

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav materiálového inženýrství



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv parametrů SPS (Spark Plasma Sintering) na  
mikrostrukturu kompozitů s SiC maticí

2017

GAVRILOVA Kristina

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Gavrilova** Jméno: **Kristina** Osobní číslo: **373853**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**  
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**  
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Vliv parametrů SPS (Spark Plasma Sintering) na mikrostrukturu kompozitů s SiC matricí**

Název bakalářské práce anglicky:

**Influence of process parameters of SPS on microstructure of composites with SiC matrix**

Pokyny pro vypracování:

Porovnat strukturu několika typů kompozitů s SiC matricí při různých podmínkách přípravy materiálu metodou SPS. Mikroskopicky vyhodnotit porozitu, rozložení výztuže a zdokumentovat rozhraní výztuž - matrice. Ověřit vybrané mechanické vlastnosti a porovnat jednotlivé materiály.

Postup:

1. Teoretická příprava a studium odborné literatury.
2. Návrh parametrů a výroba vzorků metodou SPS.
3. Hodnocení mikrostruktury a vybraných vlastností.
4. Vyhodnocení experimentu, závěry.

Seznam doporučené literatury:

- [1] F. Lomelloa, at all Processing of nano-SiC ceramics: Densification by SPS and mechanical characterization. Journal of the European Ceramic Society, Volume 32, Issue 3, March 2012, Pages 633-641.
- [2] F. Guillard, A. Allemand, J.-D. Lulewicz, J. Galy: Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issue 7, 2007, p. 2725-2728.
- [3] ČSN EN 1007-1 Speciální technická keramika - Keramické kompozity - Zkušební metody vláknových výztuží - Část 1: Stanovení obsahu keramických vláken včetně příměsí, ČNI, 2003.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Jakub Horník Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS**

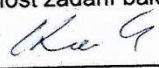
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

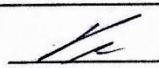
,

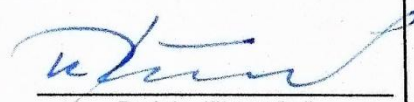
Datum zadání bakalářské práce: **24.10.2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **15.01.2017**

Platnost zadání bakalářské práce: \_\_\_\_\_

  
Podpis vedoucí(ho) práce

  
Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

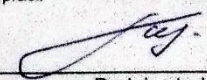
  
Podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

**2.7.10.2016**

Datum převzetí zadání

  
Podpis studentky

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Jakubovi Horníkovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a pomoc při vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat panu Mgr. Maximu Puchninovi, z ÚMI FS ČVUT, konzultantovi mé práce za konzultace, vedení a dohled nad mojí prací.

Na závěr bych chtěla poděkovat celé své rodině za podporu a trpělivost v celém průběhu studia.

## **Abstrakt**

Práce se zabývá problematikou porovnání a hodnocení struktury kompozitů s SiC maticí při různých podmínkách přípravy materiálu metodou SPS (Spark Plasma Sintering), mikroskopickým vyhodnocením porozity, rozložení výztuže a adheze na rozhraní výztuž – matrice, ověřením vybraných mechanických vlastností a porovnání jednotlivých materiálů. V průběhu experimentální části byly vytvořeny, analyzovány a vyhodnoceny vzorky SiC (karbidu křemíku) ve formě čistého SiC, kompozitu s uhlíkovými vlákny a SiC whiskery a SiC s příměsí Ti (titanu) za různých podmínek slinovacího procesu. Navržené podmínky byly optimalizovány za účelem dosáhnout co nejkompaktnějšího materiálu. Na vzorcích byly prováděny mikroskopické analýzy, měření mikrotvrdomosti a stanovení lomové houževnatosti  $K_{IC}$ . Pomocí elektronového mikroskopu bylo dokumentováno rozhraní mezi vlákny a maticí. Při porovnání výsledku experimentální části se ukazují jako nejlepší varianty konečného produktu slinování čistý SiC slinovaný při optimalizovaných parametrech (SiC 3) a TiSiC (čistý SiC s Ti).

Klíčová slova: SiC, mikrostruktura, mikroskopie, mechanické vlastnosti, SPS (Spark Plasma Sintering), kompozity

## **Abstract**

Thesis deals with the comparison and evaluation of the structure of SiC matrix composites under various conditions, material preparation by SPS (Spark Plasma Sintering), microscopic evaluation of porosity, reinforcement distribution and interface reinforcement – matrix was performed to verify mechanical properties of each material and comparison of sample quality. During the experimental part were developed, analyzed and evaluated samples of SiC (silicon carbide), composite samples with fibers or whiskers and additive of Ti (titanium) under various conditions of the sintering process. On the samples were performed microscopic analysis, micro hardness measurement and determination of fracture toughness  $K_{IC}$ . Applying electron microscopy was documented formation of diffusion connection between the particles and fibers – matrix interface. When comparing the results of the experimental part was identify the best variant of the final product is a pure sintering SiC sintered at optimized parameters (SiC 3) and sample prepared from SiC powder dopped with titanium (pure SiC Ti).

Keywords: SiC, microstructure, microscopy, mechanical properties, SPS (Spark Plasma Sintering), composites

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a použila k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k práci.

V Praze dne .....

.....

podpis

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Teoretická část</b> .....	<b>8</b>
2.1 Technologie slinování keramických materiálů .....	8
2.1.1 Hot pressing (HP) .....	8
2.1.2 Hot isostatic pressing (HIP) .....	9
2.1.3 Liquid phase sintering (LPS) .....	10
2.1.4 Microwave sintering (MS) .....	11
2.1.5 Spark plasma sintering (SPS/FAST) .....	13
2.2 Keramické materiály .....	14
2.2.1 Oxidická keramika .....	15
2.2.2 Neoxidická keramika .....	15
2.2.3 Keramika SiC .....	16
2.2.3.1 Kubická modifikace .....	17
2.2.3.2 Hexagonální modifikace .....	18
2.2.3.3 Způsoby přípravy .....	19
2.3 Základní charakteristiky slinuté keramiky – SiC .....	20
2.3.1 Mechanické vlastnosti .....	21
2.3.2 Fyzikální vlastnosti .....	21
2.3.3 Odolnost vůči oxidaci .....	21
2.3.4 Odolnost proti teplotním šokům .....	22
2.4 Metody hodnocení vlastností slinuté keramiky – SiC .....	22
2.4.1 Tříbodový (čtyřbodový) ohyb .....	22
2.4.2 Měření mikrotvrdosti .....	24
2.4.3 Lomová houževnatost .....	25
2.4.4 Elektronová mikroskopie .....	26
2.4.5 Rtuťová porozimetrie .....	28

2.5 Aplikace a perspektiva slinuté keramiky a metody SPS/FAST .....	28
2.5.1 Aplikace a perspektiva SPS/FAST .....	28
2.5.2 Aplikace a perspektiva SiC .....	29
<b>3. Experimentální část .....</b>	<b>31</b>
3.1 Vzorky .....	31
3.1.1 Příprava vzorků .....	32
3.2 Elektronová mikroskopie .....	33
3.2.1 Čistý SiC (SiC 1) .....	36
3.2.2 SiC + 10 % C <sub>FIB</sub> .....	37
3.2.3 SiC + 2,5 % WHISKERY .....	39
3.2.4 Čistý SiC slinovaný při jiných parametrech (SiC 2) .....	41
3.2.5 Čistý SiC slinovaný při jiných parametrech (SiC 3) .....	43
3.2.6 TiSiC (čistý SiC s Ti) .....	44
3.3 Měření mikrotvrdomosti .....	46
3.4 Stanovení lomové houževnatosti .....	48
3.5 Stanovení meze pevnosti v ohybu .....	50
3.6 Závěr a zhodnocení experimentu .....	52
<b>4. Použitá literatura .....</b>	<b>54</b>

# 1. Úvod

Technická keramika patří k atraktivním a progresivním materiálům vzhledem k mechanickým, fyzikálním a chemickým vlastnostem. Jejich nevýhodou je nízká houževnatost, jež je spojena se strukturou, mikrostrukturou a substrukturou. V současné době byly vyvinuté nové slinovací metody, kdy můžeme docílit jemnější mikrostruktury a požadovaných vlastností pomocí změny teplotních a tlakových účinků při slinování. Jednou z nich je SPS - (Spark Plasma Sintering). Tato novodobá technologie slinování je používána v průmyslu od druhé poloviny 20. století. Slinování je tepelný proces lisování předmětů z prášků v práškové metalurgii, pomocí současně působení vysoké teploty a tlaku. Při slinovacím procesu dochází k tvorbě vazeb mezi částicemi v důsledku pohybů atomů a iontů. Čím menší jsou částice slinovaného prášku, tím větší mají měrný povrch a vyšší povrchovou energii. SPS využívá elektrický proudový impuls přiváděný skrz elektrody. Elektrody lisují prášek, čímž se zároveň zajišťuje co nejmenší vzdálenosti mezi atomy a lépe se tak vytvoří první propojení zrn. Proudový impuls značně urychluje rovnoměrné prohřátí součásti a tím nedochází k výraznému růstu zrn, který má negativní vliv na výslednou strukturu výrobku. SPS má využití převážně v slinování keramických materiálů a to jak elektricky vodivých tak nevodivých. V rámci práce byla provedena příprava prášků pro slinování granulátu SiC (karbidu křemíku) v čisté podobě, v kombinaci s monokrystalickým vláknem (SiC), s uhlíkovými vlákny a směsí SiC-Ti. Cílem práce je popsat mikrostrukturu vzorků, změřit tvrdost, stanovit hodnotu mez pevnosti v ohybu a stanovit hodnotu lomové houževnatosti. Výsledky získané touto prací by měly pomoci optimalizovat slinovací podmínky s cílem dosáhnout co nejlepších mechanických vlastností SiC kompozitů s ideální hustotou, výrazně zvýšenou odolností proti křehkému porušení a vysokou pevností a otěruvzdorností.



## 2. Teoretická část

### 2.1 Technologie slinování keramických materiálů

V současné době byly vyvinuty nové slinovací metody, kdy při slinování keramiky můžeme docílit jemnější mikrostruktury a požadovaných vlastností pomocí změny teplotních a tlakových účinků. V dalším textu je uvedeno několik vybraných progresivních technologií slinování a spékání keramických materiálů.

#### 2.1.1 Hot Pressing (HP)

HP – Hot Pressing (lisování za tepla) - je metoda lisování a tepelného slinování prášků v práškové metalurgii, pomocí působení tepla a tlaku. Kombinace lisování a slinování umožňuje získat s rostoucí teplotou a při působení tlaku zvýšení mez kluzu materiálů a s tím i prakticky téměř neporézní materiál (99,9 %) a materiály ze skupiny, pro které je obtížné nebo dokonce nemožné použití jiných metod výroby a zpracování (například karbidy, boridy a další supertvrdé materiály). Zhuštění funguje prostřednictvím přeskupení částic a plastického tečení ve vazbách. Zhutněný prášek se plní do grafitové formy, kde probíhá indukční nebo odporové ohřátí na teplotu až 2400 °C (4350 °F) a s využitím tlaku cca 50 MPa a více. V závislosti na parametry v procesu lisování lze metody rozdělit:

- Hot Pressing
- Hot nebo Cold Isostatic Pressing
- Liquid Phase Sintering
- Microwave Sintering
- Spark Plasma Sintering a atd. [5], [7]

Vlastnosti materiálu po lisování závisí na podmínkách procesu výroby. Tyto materiály mají:

- vyšší pevnost v tahu
- vysokou tvrdost
- vysokou elektrickou vodivost
- přesnější rozměry [6]

Tyto vlastnosti vzrůstají s rostoucím tlakem v procesu lisování. Po lisování mají materiály jemnozrnnou strukturu a mechanické vlastnosti stejné nebo lepší než vlastnosti odléváných materiálů.

Lisování za tepla se používá většinou pro výrobu tvrdých a křehkých materiálů a pro výrobu velkých a těžkých kusů kvůli požadovaným vysokým mechanickým a fyzikálním vlastnostem. Jedná se o kompozitní řezné nástroje, technickou keramiku a některé žáruvzdorné kovové materiály. Díky složitému zařízení lisování za tepla má své nevýhody jako nízkou výkonnost procesu lisování, vysoké energetické náklady a obtížnost automatizace procesu. [5], [6]

### **2.1.2 Hot Isostatic Pressing (HIP)**

HIP – Hot Isostatic Pressing (Izostatické lisování za tepla) - je metoda tepelného slinování prášku, kdy pomocí vysokého tlaku a teploty se snižuje poréznost a zvyšuje hustota různých keramických materiálů. Izostatické lisování za tepla dle provádění technologických procesů je stejná s izostatickým lisováním za studena a slinováním. HIP může být prováděn jako doplňkové zpracování materiálů po izostatickém lisování za studena a slinování. V hipování se používá inertní plyn (nejčastěji Argon nebo Helium), který brání vzniku chemickým reakcím. V tomto procesu používaný tlak se pohybuje od 100 do 300 MPa a rovnoměrně působí na těleso ze všech stran. Teploty během procesu dosahují až 2000 °C. Zvyšování tlaku v tomto procesu probíhá současně se zvyšováním teploty. [1],[4]

Takový postup souběžného vlivu teploty a tlaku umožňuje dosáhnout maximální hustotu materiálu při podstatně nižších teplotách (v porovnání s konvenčním slinováním). Vzhledem k tomu můžeme dosáhnout nejlepší mikrostrukturu materiálu a následně i bezkonkurenční provozní charakteristiky zpracovaného materiálu jako:

- zhutnění odlitků a dílů vyrobených práškovou metalurgií na 100 % teoretické hustoty
- eliminace vnitřních vad a pórů
- zlepšení mechanických vlastností [1], [2]

V současné době isostatické lisování za tepla umožňuje dosáhnout množství unikátních vlastností různých materiálů a řešení technických problémů:

- zachování jemnozrnné krystalické struktury keramiky a kovů

- použití vysoké rychlosti chlazení zpracovaných materiálů a možnost kalení, díky vysoké tepelné vodivosti plynu za vysokého tlaku
- odstranění heterogenity odlitků vzniklé v procesu odlévání
- odstranění smršťování a vnitřních trhlin, které vzniká při ochlazování kovu
- odstranění poréznosti kovů
- odstranění mikrotrhlin objevující se při renovačním svařování
- zlepšení odolnost proti tlaku plynu v oblasti svařování atd [2]

Vzhledem k výše uvedenému, je HIP v současnosti nejslibnější směr při zpracování materiálů a může isostatické lisování za tepla optimalizovat mnoho tradičních výrobních procesů, a vytvářet výrobky, které nemohou být vyráběny jinými způsoby.

### 2.1.3 Liquid Phase Sintering (LPS)

LPS – Liquid Phase Sintering (spékání v tekuté fázi) – je metoda spékání prášku materiálu při teplotě v tekuté fázi, která smáčí pevnou fázi. Díky této fázi se zlepšuje přilnavost mezi částicemi, zvyšuje rychlost difúze složek, usnadňuje pohyb částic v materiálu. V tekuté fázi za určitých podmínek umožňuje intenzifikovat přitažlivé síly mezi jednotlivými částicemi prášku, který v důsledku zajistí nízkou pórovitost struktury. Optimální parametry spékání v tekuté fázi pro dosažení požadovaných vlastností materiálu jsou 15 % kritického objemu tekuté fáze odpovídající celkovému objemu a teplota spékání - 1260 °C. Při procesu spékání prášku vzniká tzv kapilární systém (velikost částic prášku je srovnatelná s příčnými rozměry kanálů, resp. pórů), který sestává z pevných, kapalných a plynných fází umožňujících snadnější smáčení pevných částic tekutou fází. Termodynamická podmínka smáčení je pozitivní práce adheze. Špatná smáčivost zabraňuje zhutnění prášku. Proces smáčení probíhá pomocí aktivních látek ve fázi nebo při změně teploty, kterou můžeme zlepšit zvýšením doby kontaktu tekutých a pevných látek. Smáčivost závisí na okolní atmosféře, stupni čistoty směsi, schopnosti látky pro vytvoření povrchové fólie. Čím lepší smáčivost, tím je větší množství tekuté fáze, které může být zachováno v průběhu spékání prášku a bez deformace tvaru. [8], [9], [10]

Základní charakteristiky spékání v tekuté fázi:

- tvorba tekuté fáze v průběhu spékání je doprovázen intenzivním smrštěním prášku, což umožňuje získat spékáný materiál s vysokou hustotou a s velmi nízkou zbytkovou pórovitostí při relativně krátké době procesu

- zvýšení smrštění prášku závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech složek a na množství tekuté fáze, velikosti částic a pórovitosti materiálu
- významnou roli při spékání materiálu má pórovitost. Při smrštění materiálu s vysokou počáteční pórovitostí je obtížné získání výrobku s vysokou přesností rozměru a při spékání s nízkou počáteční pórovitostí vede ke zvýšení pórovitosti
- v některých případech je tekutá fáze přítomna v průběhu procesu omezenou dobu, dále se spékání provádí v pevné fázi
- proces LPS se často používá pro získání speciální struktury s požadovanými mechanickými vlastnostmi
- řízení změn objemu při LPS, pro získání vysoké porézity práškových materiálů [8]

Existují tři stupně zhuštění prášků při Liquid Phase Sintering:

- tečení v tekuté fázi (mechanické přeskupení), tj. pohyb částic vlivem sil seskupení, kde je tá fáze vyplňuje mezery mezi pevnými částicemi a působí jako mazivo usnadňující pohyb mezi částicemi
- rozpouštění a sesedávání (rekrytalizace nebo chemické přeskupení částic žáruvzdorné fáze), tj. přenos rozpouštěné látky v žáruvzdorné fázi prostřednictvím tekutiny z povrchu menších částic k povrchu větších částic
- spékání v pevné fázi, tj. srůstání částic žáruvzdorné fáze (vytvoření "kostry"). Zvyšující množství pevných látek není odděleno vrstvou kapaliny, jsou vzájemně spojeny a v prášku a vytváří "kostru" [8]

Kinetika těchto procesů závisí na: homogenitě směsi, pórovitosti prášku, množství tekuté fáze, velikosti částic prášku, charakteru smáčení pevné fáze kapalinou, vzájemné rozpustnosti fází a na dalších faktorech. [8], [9], [10]

#### **2.1.4 Microwave Sintering (MS)**

MS – Microwave Sintering (mikrovlnné spékání) – je metoda spékání prášku materiálu při vysokých teplotách s využitím elektromagnetického záření s frekvencí od 300 MHz do 300 GHz. Rozsah je rozdělen na tři pásma:

- ultravysokofrekvenční záření (300 MHz - 3 GHz)
- nadvysokofrekvenční (mikrovlnné) záření (3 GHz - 30 GHz)
- mimořádně (krajně) vysokofrekvenční záření (30 GHz - 300 GHz), [11]

V průmyslu a výzkumu se používá frekvence:  $915 \pm 25$  MHz a  $2450 \pm 13$  MHz.

Efektivita vzájemného vztahu mezi práškem a mikrovlnným zářením:

- elektrická a iontová vodivost – čím lepší elektrická a iontová vodivost materiálu, tím lepší odrazení mikrovlnného záření a tím horší spékání materiálu
- dielektrická propustnost materiálu a faktor dielektrických ztrát - čím lepší absorpce materiálu, tím menší rozměr vzorku může být rovnoměrně zahřátý mikrovlnným zářením
- tepelná vodivost - pro rovnoměrně zahřívání materiálu mikrovlnným zářením je potřebná dostatečně vysoká tepelná vodivost. [11]

Spékání prášku materiálu probíhá pomocí elektromagnetické energie, která proniká do vnitř materiálu a tím rychle zvyšuje teplotu toho materiálu. Když vnitřní teplota materiálu dosáhne bodu vznícení, začíná syntéza materiálu ve spalovacím procesu. Vlna spékání se šíří od centra ke okraji rovnoměrně při zvyšování teploty materiálu a tím se ukončí proces spékání. Mikrovlnné záření může ohřát tantal na teplotu  $1300$  °C až  $2000$  °C pro spékání např. keramiky. [12]

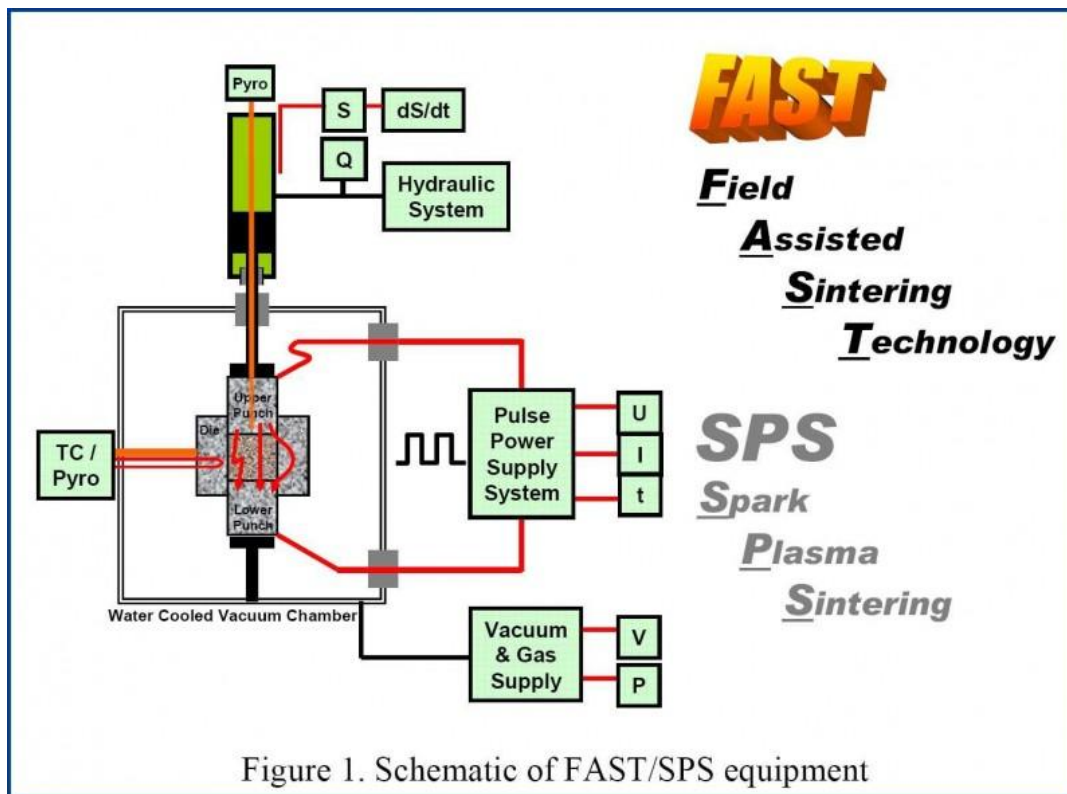
Výhody a nevýhody mikrovlnného spékání:

- rychlý proces spékání
- rovnoměrně ohřátí materiálu
- možnost automatizace technologie
- ekologické čistá technologie
- obtížnost měření teploty
- možnost lokálního přehřátí
- efekt specifického «netermického» vlivu mikrovlnného záření na proces zhuštění prášku [11], [12]

## 2.1.5 Spark Plasma Sintering (SPS/FAST)

SPS – Spark Plasma Sintering (elektrické jiskrové spékání) – je metoda spékání prášku materiálu v elektrickém poli pomocí tlaku a impulsního elektrického výboje. Někdy se používá jiný název – FAST – Field Assisted Sintering Technology. Jedná se o inovační technologii spékání, která se používá pro získání nanostrukturních, kompozitních a gradientních materiálu s různou hustotou, vysokou homogenitou atd. [13], [15]

Základní teorie elektrické jiskrové spékání je založena na fenoménu elektrického jiskrového výboje (Obr. 2.1). Proudový impuls, který prochází lisovací formou, vytváří jiskrovou plazmu s vysokou lokální teplotou (až 10000 °C) mezi částicemi. Jouleovo teplo [J] se koncentruje na povrchu částic a vyvolává plastickou deformaci, která vytvoří vysokou hustotu materiálu. Proudový impuls v procesu hraje klíčovou roli k dosažení požadovaného SPS efektu. Typy a forma elektrických impulsů, jejich trvání a úroveň je možno přizpůsobit vzhledem k morfologii základního prášku. Spark plasma sintering se provádí při tlaku až do 3 MN ve vakuu s možností využití inertního plynu. Spékání keramiky a kompozitních materiálů pomocí technologii SPS/FAST probíhá při teplotě od 1150 °C do 1700 °C (maximální teplota až do 2200 °C) s dobou procesu 5 až 20 minut. Regulace teploty se provádí pomocí pyrometru nebo speciálního termočlánku. Každý materiál pro spékání SPS vyžaduje rozvoj individuálního návrhu lisovací formy. Dokonce i malé změny ve vlastnostech základního prášku mohou v některých případech vyžadovat změny v konstrukci lisovacích forem pro SPS / FAST. [13], [15]



Obr.2.1: Schema FAST/SPS [14]

Hlavní výhody SPS/FAST:

- rovnoměrné rozložení teploty v materiálu
- 100 % hustota a možnost řízení pórovitosti materiálu
- předběžná zpracování tlakem
- rovnoměrné spékání stejnorodých a různorodých materiálu
- krátká doba procesu spékání
- minimální růstu zrn
- minimální vliv na mikrostrukturu
- odpaření nečistot ve směsi
- tvorba výrobku v konečném tvaru
- relativně nízké výrobní náklady [13]

## 2.2 Keramické materiály

V nových technologiích a technických řešeních klíčovým materiálem odlišným od tradiční keramiky je dnes tzv. «progresivní keramika» nebo «advanced ceramic», «high-tech

ceramics». Tato nová keramika je synteticky polykrystalický materiál s obsahem anorganických nekovových fází připravený spékáním.

Hlavní faktory zvyšující zájem o keramiku:

- široký rozsah výjimečných vlastností
- dostupnost surovin
- nižší energetická náročnost přípravy
- příznivější ekologické aspekty výroby [17]

Pro výrobu keramiky se používají vstupní suroviny přísně kontrolovaného chemického složení. Keramika je charakterizována teplotními, mechanickými, elektromagnetickými, optickými a biologickými vlastnostmi. Keramické materiály mají důležité postavení v mnoha oblastech použití: elektroniky, komunikace, letectví, kosmonautice, životního prostředí, energie atd.

### **2.2.1 Oxidická keramika**

Oxidová keramika je keramika tvořená jedním oxidem nebo směsí více oxidů. Tuto keramiku lze připravit suchým nebo mokřím mletím s minimálním množstvím nečistot. Tvarování oxidové keramiky se provádí suchým lisováním nebo izostatickým lisováním, tj. litím ze suspenze do sádrových či polymerních forem. Slinování keramiky probíhá při teplotách vyšších než 1300 °C (většinou až  $\geq 1500$  °C). [17], [18]

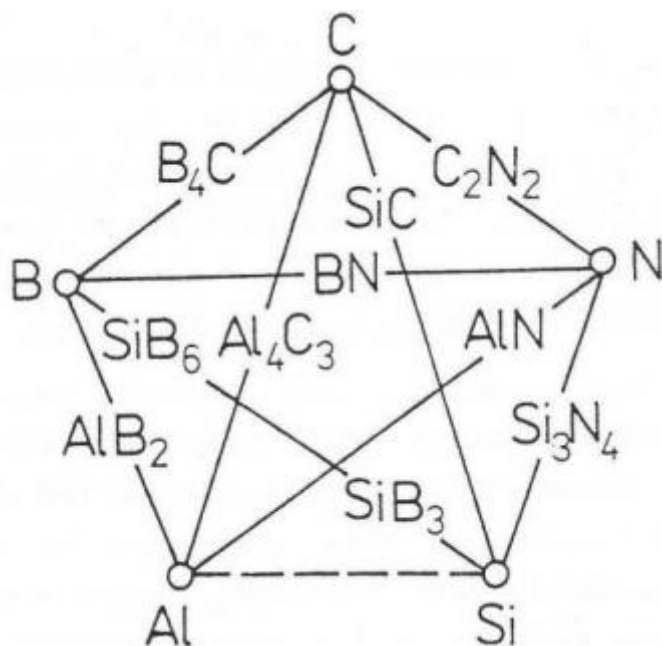
Oxidová keramika má vysokou pevnost, tvrdost, odolnost vůči korozi a je velmi dobrým elektrickým izolátorem. Používá se při obrábění litiny nebo kovů a pro výrobu funkčních materiálů, jako konstrukční materiál pro součásti vysokoteplotních zařízení, tavící kelímky, izolátory zapalovacích svíček pro motory atd. [17], [18]

### **2.2.2 Neoxidická keramika**

Neoxidová keramika je keramika tvořená velmi širokou škálou materiálů, zahrnující karbidy, nitridy, boridy, silicidy atd. Jde o aplikace od vysoce tvrdých abraziv ( $B_4C$ , BN), konstrukčních neoxidových keramik ( $SiC$ ,  $Si_3N_4$ , směšná keramika) a řezných nástrojů (WC), přes raketové trysky ( $TiB_2$ ), elektrody pro tavení kovů ( $ZrB_2$ ) až např. k topným článkům



( $\text{MoSi}_2$ ). Nejdůležitější neoxidové typy keramiky jsou karbid křemíku ( $\text{SiC}$ ), nitrid křemíku ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a tak zvané sialony - je nitridová keramika s proměnlivým obsahem oxidů. Jsou to materiály s vysokou teplotou tání (nad  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ) a s velmi vysokou tvrdostí. Taková keramika musí být připravena vysokoteplotními procesy v redukční nebo inertní atmosféře. Jejich pevnost a převládající kovalentní vazba zabraňuje migraci atomů (difúzi), a proto je pro zhutnění nezbytné slinování s kapalnou fází (LPS) nebo speciální reakční techniky. [16], [17]



Obr. 2.2: Možné systémy binárních neoxidových sloučenin, které dané prvky mohou tvořit.[17]

### 2.2.3 Keramika SiC

SiC – karbid křemíku – je nejrozšířenější typ neoxidové keramiky a nejtvrďší keramický materiál. Karbid křemíku byl poprvé syntetizován v roce 1894 Achesonem tavením směsi jílu a uhlíku při teplotě  $> 1600\text{ }^\circ\text{C}$  v elektrickém oblouku. Dnes se Achesonův proces syntézy (karbotermická redukce křemene) stále používá pro přípravu SiC (modifikace  $\alpha$ -SiC). Vlastnosti keramických materiálů na bázi karbidu křemíku zůstávají konstantní až do teplot nad  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . [16], [17]

Kromě toho, že jde o jeden z nejtvrďších materiálů ( $\geq 2200\text{ HV}_{10}$ ), má SiC:

- tepelnou vodivost ( $120$  až  $200\text{ W/mK}$ )
- nízkou tepelnou roztažnost ( $3,6$  až  $4,1 \times 10^{-6}/\text{K}$  při  $20$  až  $400\text{ }^\circ\text{C}$ )
- nízkou hustotu ( $3,07$  až  $3,15\text{ g/cm}^3$ )

- vysoký Youngův modul pružnosti (380 až 430 GPa)
- odolnost proti tepelným rázům ( $\Delta T$  1100 °C)
- odolnost proti korozi a opotřebení i při vysokých teplotách
- odolnost proti erozi [17]

Díky svým vlastnostem, se používá SiC jako základní materiál pro výrobu žáruvzdorných tvarových staviv a monolitických směsí, výhřevných odporových článků elektrických pecí, brusiv a je významným konstrukčním materiálem ve strojírenství jako jsou tepelně namáhané části plynových turbín, motorů atd. [17]

Materiál má malý rozdíl elektronegativity mezi C a Si, a proto má převažující kovalentní vazbu (88 %). Vzhledem k tomu se SiC rozkládá až při vysokých teplotách a je velmi tvrdý. [16]

SiC se vyskytuje ve dvou krystalografických modifikacích:

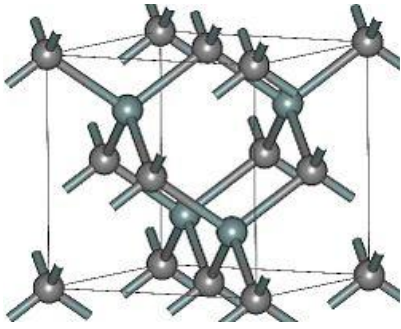
- kubická  $\beta$ -SiC (nízkoteplotní) - nad teplotou 2100 °C se mění na  $\alpha$ -SiC
- hexagonální  $\alpha$ -SiC (vysokoteplotní) [16]

### 2.2.3.1 Kubická modifikace

$\beta$ -SiC – je nízkoteplotní modifikace karbidu křemíku, která se tvoří přímou reakcí Si a C v plynné fázi. Proces probíhá za použití plazmatu nebo laseru při teplotě menší než 1700 °C. Má krystalickou mřížku kubickou (3C) se strukturou sfaleritu (Obr. 2.3). Uhlík se začíná v modifikaci  $\beta$ -SiC spalovat při teplotě nad 460 °C, a křemíkové složky se odpařují až nad teplotou 1300 °C. K úbytku křemičité hmoty dochází až při teplotách nad 1860 °C, ale při teplotách nad 1700 °C až do 2100 °C postupně začíná probíhat změna struktury na modifikaci  $\alpha$ -SiC. [19], [20]

Modifikace  $\beta$ -SiC polytyp 3C:

- struktura – mřížkový parametr (nm) -  $a = 0,45596$
- hustota 103 (kg/m<sup>3</sup>) - 3,21
- E modul (GPa) - 250
- zakázaný pás energií (eV) - 3,6 [19]



Obr. 2.3: Krystalická mřížka kubická modifikace  $\beta$ -SiC .[21]

Vlastnosti modifikace  $\beta$ -SiC:

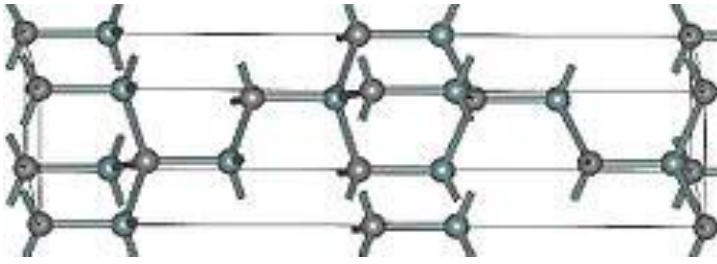
- vysoká tvrdost
- vysoká tepelná vodivost
- vynikající mechanická pevnost (při pokojové teplotě i v prostředí s vysokou teplotou)
- chemická a teplotní stabilita
- vynikající odolnost proti korozi [20]

Použití modifikace  $\beta$ -SiC:

- přesné broušení (s plošně středěnou krychlovou strukturou poskytuje mikrojemná brusná zrna s větší tvrdostí a lepším přírodním kulovým tvarem, má výjimečné vlastnosti v oblasti přesného obrábění s nejvyšší efektivitou broušení, může výrazně zlepšit hladkost povrchu výrobku od Ra 0,2 do Ra 0,025 a výše)
- technická keramika (prášek  $\beta$ -SiC pro lisování, spékání atd.)
- elektronické součástky (pro své elektrické vlastnosti se s výhodou používá v oblasti elektrotechniky) [20]

### 2.2.3.2 Hexagonální modifikace

$\alpha$ -SiC – je vysokoteplotní modifikace karbidu křemíku, která se získává Achesonůvým procesem syntézy při teplotě do 2100 °C. Má krystalickou mřížku hexagonální (4H, 6H, 15R) se strukturou wurtzitu (Obr. 2.4). Mikrotvrdost monokrystalů je nejvyšší v polytypu 15R, nižší v polytypu 6H a v polytypu 4H ještě nižší. Průmyslově se vyrábí dva typy karbidu křemíku: zelená (polytyp 6H) a černá (polytypy 6H – 60 %, 4H – 40 %). [19], [20]



Obr. 2.4: Krystalická mřížka hexagonální modifikace  $\alpha$ -SiC .[21]

Modifikace  $\alpha$ -SiC polytyp 4H:

- struktura – mřížkový parametr (nm) -  $a = 0,30730$ ,  $c = 1,0053$
- hustota  $103 \text{ (kg/m}^3\text{)}$  -  $3,21$
- E modul (GPa) -  $220$
- zakázaný pás energií (eV) -  $3,7$  [19]

Modifikace  $\alpha$ -SiC polytyp 6H:

- struktura – mřížkový parametr (nm) –  $a = 0,30730$   $c = 1,511$
- hustota  $103 \text{ (kg/m}^3\text{)}$  -  $3,21$
- E modul (GPa) -  $220$
- zakázaný pás energií (eV) -  $4,9$  [19]

Vlastnosti modifikace  $\alpha$ -SiC jsou téměř shodné s modifikací  $\beta$ -SiC, ale rozdíl může být v hodnotách tvrdosti, pevnosti, houževnatosti, tepelné vodivosti atd. Takže modifikaci  $\alpha$ -SiC lze využít ve stejné oblasti použití jako modifikaci  $\beta$ -SiC. [20]

### 2.2.3.3 Způsoby přípravy

Základem přípravy keramiky je přesná úprava prášku, ve které hlavními kritérii pro přípravu jsou vysoká čistota vstupních surovin, kladný požadavek na mikrostrukturu produktu a granulometrii tj. požadované velikosti částic a jejich následná co nejdokonalejší homogenizace. Vzhledem k tomu je zapotřebí připravit jemnější, monodisperzní a kulovitá zrna. Prvním způsobem přípravy byl žárově slinovaný SiC (HP-SiC), který byl vyráběn způsobem slinováním s kapalnou fází při  $(30 - 40) \text{ MPa}$  a  $(1900 - 2000) \text{ }^\circ\text{C}$  s přísávkem MgO nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [16], [17]

Používá se dvou způsobů přípravy:

- reakční slinování / RB-SiC
- beztlaké slinování / S-SiC

RB-SiC - Reakčně slinovaný SiC - je vytvářen spojením SiC a C prášků, který vzniká chemickou reakcí mezi kapalným nebo plynným Si a C. Práškové těleso z modifikace  $\alpha$ -SiC může být vytvářené např. plastickým vytvářením a potom zahřáté, aby se odstranilo pojivo. Výsledné porézní těleso je infiltrováno Si v radiofrekvenčních pecích při teplotě větší než 1500 °C ve vakuu nebo inertní atmosféře. Řízeným procesem může vzniknout relativně čistý, ale porézní SiC, nebo v jiném případě díky slabé SiC-Si vazbě může dostat mechanickou pevnost při pokojové teplotě (350 – 550) MPa, která se sníží až při teplotě 1400 °C. [16]

Prášek  $\beta$ -SiC připravený z plynné fáze lze slinovat v inertní atmosféře nebo ve vakuu při teplotách (1950 – 2100) °C s malým přídavkem B a C bez přídavného tlaku. Později byl slinut i Achesonův  $\alpha$ -SiC prášek. Tento způsob přípravy SiC byl poprvé dokázán S. Procházkou v roce 1973 a je levnější a vykazující vysokou pevnost při vysokých teplotách. Tato keramika má vynikající korozní odolnost proti kyselinám a zásadám, neobsahuje žádný volný uhlík nebo grafit. V tomto procesu slinování B urychluje hraniční a objemovou difúzi a C odstraňuje vrstvy SiO<sub>2</sub> z povrchu SiC. [16]

V  $\alpha$ -SiC prášku vede dopování Al nebo B k nadměrnému růstu zrn a nízké pevnosti, zajišťuje však homogenní, jemnozrnnou mikrostrukturu. Při použití  $\beta$ -SiC prášku dochází k zhrubnutí mikrostruktury vlivem změny  $\beta$ - na  $\alpha$ -SiC (malá zrna jsou většinou typu  $\beta$ , velká  $\alpha$ ), čemuž lze zamezit slinovacími parametry (1650 – 1850) °C, výdrž 1 h. [16]

## 2.3 Základní charakteristiky slinuté keramiky – SiC

Vlastnosti keramických materiálů jsou závislé na jejich chemickém složení, mikrostruktúře a použité technologii. Struktura je ovlivněna:

- velikostí částic
- distribucí zrn
- iontovou distribucí
- přítomností různých fází

Díky orientaci zrn vlastnosti keramiky jsou velmi nehomogenní, díky orientaci zrn a výsledkem je přítomnosti několika fází s odlišnými vlastnostmi. Pochopení těchto vlastností je založeno na znalostech mikrostruktury keramiky s jejími defekty a mikroskopických procesů.

### 2.3.1 Mechanické vlastnosti

K důležitým mechanickým vlastnostem keramických materiálů patří pevnost v ohybu, tvrdost a lomová houževnatost. Pevnost keramiky je při nízkých teplotách závislá na čase. Při pokojové teplotě má materiál nižší pevnost než u kovů. S rostoucí teplotou pevnost keramiky klesá a za vyšších teplot jsou změny řízené creepovými procesy. Při těchto procesech poškození pokles pevnosti probíhá rychleji. Kromě teploty pevnost keramického materiálu souvisí s porozitou, pokud roste množství pórů, zvětšuje se velikost zrna a pevnost keramiky klesá. Lomová houževnatost představuje odolnost materiálu vůči šíření trhliny, ale díky defektům ve struktuře (póry, nečistoty), keramické materiály jsou velmi křehké. Oproti nízké hodnotě houževnatosti má keramika vysokou tvrdost a abrazivzdornost. Přídáním vláken nebo whiskerů lze zlepšit pevnost v ohybu a hodnotu houževnatosti, ale za cenu snížení tvrdosti materiálu. [29], [30]

### 2.3.2 Fyzikální vlastnosti

K fyzikálním vlastostí keramických materiálů patří tepelná roztažnost a tepelná vodivost. Tepelná roztažnost je změna rozměrů keramického materiálu vlivem změny teploty. Objem keramického materiálu se v důsledku změn teplot zvětšuje. Tepelná vodivost je u keramiky obecně nižší než u kovů, ale u keramických vícefázových soustav tato vlastnost velmi silně závisí na obsahu pórů. Tepelnou vodivost keramiky je možné ovlivňovat přidávkem dispergované fáze (do 10 %). [30]

### 2.3.3 Odolnost vůči oxidaci

Keramické materiály mají oproti kovům dobré chemické vlastnosti, tj. odolnost vůči oxidaci. Tato vlastnost je u keramiky velmi vysoká, vlivem mechanismu vytváření povrchových vrstviček v oxidáční atmosféře za vysoké teploty. Vrstvička  $\text{SiO}_2$  na povrchu materiálu, která vzniká a tím omezuje reakční rychlost a zpomaluje další oxidaci. Existence sklovité fáze na hranicích zrn vede k zhoršení odolnosti vůči oxidaci a důsledkem toho může být vysoká oxidace. [29], [30]

### 2.3.4 Odolnost proti teplotním šokům

Je důležitou vlastností z hlediska vysokoteplotního chování keramiky, protože změna teploty může vyvolat vysoká teplotní pnutí. Teplotní pnutí se vyskytují na čelech trhlin a vadách, které jsou spojeny s různými nehomogenitami keramického materiálu. Příčinou takové citlivosti většiny keramických materiálů je nízká pevnost v tahu a křehkost materiálu. Parametr odolnosti keramiky vůči teplotnému pnutí je tím vyšší, čím je vyšší lomové napětí a čím je nižší hodnota tepelné vodivosti a Youngův modul pružnosti. [29], [30]

## 2.4 Metody hodnocení vlastnosti slinuté keramiky – SiC

Pomocí technického zkoušení keramického materiálu lze určit hodnoty charakteristik, potřebné pro stanovení mechanických vlastností keramických materiálů. Ke stanovení těchto vlastností se nejčastěji používá:

- mez pevnosti v ohybu  $R_{mo}$
- tvrdost a mikrotvrdost HV
- lomová houževnatost  $K_{IC}$  [29]

Metody hodnocení vlastnosti keramických materiálů:

- tříbodový (čtyřbodový) ohyb
- zkouška mikrotvrdosti
- stanovení lomové houževnatosti ze zkoušky mikrotvrdosti
- scanning electron microscopy (elektronová mikroskopie)
- rtuťová porozimetrie atd

### 2.4.1 Tříbodový (čtyřbodový) ohyb

Pro stanovení mechanických vlastností v ohybových zkouškách se nejčastěji používá tříbodový nebo čtyřbodový ohyb u materiálů, u kterých to není možné s dostatečnou přesností nebo je obtížné určit některé veličiny z tahových či tlakových zkoušek. Ve zkušebním vzorku při namáhání v ohybu je napětí rozloženo na maximální v krajních vrstvách (tahové

a tlakové v závislosti na působení síly) a nulové uprostřed (neutrální vrstva). Napětí v ohybu pro tříbodový ohyb se definuje [1]

$$\sigma_y = \frac{M_o}{W} \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

kde  $W$  je modul průřezu [ $\text{mm}^3$ ],  $M_o$  je ohybový moment [ $\text{N}\cdot\text{mm}$ ]. [26]

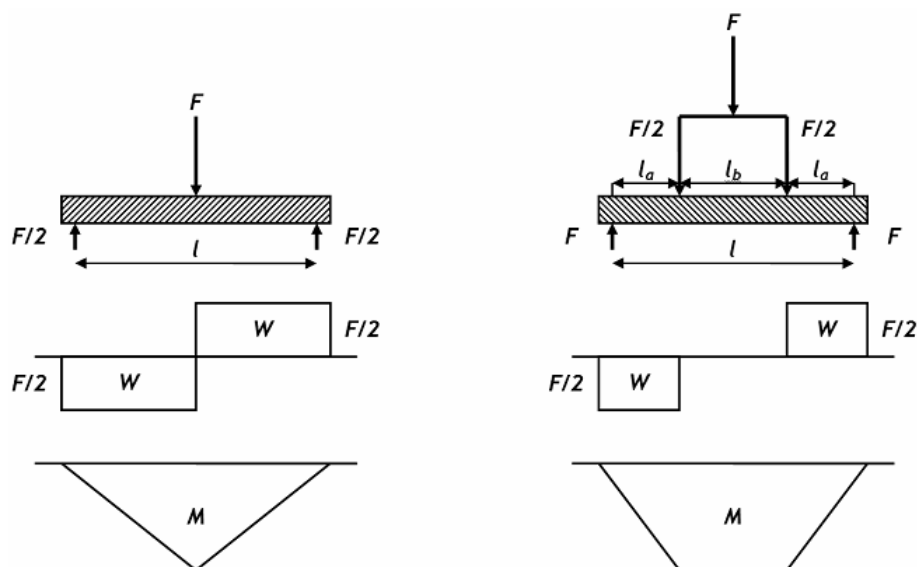
$$M_{\text{max}} = \frac{F_{\text{max}} \times l}{4} \quad [\text{N}\cdot\text{mm}], \quad W = \frac{b \times h^2}{6} \quad [\text{mm}^3], \quad W = \frac{\pi \times d^3}{32} \quad [\text{mm}^3]$$

Napětí v ohybu pro čtyřbodový ohyb pro obdélníkový (hranol) a kruhový (válec) průřez se definuje [2]

$$\sigma_y = \frac{F_{\text{max}} \times m}{W} \quad [\text{MPa}], \quad \sigma_y = \frac{F_{\text{max}} \times m}{0,098 \times d} \quad [\text{MPa}] \quad (2)$$

Ohybová zkouška (se snímačem průhybu) se používá pro keramiku – konstrukční keramika ČSN EN 843, keramické kompozity ČSN EN 658, pro plasty ČSN EN ISO 178 a kompozity na bázi plastů např. ČSN EN ISO 14125 vlákny vyztužené plastové kompozity a pro litinu s lupínkovým grafitem ČSN 42 0361 a některé nástrojové oceli. [25]

V ohybových zkouškách se používají zkušební tělesa ve tvaru trámce umístěného na dvou podpěrách o předepsané vzdálenosti. Zkouška spočívá v tom, že síla působí na těleso uprostřed mezi podpěrami (tříbodový ohyb) anebo je rozdělena na dvě stejné velké síly působící v určité vzdálenosti od podpěr (čtyřbodový ohyb) (Obr. 2.5). [26]



Obr. 2.5: Schema tříbodového a čtyřbodového ohybů. [26]



Pomocí ohybové zkoušky lze stanovit modul pružnosti, zejména u polymerů s malou tažností, ze vztahu [3]

$$y = \frac{F \times l^3}{48 \times E_y \times I} \quad [\text{mm}] \quad (3)$$

kde  $y$  je průhyb zkušebního tělesa. [26]

## 2.4.2 Měření mikrotvrdomosti

Princip zkoušky mikrotvrdomosti se neliší od měření makrotvrdomosti dle Vickersa nebo Knoopa. Rozdíl jen v užívání nižších hodnot zatížení v rozsahu 4 mN až 2 N. [22]

Podstata zkoušky mikrotvrdomosti dle Vickerse je vtlačování diamantového vnikajícího tělesa (indentor) ve tvaru čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem  $136^\circ$  do povrchu zkušebního tělesa pod zkušebním zatížením  $F$  (Obr. 2.6). Následně se měří úhlopříčka vtisku na povrchu tělesa po odlehčení zkušebního tělesa. Po odlehčení indentoru při užívání malých zátěžných sil je se velikost vpichu zmenší vlivem elastické deformace. V porovnání hodnot tvrdosti získaných při měření makrotvrdomosti a mikrotvrdomosti pro stejný materiál platí, že hodnoty mikrotvrdomosti budou vyšší než hodnoty makrotvrdomosti kvůli velikosti zátěžné síly a hloubkou vtisku. Vickersova metoda mikrotvrdomosti je vhodná k měření menších pravidelných ploch, a oproti metodě pro měření makrotvrdomosti vyžaduje pro zjištění hodnot mikrotvrdomosti přesnější a nákladnější vybavení. Pro určení mikrotvrdomosti materiálu je využíván vztah [1]

$$HV = 0,102 \times \frac{2 \times F \times \sin \frac{136}{2}}{d^2} = 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

kde  $HV$  je mikrotvrdomost podle Vickerse,  $F$  je zkušební zatížení [N],  $d$  je průměrná úhlopříčka vtisku [mm]. [22], [23], [24]

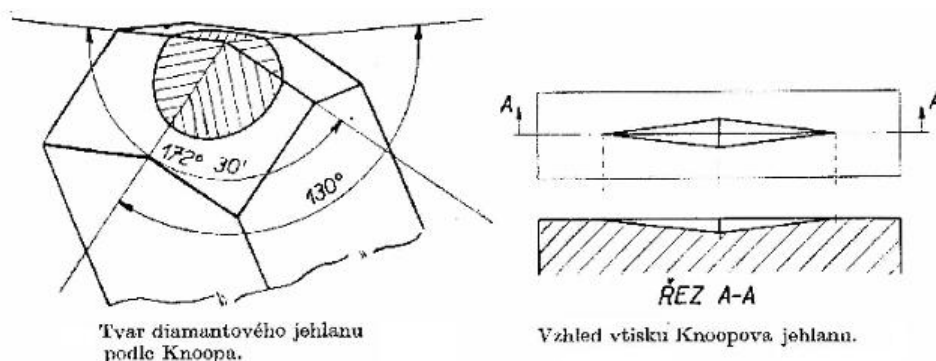


Obr. 2.6: Tvar diamantového jehlanu a vzhled vtisku podle Vickerse. [25]

Podstata zkoušky dle Knoop je stejná jako u Vickersové metody, ale má rozdíl v diamantovém indentoru ve tvaru čtyřbokého jehlanu s vrcholovými úhly  $172,5^\circ$  a  $130^\circ$  a se měří pouze delší úhlopříčka (Obr. 2.7). Hodnota tvrdosti je určena podle vztahu [2]

$$HK = 1,4509 \times \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

Kde HK - mikrotvrdość dle Knoop, F - zkušební zatížení [N], d - velikost delší úhlopříčky vtisku [mm]. [22], [24]



Obr. 2.7: Tvar diamantového jehlanu a vzhled vtisku podle Knoop .[24]

### 2.4.3 Lomová houževnatost

Lomová houževnatost představuje odolnost materiálu vůči šíření trhliny. Používají se speciální zkoušky pro keramické materiály nebo indentační zkoušky pro měření mikrotvrdości, ze kterých se dopočítávají hodnoty. Nejvhodnější speciální zkoušky v současnosti jsou metodiky dle americké normy ASTM 1304 – 89. V indentačních zkouškách se lomová houževnatost dopočítává z trhlín po zkoušce mikrotvrdości dle Vickerse nebo Knoop. Při vytvoření indentorem vtisku na povrchu materiálu v křehké keramice vzniká napětí, které vede k tvorbě trhlín v blízkosti vpichu. Součet délek a charakter těchto trhlín je možno využít pro stanovení lomové houževnatosti keramiky. Čím je délka trhlín delší, tím nižší je hodnota lomové houževnatosti. [29]

Vztah pro výpočet hodnoty lomové houževnatosti  $K_{IC}$  podle A. G. Evanse a E. A. Charlse [1]

$$\frac{K_{IC} \times \Phi}{H \times \sqrt{a}} = 0,15 \times k \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (1)$$

kde  $K_{IC}$  je lomová houževnatost [ $N \cdot mm^{-3/2}$ ],  $\Phi$  je faktor stlačení ( $\approx 3$ ),  $k$  je materiálový součinitel (pro keramiku 0,2 až 0,3) a je polovina úhlopříčky vtisku [ $\mu m$ ],  $c$  je součet poloviny délky vtisku + délka přilehlé trhliny [ $\mu m$ ],  $H$  je tvrdost dle Vickerse. [29]

Tento vztah byl pro výpočet hodnot lomové houževnatosti  $K_{IC}$  keramiky upraven Tanakou [2]

$$K_{IC} = 0,075 \times F \times c^{-\frac{3}{2}} \quad [N \cdot mm^{-3/2}] \quad (2)$$

kde  $F$  je síla zatížení [N]. [29]

#### 2.4.4 Elektronová mikroskopie

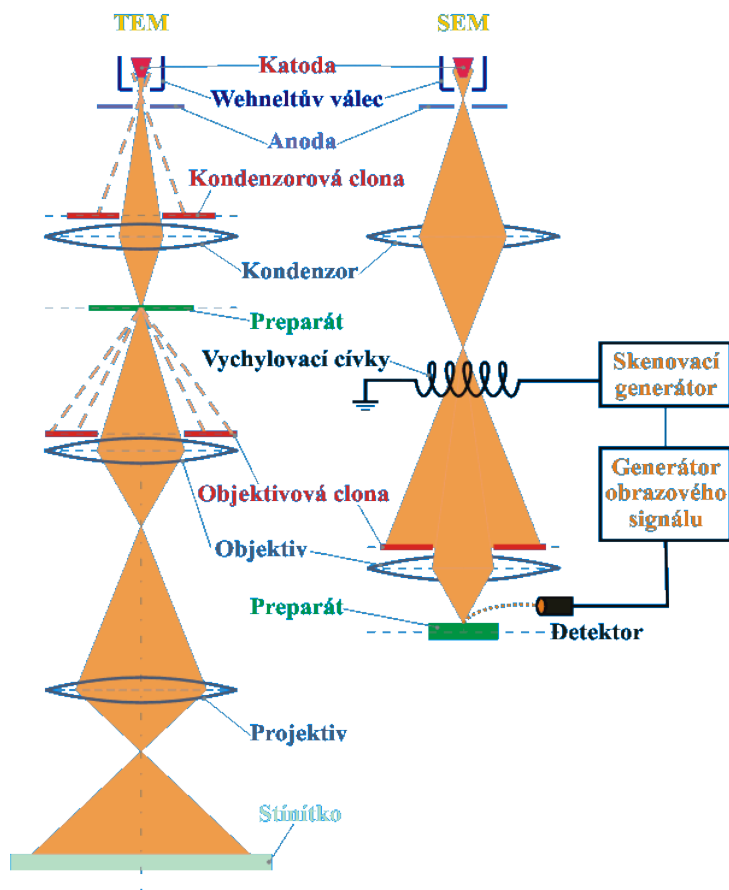
Elektronová mikroskopie je metoda umožňující zkoumání mikrostruktury objektů pomocí mikroskopu. Elektronový mikroskop je optický přístroj, ve kterém mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká jako emisí elektronů z katody směřující k anodě a fokusován elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem. Ten svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem (Obr. 2.8). Podle fyzikální tvorby obrazu lze rozdělit elektronovou mikroskopii na základní druhy:

- transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) - zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí transmisních elektronů (TE), elektrony procházející skrz vzorek a až pak jsou detekovány na zobrazovací systém.
- skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) [27]

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) – mikroskop, ve kterém obrazení povrchu vzorku probíhá pomocí sekundárních elektronů (SE) nebo zpětně odražených elektronů (BSE). Urychlovací napětí elektronů je nejčastěji (0,1 – 30) kV. Mikroskop funguje na rastrovacím principu, který spočívá v tom, že elektronový svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v neviditelném rastru a výsledný obraz se vytváří postupným skenováním. Rastrovací princip byl publikován v roce 1938 fyzikem Manfred von Ardenne a používal se v transmisním elektronovém mikroskopu STEM a v roce 1942 byl zkonstruován V.K. Zworykinem první SEM s rastrovacím principem. [27], [28]

SEM mají několik typů detektorů signálu:

- SE detektor – detektor sekundárních elektronů
- BSE detektor – detektor zpětně odražených elektronů
- TE detektor – detektor prošlých elektronů
- EDS / WDS- detekce charakteristického RTG záření
- EBSD – difrakce zpětně odražených elektronů [28]



Obr. 2.8: Optická soustava elektronového mikroskopu .[27]

Rozlišení je jedním z důležitějších parametrů mikroskopu. Rozlišení vždy závisí na nastavení mikroskopu a detekovaném signálu. Rozlišovací schopnost se demonstruje pomocí vhodných preparátů - nejčastěji zlato na uhlíkové podložce. Vhodné vždy uvadět za jakých podmínek bylo rozlišení dosaženo. [27], [28]

Elektronové mikroskopy se využívají v oblastech jako např. v materiálovém výzkumu nebo v biologických aplikacích a patří mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do mikrostruktury objektů. Poskytuje komplexní informaci o mikrostruktuře, chemickém složení a o mnoha dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. [28]

## 2.4.5 Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je metoda, která založena na měření objemu rtuti vniknuté do sítě pórů materiálu při působení tlaku. Rtuť je nesmáčejší kapalina pro většinu běžných pevných látek, a proto v kontaktu se vzduchem nebo ve vakuu nemůže být spontánně absorbována póry pevné látky z důvodu povrchového napětí. Díky vnějšímu tlaku úměrnému velikosti póru tento odpor může být překonán. Pro účel experimentální porozimetrie vztah mezi velikostí póru a tlakem rtuti je založen na Young-Laplace rovnici, ale poprvé toto vyjádřil v roce 1921 Washburn, který uvedl, že tlak potřebný k vtažení rtuti do kapilárního póru, je vztažen k poloměru kapiláry rovnicí [1]

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p} \quad [\mu\text{m}] \quad (1)$$

kde  $r$  je poloměr hrdla póru [ $\mu\text{m}$ ],  $\sigma$  je povrchové napětí rtuti [MPa],  $\theta$  je úhel smáčení mezi kapalinou a pevnou látkou [ $^\circ$ ] a  $p$  je tlak [MPa]. Rovnice ukazuje, že poloměr póru je nepřímo úměrný působícímu tlaku a je používána pro výpočet rozdělení velikosti pórů z údajů získaných rtuťovou porozimetrií. [31]

## 2.5 Aplikace a perspektiva slinuté keramiky a metody SPS/FAST

### 2.5.1 Aplikace a perspektiva SPS/FAST

V současné době průmysl stále vyžaduje, aby všechny výrobky měli požadované speciální vlastnosti, jako je například dosažení nano nebo ultrajemné struktury, nebo struktur s mimořádnou homogenitou v kombinaci se 100 % hustotou. Tyto vlastnosti výrobků také vyžadují speciální požadavky na technologie, procesy výroby a provozní parametry. Vidíme velmi velký potenciál způsobu výroby metodou SPS pro keramické materiály a také pro materiály, které jsou vyráběné lisováním za tepla (nitrid bóru, kompozity  $\text{TiB}_2$  / BN, oxid hlinitý, zesílený SiC,  $\text{B}_4\text{C}$  atd), což umožňuje vyrobit produkty s vysokou hustotou a tvrdostí. Vzhledem ke krátké době trvání výrobních cyklů SPS máme možnost získat výrobky v konečné podobě a s tím i šetřit náklady na dokončovacích procesech. Kromě získání nanomateriálů způsobem SPS můžeme také k výrobě keramiky s požadovanou strukturou použít metodu «kování + slinování» (sinter forging). Krátká doba výrobního cyklu umožňuje vytvářet nové materiály pro nejrůznější aplikace (řezací, obráběcí materiály a odolné proti opotřebení, biomateriály, multifunkční materiály), např. kompozity BN/WC/Co, v biomateriálech, například kompozity  $\text{ZrO}_2$  s vysokou pevností, které nelze slinovat běžnými způsoby. Metoda SPS / FAST umožňuje nejefektivnější

získání vysoké hustoty funkčního materiálů, a dokonce i oxidové keramiky ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , spinel). [14], [15]

V perspektivě dalšího využití SPS/ FAST je založeno na 2 hlavních cílech:

- vytvoření spolehlivých technických nástrojů, umožňujících dosažení požadovaných maximálních teplot bez přetížení systému
- snížení doby cyklu slinování do několika sekund [15]

Technologie Spark Plasma Sintering může být použita v elektrotechnice, strojírenství, automobilovém průmyslu a zdravotnictví, ale hlavním úkolem bude zajistit opakovatelnost procesu a nalézt řešení problému malé životnosti forem. Proto je potřebné optimalizovat formy z hlediska požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností materiálu, a to zejména s ohledem na vysoké teploty slinování. [14], [15]

Vzhledem k tomu, že požadavky na novou technologii narůstají, úspěšný rozvoj lze očekávat pouze tehdy, kdy se podaří snížit náklady na provoz. [15]

## 2.5.2 Aplikace a perspektiva SiC

Jak už bylo řečeno, klíčovým materiálem v nových technologiích je tzv. «progresivní keramika» a z toho nejrozšířenějším typem je karbid křemíku (neoxidová keramika). Díky své vysoké tvrdosti a ostatním výjimečným mechanickým, fyzikálním a teplotním vlastnostem má keramika velmi velký rozsah použití a perspektivu do budoucnosti.

- Brusné a řezné nástroje - V moderním zpracovatelském průmyslu pro obrábění je keramika používána v obráběcích procesech jako broušení, řezání vodním paprskem a pískování. Směs jemnozrnného prášku karbidu křemíku v oleji, glycerinu nebo ethylenglykolu se používá v procesu řezání drátem polovodičových monokrystalů na plátky (destičky). [21]
- Konstrukční materiály - Karbid křemíku se používá k vytvoření mechanických ucpávek, součást sendvičů k ochraně zbraní a vojenské techniky. Perspektivně se uvažuje v leteckém průmyslu pomocí materiálu z karbidu křemíku nahradit pracovní a tryskové lopatky vysokoteplotních plynových turbin z žarupevných slitin niklu. Nízké odolnosti proti nárazu a nízké houževnatosti karbidu křemíku zatím tyto aplikace nedovoluje. [21]
- Automobilový průmysl - Infiltrovaný křemík v materiálu "kompozit uhlík-uhlík" se používá k výrobě kvalitních keramických kotoučových brzd a se používá také ve filtrech

diesellových motorů pro odstraňování tvrdých částic. Disky tohoto materiálu jsou používány u některých luxusních sportovních vozů: Porsche Carrera GT, Bugatti Veyron, Chevrolet Corvette ZR1, Bentley, Ferrari, Lamborghini. [21]

- Elektronika a elektrotechnika - Karbid křemíku se používá pro výrobu varistorů, ventilních přepínačů pro ochranu zařízení proti přepětí, ultrarychlých vysokonapěťových Schottkyho diod, N-MOS tranzistorů a vysokoteplotních tyristorů. Pro výrobu polovodičových součástek jsou používány pouze dva podtypy modifikace  $\alpha$ -SiC - 4H-SiC a 6H-SiC. SiC je stále jednou z nejdůležitějších složek pro výrobu LED - je populární osnova pro pěstování nitridu gallia, ale také slouží jako rozvaděče tepla v oblasti vysoce výkonných LED. [21]
- Astronomie a optika – Karbidu křemíku je teplotní stabilní materiál a proto má velmi široký rozsah využití pro výrobu křemíkových matric na zrcadlové prvky různých optických systémů, jako jsou astronomické teleskopy a systémy přenosu výkonu pomocí laserového záření. [21]
- Pyrometrie - Vláknem z karbidu křemíku o průměr 15 mikronů se používají pro optickou metodu měření teploty plynů. Vláknem nemají žádný vliv na proces spalování, a jejich teplota skoro stejná s teplotou plamene. [21]
- Jaderná energetika - Vzhledem ke svým vlastnostem karbid křemíku používán také i v jaderné energetice. Karbid křemíku, spolu s jinými materiály, je používán jako izotropní strukturální vrstva pro prvky jaderného paliva ve vysokoteplotních reaktorech. Také z karbidu křemíku se vyrábí pouzdra pro dlouhodobé skladování a likvidaci jaderného odpadu. [21]
- Katalyzátor - Vysoká odolnost proti oxidaci karbidu křemíku a objevování nových způsobů syntézy  $\beta$ -SiC s větším povrchem vede k velkému zájmu v použití jako heterogenního katalyzátoru a katalyzátor při oxidaci uhlovodíků. [21]

### 3. Experimentální část

Experimentální část práce byla prováděna ve spolupráci s ÚFP AV ČR v.v.i. a ICDAM při ÚMI FS ČVUT. Cílem práce je porovnání struktury kompozitů s SiC matricí při různých podmínkách přípravy materiálu metodou SPS (Spark Plasma Sintering), mikroskopické vyhodnocení porozity, rozložení výztuže a rozhraní výstuž – matrice, ověření mechanických vlastností a porovnání jednotlivých materiálů. Na vzorcích byly prováděny mikroskopické analýzy, měření mikrotvrdomosti, stanovení meze pevnosti v ohybu  $R_{m0}$  pomocí ohybové zkoušky a stanovení lomové houževnatosti  $K_{IC}$ .

#### 3.1 Vzorky

Pro experimentální část ve spolupráci s ÚFP AV ČR byly k analýzám dodány polotovar – prášek SiC a vzorky ve formě tablet o průměru 20 mm a výšce 5 mm (Obr. 3.1). V rámci přípravy experimentu bylo vybráno několik typů vzorků pro slinování. Základní vzorky jsou čistý prášek z SiC (SiC 1) a čistý SiC slinovaný při jiných parametrech (SiC 2, SiC 3), dále různé variace: SiC s příměsí Ti, SiC + krátká mělněná uhlíková vlákna a SiC + whiskery.



Obr. 3.1 : Dodané vzorky SiC



### 3.1.1 Příprava vzorků

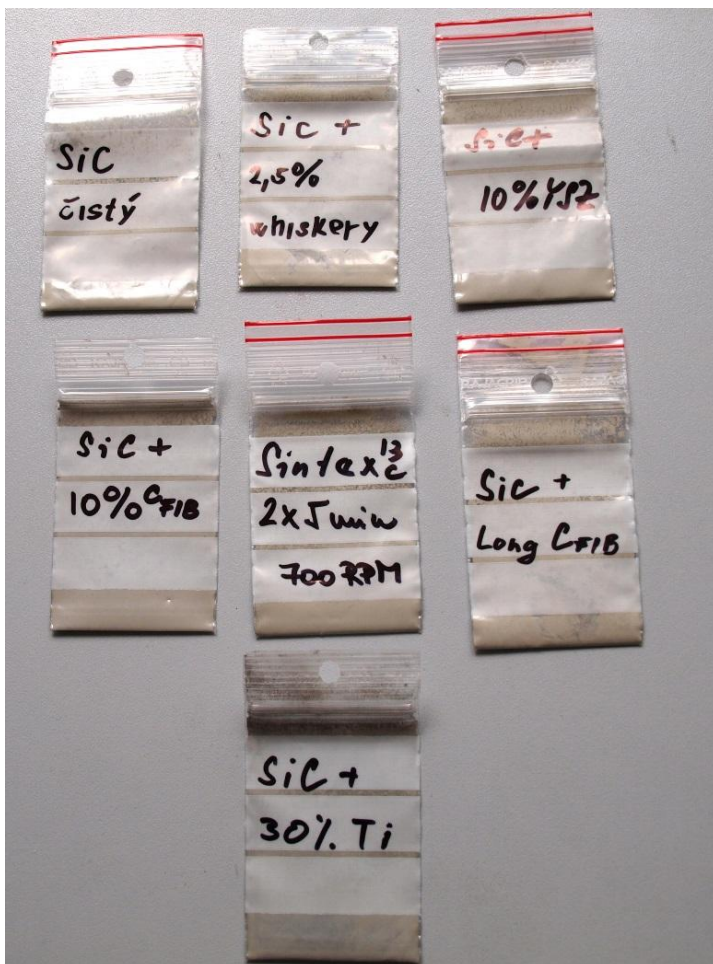
V rámci experimentu bylo vytipováno několik variant pro slinování: čistý prášek z SiC (SiC 1), čistý SiC slinovaný při odlišných parametrech (SiC 2, SiC 3), dále různé variace SiC s příměsí Ti a uhlíkovými vlákny (Obr. 3.2). Nejprve byl pro experiment třeba určit váhový poměr jednotlivých složek v prášku. Příprava uhlíkových vláken (příměsí) spočívala v nastříhání a v rozemletí vláken pomocí vibračního diskového mlýnu RS 200 značky Retsch. Dále výsledná směs o hmotnosti 5 gramů (prášek a příměsí) byla nasypána do grafitové zápusky pro SPS slinování. Pro spuštění odsávání obsahu komory a následnému slinování bylo třeba zavřít dvířka podtlakové komory.

Pro slinování bylo použito zařízení pro rychlé slinování prášků SPS 10-4 (Thermal Technology, USA), které je opatřeno lisem se silou 100 kN. Zdroj pulsovatelného stejnosměrného napětí aparátu je schopen produkovat proud až 4000 A při napětí 10 V a teplotu až 2400 °C.

Pro vzorky čistého SiC 1, SiC + 10 % uhlíkových vláken a SiC + whiskery byl proces slinování naprogramován stejně. Byla použita teplota 1800 °C při teplotním gradientu 100 °C za minutu a tlak byl zvolen 55 MPa (Tab. 1).

*Tab. 1: Parametry slinování*

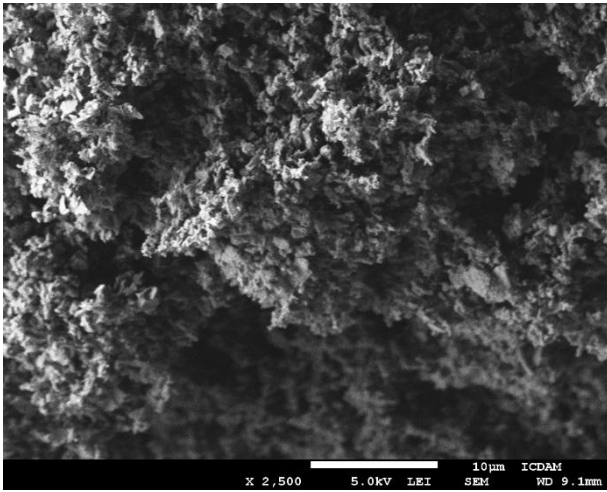
<b>Teplota</b>	1800 °C
<b>Tlak na vzorek</b>	55 MPa
<b>Výdrž na teplotě</b>	1 minuta
<b>Teplotní gradient</b>	100 °C/min



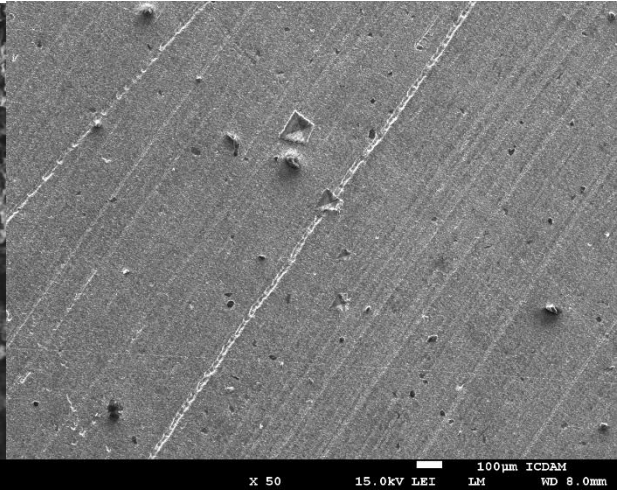
Obr. 3.2 : Dodaný prášek SiC

### 3.2 Elektronová mikroskopie

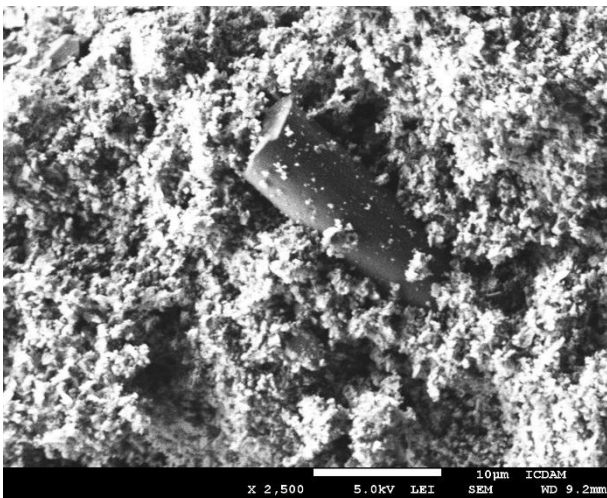
Mikroskopické vyhodnocení bylo provedeno v laboratořích Inovačního centra diagnostiky a aplikace materiálů (ICDAM) při ÚMI FS ČVUT. Pro hodnocení bylo použito 5 druhů prášku a 6 vzorků o průměru 20 mm a výšce 5 mm. Analyzování probíhalo na řádkovacím elektronovém mikroskopu s Schottkyho termoemisní katodou JEOL JSM 7600F. Před pozorováním pomocí elektronového mikroskopu byly všechny vzorky připraveny nanášením vrstvičky Cr ve vakuovém napařovacím zařízení JEOL JEE – 4X. Na základě pořízených snímků byl prováděn kvalifikovaný odhad teoretické hustoty podle etalonu, a proto hodnoty míry slinutí materiálu pro všechny vzorky jsou přibližné. Mikrostruktura použitých prášků a povrchy vyrobených kompaktních vzorků jsou uvedeny na Obr. 3.3 - 3.13.



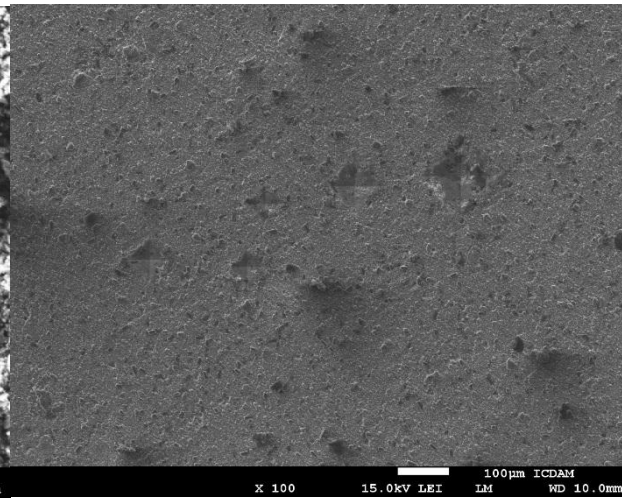
Obr. 3.3: Prášek čistého SiC



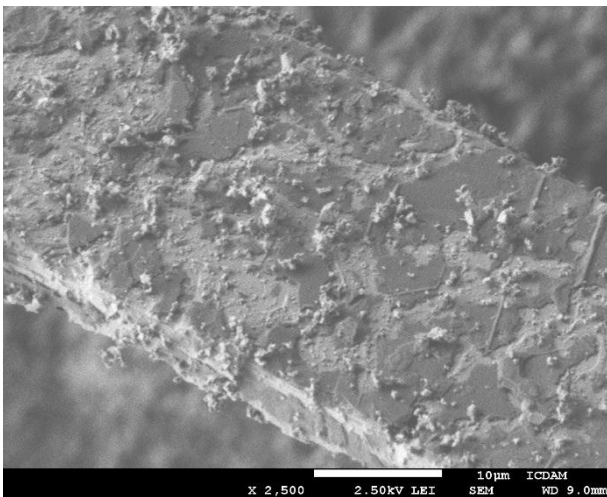
Obr. 3.4: Povrch čistého SiC



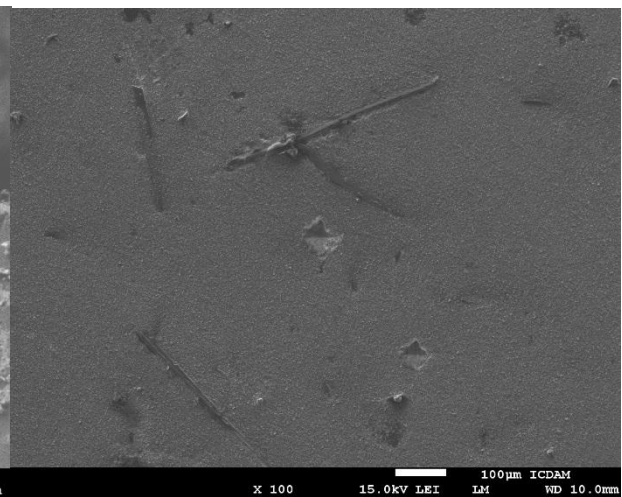
Obr. 3.5: Prášek SiC + 10 % C<sub>FIB</sub>



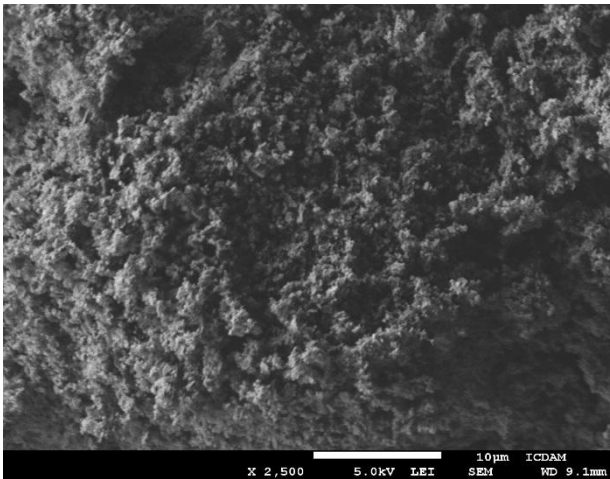
Obr. 3.6: Povrch SiC + 10 % C<sub>FIB</sub>



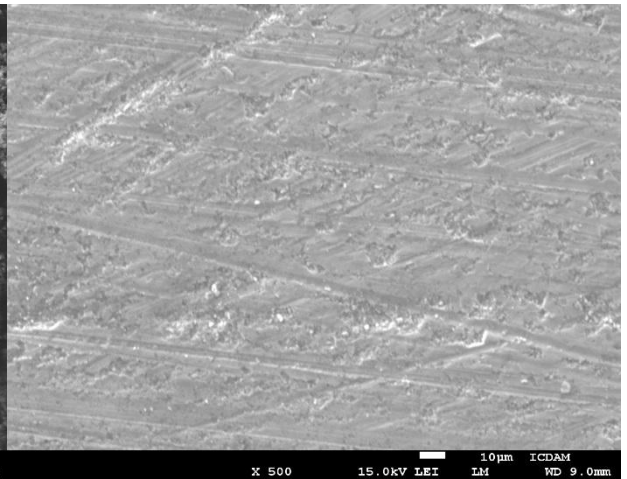
Obr. 3.7: Prášek SiC + 2,5 % whiskerů



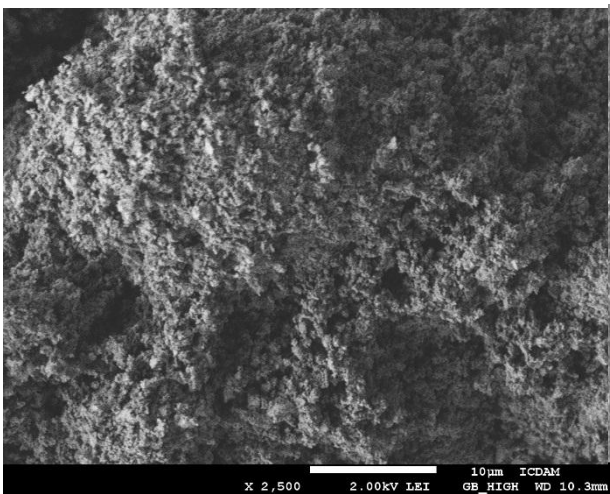
Obr. 3.8: Povrch SiC + 2,5 % whiskerů



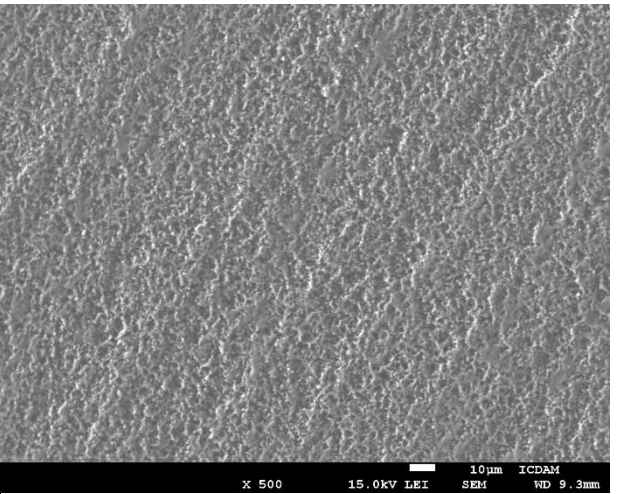
Obr. 3.9: Prášek TiSiC



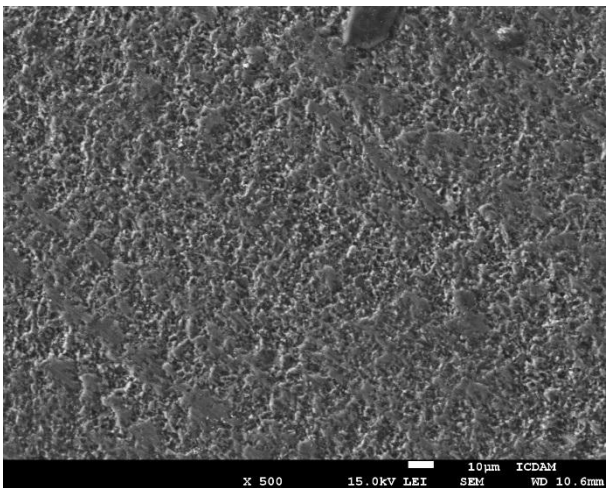
Obr. 3.10: Povrch TiSiC



Obr. 3.11: Prášek Sintex



Obr. 3.12: Povrch SiC 2



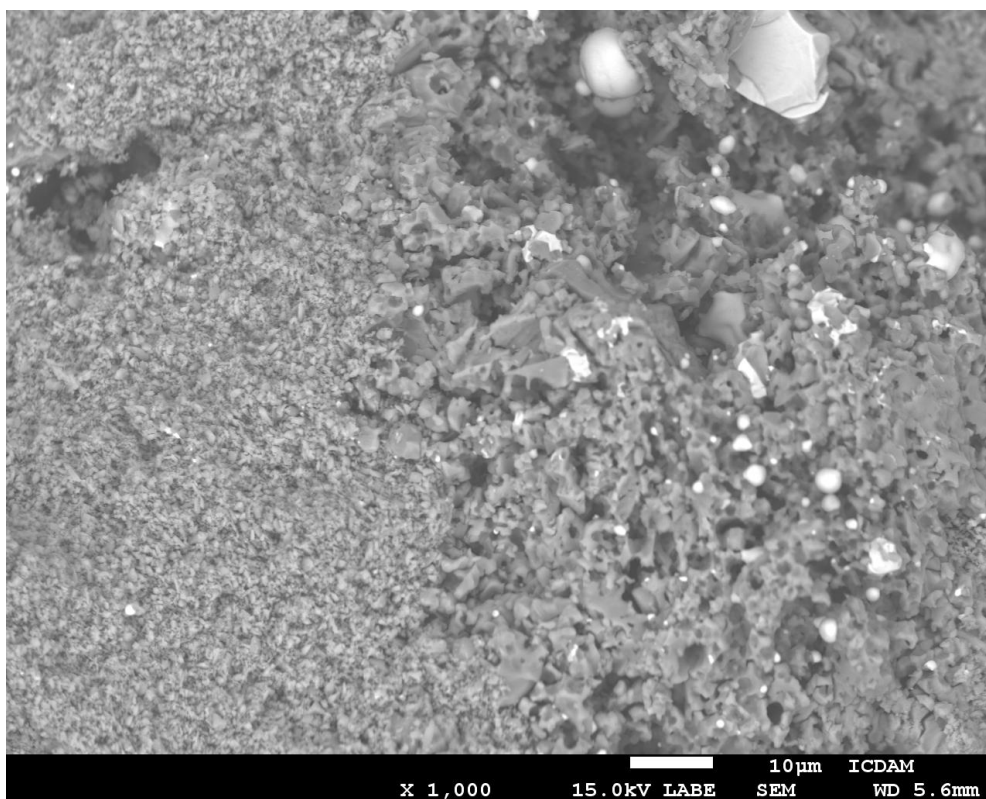
Obr. 3.13: Povrch SiC 3

### 3.2.1 Čistý SiC (SiC 1)

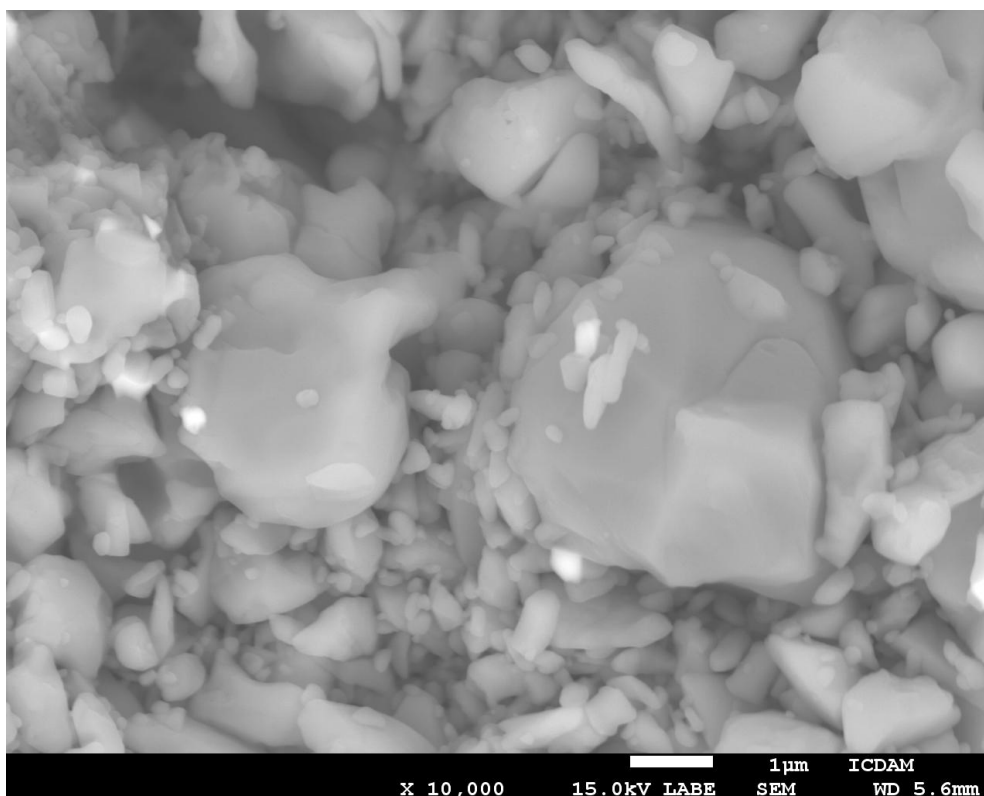
První slinutý vzorek je čistý SiC, který neměl ve výchozím prášku přídavná plniva anebo pomocné slinovací aditivum. Tento vzorek byl vybrán jako etalon pro následné porovnání a vyhodnocení ostatních vzorků.

#### Mikrostruktura

Vyleštěný vzorek byl dokumentován pomocí elektronového mikroskopu JEOL JSM 7600F. Ze snímku je vidět, že povrch a mikrostruktura vzorku vypadá jako vlhký písek a že téměř není slinutý (obr. 3.14). Malé části zrn substrátu se již začali slinovat a vytvářet první krčky. Na základě vyhodnocení snímku (obr. 3.15) (plošné porozity) byla odhadnuta teoretická hustota nebo míra slinutí materiálu přibližně 50 %. Dodaný vzorek z čistého SiC obsahuje přibližně 2/3 6H SiC, které má uspořádání atomů v buňce ABCABC. Zbývá 1/3 je tvořena z velké části 4H SiC s uspořádáním atomů v buňce je ABCB a přibližně 1/10 je tvořena uspořádáním 15R SiC.



Obr. 3.14: Mikrostruktura čistého SiC



Obr. 3.15: Mikrostruktura čistého SiC – detail

### 3.2.2 SiC + 10 % C<sub>FIB</sub>

Vzorek se skládá z prášku SiC a 10 % uhlíkových vláken. Vlákna byla nejprve nastříhána na kousky o velikosti (0,5 – 4) mm a poté ještě mēlněna do krátkých vláček o velikosti (9 – 15) μm. Také při mēlnění došlo k přelomení vláken, a proto se výsledná velikost vláken dále zredukovala.

#### Vlastnosti použité uhlíkové tkaniny

Pro přípravu vzorku byla použita křížově pletená uhlíková tkanina T300 firmy TORAYCA. Základní vlastnosti tkaniny popisuje Tab. 2.

Tab. 2: Vlastnosti tkaniny T300

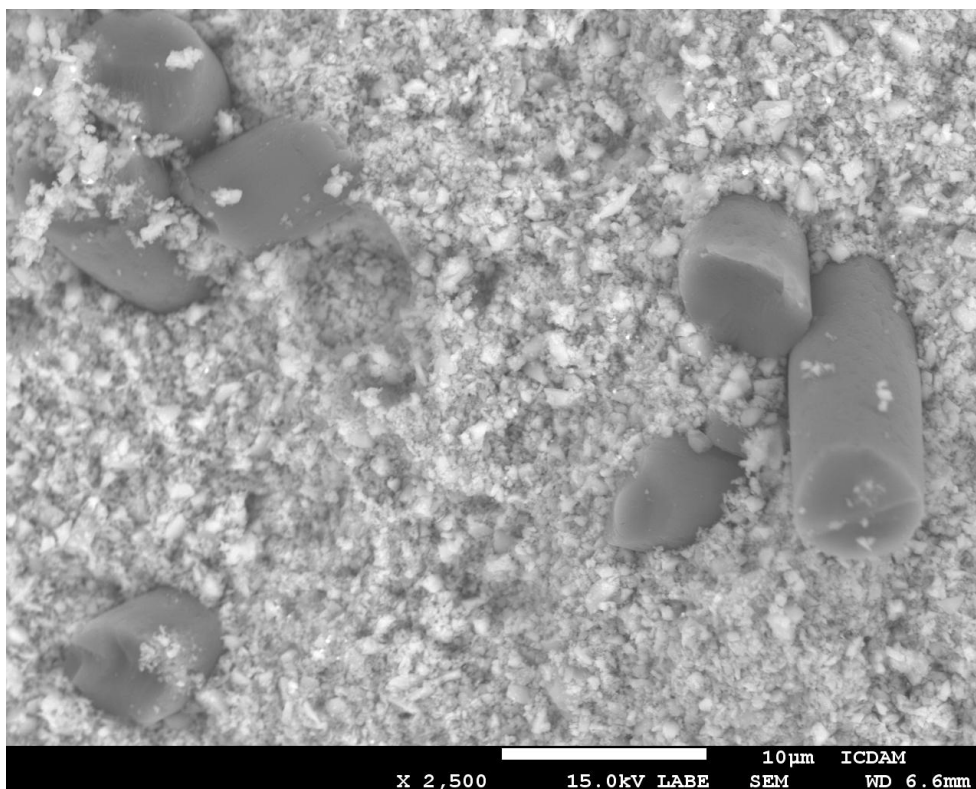
<b>Průměr jednoho vláčekna</b>	7 μm
<b>Hustota materiálu jednoho vláčekna</b>	1,76 g/cm <sup>3</sup>
<b>Pevnost v tahu</b>	230 GPa
<b>Počet vláken v jednom svazku</b>	3000



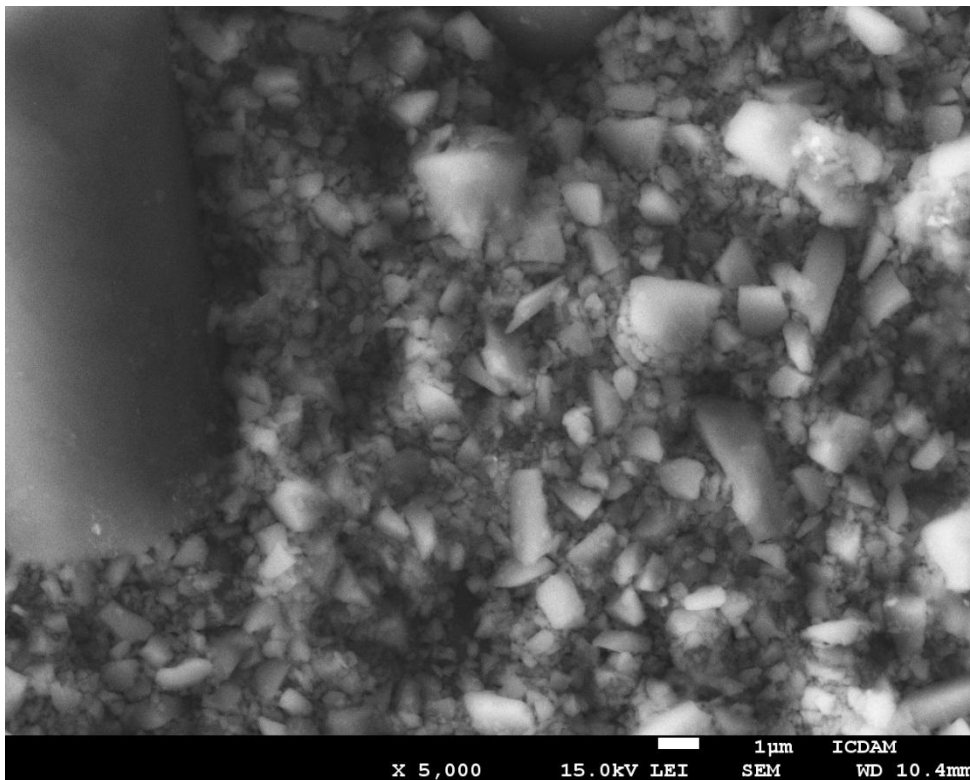
## Mikrostruktura

U tohoto vzorku dochází k vytváření krčku mezi práškem a uhlíkovým vláknem. Chování materiálu s obsahem uhlíkových vláken bylo při slinování odlišné a proto teoretická hustota nebo míra slinutí vzorku je přibližně (55 – 65) %. Vzhledem k lepší elektrické a tepelné vodivosti mikrostruktura neobsahuje drobné částice prášku, protože při slinování takto různorodého prášku dochází nejprve ke spojování menších a následně větších zrn prášku. Při dosažení správné velikosti se zrna začínají deformovat a tvořit kompaktní celek.

Při hodnocení mikrostruktury oblasti materiálu (Obr. 3.16, 3.17), kde dochází ke kontaktu vláken s SiC lze pozorovat četné krčky mezi uhlíkovým vláknem a okolními zrny SiC díky dobré elektrické vodivosti uhlíkových vláken. Nicméně větší výskyt krčků nemá zásadní vliv na teoretickou hustotu vzorku. Také lze říci, že přes nevhodně nastavené parametry slinování a špatně rozptýlená vlákna výztuže, byla jejich adheze k matici dobrá.



Obr. 3.16: Mikrostruktura SiC + 10 % uhlíkových vláken



Obr. 3.17: Mikrostruktura SiC + 10 % uhlíkových vláken – detail

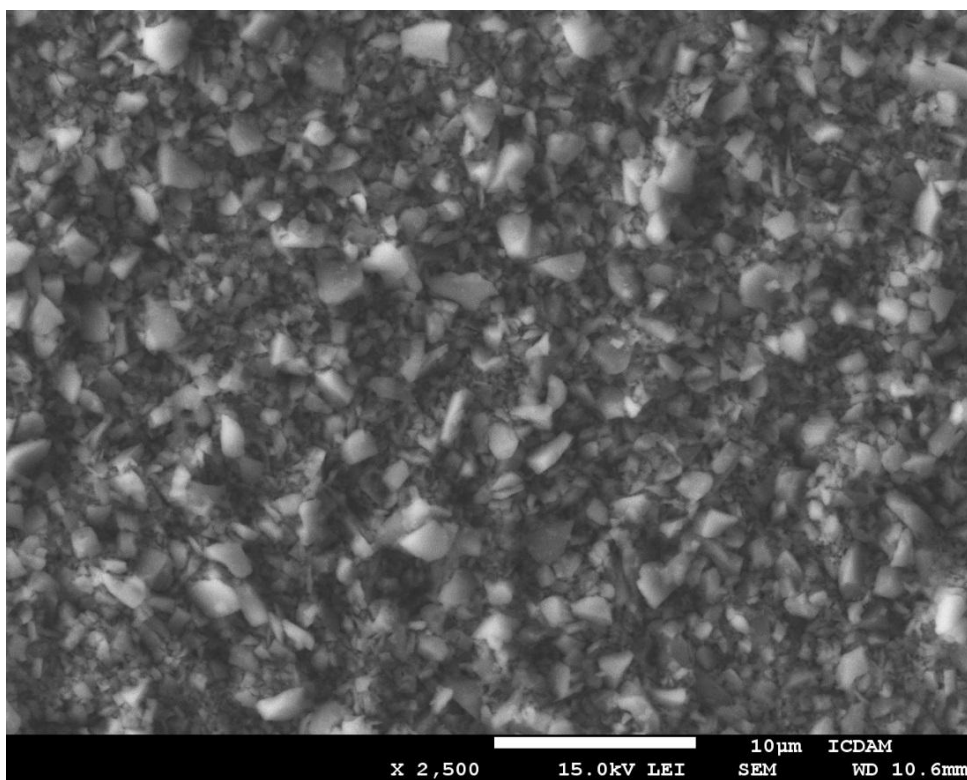
### 3.2.3 SiC + 2,5 % WHISKERY

Vzorek se skládá z prášku SiC a 2,5 % vláken  $\beta$ -SiC<sub>w</sub> (whiskers) výrobce H. C. Starck, což je monokrystalické vlákno, jehož základem jsou karbid křemíku a grafit. Hmotnostní podíl je 9/1 ve prospěch SiC.

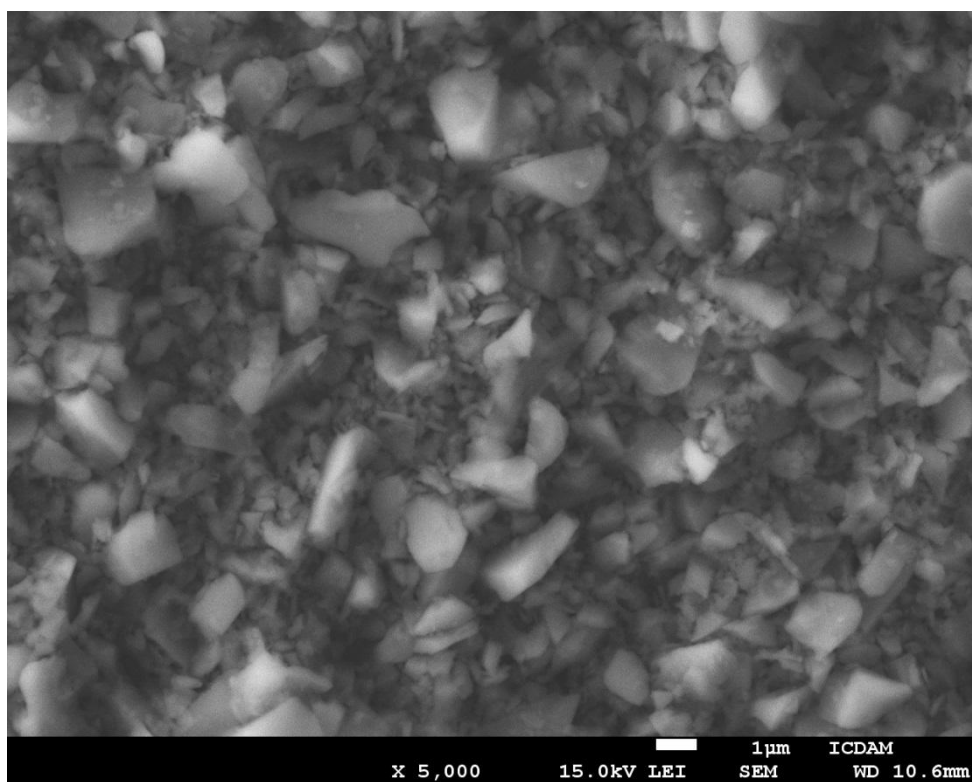
#### Mikrostruktura

Ze snímku (Obr. 3.18) je patrné, že u tohoto vzorku je v mikrostruktuře zřetelně není rozpoznatelné vlákno od prášku. U vzorku stejně jako u vzorku SiC s uhlíkovými vlákny dochází k vytváření krčků mezi práškem a monokrystalickým vláknem, ale u vzorku SiC s whiskery došlo k mírně menšímu slnutí pohybujícímu se okolo 50 % (Obr. 3.18, 3.19). Takže tento vzorek má podobně jako vzorek SiC s uhlíkovými vlákny nastaven proces slinování zrn prášku v kompaktní celek a následně zajištění dobrou adhezi whiskerů k matrici (Obr. 3.18).





Obr. 3.18: Mikrostruktura keramické matrice vzorku SiC + 2,5 % whiskerů



Obr. 3.19: Mikrostruktura keramické matrice vzorku SiC + 2,5 % whiskerů - detail

### 3.2.4 Čistý SiC slinovaný při jiných parametrech (SiC 2)

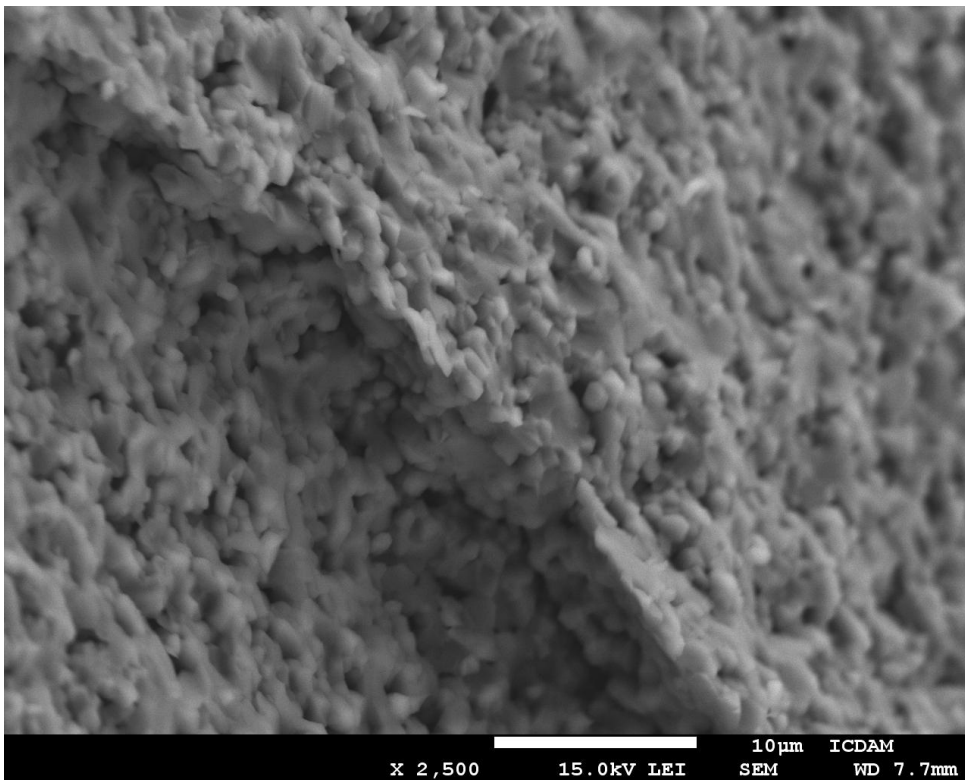
Vzorek byl vytvořen z čistého SiC bez jakýchkoli přidaných plniv anebo pomocných slinovacích aditiv. Proces slinování byl upraven na základě předchozích měření a experimentů s SiC – byla zvýšena doba výdrže na teplotě z 1 minuty na 4 minuty, teplota zvýšena na 2100 °C a tlak zvýšen na 60 MPa s přidáním He (Tab. 3).

Tab. 3: Parametry slinování SiC 2

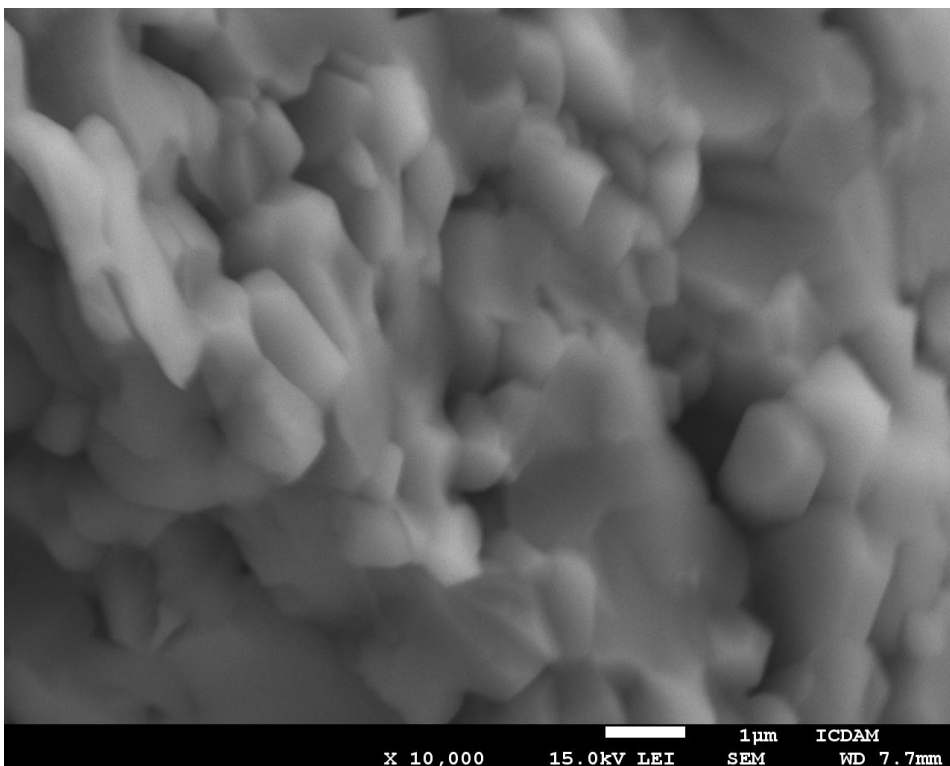
<b>Teplota</b>	2100 °C
<b>Tlak na vzorek</b>	70 MPa
<b>Výdrž na teplotě</b>	4 minuty
<b>Teplotní gradient</b>	100 °C/min

#### Mikrostruktura

Ze snímku (Obr. 3.20, 3.21) je vidět, že úpravou podmínek slinování v mikrostruktuře nedošlo k úplnému slinutí vzorku, ale struktura je odlišná než v předchozích případech. Vzorek má odhadovanou teoretickou hustotu nebo míru slinutí méně než 50 % - 60 %. Po 4 minutách výdrže na teplotě je v mikrostruktuře velmi hodně pórů a viditelné krčky mezi zrny. Ukazuje se, že prodloužení doby výdrže na teplotě na 4 minuty, zvýšení teploty slinování a tlaku má stále nedostatečný vliv na požadovanou homogenitu mikrostruktury.



*Obr. 3.20: Mikrostruktura čistého SiC slinovaného při jiných parametrech (SiC 2)*



*Obr. 3.21: Mikrostruktura čistého SiC slinovaného při jiných parametrech (SiC 2) - detail*

### 3.2.5 Čistý SiC slinovaný při jiných parametrech (SiC 3)

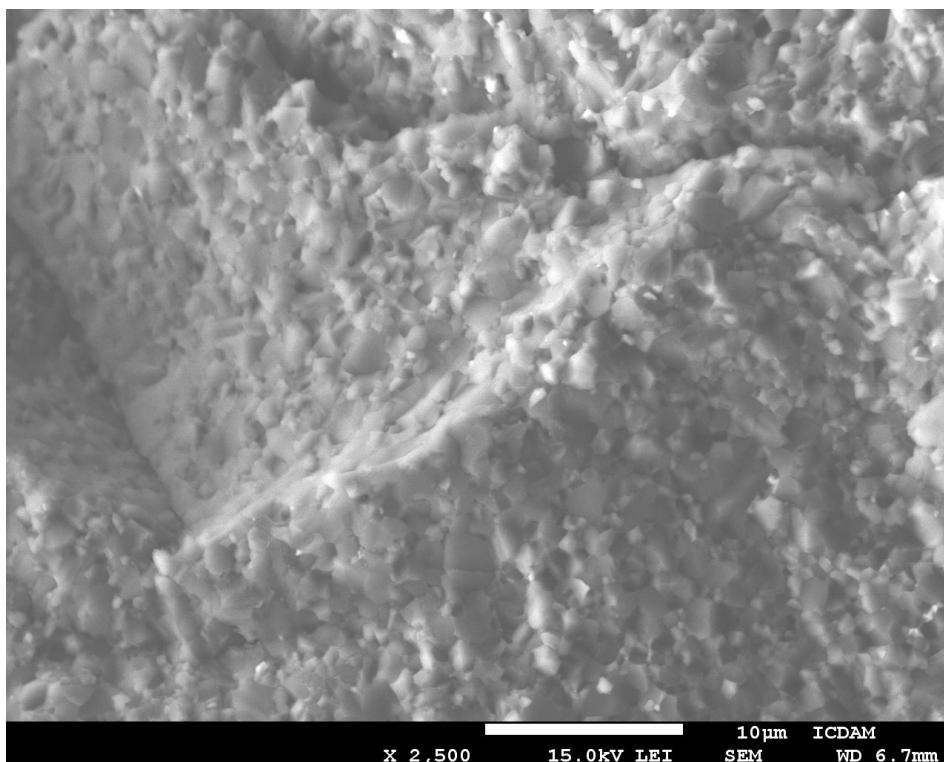
Vzorek byl vytvořen z čistého SiC bez jakýchkoli přídavných plniv anebo pomocných slinovacích aditiv. Proces slinování byl upraven stejně jako u vzorku SiC 2, ale byla zvýšena doba výdrže na teplotě na 30 minut při nezměněné teplotě a tlaku (Tab. 4).

Tab. 4: Parametry slinování SiC 3

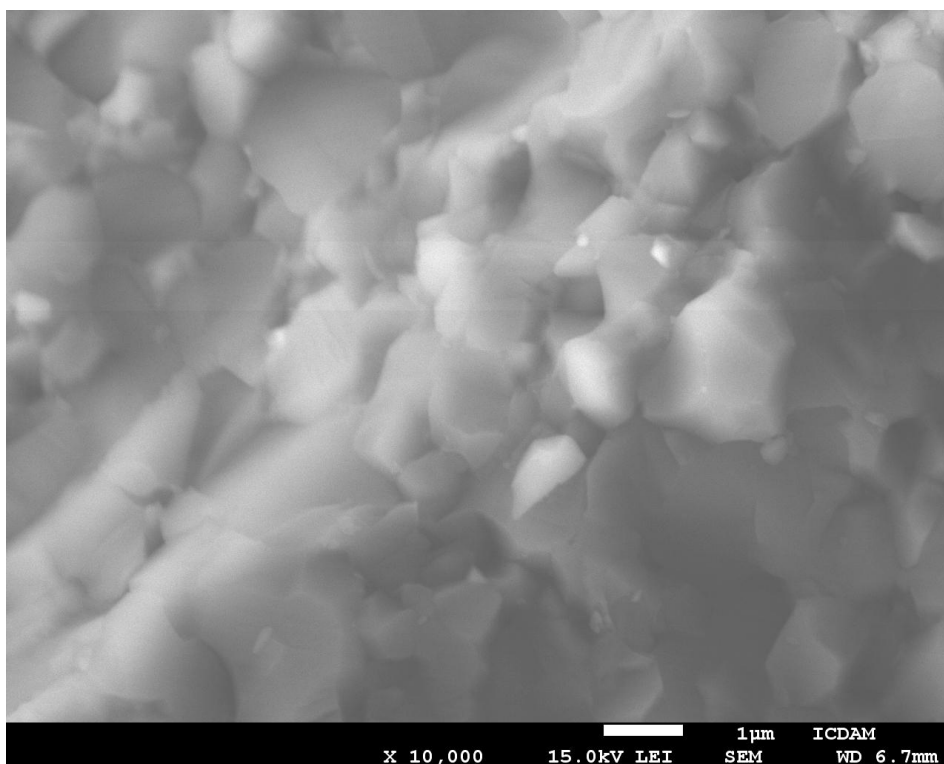
<b>Teplota</b>	2100 °C
<b>Tlak na vzorek</b>	70 MPa
<b>Výdrž na teplotě</b>	30 minut
<b>Teplotní gradient</b>	100 °C/min

#### Mikrostruktura

Ze snímku (Obr. 3.22, 3.23) je vidět, že úpravou podmínek slinování v mikrostruktuře došlo k téměř ideální kompaktaci vzorku a to je zcela odlišné než v předchozích případech. Vzorek má odhadovanou teoretickou hustotu nebo míru slinutí více než 97 %. Nejsou viditelné žádné póry, krčky ani mezery mezi zrny SiC. Výsledkem po delší době výdrže na teplotě (30 minut) je homogenní mikrostruktura i za cenu výskytu ojedinělých zhrubělých zrn.



Obr. 3.22: Mikrostruktura čistého SiC slinovaného při jiných parametrech (SiC 3)



Obr. 3.23: Mikrostruktura čistého SiC slinovaného při jiných parametrech (SiC 3) - detail

### 3.2.6 TiSiC (čistý SiC s Ti)

Vzorek byl vytvořen z čistého SiC s příměsí titanu. Proces slinování byl upraven vzhledem k příměsí Ti a na základě předchozích měření a experimentů s SiC 2 a 3 – byla stanovena doba výdrže na teplotě 10 minut, snížena teplota na 1300 °C a zvýšen tlak na 80 MPa, přidáním He (Tab. 5).

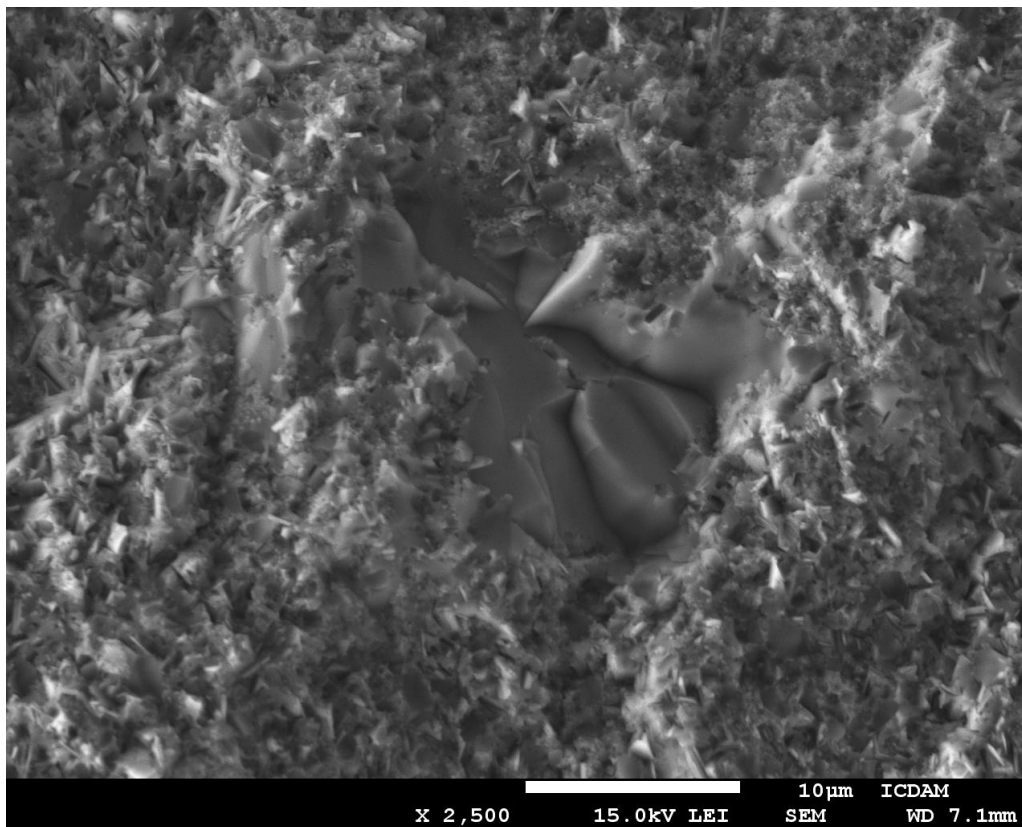
Tab. 5: Parametry slinování TiSiC

<b>Teplota</b>	1300 °C
<b>Tlak na vzorek</b>	80 MPa
<b>Výdrž na teplotě</b>	10 minut
<b>Teplotní gradient</b>	100 °C/min

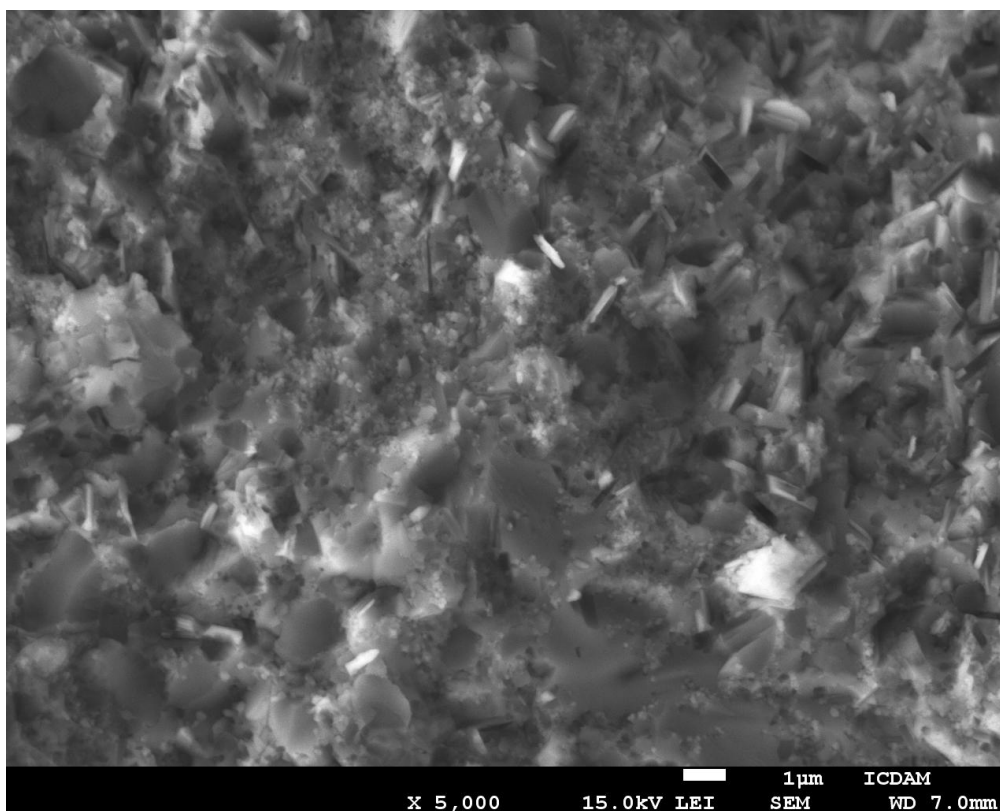
#### Mikrostruktura

Ze snímku (Obr. 3.24, 3.25) je vidět, že úpravou podmínek slinování došlo k ideální kompaktaci vzorku podobně jako u vzorku SiC 3. Vzorek má odhadovanou teoretickou hustotu nebo míru slinutí více než 97 % (téměř 99 %). Nejsou viditelné žádné póry, krčky ani mezery

mezi zrny. Příměsí titanu (Ti) byla dosažena homogenní mikrostruktura materiálu po kratší době výdrže na teplotě (10 minut) a menší teplotě slinování (1300 °C) se zvýšeným tlakem na 80 MPa. Na základě posledních zjištění, je dalším krokem připravit kompozitní materiály s nízkou porozitou a následně ověření chování vláken a matrice v ideálně připravené keramice.



Obr. 3.24: Mikrostruktura TiSiC (čistý SiC s Ti)



Obr. 3.25: Mikrostruktura TiSiC (čistý SiC s Ti) - detail

### 3.3 Měření mikrotvrdomosti

Zkouška mikrotvrdomosti byla provedena v laboratořích Inovačního centra diagnostiky a aplikace materiálů (ICDAM) při ÚMI FS ČVUT. Pro zkoušku byly použity vzorky o průměru 20 mm a výšce 5 mm. Měření probíhalo na mikrotvrdoměru LECO M-400-G1 s hrotem typu Vickers a rozsahem zatěžovacích sil (0,1 – 10) N. Pro každý vzorek s různým zatížením bylo naměřeno alespoň 6 hodnot a poté stanovena střední hodnota tvrdosti viz Tab. 6

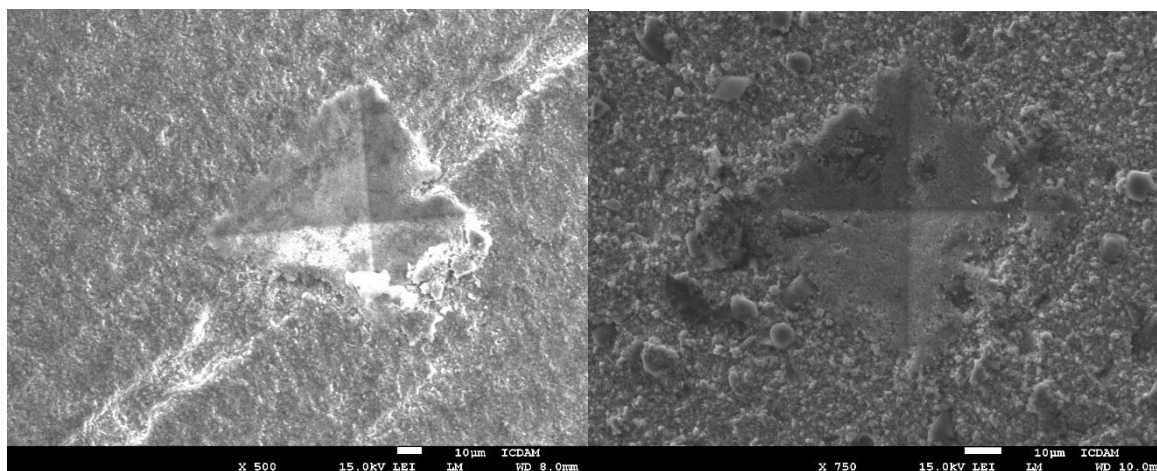
Tab. 6: Naměřené hodnoty mikrotvrdomosti

	Čistý SiC	SiC + 10 % C <sub>FIB</sub>	SiC + 2,5 % whiskerů	SiC 2	SiC 3	TiSiC
Zatížení [N]	1,96	2,94	2,94	9,81	9,81	9,81
HV	170	150	300	2006	2384	1700

Pro každý vzorek bylo na základě provedení zkušebních vtisků použito různé zatížení vzhledem k odlišné porezitě materiálu. Velká porezita v mikrostruktuře materiálu má zásadní vliv na rozpoznání vtisku na povrchu vzorku jako na Obr. 3.27. Čím větší porezita materiálu, tím

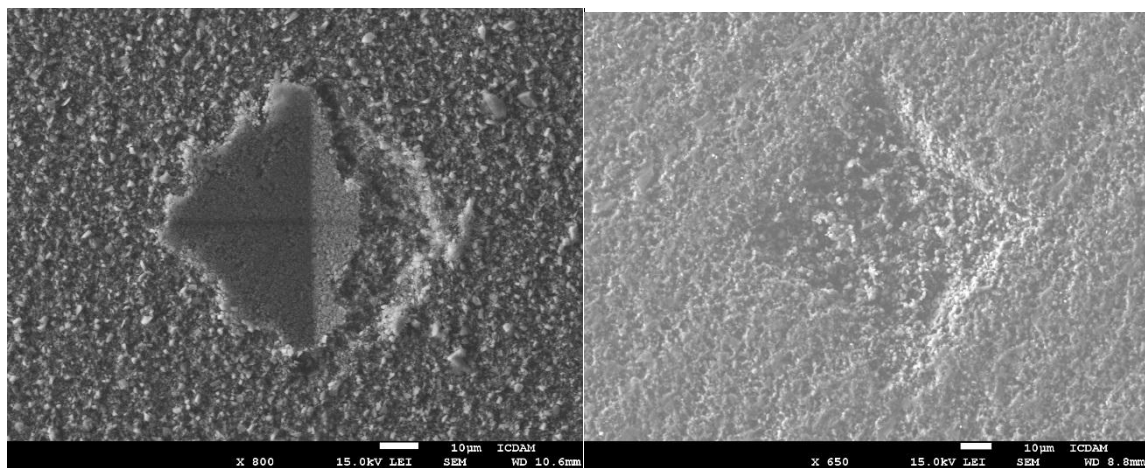


horší viditelnost vtisku na povrchu při větším zatížení, proto se jeví jako nejlepší varianta menší zatížení jako na Obr. 3.26, 3.27, 3.28, 3.31. Měření mikrotvrdomosti bylo poněkud ztížené přítomností prasklin na okrajích a ne zcela homogennímu povrchu materiálu (Obr. 3.26).



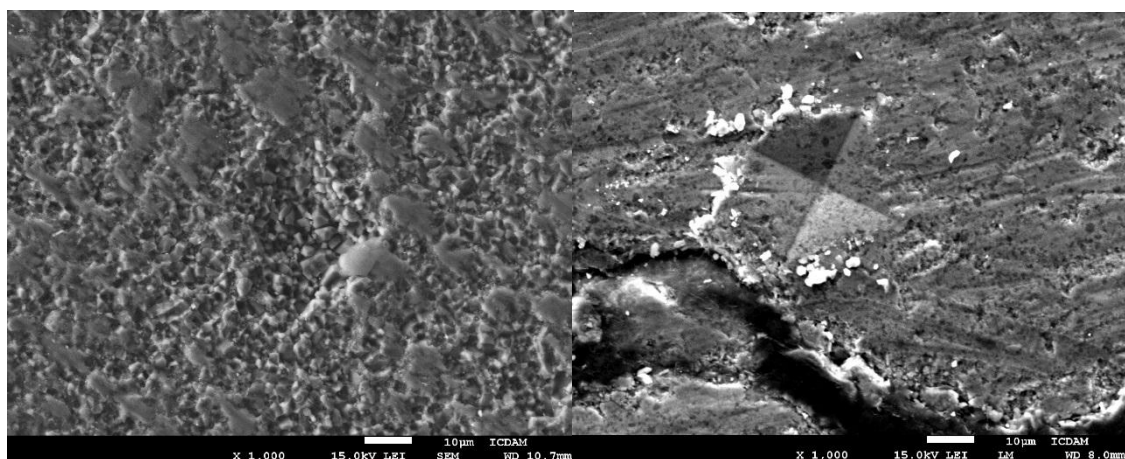
Obr. 3.26: Vtisk na povrchu čistého SiC

Obr. 3.27: Vtisk na povrchu SiC + 10 % C<sub>FIB</sub>



Obr. 3.28: Vtisk na povrchu SiC + 2,5 % whiskerů

Obr. 3.29: Vtisk na povrchu SiC 2



Obr. 3.30: Vtisk na povrchu SiC 3

Obr. 3.31: Vtisk na povrchu TiSiC



### 3.4 Stanovení lomové houževnatosti

Pro výpočet hodnot lomové houževnatosti  $K_{IC}$  vzorků z SiC bylo použito vztahu podle Evanse [1]

$$\frac{K_{IC} \times \Phi}{H \times \sqrt{a}} = 0,15 \times k \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (1)$$

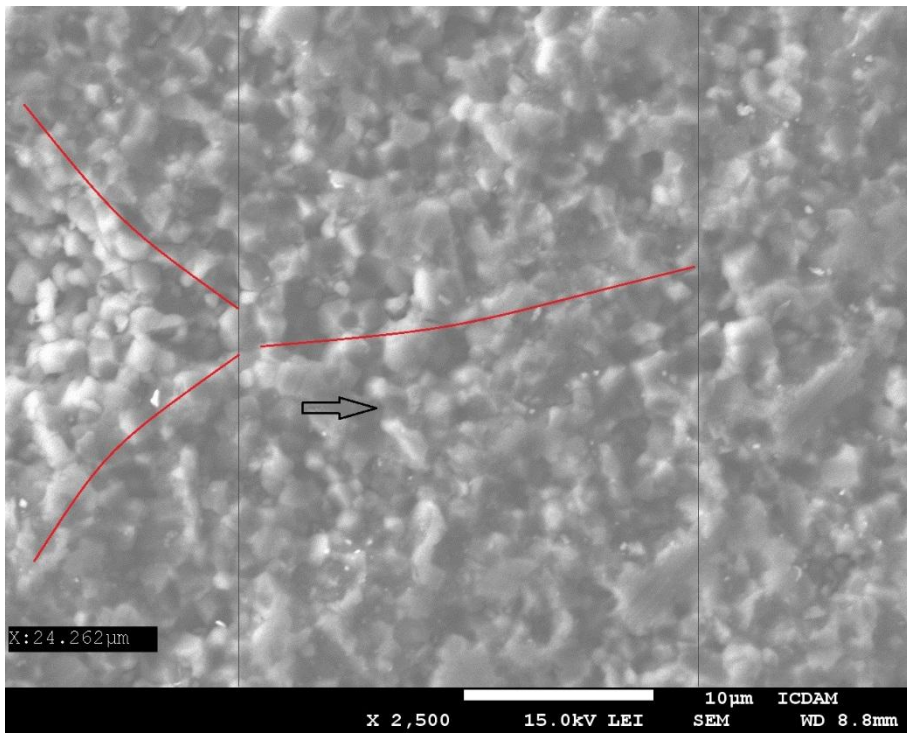
Vztah byl pro výpočet hodnot lomové houževnatosti  $K_{IC}$  keramiky upraven Tanakou [2]

$$K_{IC} = 0,075 \times F \times c^{-\frac{3}{2}} \quad [\text{N} \cdot \text{mm}^{-3/2}] \quad (2)$$

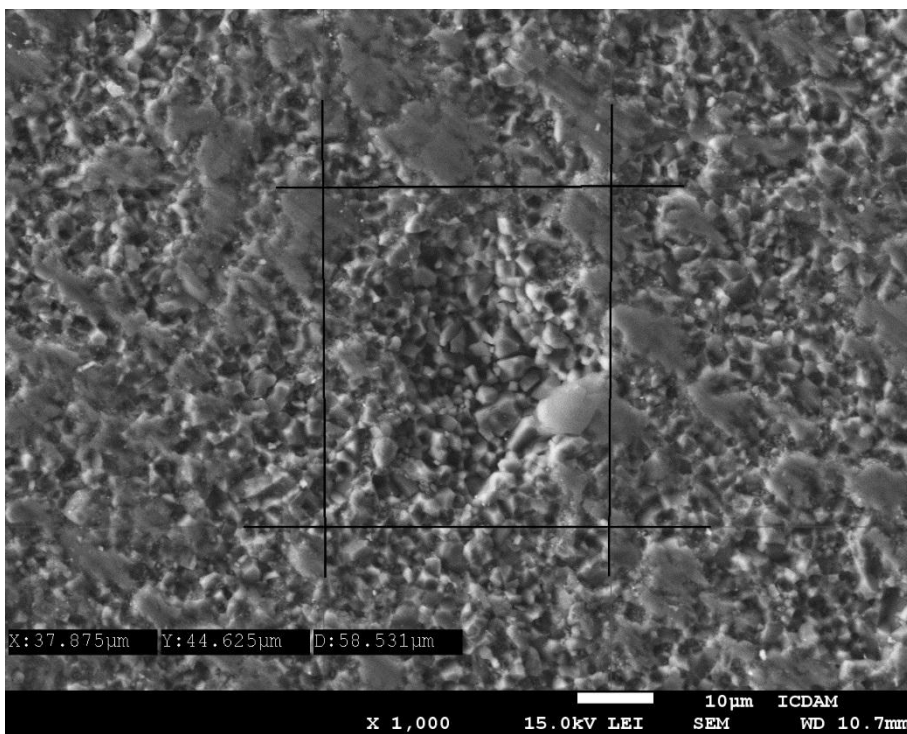
Pro výpočet byla stanovena délky trhlin odečtením ze snímků vtisku na povrchu vzorku. Při pozorování povrchu vzorků pomocí elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že trhlina vznikla pouze u vzorku SiC 2 s malou dobou výdrže na teplotě (Obr. 3.32). Hodnoty  $K_{IC}$  ostatních vzorků byly stanoveny z poloviny délky úhlopříčky vtisku (Obr. 3.33). Výsledkem výpočtu lomové houževnatosti je nízká hodnota lomové houževnatosti SiC, což znamená, že SiC je velmi křehký materiál, pokud není vyroben s dostatečným zhutněním a slinutím. Z vyhodnocení analyzovaných vzorků lze vyvodit, že lomovou houževnatost materiálu je možné výrazně zlepšit přidáním výztuže a to i přes nevhodně nastavené parametry slinování. Také je možné zlepšení lomové houževnatosti při slinování SPS s dobou výdrže na teplotě 30 minut jako u vzorku SiC 3 anebo s přidáním příměsí Ti (titanu) jako u vzorku TiSiC, ale za cenu snížení tvrdosti. Zjištěné hodnoty lomové houževnatosti těchto dvou vzorků jsou dvojnásobné, oproti obvykle uváděným pro čistý SiC.

Tab. 7: Naměřené a vypočtené hodnoty  $K_{IC}$

	Čistý SiC	SiC + 10 % $C_{FIB}$	SiC + 2,5 % whiskerů	SiC 2	SiC 3	TiSiC
Zatížení [N]	1,96	2,94	2,94	9,81	9,81	9,81
a [mm]	0,06	0,048	0,037	0,048	0,019	0,02
c [mm]	0,06	0,048	0,037	0,072	0,019	0,02
$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	0,274	0,663	0,979	1,203	8,877	8,538



Obr. 3.32: Trhlina na povrchu SiC 2, vlevo okraje části vtisku



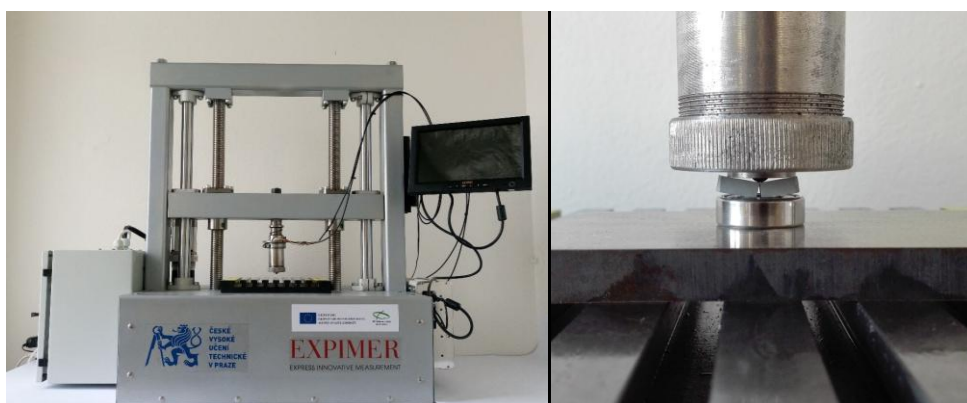
Obr. 3.33: Vtisk na povrchu SiC 3 – měření velikosti vtisku

### 3.5 Stanovení mez pevnosti v ohybu

Ohybová zkouška (tříbodový ohyb) byla provedena v laboratořích Inovačního centra diagnostiky a aplikace materiálů (ICDAM) při ÚMI FS ČVUT. Pro zkoušku byly použity vzorky o šířce cca 5 mm a výšce cca 4 mm připravené z tablet pomocí metalografické pily MIKRON (MTH Hrazdil) (Obr. 3.34). Zkoušení vzorků probíhalo na experimentálním makrotvrdoměru EXPIMER, který byl vyvinutý na ústavu materiálového inženýrství (ÚMI FS ČVUT), a je to plně automatizované a multifunkční zařízení pro zjišťování vlastností materiálů s možností detailního nastavení požadované zkoušky a sledování změny vlastností materiálu například v průběhu výroby (Obr. 3.35, 3.36).



Obr. 3.34: Vzorky připravené pomocí metalografické pily MIKRON (MTH Hrazdil)



Obr. 3.35: Makrotvrdoměr EXPIMER

Obr. 3.36: Zkoušení vzorku

Pro výpočet hodnot meze pevnosti v ohybu  $R_{m0}$  a modulu pružnosti  $E_f$  vzorků z SiC byly stanoveny hodnoty průhybu  $s_1$  a  $s_2$  při různých deformacích ohybem  $\varepsilon_1 = 0,0005$  a  $\varepsilon_2 = 0,0025$ . Byly použity vztahy určené pro keramické materiály [1]

$$(s_2 - s_1) = \frac{(F_2 - F_1) \times L^3}{48 \times E_y \times I} \text{ [mm]}, \quad I = \frac{b \times h^3}{12} \text{ [kg.m}^2\text{]}, \quad S = \frac{\varepsilon \times L^2}{6 \times h} \text{ [mm]} \quad \text{a}$$

$$\sigma_y = \frac{M_o}{W} \text{ [MPa]}, \quad M_{\max} = \frac{F_{\max} \times l}{4} \text{ [N.mm]}, \quad W = \frac{b \times h^2}{6} \text{ [mm}^3\text{]} \quad (1)$$

Výsledkem zkoušení a následných výpočtů modulu pružnosti a pevnosti v ohybu jsou nízké hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v ohybu vzorků SiC 1 a SiC s různými vlákny a vysoké hodnoty vzorků SiC 2, SiC3 a SiCTi v porovnání s hodnotami obvykle uváděnými pro čistý SiC, což znamená, že parametry slinování a přidání vláken má zásadní vliv na vlastnosti (Tab. 8). [32] Čím je větší teplota, tlak a výdrž na teplotě v procesu spekání, tím jsou lepší výsledné hodnoty pevnosti v ohybu a modulu pružnosti materiálu. Přidání vlákna má opačný vliv. Výsledky vyhodnocení modulu pružnosti materiálu jsou patrně nízké vzhledem k porózitě některých vzorků a kvůli obtížnosti zkoušení malých, velmi křehkých vzorků s malou tvrdostí.

Tab. 8: Naměřené a vypočtené hodnoty

	Čistý SiC	SiC + 10 % C <sub>FIB</sub>	SiC + 2,5 % whiskerů	SiC 2	SiC 3	TiSiC
F <sub>1</sub> [N]	0	9,155	0	132,756	347,905	96,13
F <sub>2</sub> [N]	22,888	36,621	27,47	297,551	1107,807	233,459
s <sub>1</sub> [mm]	0,001067	0,00133	0,00133	0,00133	0,00133	0,00133
s <sub>2</sub> [mm]	0,00533	0,00667	0,00667	0,00667	0,00667	0,00667
b [mm]	5	4	4	5	5	5
h [mm]	5	4	4	4	4	4
L [mm]	8	8	8	8	8	8
I [kg.m <sup>3</sup> ]	52,083	21,333	21,333	26,667	26,667	26,667
E <sub>f</sub> [GPa]	1,098	2,575	2,575	12,359	56,992	10,299
R <sub>mo</sub> [MPa]	8,349	7,725	72,098	308,3	558,937	385,214

Tab. 9: Porovnání naměřených a uváděných hodnot pro SiC

	Čistý SiC	SiC + 10 % C <sub>FIB</sub>	SiC + 2,5 % whiskerů	SiC 2	SiC 3	TiSiC	uváděné hodnoty pro SiC [32]
E <sub>f</sub> [GPa]	1,098	2,575	2,575	12,359	56,992	10,299	476
R <sub>mo</sub> [MPa]	8,349	7,725	72,098	308,3	558,937	385,214	324

### 3.6 Závěr a zhodnocení experimentu

V experimentální části práce byly vytvořeny metodou SPS, analyzovány a vyhodnoceny vzorky SiC (karbidu křemíku) v několika variantách. Porovnání vybraných analyzovaných charakteristik vzorků SiC připravených při různých podmínkách a vzorky s kompozitním charakterem (uhlíková vlákna, SiC whiskery a SiC modifikovaný přidáním Ti je shrnuto v Tab. 10 a 11).

Tab. 10: Souhrn naměřených a vypočtených hodnot

	Čistý SiC	SiC + 10 % C <sub>FIB</sub>	SiC + 2,5 % whiskerů	SiC 2	SiC 3	TiSiC
Porozita [%]	60	65	50	47	97	97
Tvorba krčku	2	3	3	3	5	5
HV	170	150	300	2006	2384	1700
K <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	0,274	0,663	0,979	1,203	8,877	8,538
R <sub>mo</sub> [MPa]	8,349	7,725	72,098	308,3	558,937	385,214

Tab. 11: Stupnice pro hodnocení tvorby krčků

Krček	netvoří se	málo	středně	výrazně	slinuto
Stupnice	1	2	3	4	5

Pro první vzorek z čistého SiC a následující vzorky z SiC s uhlíkovými vlákny a whiskery, slinuté při stejných podmínkách, bylo dosaženo teoretické hustoty vzorku pouze okolo 60 %, při minimálním růstu zrna. Výztuž ve formě uhlíkových vláken vede k mírnému snížení tvrdosti a pevnosti v ohybu za současného výrazného nárůstu houževnatosti. Tento vzorek má současně největší porozitu. Jako nejlepší se pak jeví kompozit SiC s whiskery, u něhož bylo dosaženo téměř dvojnásobného nárůstu tvrdosti, více než trojnásobného zvýšení houževnatosti a pevnosti v ohybu oproti čistému SiC.

Pomocí elektronového mikroskopu byla dokumentováno rozhraní mezi vlákny a matricí. Uhlíková vlákna při slinování s granulátem SiC (karbid křemíku) vykazovala velmi dobrou adhezi přes ne zcela optimální parametry procesu. Vzhledem k dobré vodivosti vláken lze předpokládat, že při optimalizování podmínek slinování se bude adheze vláken s granulátem dále zlepšovat spolu se snižováním porozity.

Dalším krokem v experimentu byl proces slinování s prodlouženou dobou výdrže na 4 minuty a poté na 30 minut. Také byl zvýšen tlak a teplota a celý proces probíhal pod ochrannou atmosférou He. Po slinování SiC s dobou výdrže na 30 minut bylo dosaženo velmi kompaktního celku s odhadovanou hustotou cca 97% a velmi nízkou pórovitostí oproti vzorku s dobou výdrže 4 minuty, který ještě není zcela ideálně slinutý.

Proces slinování lze dále ovlivnit přidáním legur jako např. Ti (titan) a volbou vhodného slinovacího prostředí (vzduch, ochranná atmosféra, redukční atmosféra nebo vakuum). Tyto možnosti nastavení procesu slinování vzorků s různými kombinacemi přináší zajímavé možnosti zlepšení vlastností keramických materiálů. Při porovnání výsledku experimentální části se ukazují jako nejlepší varianty konečného produktu slinování čistý SiC slinovaný při optimalizovaných parametrech (SiC 3) a TiSiC (čistý SiC s Ti).

Bylo prokázáno, že metoda SPS (Spark Plasma Sintering) oproti konvenčním slinovacím metodám značně šetří čas a umožňuje dosáhnout velmi kompaktního celku v mikrostruktuře vzorku s menším rizikem růstu zrna a vytvořit materiál s požadovanými mechanickými vlastnostmi.

## 4. Použitá literatura

- [1] Izostatické lisování za tepla. *Izostatické lisování za tepla*. 2005, (7) [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/izostaticke-lisovani-za-tepla.html>
- [2] Izostatické lisování. *Stins Corp.* [online]. 2014 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [http://stinscorp.ru/?page\\_id=162](http://stinscorp.ru/?page_id=162)
- [3] *Metoda izostatické lisování za tepla*. Sankt - Peterburg, 2012 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: [http://wabashpress.ru/pdf/hip\\_molding.pdf](http://wabashpress.ru/pdf/hip_molding.pdf)
- [4] *Prášková metalurgie*. Plzen, 2011 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: [http://www.ateam.zcu.cz/praskova\\_metalurgie.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/praskova_metalurgie.pdf)
- [5] *Hot pressing*. Moskva, 2011 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: <http://old.misis.ru/LinkClick.aspx?fileticket=C3j%2FT%2B3SsCc%3D&tabid=7448&mid=15765>
- [6] Hot pressing. *Metalspice.ru* [online]. 2013 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: <http://www.metalspace.ru/education-career/osnovymetallurgii/poroshkovaya-metallurgiya/661-goryachee-pressovanie.html>
- [7] Hot pressing. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Hot\\_pressing](https://en.wikipedia.org/wiki/Hot_pressing)
- [8] Liquid phase sintering. *Studopedia.ru* [online]. 2014 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [http://studopedia.ru/2\\_9501\\_zhidkofaznoe-spekanie.html](http://studopedia.ru/2_9501_zhidkofaznoe-spekanie.html)
- [9] **BRATUCHIN, A.G., S.B MASLENKOV a A.V. LOGUNOV**. Fyziko-chemický základy technologii Liquid phase sintering materiálů. *Nauka o materiálu* [online]. 1997, (2) [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: <http://viam.ru/public/files/1997/1997-202265.pdf>
- [10] Liquid phase sintering. *Ngpedia.ru* [online]. 2014 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: <http://www.ngpedia.ru/id464767p4.html>
- [11] **VANECEV, A.S.** Spékání oxidického prášku pomocí microwave sintering. Moskva, 2011 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: [www.nanometer.ru/2009/11/29/./П\\_1.1.5\\_Спецпрак\\_задача-3.pdf](http://www.nanometer.ru/2009/11/29/./П_1.1.5_Спецпрак_задача-3.pdf)



- [12] Mikrovlnná pec pro spékání keramiky. *Grandtekco.ru* [online]. [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: <http://grandtekco.ru/2-2-microwave-ceramic-sintering-furnace/161790>
- [13] Spark Plasma Sintering. *Technoinfo.ru* [online]. 2008 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: <http://www.technoinfo.ru/catalog/138.html>
- [14] SPS/FAST. *Fct - Systeme.de* [online]. 2009 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [http://www.fct-systeme.de/ru/content/Spark\\_Plasma\\_Sintertechnologie/~nm.19~nc.40/.html](http://www.fct-systeme.de/ru/content/Spark_Plasma_Sintertechnologie/~nm.19~nc.40/.html)
- [15] **KESSEL, H.U.** FCT SYSTEME GMBH. *Sintered Materials on the Way to Production by Means of Modern SPS Technologies*. 10. Rauenstein, 2009.
- [16] *Neoxidová keramika*. Praha, 2012 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: [www.vscht.cz/sil/keramika/./SM-Lect-9-C.pdf](http://www.vscht.cz/sil/keramika/./SM-Lect-9-C.pdf)
- [17] **OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK.** *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2015-06-30]. ISBN 978-80-248-3365-1. Dostupné z: [http://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/specialni-keramicke-materialy/Ovcacikova\\_Specialni-keramicke-materialy.pdf](http://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/specialni-keramicke-materialy/Ovcacikova_Specialni-keramicke-materialy.pdf)
- [18] *Oxidová keramika*. Praha, 2012 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: [http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic\\_Technology/SM-Lect-8-C.pdf](http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-C.pdf)
- [19] **SODOMKA, Lubomír.** *PERFECTION OF SILICON CARBIDE GRAINS PREPARED WITH SELFPROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS*. Ostrava, 2011 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: [http://www.ndt.net/article/defektoskopie2011/papers/169\\_p.pdf](http://www.ndt.net/article/defektoskopie2011/papers/169_p.pdf)
- [20] *Karbidy křemika*. Barnaul, 2006 [Nepublikovaný document]. Dostupné také z: <http://www.ronl.ru/referaty/proizvodstvo/343020/>
- [21] Karbid křemíku. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%B8%D0%B4\\_%D0%BA%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D1%8F](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D1%8F)
- [22] **LUDVÍK, Jan, Karel BÍLEK a Štěpán LUDVÍK.** *ZKOUŠKY TVRDOSTI* [online]. 4. Kladno, 2010 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [http://www.metrotest.cz/files/zkousky\\_tvrlosti.pdf](http://www.metrotest.cz/files/zkousky_tvrlosti.pdf)
- [23] **MACEK, Karel a kolektiv.** *Nauka o materiálu*. Praha: ČVUT v Praze, 2004. ISBN 978-80-01-02901-5.



- [24] *Zkoušky tvrdosti* [online]. [cit. 2015-06-30]. Dostupné z:  
[http://www.ateam.zcu.cz/Zkousky\\_tvrlosti.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf)
- [25] **VLACH, Bohumil a Rudolf FORET**. *Mechanické vlastnosti pevných látek. FSI VUT* [online]. Brno, 2013 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z:  
[http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha12\\_mechan\\_vl.pdf](http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha12_mechan_vl.pdf)
- [26] *STATICKÉ ZKOUŠKY KRÁTKODOBÉ. UTB ve Zlíně* [online]. [cit. 2015-06-30].  
Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_09.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf)
- [27] Elektronová mikroskopie. *Biologické centrum AV ČR, v.v.i.* [online]. 2010 [cit. 2015-06-30]. Dostupné z: [http://www.paru.cas.cz/lem/bak/1\\_1.htm](http://www.paru.cas.cz/lem/bak/1_1.htm)
- [28] Elektronový mikroskop. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-06-30]. Dostupné z:  
[https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD\\_mikroskop](https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD_mikroskop)
- [29] **JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL**. *Perspektivní materiály*. Praha: ČVUT v Praze, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
- [30] **JONŠTA, Zdeněk**. *TECHNICKÉ MATERIÁLY II* [online]. Ostrava, 2012 [cit. 2015-06-30]. ISBN 978-80-248-2574-8. Dostupné z:  
<http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TM2/Technicke%20materialy%20II.pdf>
- [31] Petrofyzikální analýza. *Geofyzikální ústav AV ČR, v.v.i.* [online]. [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: <https://www.ig.cas.cz/struktura/oddeleni/tektonika-geodynamika/petrofyzikalni-analyza>
- [32] Material Properties Charts. [Nepublikovaný document]. Dostupné také z:  
<http://www.ferroc ceramic.com>