistivita

U tří různých nástřiků CaTiO_3 byla studována hodnota rezistivity [4]. Dva nástřiky byly vytvořeny vodou stabilizovaným plazmovým hořákem ze vzdáleností 350 mm (WSP 350) a 450 mm (WSP 450). V třetím případě byl nástřik vytvořen plynem stabilizovaným hořákem ze vzdálenosti 100 mm (GSP 100). Bylo zjištěno, že rezistivita u vzorku WSP 350 a GSP 100 se pohybuje v řádu $10^{11} \Omega\cdot\text{m}$, kdežto u vzorku WSP 450 v řádu $10^8 \Omega\cdot\text{m}$, tedy o tři řády nižší. Také bylo zjištěno, že u vzorků WSP je rezistivita napětově závislá, přičemž s rostoucím napětím rezistivita klesá. U vzorku GSP tato závislost nebyla pozorována. Tato závislost je přičítána amorfním frakcím ve WSP vzorcích [4].

Pro vzorek WSP 350 byly také diskutovány vlivy žíhání. Nežíhaný vzorek vykazoval rezistivitu $1,64\cdot 10^7 \Omega\cdot\text{m}$ a po žíhání při teplotě $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ se jeho rezistivita zvýšila na $1,89\cdot 10^{12} \Omega\cdot\text{m}$. Pro srovnání sintrovaný vzorek CaTiO_3 měl rezistivitu $1,41\cdot 10^{12} \Omega\cdot\text{m}$ [5]. Je zřejmé, že žíháním nástřiku lze dosáhnout stejné rezistivity jako u sintrovaného materiálu. Rozdíl rezistivity mezi nežíhaným nástřikem a sintrovaným materiálem může být způsoben adsorbovanou vodou v pórech nástřiku, ale pravděpodobně se jedná o vliv nestechiometrie nástřiku [6].

Stejný vliv žíhání na rezistivitu byl pozorován i u nástřiku BaTiO_3 vytvořeného plynem stabilizovaným hořákem. Bez žíhání nástřik měl rezistivitu $1,77\cdot 10^5 \Omega\cdot\text{m}$, po žíhání při $500\ ^\circ\text{C}$ $7,82\cdot 10^{10} \Omega\cdot\text{m}$ a po žíhání při $750\ ^\circ\text{C}$ dosáhl rezistivity dokonce $2,91\cdot 10^{11} \Omega\cdot\text{m}$. Tento nárůst rezistivity je způsoben snížením koncentrace vakancí po žíhání, což se projevuje také zesvětlením původně tmavého nástřiku [7].

2.2 Elektrická pevnost

Elektrická pevnost byla měřena u nástřiků Al_2O_3 , Y_2O_3 , YSZ a BST [8]. Bylo zjištěno, že u všech uvedených nástřiků kromě BST s rostoucí stříkací vzdáleností klesá elektrická pevnost. Nástřik oxidu hlinitého při stříkací vzdálenosti 100 mm vykazoval elektrickou pevnost 16,6 kV/mm, zatímco při stříkací vzdálenosti 200 mm pouze 13,5 kV/mm. Stejně tak nástřik oxidu yttritového

měl při stříkání ze vzdálenosti 100 mm elektrickou pevnost 17,3 kV/mm a při vzdálenosti 200 mm jen 11,6 kV/mm. Nástřík YSZ vykazoval pokles z 11,1 kV/mm na 7,8 kV/mm při změně stříkací vzdálenosti ze 100 mm na 200 mm. U BST se takový trend neobjevil, nástřík BST měl elektrickou pevnost 5,1 kV/mm pro vzdálenost 100 mm, 7,8 kV/mm pro vzdálenost 150 mm a 6,4 kV/mm pro vzdálenost 200 mm. Dá se tedy říci, že vyšší rychlost a teplota stříkaného prášku způsobuje vyšší elektrickou pevnost výsledného nástříku. Vyšší rychlost a teplota usnadňuje zploštění dopadajících kapek na substrát a vytvoření vrstvy [8].

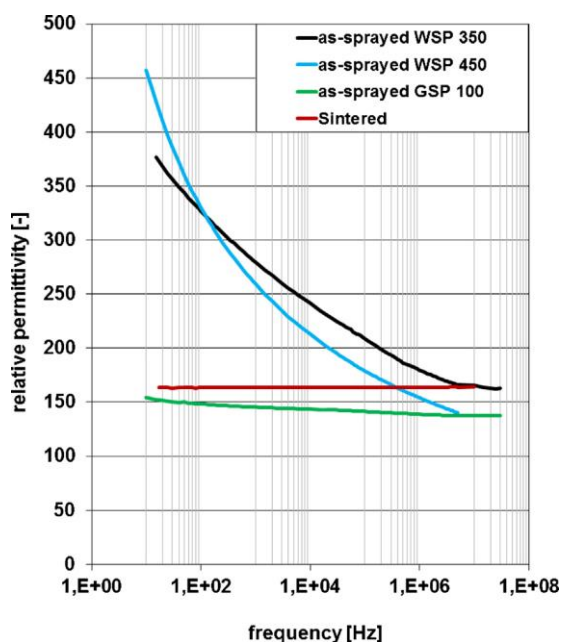
U oxidu hlinitého byl studován vliv příměsí na elektrickou pevnost. Získané hodnoty jsou uvedeny v **tab. 1**.

nástřík	zrnitost prášku [μm]	tloušťka [mm]	elektrická pevnost [kV/mm]
Al_2O_3	15 - 60	0,550	18,0
		0,260	25,4
	5 - 25	0,485	19,6
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{TiO}_2$	20 - 65	0,220	36,4
		0,460	19,6
	5 - 25	0,250	20,8
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$	10 - 40	0,510	21,6
		0,260	27,7
	10 - 40	0,530	8,1
$\text{Al}_2\text{O}_3 (30\% \text{SiO}_2)$	5 - 25	0,230	17,4
	10 - 40	0,290	25,9
$\text{Al}_2\text{O}_3 (30\% \text{MgO})$	10 - 40	0,500	12,6
	10 - 40	0,380	27,3
$\text{Al}_2\text{O}_3 (20\% \text{ZrO}_2)$	10 - 40	0,700	18,6
$\text{Al}_2\text{O}_3 (40\% \text{ZrO}_2)$	10 - 40	0,840	15,5
$\text{Al}_2\text{O}_3 (70\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$	10 - 40	0,300	29,2

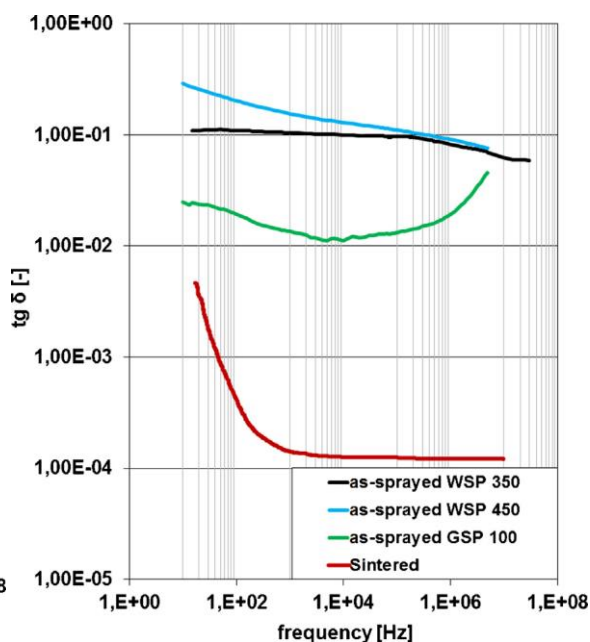
Tab. 1 Hodnoty elektrické pevnosti různých nástříků oxidu hlinitého [9]

2.3 Relativní permitivita a ztrátový činitel

Tři různé nástříky CaTiO_3 byly podrobeny i měření relativní permitivity a ztrátového činitele [10]. Stejně jako v článku [4] zde jsou studovány tři typy nástříků WSP 450, WSP 350 a GSP 100. Bylo zjištěno, že u WSP vzorků je relativní permitivita frekvenčně silně závislá, přičemž s rostoucí frekvencí klesá (u vzorku WSP 450 je relativní permitivita při frekvenci 30 Hz cca 450 a při zvýšení frekvence na 1 MHz relativní permitivita poklesne na cca 150, u vzorku WSP 350 klesne relativní permitivita z 380 na 180 při změně frekvence z 30 Hz na 1 MHz). U vzorku GSP 100 tento trend zaznamenaný nebyl, v tomto případě je relativní permitivita téměř konstantní kolem hodnoty 150. Grafy frekvenční závislosti relativní permitivity i ztrátového činitele jsou na **obr. 6** a **obr. 7**.



Obr. 6 Frekvenční závislost relativní permitivity nástríků CaTiO_3 [10]



Obr. 7 Frekvenční závislost ztrátového činitele nástríků CaTiO_3 [10]

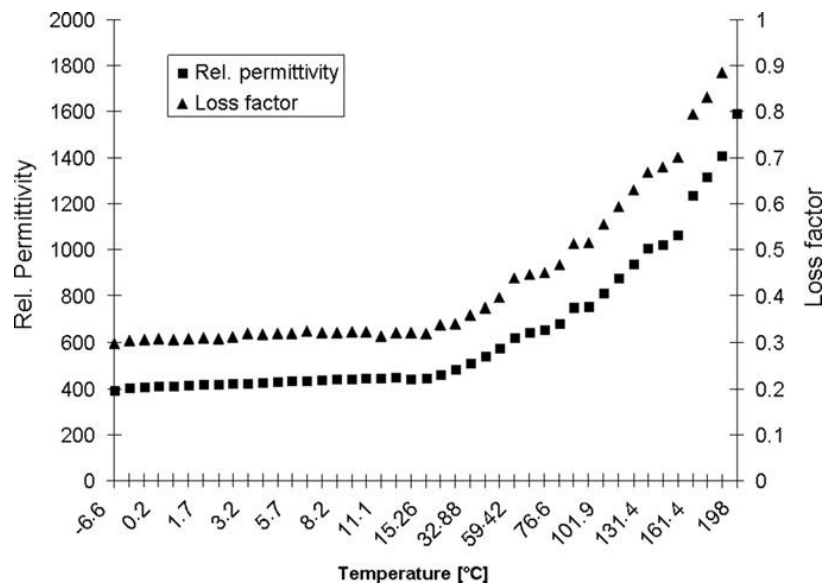
Co se týče ztrátového činitele, nejvyšší ztrátový činitel byl naměřen u vzorku WSP 450. O něco nižší a méně frekvenčně závislý ztrátový činitel byl změřen u vzorku WSP 350. Nejméně frekvenčně závislý a téměř 10 x menší ztrátový činitel byl změřen u vzorku GSP 100. V kombinaci s charakterem poklesu relativní permitivity lze u vzorku GSP 100 předpokládat, že relaxační frekvence nebude mít hodnotu vyšší než 5 MHz [4].

U těchto vzorků byl také studován vliv žíhání. S rostoucí teplotou žíhání relativní permitivita všech vzorků rostla a stávala se frekvenčně méně závislá. U vzorků WSP 450 i WSP 350 se žíháním při teplotě 1 170 °C výrazně snížila hodnota ztrátového činitele (např. u vzorku WSP 450 byl při frekvencích 3 kHz – 3 MHz ztrátový činitel pod hodnotou 0,005, u nežíhaného vzorku se hodnota ztrátového činitele ovšem pohybovala mezi 0,14 a 0,08) [10]. Vzorek GSP 100 vykazoval lepší dielektrické vlastnosti v nežíhaném stavu [4].

U nástríků BaTiO_3 byla studována teplotní závislost relativní permitivity a ztrátového činitele při frekvenci 1 kHz [11]. Zjištěné závislosti jsou na **obr. 8**. Nejvyšší relativní permitivita byla změřena při teplotě 200 °C, což byla nejvyšší měřená teplota. Hodnota relativní permitivity roste s teplotou, pokud je teplota vyšší než pokojová teplota. Ztrátový činitel vykazuje stejný trend. Při teplotě nižší než pokojové má hodnotu 0,3. Při teplotě vyšší než pokojové s teplotou ztrátový činitel roste až na hodnotu 0,9 při teplotě 200 °C.

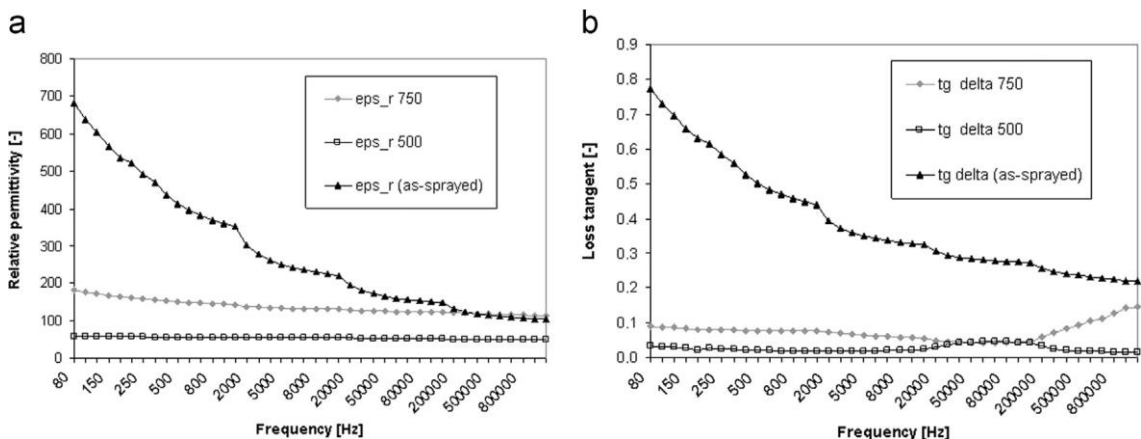
Frekvenčním závislostem relativní permitivity a ztrátového činitele u BaTiO_3 se věnuje článek [7]. Tyto závislosti jsou zobrazeny na **obr. 9**. Relativní permitivita s rostoucí frekvencí klesá. Tato závislost je v článku vysvětlována přítomností pórů, prasklin a jiných nedokonalostí na hranicích

zrn a stříkaných vrstev. Na těchto nedokonalostech se kumuluje volně pohyblivý náboj. Takto vzniklé dipóly jsou aktivní zejména při nižších frekvencích. Obecně u keramik s rostoucí frekvencí relativní permitivita klesá. Relativní permitivita keramik je spojována se čtyřmi typy polarizace: na rozhraní, dipólová, atomová a elektronová. Při nízkých frekvencích jsou přítomny všechny uvedené typy polarizace, a proto jsou relativní permitivita a ztrátový činitel vysoké. S rostoucí frekvencí relativní permitivita i ztrátový činitel klesají, protože se projevuje pouze atomová a elektronová polarizace. Žíháním se relativní permitivita i ztrátový činitel snížily, nejspíše vlivem zvýšením krystalinity a obnovou stechiometrie [7].



Obr. 8 Teplotní závislosti relativní permitivity a ztrátového činitele nástřiku BaTiO₃ [11]

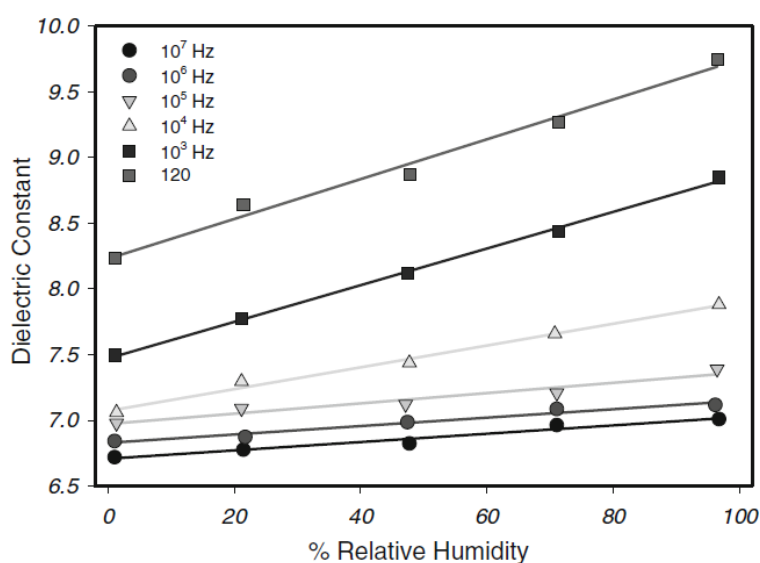
Hodnota relativní permitivity u BaTiO₃ a Ba(Sr)TiO₃ silně závisí na amorfinitě nástřiku [9]. Převážně amorfnní HVOF nástřik vykazoval relativní permitivitu 20, zatímco převážně krystalický HVOF nástřik měl relativní permitivitu s hodnotou vyšší než 100. Dále bylo zjištěno, že s rostoucí tloušťkou nástřiku roste relativní permitivita nástřiku.



Obr. 9 Frekvenční závislosti relativní permitivity (a) a ztrátového činitele (b) nástřiku BaTiO₃ [7]

U spinelu $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$ byl pozorován pokles relativní permitivity i ztrátového činitele s rostoucí frekvencí [9]. U relativní permitivity se jednalo o pokles z 11 při frekvenci 100 Hz na 8,5 při frekvenci 1 MHz. Ztrátový činitel klesl z hodnoty 0,2 na 0,02 při změně frekvence ze 100 Hz na 1 MHz. Po žihání při 1 200 °C po dobu 48 hodin se relativní permitivita v celém rozsahu frekvencí snížila o cca 2. Na ztrátový činitel žihání nemělo valný vliv.

U termického nástřiku Al_2O_3 byla zjištěna vysoká citlivost dielektrických vlastností na vzdušné vlhkosti [9]. Závislosti relativní permitivity nástřiku Al_2O_3 na relativní vzdušné vlhkosti pro různé frekvence jsou zobrazeny na **obr. 10**. Bylo zjištěno, že s nárůstem vlhkosti roste relativní permitivita, přičemž tento jev je vratný. To znamená, že při snižování vlhkosti se relativní permitivita snižuje po stejné křivce.



Obr. 10 Závislost relativní permitivity nástřiku Al_2O_3 na relativní vzdušné vlhkosti pro různé frekvence [9]

U cordieritu $2\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ byla změřena relativní permitivita s hodnotou 7, která byla frekvenčně nezávislá. Po žihání se stala frekvenčně závislou, kdy se měnila ze 7,3 při frekvenci 100 Hz na 5,7 při frekvenci 1 MHz. U forsteritu MgO-SiO_2 došlo k značné změně relativní permitivity a ztrátového činitele po žihání. Nežíhaný vzorek měl při 100 Hz relativní permitivitu 15 a ztrátový činitel 0,4, při 1 MHz měl relativní permitivitu 13 a ztrátový činitel 0,28. Po 48 hodinovém žihání při 1 200 °C měl při 100 Hz relativní permitivitu 10,5 a ztrátový činitel 0,12, při 1 MHz měl relativní permitivitu 6,5 a ztrátový činitel 0,08 [9].

3 Oxid yttritý

Oxid yttritý Y_2O_3 je na vzduchu stabilní bílá krystalická látka (**obr. 11**). Patří mezi termodynamicky nejstabilnější sloučeniny. Je teplotně stálá až do teploty cca 2 200 °C [12], přičemž její teplota tání je 2 425 °C [13]. Díky tomu je keramika z oxidu yttritého považována spolu s korundem za nejvýznamnější žáruvzdornou keramiku [14]. Proto se používá např. jako povlakový materiál pro grafit v jaderných aplikacích. Kromě teplotní odolnosti vyniká oxid yttritý také odolností vůči roztaveným reaktivním materiálům, jako je titan nebo uran, nebo vynikající odolností vůči zásaditým taveninám.

Termické nástřiky oxidu yttritého vykazují velmi dobrou odolnost vůči působení plazmatu. Takovými termickými nástřiky se pak chrání části, které jsou vystaveny působení plazmatu, např. vybavení při výrobě polovodičů nebo LCD panelů [15].

Dále se oxid yttritý využívá při výrobě červeného luminoforu při výrobě obrazovek, při výrobě granátu yttrium-železo, což je velmi účinný mikrovlnný filtr, nebo při výrobě supravodivé keramiky YBCO [12, 16].



Obr. 11 Oxid yttritý [12]

4 Příprava vzorků nástřiku Y_2O_3

4.1 Stříkání

Všechny vzorky byly vyrobeny v Center for Thermal Spray Research (CTSR), Stony Brook University, New York pomocí APS systému F4 MB-XL (Oerlikon Metco, USA) vybaveným tryskou o průměru 8 mm a vstřikovačem prášku s průměrem 1,8 mm, který vstřikoval prášek kolmo do plazmatu. Parametry napájení hořáku byly proud 550 A a napětí 64 V. Jako primární plyn byl použit argon s průtokem 50 slpm, jako sekundární plyn byl použit vodík s průtokem 6 slpm a jako nosný plyn prášku byl použit argon. Prášek oxidu yttritého měl označení Norton 402 (Norton, USA) a jednalo se o prášek s velikostí částic od 10 do 35 μm . Prášek byl dávkován konstantně 30 g/min. Průtok nosného plynu se měnil od 2 do 9 slpm s krokem 1 slpm. Rychlost a teplota stříkaných částic byla snímána senzorem Accuraspray-g3 (TECNAR Automation Ltd., St-Bruno, Qc, Kanada) pro každou hodnotu průtoku nosného plynu. Pro stříkání se pak použil takový průtok, při kterém bylo dosaženo nejvyšší teploty a rychlosti stříkaných částic. Nejvyšších hodnot teploty a rychlosti částic bylo dosaženo při průtoku nosného plynu 4,5 slpm. Nástříky byly vytvářeny na substrátu z nízkouhlíkové oceli (AISI 1008) o tloušťce 2,3 mm. Před stříkáním byl substrát opískován korundovým pískem se zrnitostí 710 mikronů. Před i po pískování byl substrát ultrazvukově vyčištěn v acetonové lázni. Nástříky byly nanášeny při třech různých vzdálenostech hořáku od substrátu. Jednalo se o vzdálenosti 100 mm, 150 mm a 200 mm.

Rychlost a teplota stříkaných částic pro jednotlivé vzdálenosti jsou uvedeny v **tab. 2**. Rychlost dopadajících částic se se stříkací vzdáleností snižuje. Teplota dopadajících částic s rostoucí stříkací vzdáleností klesá téměř lineárně. Při stříkací vzdálenosti 200 mm mají dopadající částice teplotu 2 440 °C, což je pouze 15 °C nad teplotou tání oxidu yttritého. Stříkání z větší vzdálenosti by tedy již mohlo být problematické z důvodu nedostatečného roztavení stříkaného prášku.

stříkací vzdálenost	v [m/s]	t [°C]
100 mm	217	3050
150 mm	199	2740
200 mm	171	2440

Tab. 2 Rychlost a teplota částic při stříkání

Stříkáním byly tedy získány tři pláty substrátu s nástřikem o rozměrech 10 palců x 1 palec (pro každou stříkací vzdálenost jeden plát).

4.2 Řezání a čištění

Pláty byly nařezány na jednotlivé vzorky o délce cca 2 cm. Vzorků bylo zhotoveno z každého plátu pět. Dalších 10 cm bylo použito na měření elektrické pevnosti. Zbytek plátu je na **obr. 12**. Za pozornost stojí výrazně tmavší odstín nástřiku ze stříkací vzdálenosti 100 mm. Stříkaný materiál se v plazmatu redukuje a při letu ve vzdušné atmosféře se opětovně oxiduje. Malá stříkací vzdálenost spojená s nejvyšší rychlostí částic znamená nejkratší trvání letu. Kratší pobyt ve vzdušné atmosféře se projevuje menší mírou opětovné oxidace. To má za následek větší podíl nestechiometrického Y_2O_3 v nástřiku, což způsobuje právě tmavší odstín nástřiku [7].

Řezání bylo provedeno na řezacím zařízení Secotom-50 (Struers, Dánsko), které bylo vybaveno diamantovým řezným kotoučem. Parametry řezání byly rychlost kotouče 4 000 ot./min a rychlost řezání 0,1 mm/s. Po nařezání byly u všech vzorků pilníkem sraženy hrany. Následně se vzorky opláchly vodou, vysušily nejdříve stlačeným vzduchem a pak teplým vzduchem z fénu. U takto ošetřených vzorků byla mikrometrem změřena tloušťka, u každého vzorku pětkrát. Také byla desetkrát změřena tloušťka samotného substrátu bez nástřiku. Z rozdílu tlouštěk byla pro každý vzorek vypočtena tloušťka nástřiku. Jednotlivé tloušťky jsou zaznamenány v **tab. 3**. Na hodnotách tlouštěk nástřiků je vidět, že stříkání je dokonale rovnoměrné. A to nejen v rámci jednotlivých stříkacích vzdáleností, ale i při jejich vzájemném porovnání. To značí výbornou říditelnost a opakovatelnost procesu.

Po změření byly vzorky gravírkou označeny a nakonec vyčištěny a odmaštěny v ultrazvukové lázni acetonem. Čištění proběhlo celkem dvakrát, pokaždé po dobu tří minut a před druhým čištěním byl aceton vyměněn za nový. Z acetonové lázně byly vzorky přeneseny pod fén, kde byly dokonale vysušeny. Po osušení se vzorky uložily do označených sáčků tak, aby byly ochráněny před poškozením, nečistotami a mastnotou. Abychom předešli kontaminaci vzorků, je nutné po vyčištění se vzorky manipulovat pouze pinzetou nebo s gumovými rukavicemi.



Obr. 12 Vzorky nástřiků Y_2O_3 , stříkací vzdálenosti zleva: 100 mm, 150 mm a 200 mm

Z každého pětacentimetrového zbytku byl ještě uříznut vzorek o délce 6 mm pro vytvoření výbrusu.

číslo vzorku	stříkáci vzdálenost		
	100 mm	150 mm	200 mm
	tloušťka [mm]	tloušťka [mm]	tloušťka [mm]
1	0,491	0,501	0,512
2	0,490	0,520	0,471
3	0,487	0,496	0,487
4	0,493	0,492	0,483
5	0,482	0,496	0,504

Tab. 3 Tloušťky nástřiku jednotlivých vzorků

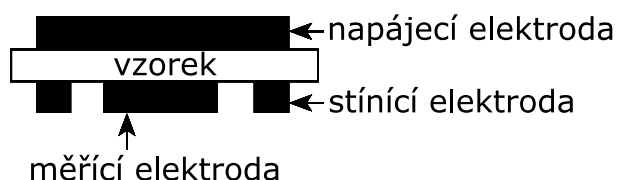
4.3 Zhotovení výbrusů

Při zhotovení výbrusu se nejdříve všechny tři vzorky uložily do kelímku pro výrobu výbrusů. Pak se namíchala směs pryskyřice a tvrdidla EpoFix (Struers, Dánsko) v poměru 7 : 1. Touto směsí se zalily vzorky v kelímku a nakonec se do směsi ponořil lístek s popisem vzorků. Po zalití se kelímek umístil na několik minut do vakuové komory, aby se z pryskyřice uvolnily všechny bublinky vzduchu. Takto se směs nechala vytvrdnout alespoň 24 hodin. Po vytvrzení se výbrus vyjmul z kelímku a zbrousil a vyleštil v automatické leštičce vzorků Tegramin 25 (Struers, Dánsko). Leštička je vybavena speciální podložkou MD-Gekko, která umožňuje snadnou výměnu brusného média. Nejdříve se výbrus brousil SiC fólií o zrnitosti 220. Poté se brousil kompozitním diskem MD-Largo v kombinaci s 9 mikronovou diamantovou suspenzí. Následovalo broušení plátnem MD-Dur v kombinaci s 3 mikronovou diamantovou suspenzí. Leštění bylo provedeno plátnem MD-Nap a 1 mikronovou diamantovou suspenzí. Finální leštění proběhlo plátnem MD-Chem se suspenzí koloidního křemíku s velikostí zrna 0,04 mikronu.

5 Měření na vzorcích

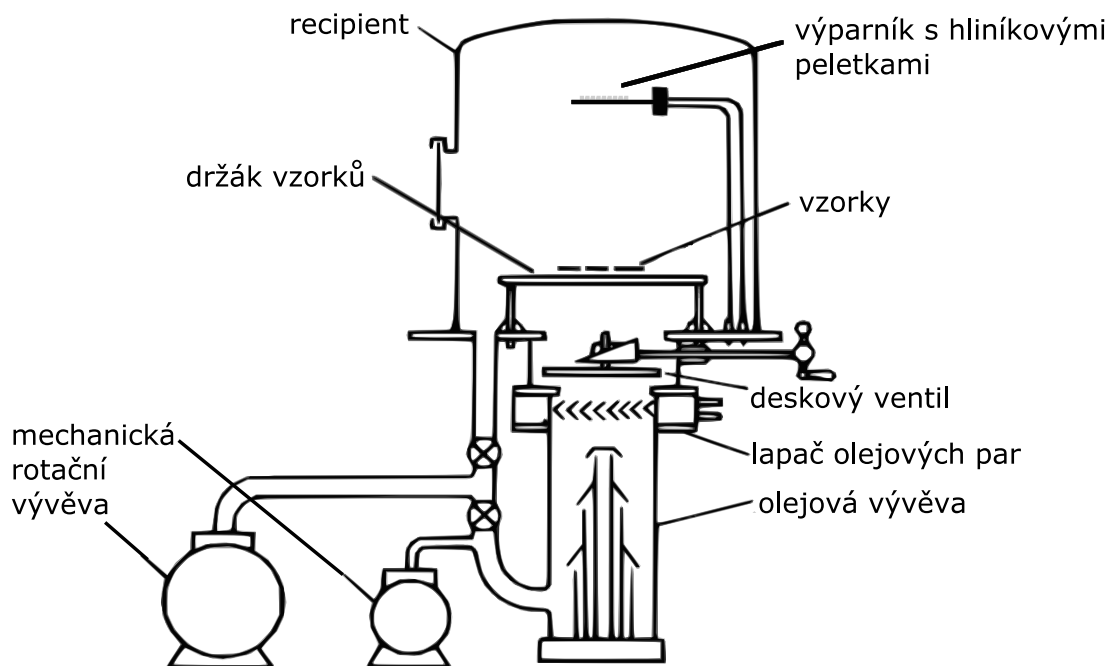
5.1 Měření kapacity, ztrátového činitele a určení relativní permitivity nástříků

Jelikož měření kapacity a ztrátového činitele vyžaduje zapojení pomocí třielektrodového systému (viz **obr. 13**), bylo nutné na vzorky napařit hliníkovou vrstvu se zamaskovaným mezikružím.



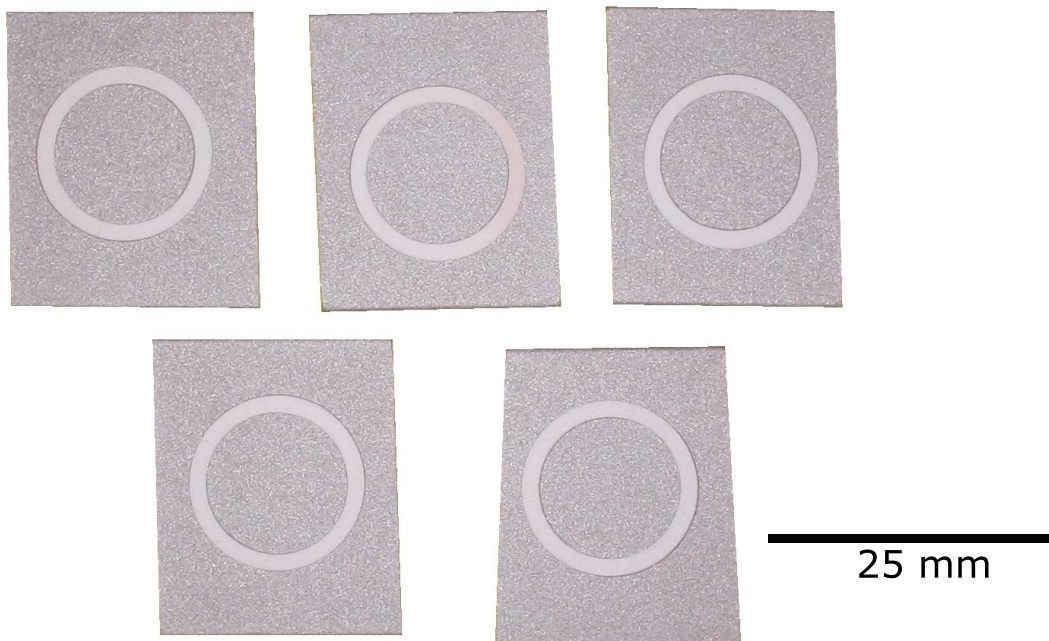
Obr. 13 Nákres třielektrodového měřícího systému

Hliníkové elektrody byly napařeny na vzorky s rozměry 2 cm x 2,54 cm. K tomu byly použity masky s tvarem mezikruží s vnitřním průměrem 12 mm a vnějším průměrem 16 mm. Napaření proběhlo v klasické vakuové napařovací aparatuře, jejíž schéma je na **obr. 14**. Dovnitř recipientu se umístily vzorky s maskami na držák vzorků. Výparník byl realizovaný ze dvou wolframových drátů, na které se naskládaly hliníkové peletky. Po vyčerpání vzduchu z recipientu pomocí difúzní olejové vývěvy a mechanických rotačních vývěv začal výparníkem procházet proud, čímž se wolframové dráty rozžhavily a byl odpařen hliník, který se napařil na vzorky. Po sejmutí masek tak na vzorcích vznikly dvě hliníkové elektrody. Vnitřek mezikruží slouží jako měřicí elektroda, vnější mezikruží slouží jako stínící elektroda a samotný substrát vystupuje jako elektroda napájecí. Vzorky s napařenými elektrodami jsou na **obr. 15**. Z jednoho napařeného vzorku pro stříkací vzdálenost 100 mm byl odříznut kousek, z kterého byl zhotoven výbrus. Tento výbrus byl podroben studování v elektronovém mikroskopu. Snímek z elektronového mikroskopu je na **obr. 16**. Ačkoli má napařená vrstva proměnnou tloušťku (průměrně cca 0,5 μm), je homogenní a pokrývá celý povrch nástříku. Tím je zajištěn výborný elektrický kontakt, který umožňuje přiložení elektrického pole na celou požadovanou kruhovou plochu nástříku. Na **obr. 17** je snímek z energiově disperzní spektroskopie, na kterém jsou zvýrazněné atomy hliníku (napařená vrstva), yttria (nástřík Y_2O_3) a uhlíku (epoxidová pryskyřice).

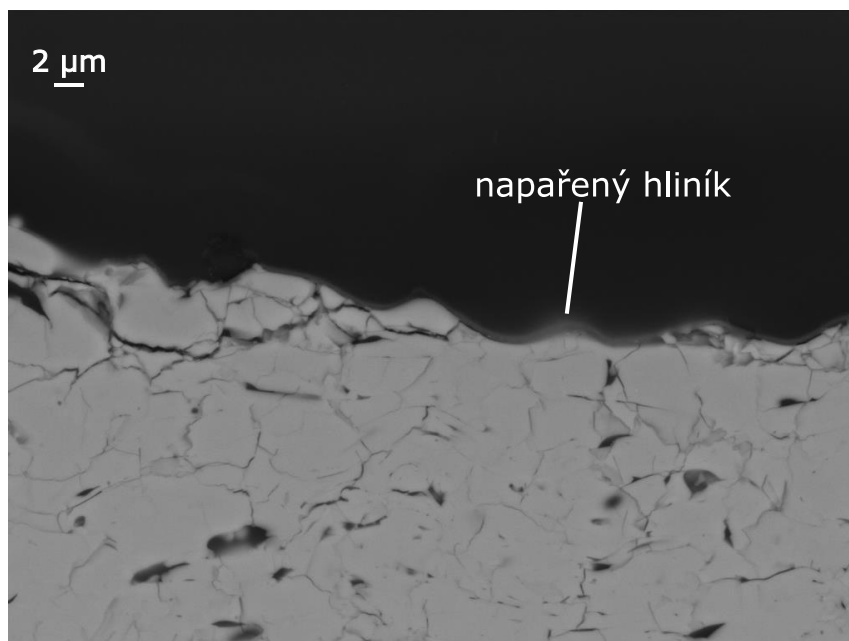


Obr. 14 Schéma vakuového napařovacího zařízení [17]

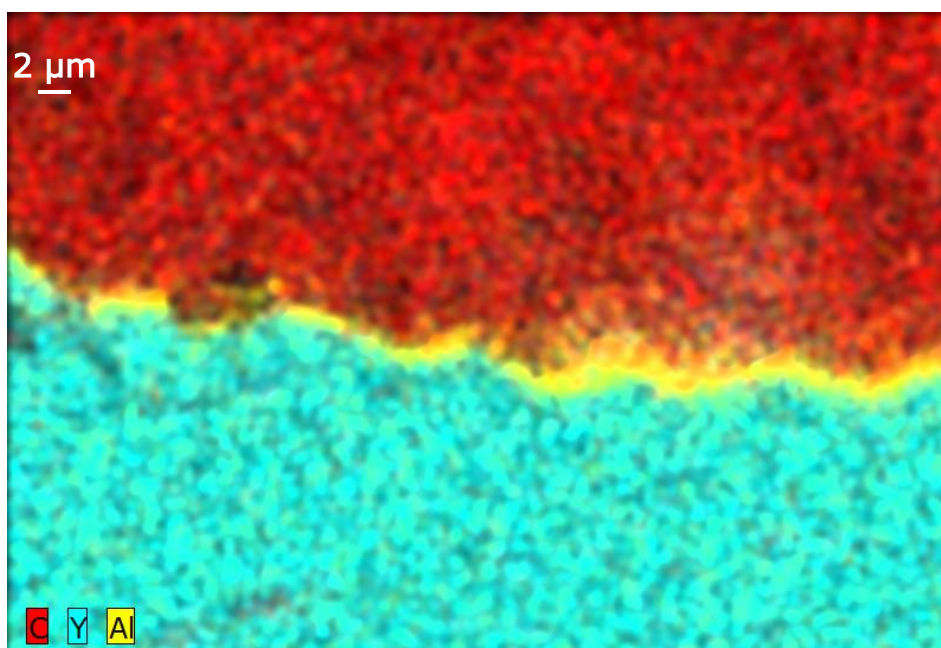
Tříelektrodový systém eliminuje vliv povrchových proudů, které by mohly téci po povrchu vzorku. Napájecí elektroda je připojena k napájení, stínící elektroda je uzemněna, a tím se na měřicí elektrodě měří čistě jen proud, který prošel vzorkem. Je tedy zřejmé, že elektrické pole je na vzorek přikládáno ve směru kolmém k substrátu. Díky tomu nám napařená vrstva přesně definuje rozměry měřené oblasti, v našem případě se jedná o kruh s průměrem 12 mm.



Obr. 15 Vzorky nástřiku ze vzdálenosti 200 mm s napařenými hliníkovými elektrodami



Obr. 16 Snímek z elektronového mikroskopu napařené hliníkové vrstvy



Obr. 17 Snímek z energiově disperzní spektroskopie napařené hliníkové vrstvy

Kapacita a ztrátový činitel byly měřeny pro frekvence v rozsahu od 50 Hz do 1 MHz. Pro měření při frekvencích od 50 Hz do 100 kHz byl použit LCR metr 3522-50 (Hioki, Japonsko) s parametry: průměrování 8 x, pomalá rychlost měření (na přístroji nastaveno slow) a nulová prodleva mezi jednotlivými měřeními. Pro měření při frekvencích od 100 kHz výše byl použit LCR metr 4285A (Agilent Technologies, USA) s parametry: průměrování 8 x, střední rychlost měření (medium) a nulová prodleva mezi jednotlivými měřeními. Při každé frekvenci byly příslušným přístrojem zaznamenány hodnoty kapacity a ztrátového činitele.

Po změření kapacity byla relativní permitivita vypočtena dle vztahu

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S}, \quad (1)$$

kde C [F] je změřená kapacita, d [m] je tloušťka nástřiku z **tab. 3**, ε_0 je permitivita vakua s hodnotou $8,854\,187\,818 \cdot 10^{-12}$ F·m⁻¹ a S [m²] je plocha kruhové elektrody.

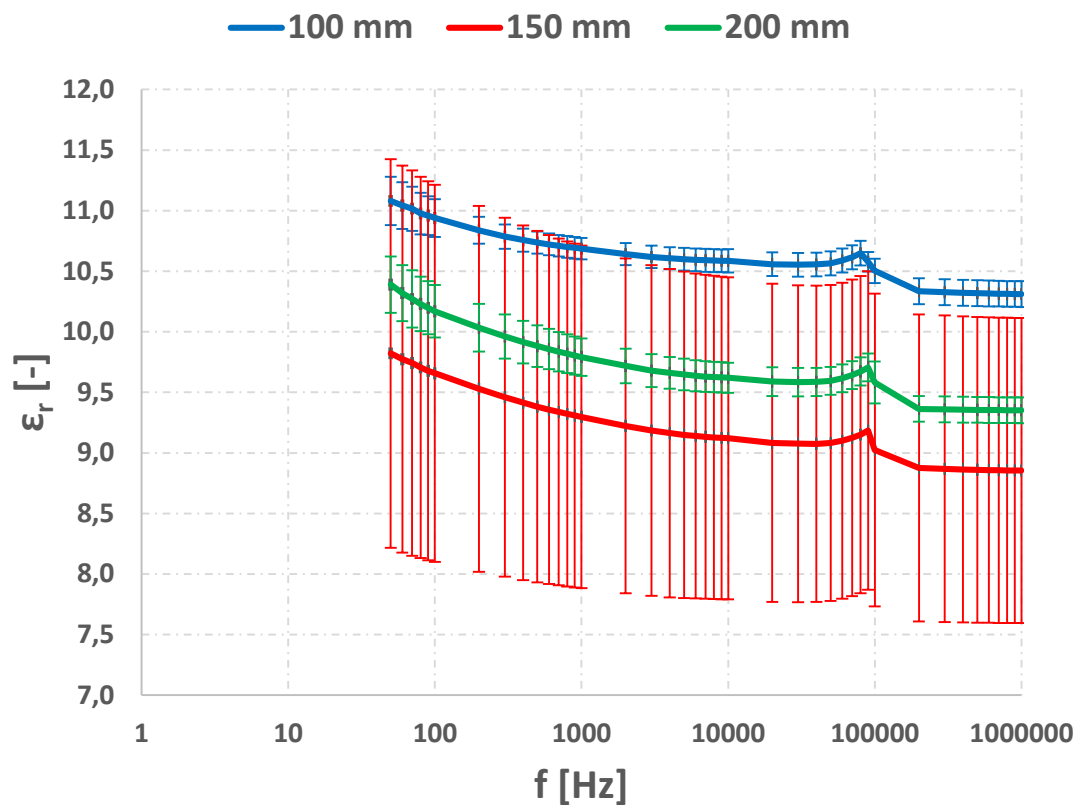
Jelikož bylo k dispozici celkem pět vzorků pro každou stříkací vzdálenost, byla vždy pětice příslušných hodnot zprůměrována a byla vypočtena směrodatná odchylka z těchto hodnot.

Změřený ztrátový činitel $\text{tg}\delta$ i vypočtená relativní permitivita ε_r byly vyneseny do grafů. Jednotlivé závislosti relativní permitivity a ztrátového činitele na frekvenci jsou zvlášť pro každou stříkací vzdálenost vyneseny v grafech v příloze A. V grafech na **obr. 18** a **obr. 19** jsou pak vyneseny závislosti relativní permitivity i ztrátového činitele pro všechny stříkací vzdálenosti společně pro posouzení vlivu stříkací vzdálenosti. Na průbězích relativní permitivity jsou patrné výrazné změny hodnoty při frekvenci 100 kHz, které jsou způsobeny změnou měřicího přístroje.

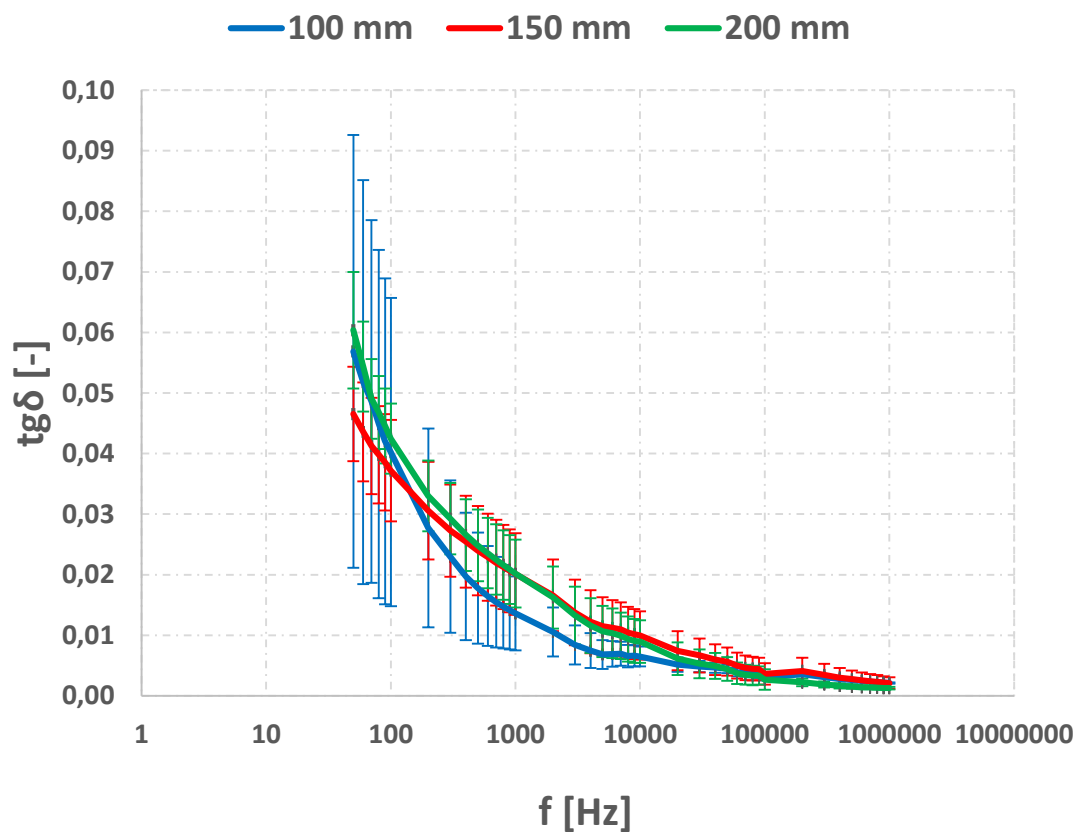
Jak vyplývá z grafu na **obr. 18**, s rostoucí frekvencí u všech vzorků nepatrně klesá relativní permitivita, a to u všech vzorků s téměř shodnou strmostí. S rostoucí stříkací vzdáleností se relativní permitivita snižuje. To by mohlo být způsobeno tím, že s rostoucí stříkací vzdáleností roste pórovitost nástřiku (viz podkapitola **5.5**). Póry pak obsahují vzduch, který má relativní permitivitu rovnu cca 1, což snižuje celkovou relativní permitivitu nástřiku. Hodnoty směrodatných odchylek jsou pro nástřiky ze vzdáleností 100 mm a 200 mm téměř shodné, ovšem u nástřiku ze vzdálenosti 150 mm je směrodatná odchylka několikanásobně vyšší.

U nástřiku BaTiO₃ byl výrazný pokles relativní permitivity s rostoucí frekvencí přisuzován nedokonalostem na hranicích splatek [11]. V případě zde měřeného Y₂O₃ k žádnému výraznému poklesu permitivity nedochází, dá se proto usuzovat, že se zde nedokonalosti na hranicích splatek neprojevují. To znamená, že se zde neuplatňuje polarizace na rozhraní, respektive že odezní již při nižší frekvenci než je 50 Hz. Uplatňovala by se zde tedy pouze dipólová, atomová a elektronová polarizace, přičemž dipólová polarizace odezní také při relativně nízkých frekvencích [7].

V grafu na **obr. 19** je naopak zřejmá silná závislost ztrátového činitele na frekvenci. U všech vzorků se ztrátový činitel chová téměř shodně. Výrazný pokles ztrátového činitele by mohl být způsoben stejně jako pokles relativní permitivity odezněním dipólové polarizace. U průběhu pro nástřik ze vzdálenosti 100 mm si lze všimnout přibližně dvojnásobných směrodatných odchylek v porovnání se směrodatnými odchylkami ostatních průběhů, zejména v oblasti nižších frekvencí.



Obr. 18 Frekvenční závislosti relativní permitivity pro všechny stříkací vzdálenosti



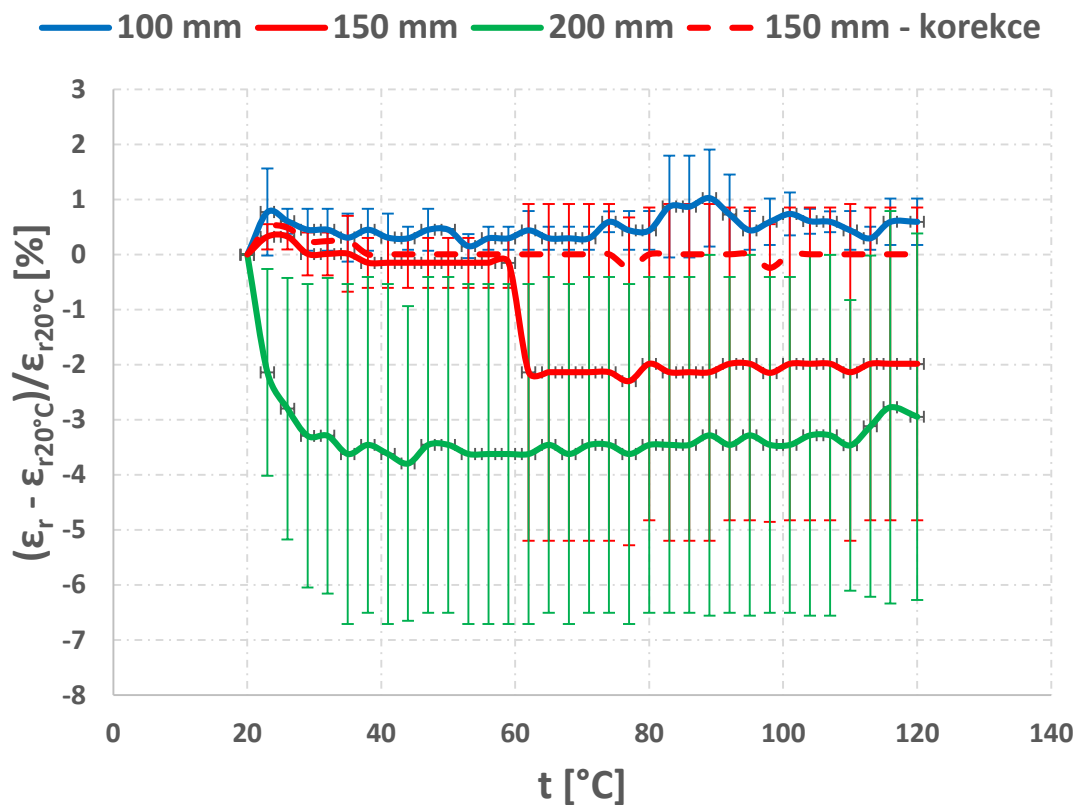
Obr. 19 Frekvenční závislosti ztrátového činitele pro všechny stříkací vzdálenosti

5.2 Teplotní závislost relativní permitivity a ztrátového činitele

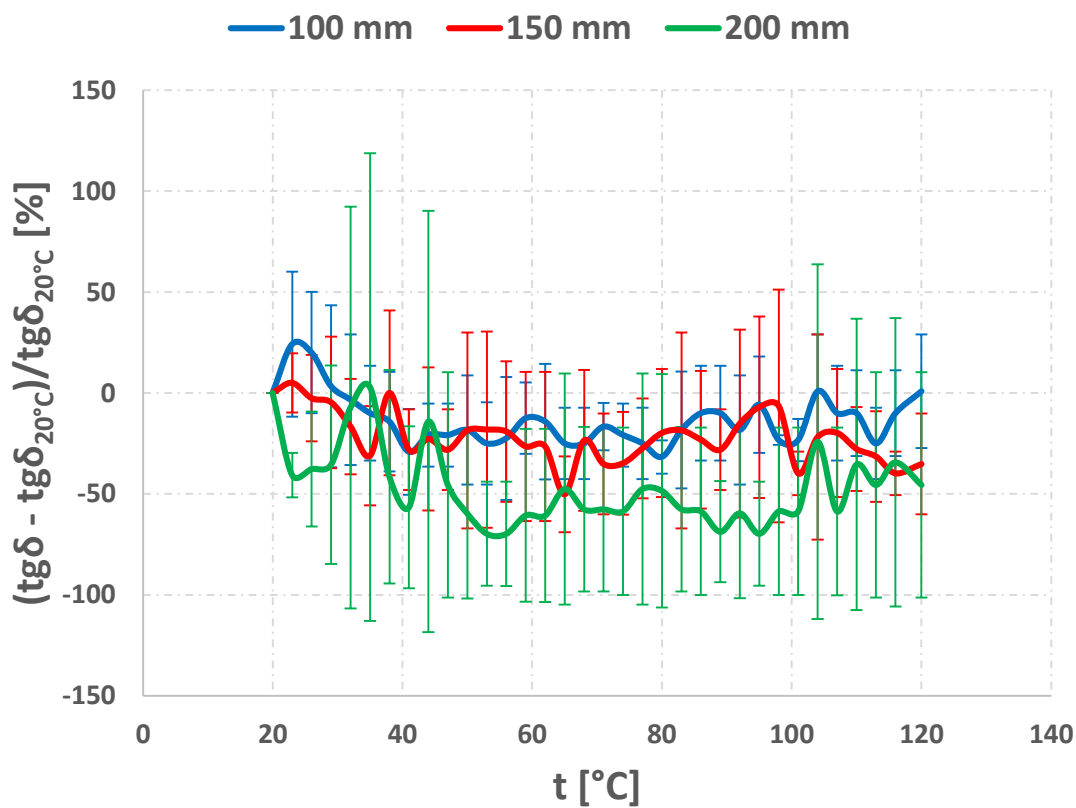
Teplotní závislosti relativní permitivity a ztrátového činitele byly měřeny při frekvenci 1 kHz v rozsahu teplot 20 – 120 °C s krokem 3 °C. Z každé skupiny vzorků byly změřeny tři vzorky. Měření bylo realizováno na stejných vzorcích jako měření v podkapitole 5.1. Hodnoty se měřily programovatelným automatickým RLC metrem PM6306 (Fluke, Německo). Temperování vzorků bylo realizováno v zařízení pro kalibrování termočlánků Venus 2140 (Isotech, Velká Británie). Relativní permitivita byla ze změřené kapacity vypočtena stejně jako při měření v podkapitole 5.1.

V grafu na **obr. 20** je vynesena teplotní závislost relativní permitivity všech vzorků. Jelikož není podstatná absolutní hodnota změny veličiny, nýbrž její chování v závislosti na teplotě, do grafu byly vyneseny místo absolutních hodnot relativní permitivity procentuální změny hodnoty vůči hodnotě při 20 °C. U jednoho vzorku nástřiku ze vzdálenosti 150 mm se vyskytl pokles relativní permitivity, který ale nemá žádné fyzikální opodstatnění. Proto je v grafu vynesena ještě závislost s korekcí, kdy tento vzorek nebyl zahrnut do průměru. Teplotní závislost ztrátového činitele je také jako procentuální změna vynesena do grafu na **obr. 21**. Směrodatné odchytky jsou nejvyšší pro vzorky stříkané ze vzdálenosti 200 mm, a to jak u relativní permitivity, tak i u ztrátového činitele. Nejmenší směrodatné odchytky vykazují vzorky stříkané ze vzdálenosti 100 mm.

Nedokonalostem na hranicích splateů u nástřiku BaTiO_3 bylo také přisuzováno, že způsobují vzrůst relativní permitivity a ztrátového činitele nástřiku se zvyšující se teplotou [11]. U nástřiku Y_2O_3 se dle naměřených hodnot nevyskytuje žádná výrazná teplotní závislost relativní permitivity či ztrátového činitele. To opět značí, že se u těchto nástřiků neprojevují nedokonalosti na hranicích splateů. Vysoká teplotní stabilita relativní permitivity a ztrátového činitele je výborným předpokladem pro využití tohoto dielektrika v obvodech. Při změně teploty se nebude měnit kapacita dielektrika a obvod bude stále stejně naladěný.



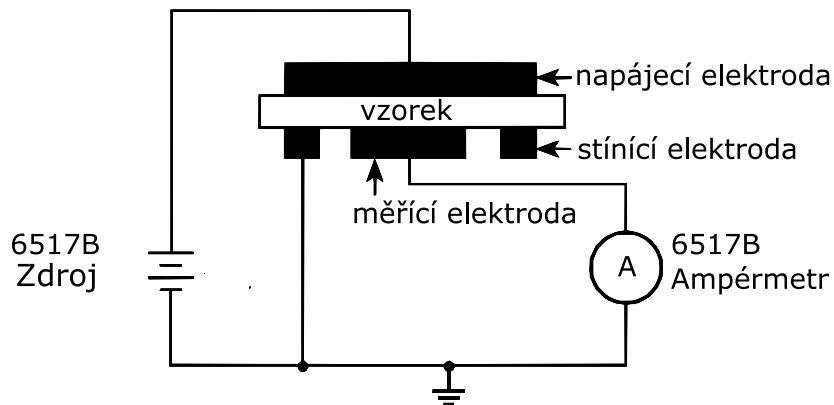
Obr. 20 Teplotní závislosti relativní permitivity pro všechny stříkací vzdálenosti



Obr. 21 Teplotní závislosti ztrátového činitele pro všechny stříkací vzdálenosti

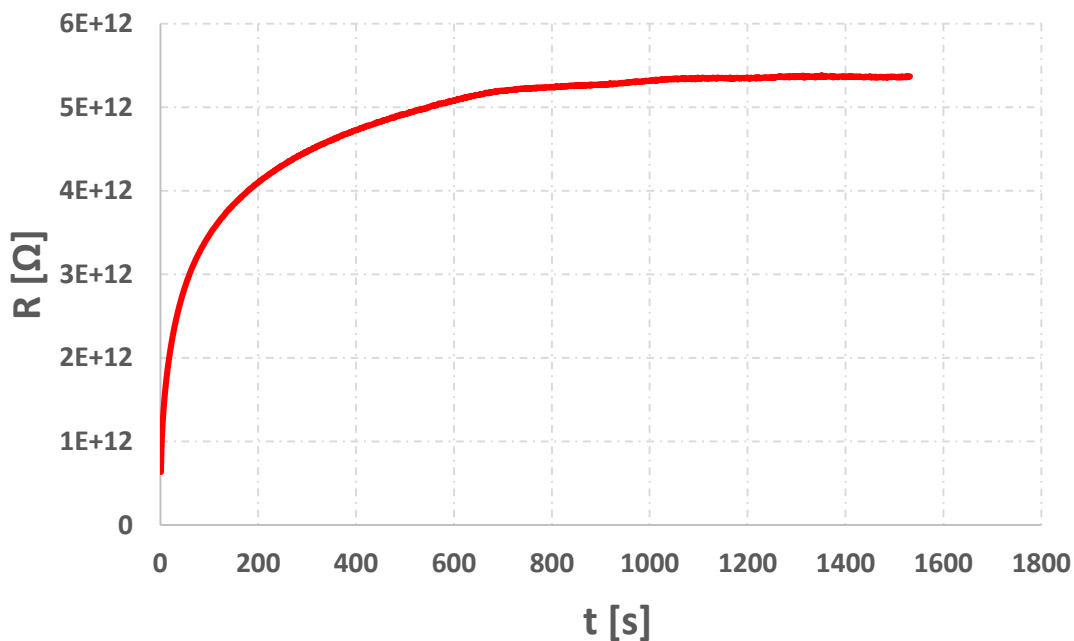
5.3 Měření odporu nástřiků a určování jejich rezistivity

Měření odporu nástřiků bylo realizováno pomocí elektrometru 6517B (Keithley Instruments, USA). Jelikož pro měření bylo opět vyžadováno tříelektrodové připojení (viz obr. 22), byly použity stejné vzorky jako pro měření kapacity, které již byly opatřeny hliníkovými elektrodami.



Obr. 22 Princip měření velkého odporu [18]

Pro měření bylo použito napětí 100 V. Jelikož procházející proud vzorkem s časem klesá, jak odeznívají polarizační a relaxační procesy v dielektriku, roste měřený odpor (obr. 23). Pro výpočet rezistivity byla podstatná ustálená hodnota odporu. Proto bylo měření realizováno přes počítač, kde měřicí program zaznamenával v intervalu jedné vteřiny hodnotu odporu. Z tohoto souboru hodnot se pak určila konečná hodnota odporu.



Obr. 23 Průběh měřeného odporu nástřiku 4. vzorku pro stříkací vzdálenost 150 mm

Po určení konečné hodnoty odporu se rezistivita vypočetla z jednoduchého vztahu

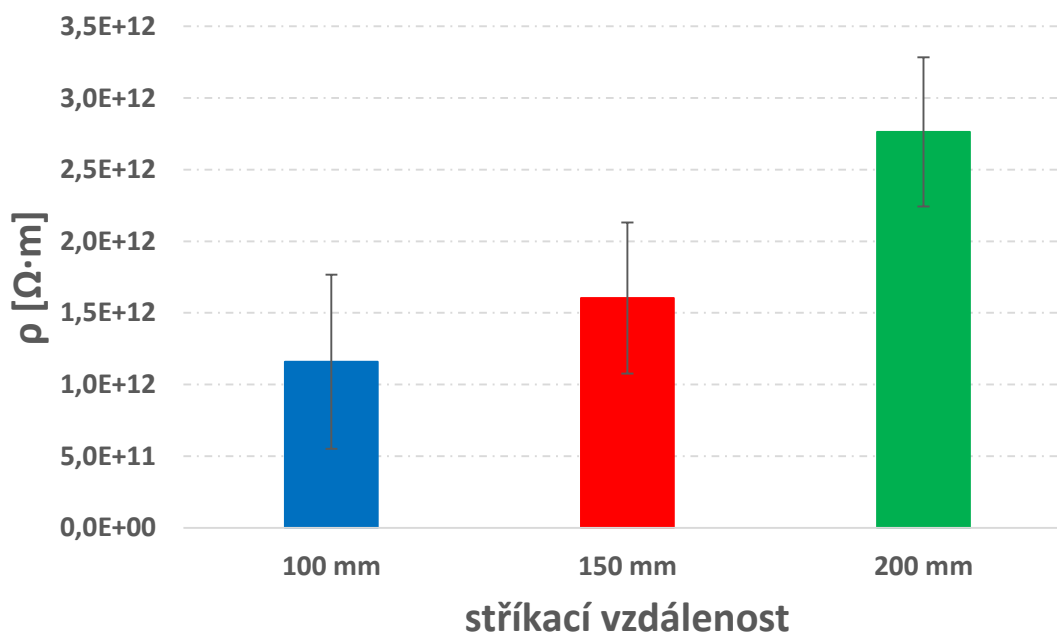
$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}, \quad (2)$$

kde R [Ω] je hodnota změřeného odporu, S [m^2] je obsah měřící kruhové elektrody a l [m] je tloušťka nástřiku z **tab. 3**. Pro každou stříkací vzdálenost bylo opět získáno 5 hodnot, které byly zprůměrovány, a byla vypočtena směrodatná odchylka. Vypočtené hodnoty rezistivity a směrodatné odchylky jsou vypsány v **tab. 4**. Pro názornější srovnání jsou také vyneseny v grafu na **obr. 24**. Směrodatné odchylky všech hodnot jsou vůči průměrům hodnot řádově nižší, naměřené hodnoty se tedy jeví věrohodně.

stříkací vzdálenost	ρ [Ωm]	σ [Ωm]
100 mm	1,16E+12	6,09E+11
150 mm	1,60E+12	5,27E+11
200 mm	2,76E+12	5,21E+11

Tab. 4 Hodnoty rezistivity a její směrodatné odchylky

Z hodnot je patrné, že s rostoucí stříkací vzdáleností rezistivita vzorku roste. Tento jev je způsoben obsahem nestechiometrického Y_2O_3 , který má nižší rezistivitu než stechiometrický Y_2O_3 [7]. Jak již bylo uvedeno v úvodu podkapitoly **4.2**, s rostoucí vzdáleností klesá podíl nestechiometrického Y_2O_3 , a tím pádem dochází ke zvýšení rezistivity.



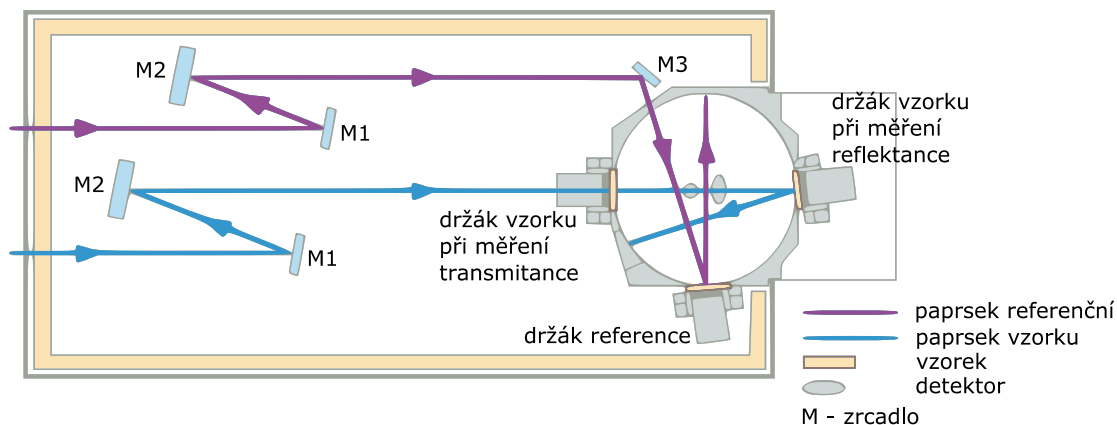
Obr. 24 Grafické zobrazení rezistivity nástřiku pro různé stříkací vzdálenosti

5.4 Určení šířky zakázaného pásu pomocí UV-VIS

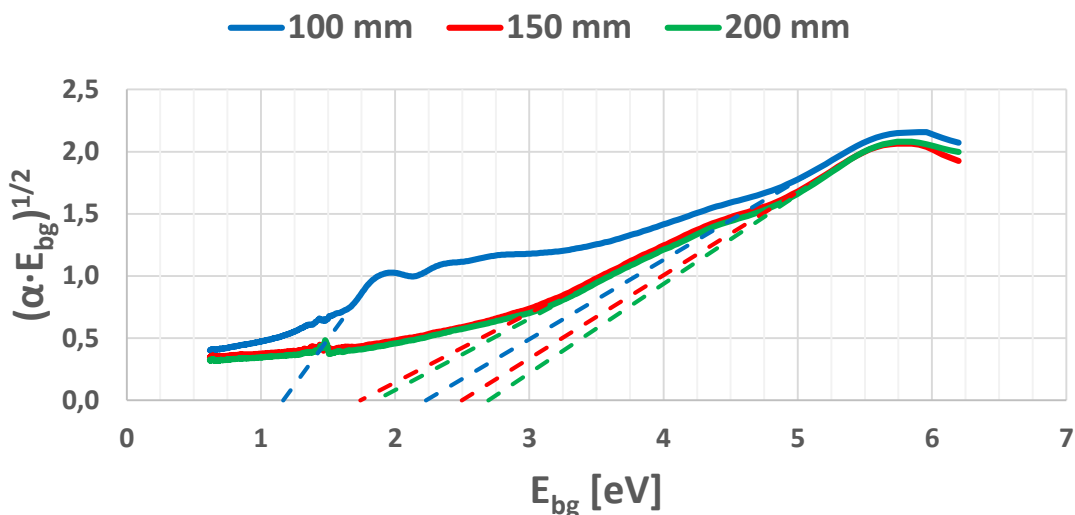
Pomocí ultrafialovo-viditelné spektroskopie je možné určit, do jaké míry materiál absorbuje záření zvolené vlnové délky. Na základě absorbance materiálu pak lze určit šířku zakázaného pásu měřeného materiálu.

Pro měření byl použit spektrofotometr UV-3600 Plus (Shimadzu, Japonsko), který byl vybaven boxem na vzorky MPC-3100 (Shimadzu, Japonsko). V boxu se vzorky umístily do kulového integrátoru. Spektrofotometr generuje záření, které prochází přes dvojici monochromátorů, aby záření co nejpřesněji splňovalo nastavenou vlnovou délku. Paprsek tohoto záření v kulovém integrátoru dopadá na vzorek a snímá se, jaké množství záření se od vzorku odrazilo. Aby měření bylo přesné a eliminovaly se chyby, je v kulovém integrátoru referenční vzorek, který má přesně definovanou reflexivitu. Na začátku měření se tak musí změřit tzv. baseline, kdy se do držáku měřeného vzorku umístí vzorek, který má 100% reflexivitu. Podle tohoto vzorku se pak přístroj zkalibruje. Na **obr. 25** je schéma s kulovým integrátorem včetně znázornění dvou vstupujících paprsků záření. Jeden pro měřený vzorek a druhý pro referenční vzorek.

Jak vyplývá z popisu principu tohoto měření, tímto měřením byly získány hodnoty odrazivosti, nikoli absorbance. Vzhledem k tloušťce nástříku lze předpokládat, že záření bylo absorbováno dříve, než dorazilo k ocelovému substrátu. Předpokládá se tedy, že transmitance vzorku byla nulová. Z tohoto předpokladu lze pak absorbanci vyjádřit jako doplněk reflektance do 100 %. Hodnoty absorbance byly poté vyneseny do grafu na **obr. 26**, kde na ose X je hodnota energie záření E_{BG} a na ose Y je absorbance α ve tvaru $(\alpha E_{bg})^{1/2}$.



Obr. 25 Schéma kulového integrátoru [19]



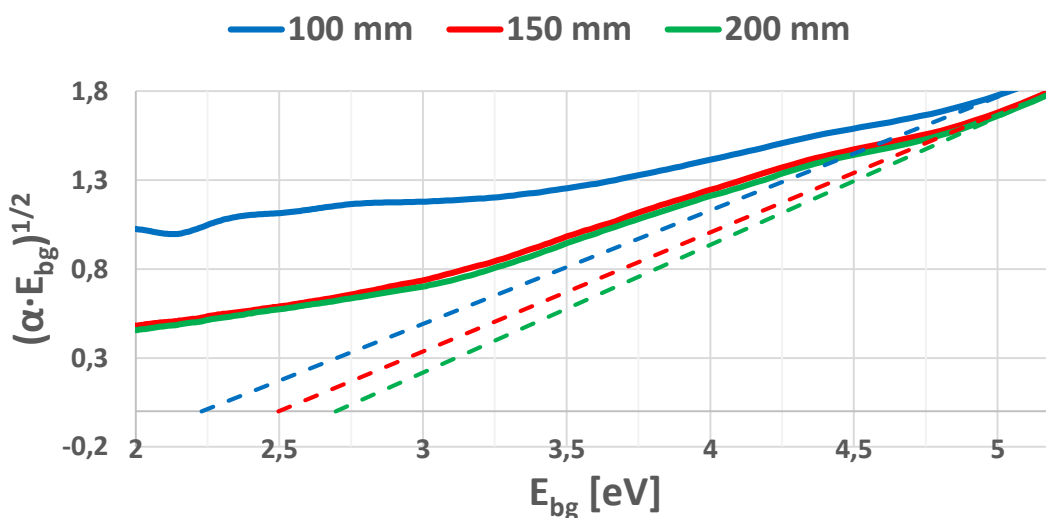
Obr. 26 Určení šířky zakázaného pásu nástřiku Y_2O_3 stříkaného z různých vzdáleností

Energie záření byla vypočtena z vlnové délky pomocí vztahu

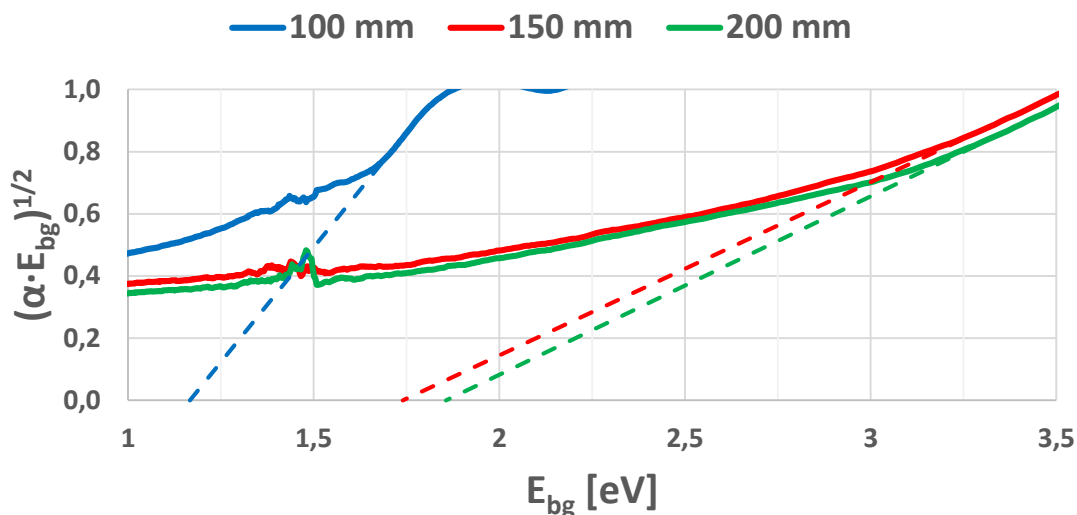
$$E_{bg} = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (3)$$

kde h je Planckova konstanta s hodnotou $6,626\ 070\ 040 \cdot 10^{-34}$ J·s, c je rychlost světla s hodnotou $299\ 792\ 458$ m·s⁻¹ a λ [m] je vlnová délka záření. Z grafu byly hodnoty šířky zakázaného pásu určeny pomocí tečny v místě poklesu absorpce.

U všech vzorků jsou vidět dvě úrovně E_{bg} . Hlavní absorpční hrana s energií vyšší z dvojice (**obr. 27**) odpovídá nestechiometrickému Y_2O_3 (s deficitem kyslíku). Vedlejší absorpční hrana, tedy ta s menší energií z dvojice (**obr. 28**), odpovídá delokalizovaným elektronovým stavům s nízkou excitační energií [10]. Jednotlivé hodnoty šířky zakázaného pásu jsou uvedeny v **tab. 5**.



Obr. 27 Detail hlavních absorpčních hran



Obr. 28 Detail vedlejších absorpčních hran

stříkací vzdálenost	E_{bg1} [eV]	E_{bg2} [eV]
100 mm	2,23	1,17
150 mm	2,50	1,74
200 mm	2,70	1,86

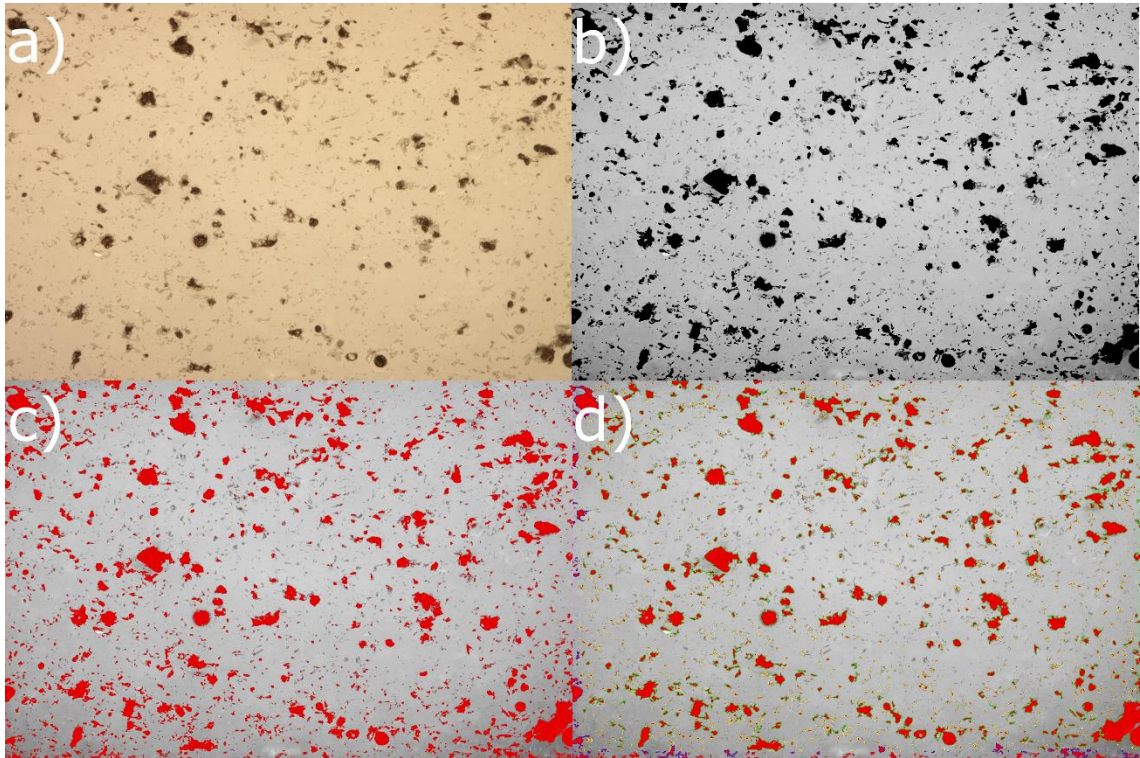
Tab. 5 Hodnoty šířky zakázaného pásu

5.5 Určování pórovitosti obrazovou metodou

Pórovitost byla určována na připravených výbrusech.

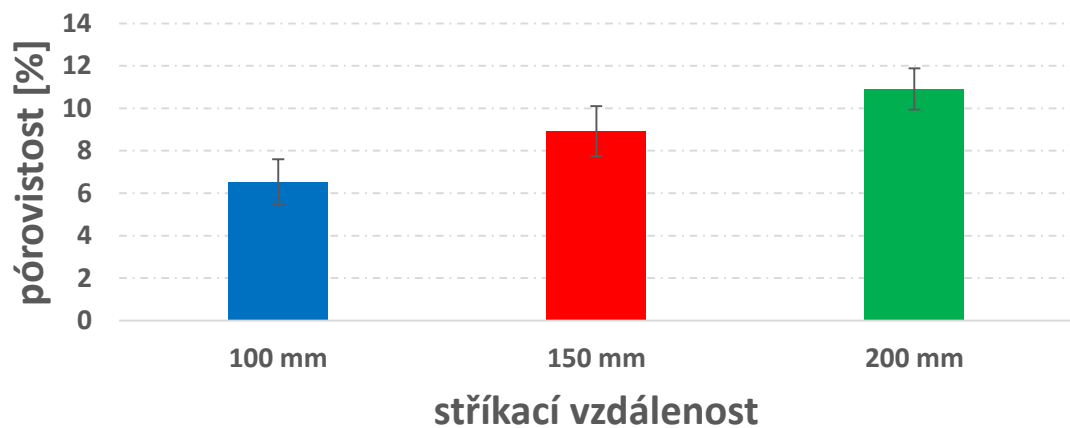
Určování pórovitosti obrazovou metodou spočívá v sejmutí fotografie z optického mikroskopu a v následném vyhodnocení této fotografie v grafickém programu. V tomto případě byl použit optický mikroskop Neophot 32 (Carl Zeiss, Německo), který byl opatřen digitální zrcadlovkou Canon EOS 500D připojenou k počítači. Do mikroskopu byl vložen výbrus a z každého vzorku bylo zhotoveno 20 fotografií. Každá fotografie byla vždy sejmuta po zaostření a nastavení co nejlepších světelných podmínek. Takto pořízené fotografie (**obr. 29 a**) byly zpracovány v programu Lucia G. Nejdříve byly převedeny do stupňů šedi a byl u nich upraven kontrast tak, aby byl pokud možno co nejvyšší barevný rozdíl mezi póry (tmavé skvrny) a ostatní plochou vzorku (**obr. 29 b**). Proto bylo nutné, aby byla fotografie osvětlena rovnoměrně a nedocházelo při úpravě kontrastu například k tmavnutí rohů fotografie, čemuž se ovšem nedalo vždy stoprocentně vyhnout. U takto upravené fotografie se poté nastavil barevný práh, který určil, jaké odstíny šedi byly považovány za póry a jaké ne (**obr. 29 c**). Program následně sám vypočetl pórovitost jakožto poměr celkové plochy pórů ku celkové ploše fotografie. Vyhodnocení pórů je na **obr. 29 d**). Kromě pórovitosti byly k dispozici další údaje, jako je průměrná velikost pórů, kruhovitost pórů nebo počet pórů na fotografii. Kruhovitost je dána hodnotou v rozmezí 0 až 1, přičemž 0 reprezentuje přímku a 1 reprezentuje kruh. Pro snížení statistické chyby byly do

výsledku započteny póry ležící na levé a spodní hraně fotografie a póry ležící na horní a pravé straně fotografie do výsledku započteny nebyly.

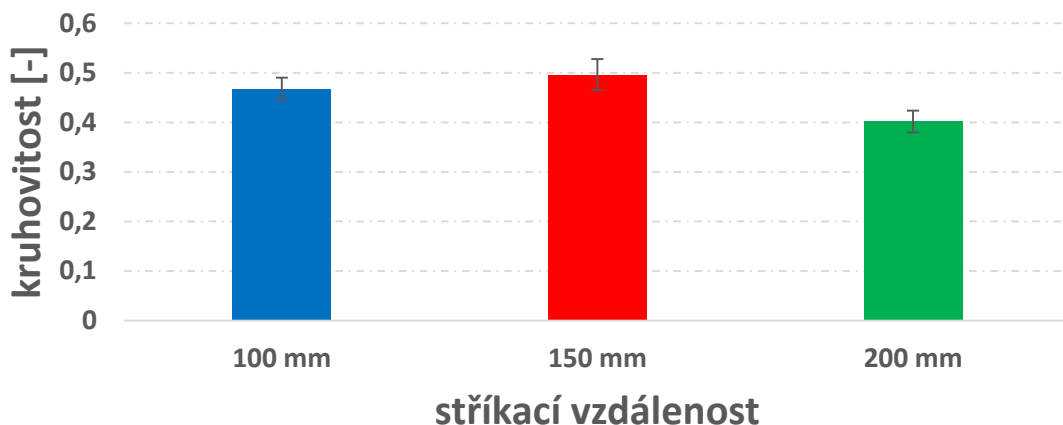


Obr. 29 a) fotografie pořízená z optického mikroskopu; b) fotografie převedená do stupňů šedi s optimalizovaným kontrastem; c) vyznačení pórů červenou barvou dle nastaveného barevného prahu; d) vyhodnocování fotografie

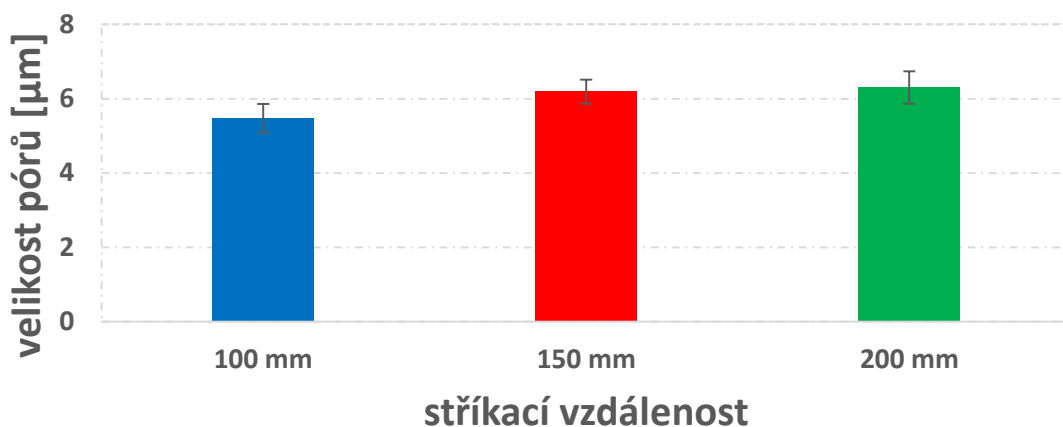
V grafu na **obr. 30** jsou vyneseny hodnoty pórovitosti jednotlivých nástřiků. Je patrné, že s rostoucí stříkací vzdáleností roste pórovitost z důvodu poklesu rychlosti a teploty dopadajících částic. Nástřík vytvořený ze vzdálenosti 100 mm vykazuje pórovitost cca 6%, nástřík ze vzdálenosti 150 mm cca 9% a nástřík ze vzdálenosti 200 mm cca 11%. V grafech na **obr. 31** a **obr. 32** si lze všimnout, že kruhovitost i velikost pórů je na stříkací vzdálenosti nezávislá.



Obr. 30 Pórovitost nástřiků



Obr. 31 Kruhovitost pórů



Obr. 32 Velikost pórů

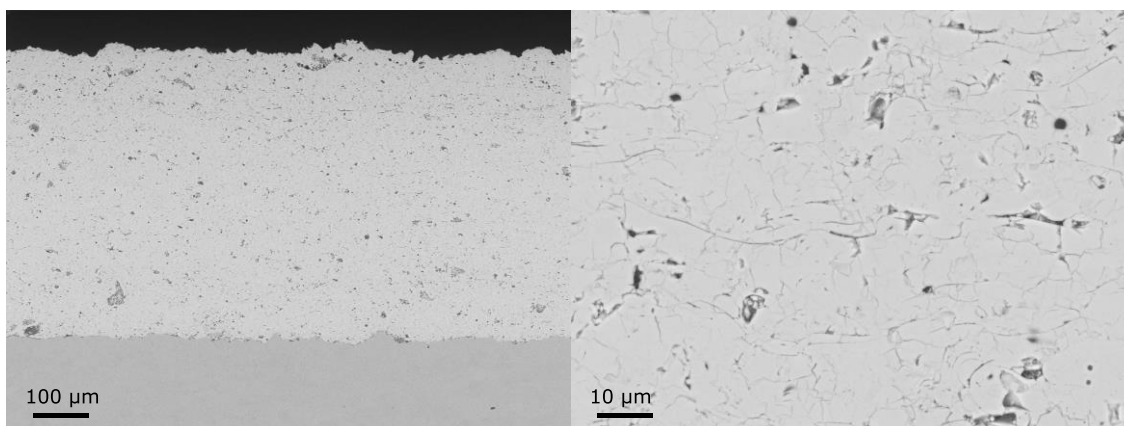
5.6 Pozorování řádkovacím elektronovým mikroskopem

Pozorování bylo prováděno na výbrusech řádkovacím elektronovým mikroskopem EVO MA 15 (Carl Zeiss SMT, Německo). Princip řádkovacího elektronového mikroskopu je následující. Paprsek elektronů s vysokou energií je zaostřen na bod na studovaném povrchu. Paprsek se postupně pohybuje podél celého povrchu. Když tyto elektrony dopadnou na vzorek, vstoupí do povrchové atomové vrstvy a jsou buď pružně, nebo nepružně odraženy. Nepružně odražené elektrony ztratí během srážky značné množství své energie, a proto mají nízkou energii, když opouštějí povrch vzorku. Těmto elektronům se říká sekundární elektrony. Pružně odražené elektrony neztratí žádnou nebo jen velmi málo energie během srážky. Povrch vzorku opouštějí s velkou energií a je vysoká pravděpodobnost, že jejich trajektorie bude svírat s povrchem veliký úhel (bude směřovat zpět k elektronovému dělu, které je vyprodukovalo). Těmto elektronům se říká zpětně odražené elektrony.

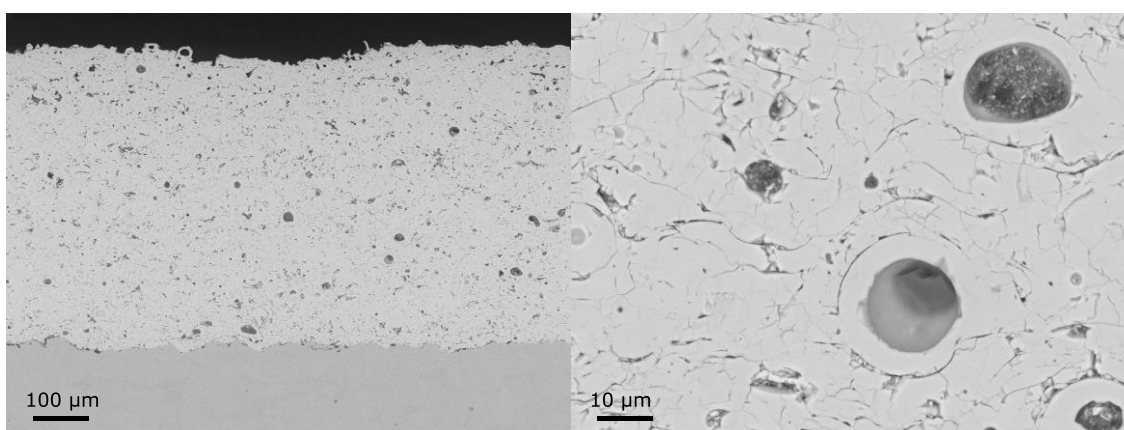
Sekundární elektrony mají nízkou energii, proto musejí být k detektoru přitahovány kladným potenciálem. Tím můžou sekundární elektrony letět po zakřivené trajektorii, což umožňuje zobrazovat díry a jiné topografické prvky na povrchu pozorovaného vzorku.

Zpětně odražené elektrony s vysokou energií letí po přímé trajektorii, proto nepřinášejí mnoho informací o topografii povrchu vzorku. Ovšem čím je vyšší atomové číslo pozorovaného povrchu, tím je vyšší šance, že vznikne zpětně odražený elektron. Snímky pořízené pomocí detektoru zpětně odražených elektronů tedy přináší informaci o rozdílnosti materiálu (oblasti s vyšším atomovým číslem jsou zobrazovány jako světlejší a oblasti s nižším atomovým číslem jsou zobrazovány jako tmavší).

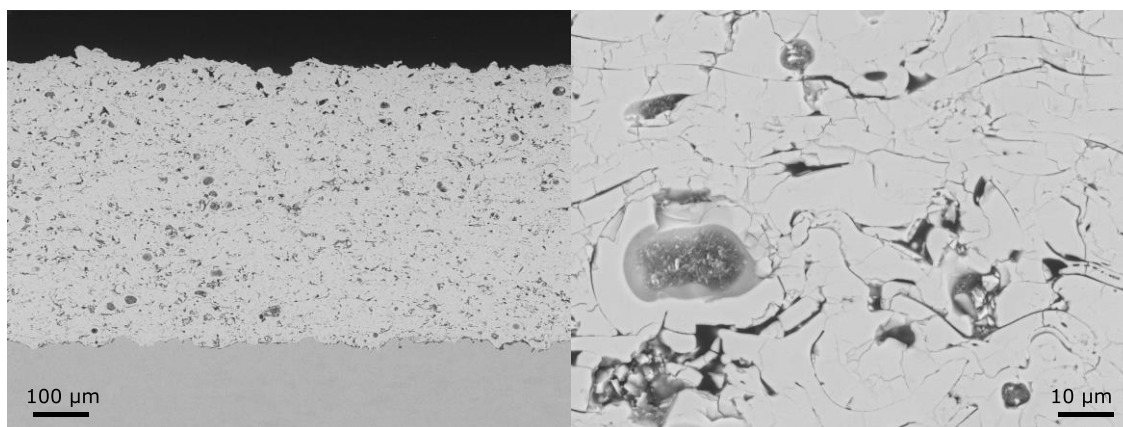
Na **obr. 33 - obr. 38** jsou snímky mikrostruktur získané z řádkovacího elektronového mikroskopu. Snímky vlevo byly pořízené při zvětšení 300 x a snímky vpravo byly pořízené se zvětšením 3000 x.



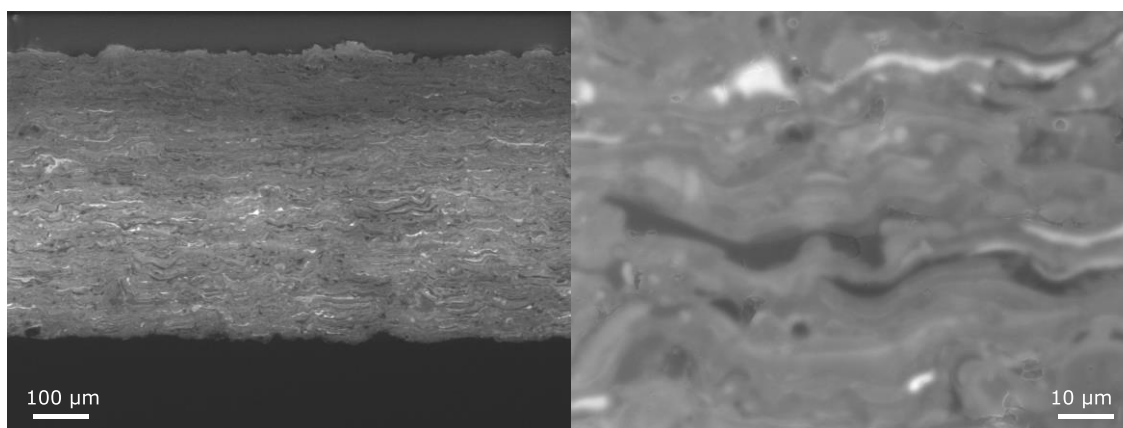
Obr. 33 Snímky mikrostruktury nástřiku SD 100 z detektoru zpětně odražených elektronů



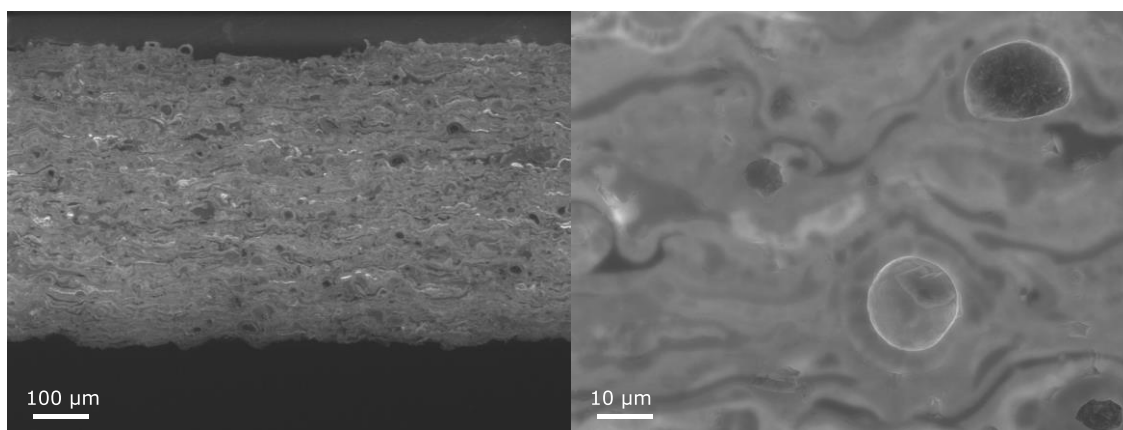
Obr. 34 Snímky mikrostruktury nástřiku SD 150 z detektoru zpětně odražených elektronů



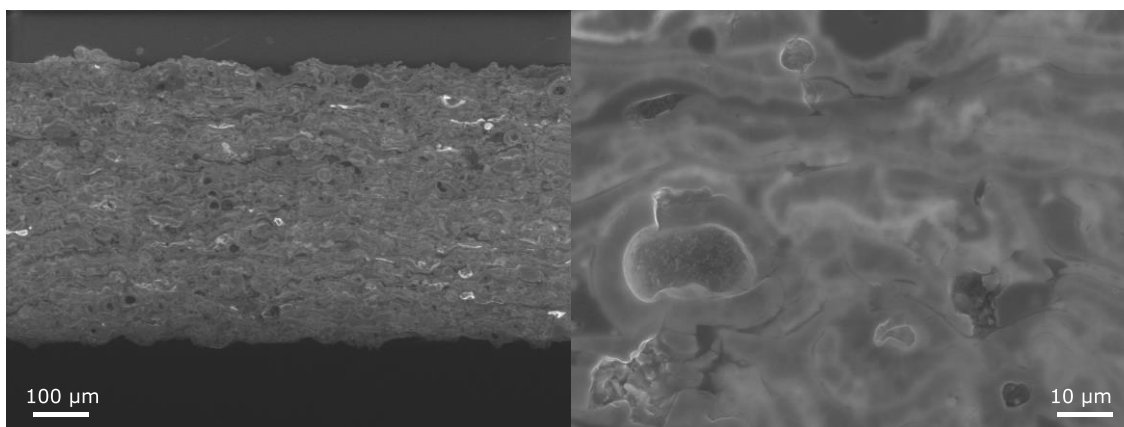
Obr. 35 Snímky mikrostruktury nástřiku SD 200 z detektoru zpětně odražených elektronů



Obr. 36 Snímky mikrostruktury nástřiku SD 100 z detektoru sekundárních elektronů



Obr. 37 Snímky mikrostruktury nástřiku SD 150 z detektoru sekundárních elektronů



Obr. 38 Snímky mikrostruktury nástřiku SD 200 z detektoru sekundárních elektronů

Na snímcích je patrné, že s rostoucí stříkací vzdáleností roste počet pórů a prasklin v nástřiku. Na snímcích z detektoru sekundárních elektronů je vidět, že s rostoucí stříkací vzdáleností jsou patrnější hranice mezi splatey. U nástřiků ze vzdálenosti 150 mm a 200 mm jsou dokonce na snímcích viditelné nerozpláclé částice stříkaného prášku.

5.7 Měření tvrdosti nástřiku

Měření tvrdosti bylo prováděno na tvrdoměru Nexus 4504 (Innovatest, Nizozemí). Tvrdost se testovala na výbrusech. Byla použita metoda zkoušky tvrdosti podle Vickerse. Při této metodě indentor, což je čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° , působí zadanou silou na vzorek po zadanou dobu. Poté se pomocí optického mikroskopu tvrdoměru změří obě úhlopříčky obrazce vtisknutého do materiálu, viz **obr. 39**. Tvrdoměr na základě zadané síly a změřených úhlopříček vypočte tvrdost materiálu dle vztahu

$$HV = \frac{A}{F}, \quad (4)$$

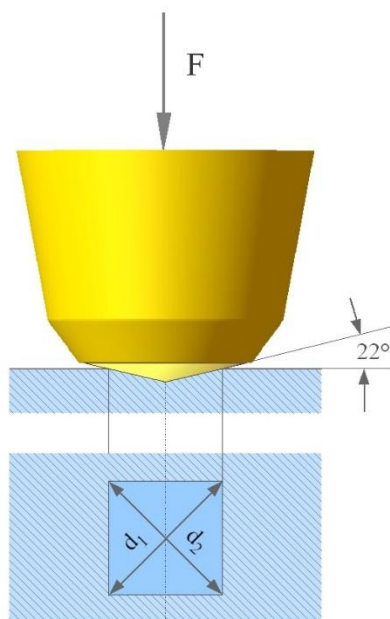
kde A [mm^2] je plocha vtisku a F [kgf] je síla působící na vzorek. Plocha vtisku se dá vyjádřit jako

$$A = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}, \quad (5)$$

kde d [mm] je střední hodnota změřených úhlopříček. Po dosazení a vyčíslení získáme vztah

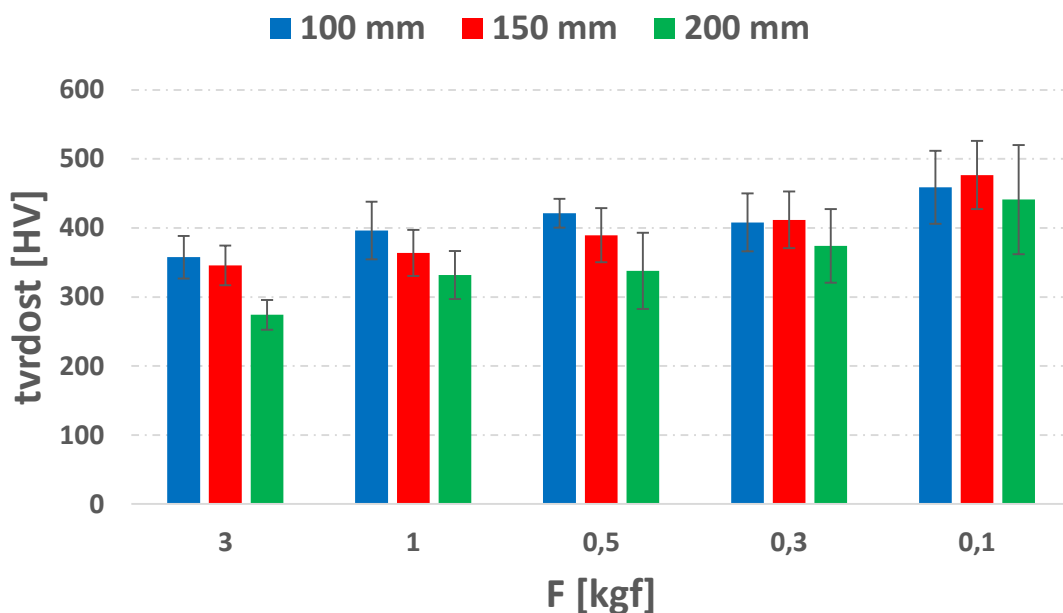
$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2}. \quad (6)$$

HV je jednotka tvrdosti při určování tvrdosti Vickersovou metodou. Ze vztahu výše vyplývá, že ekvivalentní jednotkou je kgf/mm^2 .



Obr. 39 Znárodnění indentoru a vtisknutého obrazce [20]

Měření bylo provedeno pro všechny tři typy nástřiku. Na každém nástřiku byla tvrdost měřena pro pět různých zatížení a pro každé zatížení bylo realizováno 15 vtisků. Doba působení síly byla ve všech případech nastavena na 10 s. Z těchto hodnot byl tvrdoměrem spočten průměr a směrodatná odchylka. Hodnoty tvrdosti pro jednotlivé nástřiky v závislosti na působící síle jsou včetně směrodatných odchylek vyneseny v grafu na obr. 40.



Obr. 40 Tvrdost nástřiků pro různá zatížení

U tvrdosti nástřiku byly zjištěny dvě závislosti. Jednak s rostoucím zatížením klesá tvrdost nástřiku a jednak s rostoucí stříkací vzdáleností tvrdost nástřiku klesá. Pokud by materiál byl

homogenní, tvrdost materiálu by byla pro všechna zatížení stejná. U takto vytvářených nástřiků však záleží na velikosti zatěžované plochy. Pokud je zatěžovaná plocha malá, tedy na vzorek působí menší síla, zatížení je pouze lokální a tvrdost nástřiku vyšší. Pokud je však síla větší, dochází k zatížení větší plochy, deformuje se více vrstev nástřiku a tvrdost je naměřena nižší. Pro posouzení globálních vlastností nástřiku jsou pro nás důležitější právě hodnoty naměřené při vyšším zatížení [21]. Proto je u nástřiků považováno za vhodné zatížení o velikosti 1 nebo 0,5 kgf. Druhá závislost, tedy pokles tvrdosti se zvyšující se stříkací vzdáleností, je způsobena slabšími vazbami mezi splanými a také vyšší pórovitostí [8].

5.8 Rentgenová difrakce

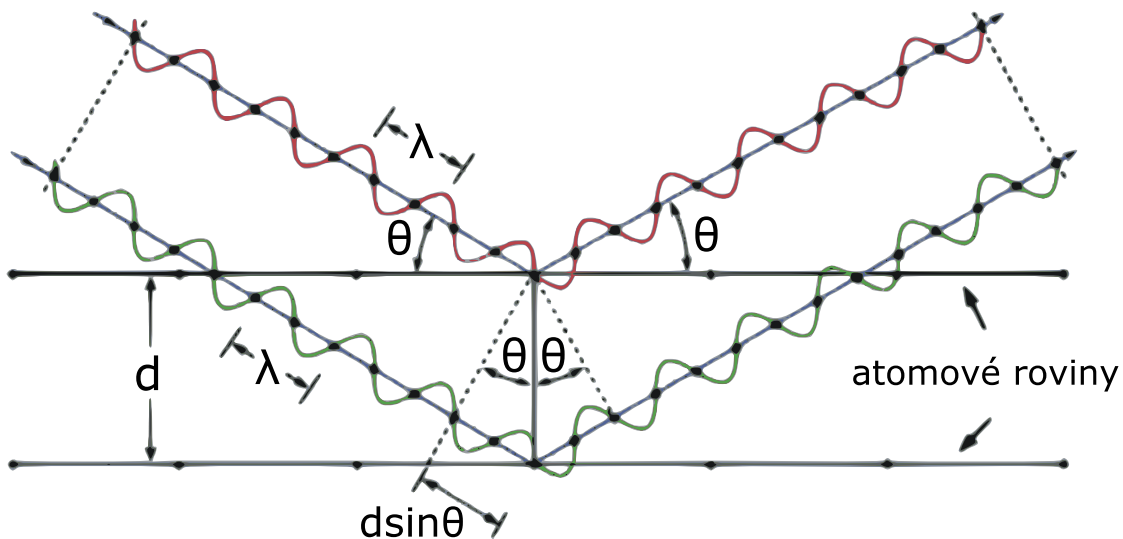
Rentgenová difrakce je analytická metoda užívaná k určení fázového složení krystalického materiálu. S použitím Rietveldovy analýzy lze také určit krystalickou strukturu materiálu či velikost krystalitů.

Analyzovaný materiál je umístěn do držáku, který je vložen do měřicího zařízení. Na vzorek v držáku dopadá rentgenové koherentní záření generované rentgenovou lampou, které následně prochází přes monochromatické filtry. Je nutné používat rentgenové záření, jelikož jeho vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností mezi atomy v krystalové mřížce hmoty. Rentgenové paprsky se na vzorku ohýbají a interferují. Intenzita difrakčního záření je snímána detektorem. Pokud je splněn Braggův zákon, tedy podmínka

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (7)$$

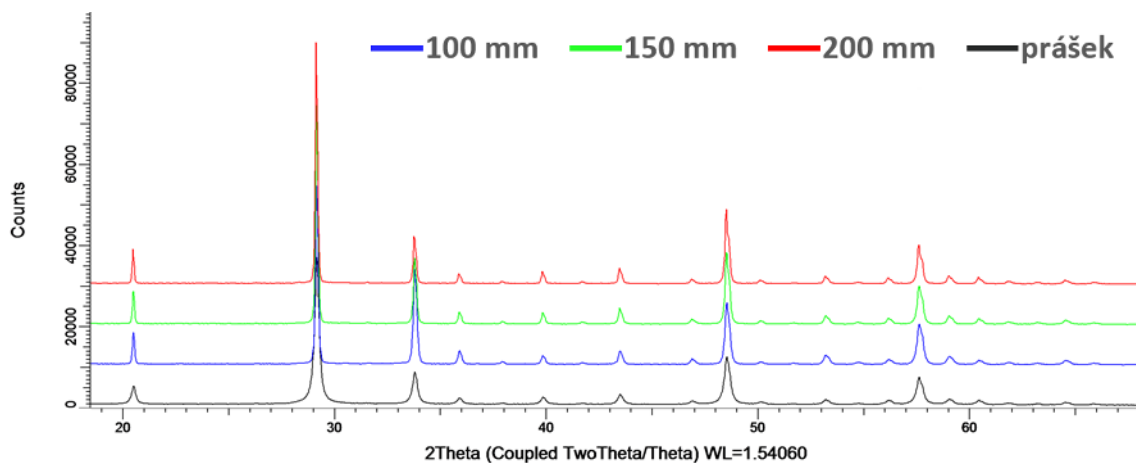
dochází k interferenčnímu maximu. d [m] je vzdálenost meziatomových rovin, θ [°] je difrakční úhel, n [-] je řád interference a λ [m] je vlnová délka dopadajícího záření. Význam veličin vysvětluje také **obr. 41**. Měřením se tedy získá závislost intenzity difrakčního záření na úhlu θ . Dle poloh jednotlivých maxim se pak studovaný materiál analyzuje.

Zde zmíněné naměřené hodnoty pocházejí z analýzy, která byla provedena difraktometrem D8 Discover (Bruker, Německo), s použitím záření $\text{CuK}\alpha$ (rentgenová lampa měla tedy anodu z mědi), 1D detektoru a clonou „knife-edge“. Vyhodnocení probíhalo v programech Diffrac.Eva a Xpert HighScore pro identifikaci fází a v programu TOPAS 4.2 pro Rietveldovu analýzu.



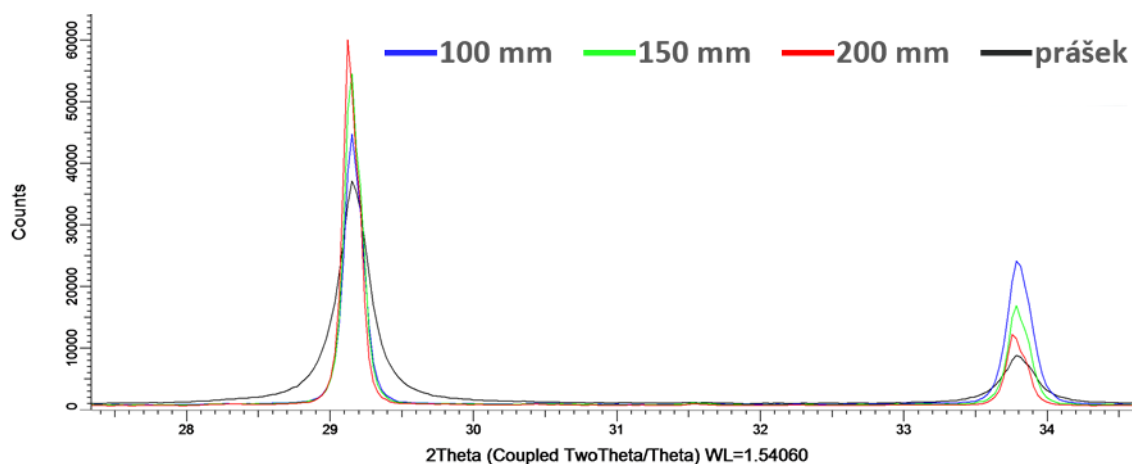
Obr. 41 Grafické znázornění Braggova zákona pro $n=1$ [22]

Na obr. 42 jsou zaznamenány průběhy intenzity difrakčního záření z difraktometru pro všechny nástříky i pro stříkaný prášek. Jednotlivé průběhy jsou posunuty o 10000 counts, aby se nepřekrývaly.



Obr. 42 Průběhy intenzity difrakčního záření

Na obr. 43 je detail (222) a (004) difrakčních profilů s výrazným rozšířením pro stříkaný prášek.



Obr. 43 Detail (222) a (004) profilů

Rentgenovou difrakcí bylo zjištěno, že stříkaný prášek i nástřiky stříkané ze všech stříkacích vzdáleností obsahují pouze kubickou formu Y_2O_3 . Dále bylo použitím Rietveldovy analýzy zjištěno, že velikost krystalitů je nejmenší ve stříkaném prášku (40 nm). V nástřiku ze stříkací vzdálenosti 100 mm je velikost krystalitů 280 nm a s rostoucí stříkací vzdáleností se velikost krystalitů zvyšuje lineárně. V nástřiku ze stříkací vzdálenosti 150 mm jsou krystality o velikosti 320 nm a v nástřiku ze stříkací vzdálenosti 200 mm jsou krystality o velikosti 360 nm. U všech nástřiků se vyskytují preferované orientace (textury) zrn s mnohem intenzivnějším (004) profilem než u netexturovaného materiálu.

Závěr

Při vypracování práce byly respektovány jednotlivé body zadání. Nejdříve byla zpracována rešerše na téma problematiky termických nástřiků. Následovala příprava vzorků a jednotlivá měření, a to jak měření dielektrických a optických vlastností nástřiku oxidu yttritého, tak studování jeho mikrostruktury a tvrdosti.

Bylo zjištěno, že relativní permitivita i ztrátový činitel nástřiku jsou teplotně velmi stabilní. Co se týče frekvenčních závislostí, relativní permitivita s rostoucí frekvencí klesá s nízkou strmostí, zatímco ztrátový činitel klesá výrazněji. Stříkáci vzdálenost nemá valný vliv na hodnotu relativní permitivity, ačkoli s jejím nárůstem roste pórovitost. Póry však obsahují vzduch, který nesníží již tak poměrně nízkou hodnotu relativní permitivity oxidu yttritého.

Co se týče rezistivity nástřiku, bylo zjištěno, že s rostoucí stříkáci vzdáleností rezistivita roste. To je způsobeno snížením obsahu nestechiometrického oxidu yttritého v nástřiku. Obsah nestechiometrického oxidu yttritého se projevil také přítomností dvou absorpčních hran při měření šířky zakázaného pásu. Dalším projevem nestechiometrického oxidu yttritého je výrazně tmavší odstín nástřiku ze vzdálenosti 100 mm.

Tvrdost nástřiku s rostoucí stříkáci vzdáleností klesá, zejména kvůli slabším vazbám mezi splanatky a vyšší pórovitosti. Nástřik ze vzdálenosti 100 mm vykazoval pórovitost cca 6%, kdežto ze vzdálenosti 200 mm až 11%. Vzrůst pórovitosti, vyšší počet prasklin v nástřiku a patrnější hranice mezi splanatky s rostoucí stříkáci vzdáleností (a tedy poklesem rychlosti a teploty dopadajících částic při stříkání) byly pozorovány i na elektronovém mikroskopu.

Zjištěné elektrické a mechanické vlastnosti plazmových nástřiků oxidu yttritého jsou příslibem pro jejich širší uplatnění v průmyslu, kde v současné době slouží primárně jako ochrana před agresivním chemickým prostředím. Na základě této diplomové práce se otevírají možnosti uplatnění těchto nástřiků jako funkčních vrstev pro elektrotechnické aplikace.

Seznam použité literatury

- [1] P. Fauchais, J. Heberlein, M. Boulos. Thermal spray fundamentals. Springer, New York (2014).
- [2] DC Plasma Modeling [online]. University of Toronto. Dostupné z WWW: <http://www.mie.utoronto.ca/labs/cact/Research/DCPlasma/DCPlasma.html>.
- [3] C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne. Influence of substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles, *Spray Technol.* 4 (1995) 25–33.
- [4] J. Sedláček, P. Ctibor, J. Kotlan, Z. Pala. Dielectric properties of CaTiO_3 coatings prepared by plasma spraying, *Surf. Eng.* 29 (5) (2013) 384–389.
- [5] P. Ctibor, J. Sedlacek, K. Neufuss and P. Chraska. Dielectric relaxation in calcium titanate-containing ceramics prepared by plasma spraying, *Ceram. Int.* 29 (2003) 955-960.
- [6] P. Ctibor, J. Sedlacek. Dielectric properties of plasma sprayed titanates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (10–11) (2001) 1685–1688.
- [7] P. Ctibor, J. Sedlacek, Z. Pala. Structure and properties of plasma sprayed BaTiO_3 coatings after thermal posttreatment, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7453–7460.
- [8] J. Kotlan, R. C. Seshadri, S. Sampath, P. Ctibor, Z. Pala, R. Musalek. On the dielectric strengths of atmospheric plasma sprayed Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 –7% Y_2O_3 and $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ coatings, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11169-11176.
- [9] S. Sampath. Thermal spray applications in electronics and sensors: past, present, and future, *J. Therm. Spray Technol.* 19 (5) (2010) 921-949.
- [10] P. Ctibor, J. Kotlan, Z. Pala, J. Sedlacek, Z. Hajkova, T. M. Grygar. Calcium titanate (CaTiO_3) dielectrics prepared by plasma spray and post-deposition thermal treatment, *Materials Research Bulletin* 72 (2015) 123-132.
- [11] P. Ctibor, H. Seiner, J. Sedlacek, Z. Pala, P. Vanek. Phase stabilization in plasma sprayed BaTiO_3 , *Ceram. Int.* 39 (2013) 5039–5048.
- [12] YTTRIUM OXIDE - Oxide sintering additive [online]. H.C. Starck GmbH. Dostupné z WWW: http://www.hcstarck.com/en/products/advanced_ceramics/yttrium_oxide.html.
- [13] Yttrium Oxide [online]. American Elements. Dostupné z WWW: <https://www.americanelements.com/yttrium-oxide-1314-36-9>.

- [14] Y. Xu, Z. Gu, W.Y. Ching. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria, *Phys. Rev. B* 56 (23) (1997) 14993–15000.
- [15] J. Kitamura, H. Mizuno, N. Kato, I. Aoki. Plasma-erosion properties of ceramic coating prepared by plasma spraying, *Mater. Trans.: JIM* 47 (2006) 1677–1683.
- [16] YTTRIUM OXIDE [online]. HORIBA, Ltd. Dostupné z WWW:
http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/Application_Notes/AN33_Yttrium_oxide.pdf.
- [17] M. Milichovský. Vlastnosti kovových vrstev realizovaných vakuovým napařováním. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Šandera, Ph.D.
- [18] Keithley Model 6517B Reference Manual 6517B-901-01 Rev. B / June 2009. Keithley Instruments.
- [19] PerkinElmer, Inc. Shelton, CT USA. Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer. Dostupné z WWW:
http://www.perkinelmer.com/Content/applicationnotes/app_uvvisnirmeasurebandgapenergyvalue.pdf.
- [20] Zkouška tvrdosti podle Vickerse [online]. Wikipedie. Dostupné z WWW:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Zkou%C5%A1ka_tvrdosti_podle_Vickerse.
- [21] J. Nohava, R. Musalek, J. Matejcek, M. Vilemova. A contribution to understanding the results of instrumented indentation on thermal spray coatings - Case study on Al₂O₃ and stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 243-249.
- [22] J. Záhora, Š. Lýsková, T. Jakubec. Difrakce elektronů v krystalech, zobrazení atomů. Gymnázium B. Němcové Hradec Králové, Všeobecné a sportovní gymnázium Bruntál, Gymnázium Trutnov. Dostupné z WWW:
<http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2012/cd/prispevky/sbpdf/difrel.pdf>.

Seznam obrázků

Obr. 1	Rozdělení stříkacích metod	3
Obr. 2	Schéma plazmového stříkání se stejnosměrným napájením [2]	4
Obr. 3	Schéma pracoviště APS [1]	6
Obr. 4	Prášek oceli připravený atomizací ve vodě [1].....	9
Obr. 5	Prášek slitiny Diamalloy 1005 připravený atomizací v plynu [1]	9
Obr. 6	Frekvenční závislost relativní permitivity nástřiků CaTiO_3 [10].....	12
Obr. 7	Frekvenční závislost ztrátového činitele nástřiků CaTiO_3 [10]	12
Obr. 8	Teplotní závislosti relativní permitivity a ztrátového činitele nástřiku BaTiO_3 [11]	13
Obr. 9	Frekvenční závislosti relativní permitivity (a) a ztrátového činitele (b) nástřiku BaTiO_3 [7]	13
Obr. 10	Závislost relativní permitivity nástřiku Al_2O_3 na relativní vzdušné vlhkosti pro různé frekvence [9].....	14
Obr. 11	Oxid yttritý [12]	15
Obr. 12	Vzorky nástřiků Y_2O_3 , stříkací vzdálenosti zleva: 100 mm, 150 mm a 200 mm	17
Obr. 13	Nákres tříelektrodeového měřicího systému	19
Obr. 14	Schéma vakuového napařovacího zařízení [17].....	20
Obr. 15	Vzorky nástřiku ze vzdálenosti 200 mm s napařenými hliníkovými elektrodami ..	20
Obr. 16	Snímek z elektronového mikroskopu napařené hliníkové vrstvy	21
Obr. 17	Snímek z energiově disperzní spektroskopie napařené hliníkové vrstvy	21
Obr. 18	Frekvenční závislosti relativní permitivity pro všechny stříkací vzdálenosti	23
Obr. 19	Frekvenční závislosti ztrátového činitele pro všechny stříkací vzdálenosti	23
Obr. 20	Teplotní závislosti relativní permitivity pro všechny stříkací vzdálenosti	25
Obr. 21	Teplotní závislosti ztrátového činitele pro všechny stříkací vzdálenosti	25
Obr. 22	Princip měření velkého odporu [18].....	26
Obr. 23	Průběh měřeného odporu nástřiku 4. vzorku pro stříkací vzdálenost 150 mm	26
Obr. 24	Grafické zobrazení rezistivity nástřiku pro různé stříkací vzdálenosti	27
Obr. 25	Schéma kulového integrátoru [19]	28
Obr. 26	Určení šířky zakázaného pásu nástřiku Y_2O_3 stříkaného z různých vzdáleností	29
Obr. 27	Detail hlavních absorpčních hran.....	29
Obr. 28	Detail vedlejších absorpčních hran	30
Obr. 29	a) fotografie pořízená z optického mikroskopu; b) fotografie převedená do stupňů šedi s optimalizovaným kontrastem; c) vyznačení pórů červenou barvou dle nastaveného barevného prahu; d) vyhodnocování fotografie.....	31
Obr. 30	Pórovitost nástřiků	31

Obr. 31	Kruhovitost pórů.....	32
Obr. 32	Velikost pórů	32
Obr. 33	Snímky mikrostruktury nástřiku SD 100 z detektoru zpětně odražených elektronů.....	33
Obr. 34	Snímky mikrostruktury nástřiku SD 150 z detektoru zpětně odražených elektronů.....	33
Obr. 35	Snímky mikrostruktury nástřiku SD 200 z detektoru zpětně odražených elektronů.....	34
Obr. 36	Snímky mikrostruktury nástřiku SD 100 z detektoru sekundárních elektronů.....	34
Obr. 37	Snímky mikrostruktury nástřiku SD 150 z detektoru sekundárních elektronů.....	34
Obr. 38	Snímky mikrostruktury nástřiku SD 200 z detektoru sekundárních elektronů.....	35
Obr. 39	Znázornění indentoru a vtisknutého obrazce [20]	36
Obr. 40	Tvrdost nástřiků pro různá zatížení	36
Obr. 41	Grafické znázornění Braggova zákona pro $n=1$ [22].....	38
Obr. 42	Průběhy intenzity difrakčního záření.....	38
Obr. 43	Detail (222) a (004) profilů	39

Seznam tabulek

Tab. 1	Hodnoty elektrické pevnosti různých nástřiků oxidu hlinitého [9]	11
Tab. 2	Rychlost a teplota částic při stříkání	16
Tab. 3	Tloušťky nástřiku jednotlivých vzorků	18
Tab. 4	Hodnoty rezistivity a její směrodatné odchylky	27
Tab. 5	Hodnoty šířky zakázaného pásu	30

Seznam příloh

Příloha A – Grafy

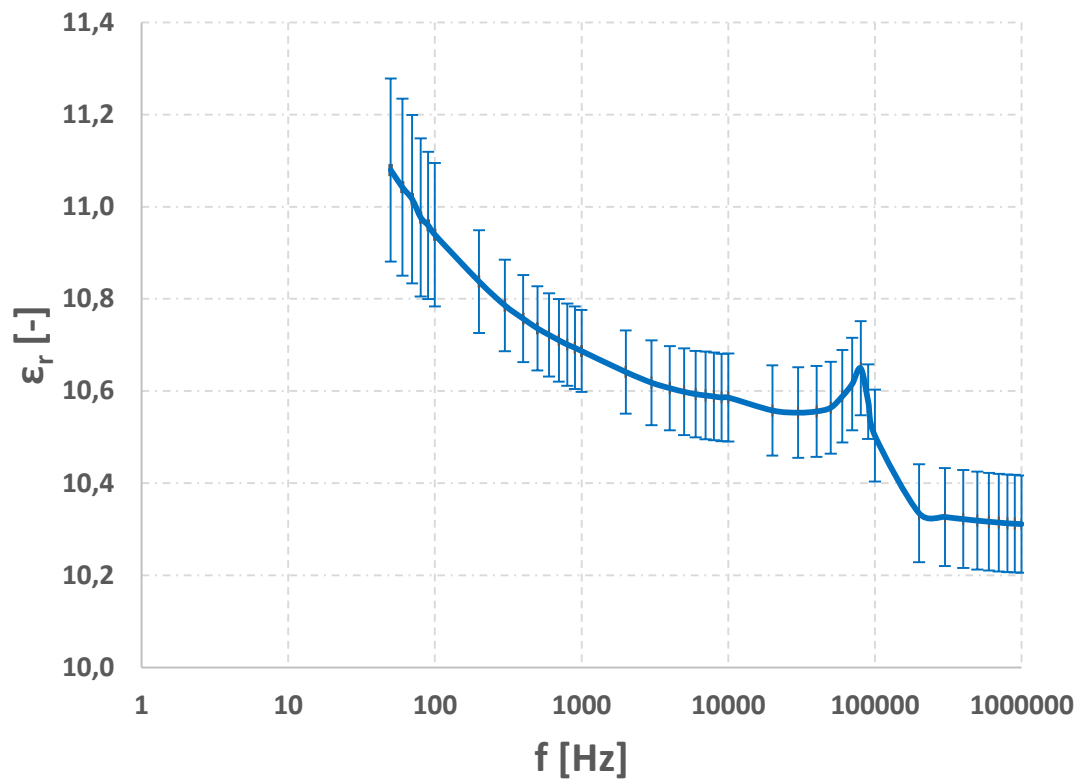
Příloha B – CD-ROM

Obsah CD:

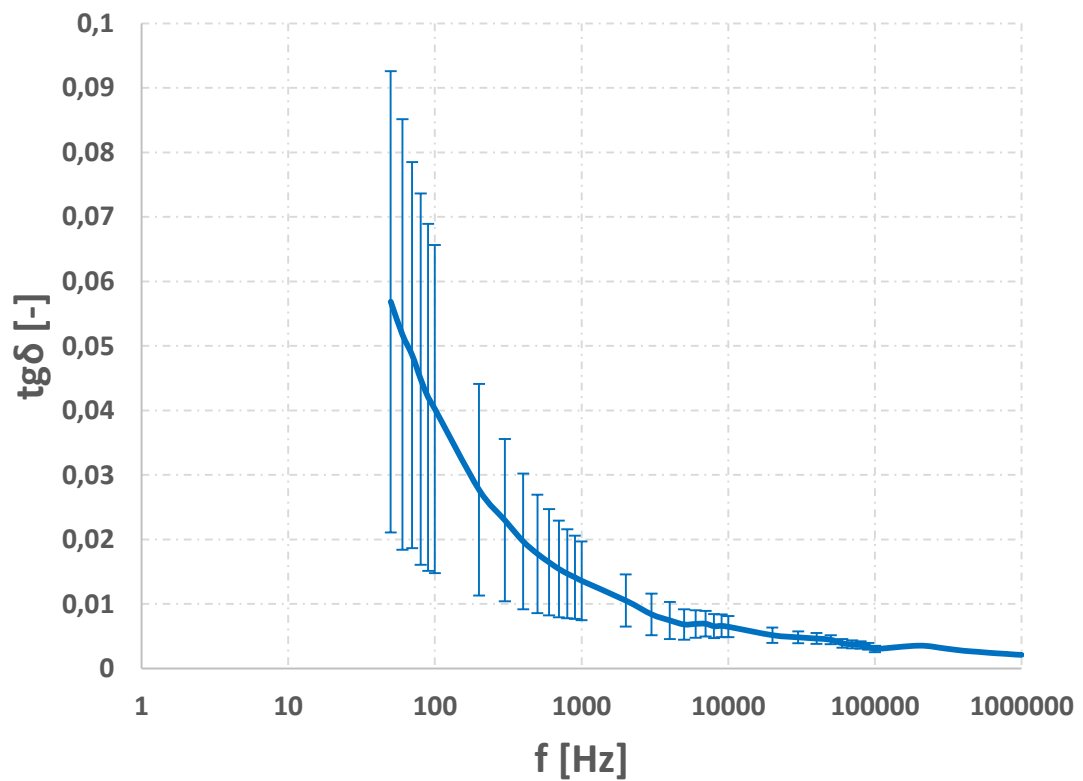
Hribal_Rostislav_DP_2016.docx

Hribal_Rostislav_DP_2016.pdf

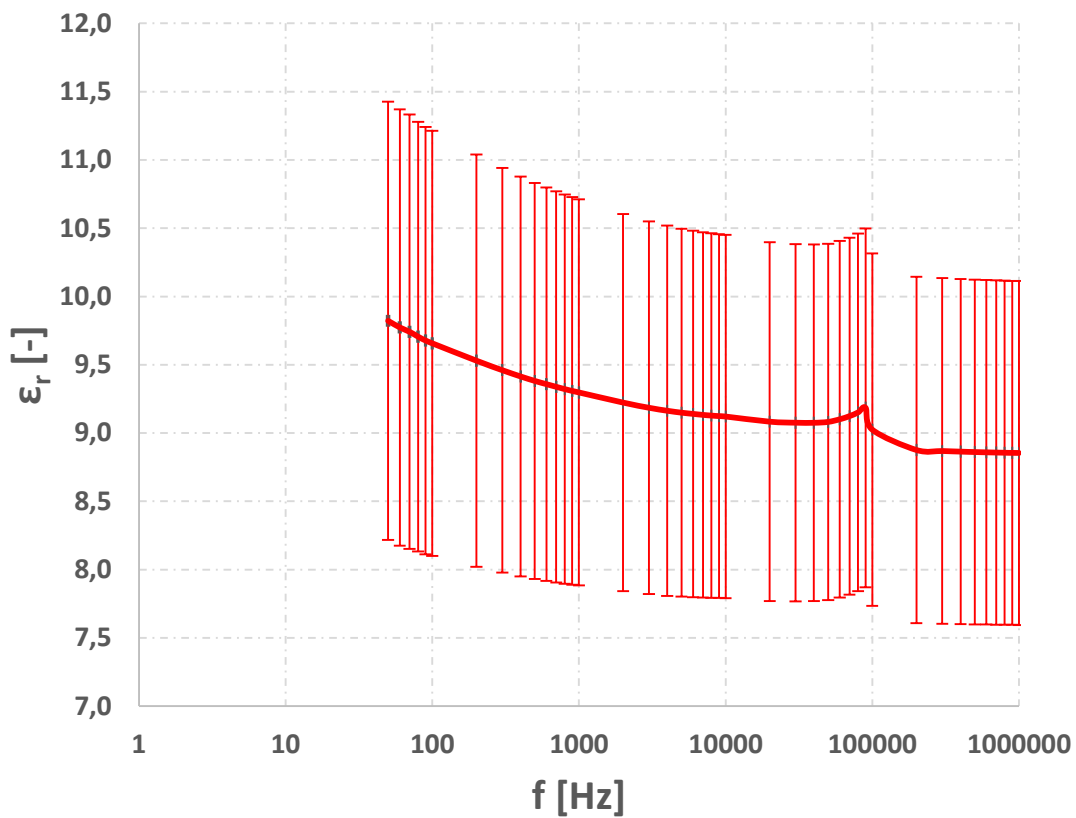
Příloha A - Grafy



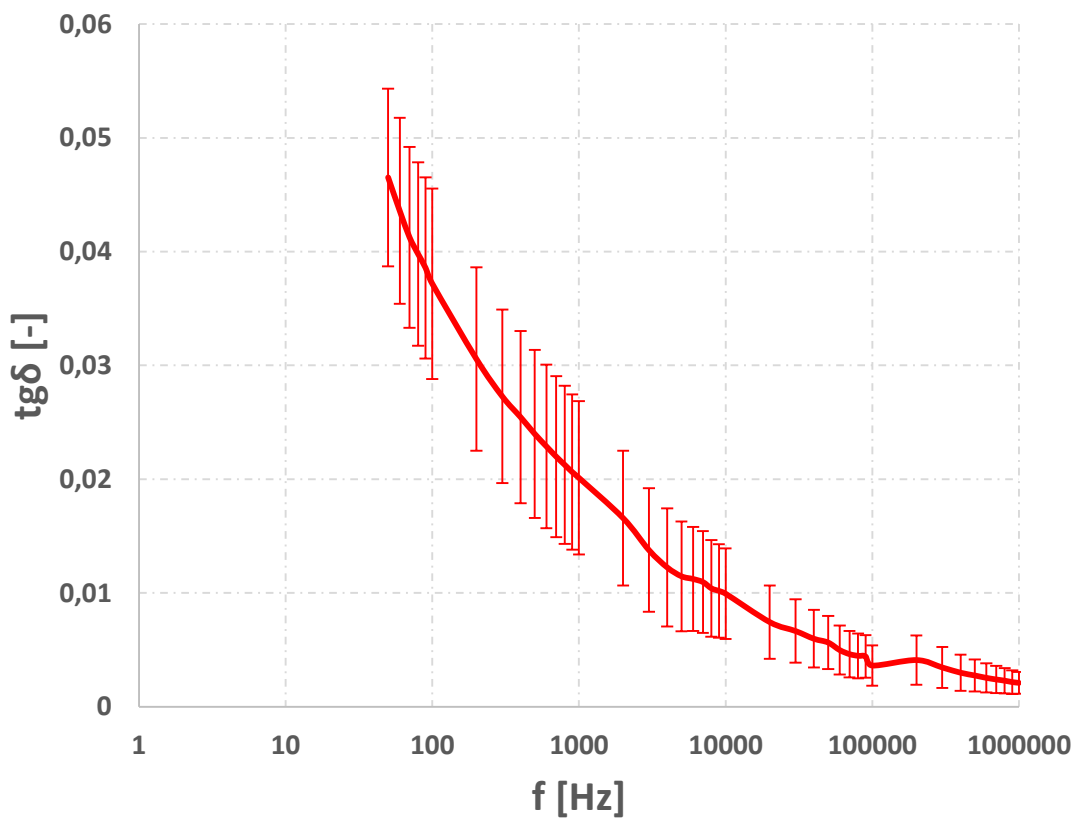
A1 Frekvenční závislost relativní permitivity pro stříkací vzdálenost 100 mm



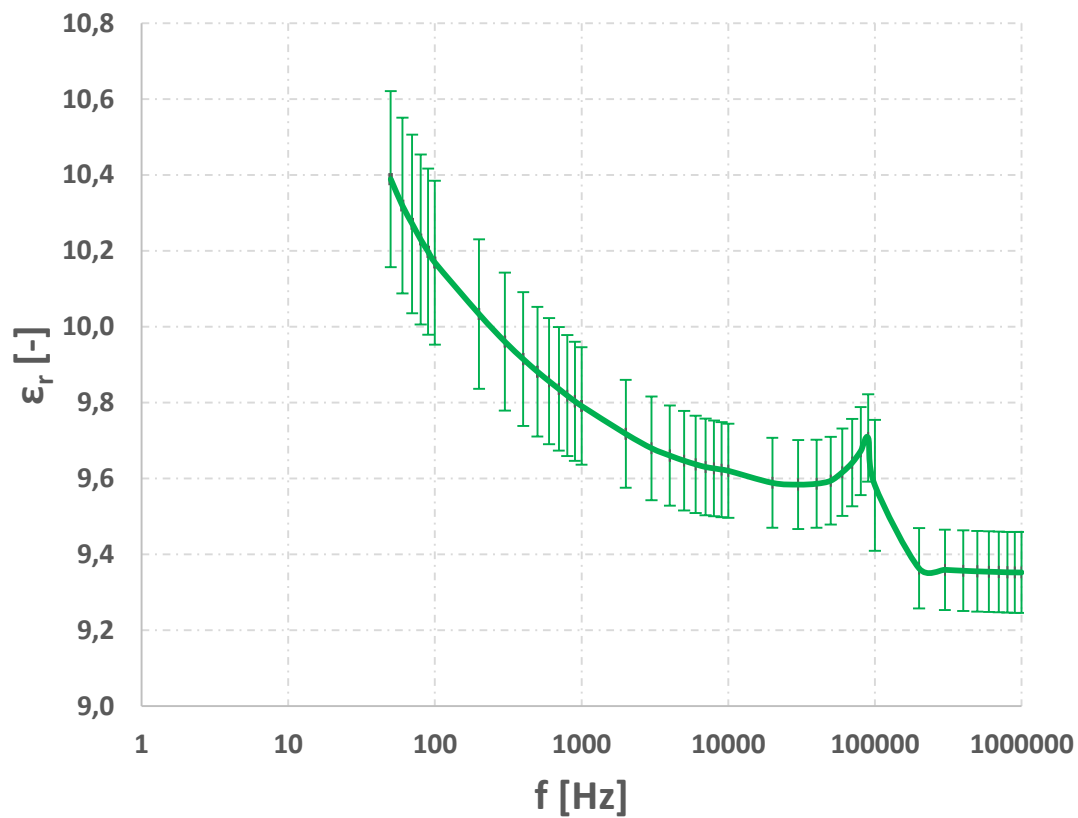
A2 Frekvenční závislost relativní permitivity pro stříkací vzdálenost 150 mm



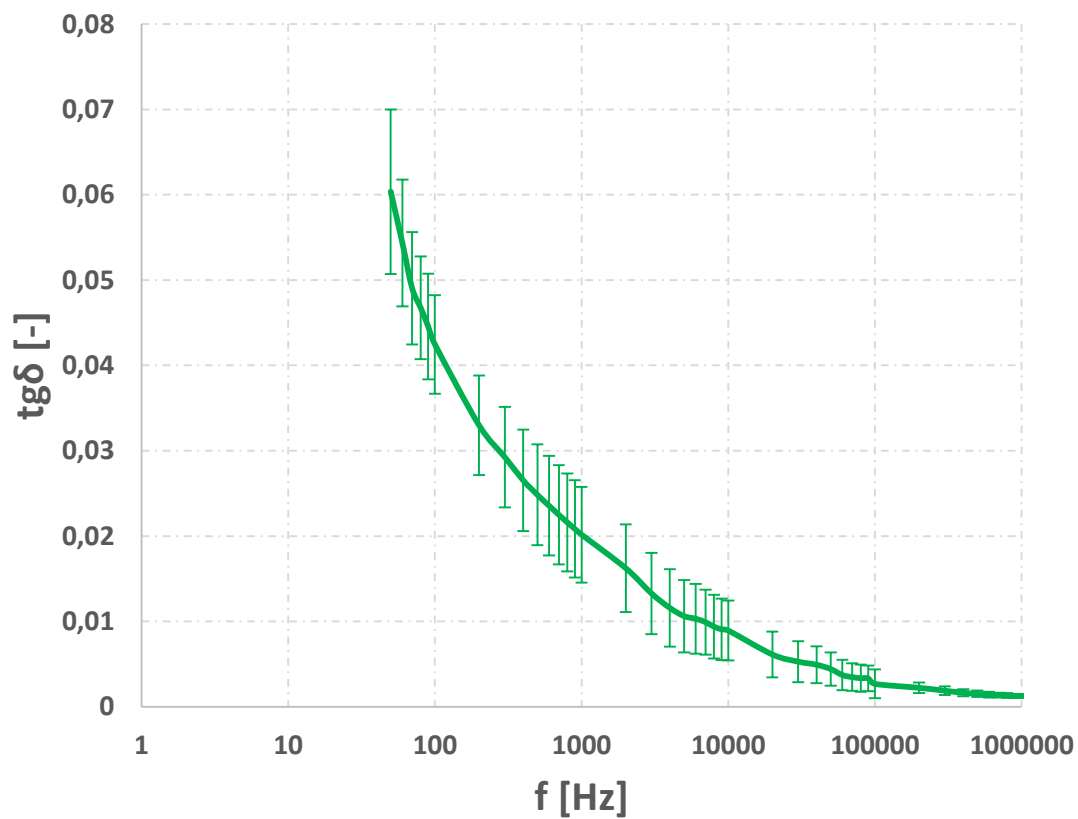
A3 *Frekvenční závislost relativní permitivity pro stříkací vzdálenost 200 mm*



A4 *Frekvenční závislost ztrátového činitele pro stříkací vzdálenost 100 mm*



A5 *Frekvenční závislost ztrátového činitele pro stříkací vzdálenost 150 mm*



A6 *Frekvenční závislost ztrátového činitele pro stříkací vzdálenost 200 mm*