

Univerza v Mariboru
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Marko Vrabelj

**PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA
STEKLO-KERAMIKA ZA UPORABO V LTCC
TEHNOLOGIJI**

Diplomsko delo

Maribor, julij 2012



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*

PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA STEKLO- KERAMIKA ZA UPORABO V LTCC TEHNOLOGIJI

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa

Študent:	Marko Vrabelj
Študijski program:	univerzitetni, Kemijska tehnologija
Predvideni strokovni naslov:	uni. dipl. inž. kem. tehnol.
Mentor:	red. prof. dr. Mihael Drofenik
Komentor:	izr. prof. dr. Marija Kosec

Maribor, julij 2012



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo

Številka: K-625
Datum: 28.03.2012

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 6/2012)

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Marko Vrabelj, študent-ka univerzitetnega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdela diplomsko delo pri predmetu Anorganska tehnologija.

Mentor-ica: red. prof. dr. Mihael Drofenik
Somentor-ica: izr. prof. dr. Marija Kosec, IJŠ

Naslov diplomskega dela:

PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA STEKLO-KERAMIKA ZA UPORABO V LTCC
TEHNOLOGIJI

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GLASS-CERAMICS COMPOZITE FOR
APLICATION IN LTCC TECHNOLOGY

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 28.03.2013 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv

DEKAN:
red. prof. dr. Željko Knez



IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelal sam, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal sem literaturo s področja diplomskega dela po naslednjih geslih:

Vir: Science Direct (http://www.sciencedirect.com/)	
Gesla:	Število referenc
multilayer components IN glass ceramics composites	31
LTCC material IN LTCC technology	28
glass synthesis IN glass grinding	15
alumina IN alumina grinding IN glass-alumina composites	7

Vir: Digitalna knjižnica Univerze v Mariboru (dkum.uni-mb.si)	
Gesla:	Število referenc
zeta potencial IN rentgenska praškovna difrakcija	9
kompoziti steklo-keramika IN mletje stekla	1

Skupno število pregledanih člankov: 42

Skupno število pregledanih knjig: 12

Maribor, julij 2012

Marko Vrabelj

Zahvala

Zahvaljujem se somentorici, prof. dr. Mariji Kosec, in mentorju, prof. dr. Mihaelu Drofeniku za pomoč in usmerjanje med diplomskim delom.

Posebna zahvala je namenjena dr. Janezu Holcu in dr. Marku Hrovatu za številne nasvete, pomoč med pisanjem diplome, kritično vrednotenje rezultatov ter za mnogo ur koristnih pogovorov.

Zahvaljujem se Kostji Makaroviču za vsestransko pomoč v laboratoriju, izvedene meritve in številne nasvete med raziskovalnim delom.

Za strokovno pomoč med pisanjem in kritičen pregled diplome se zahvaljujem prof. dr. Barbari Malič.

Zahvaljujem se tudi Silvu Drnovšku, Jani Cilenšek, Jerneju Pavliču in vsem ostalim zaposlenim na Institutu "Jožef Stefan", Odseku za elektronsko keramiko - K5, ki so mi kakorkoli pomagali pri diplomskem delu.

Največjo zahvalo namenjam svojim staršem, ki so me vsa leta študija spodbujali in podpirali.

PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA STEKLO-KERAMIKA ZA UPORABO V LTCC TEHNOLOGIJI

Povzetek

V delu opisujemo študijo kompozitov steklo-keramika, ki so primerni za pripravo večplastnih struktur na osnovi keramike z nizko temperaturo žganja (Low Temperature Co-fired Ceramics – LTCC). Osredotočili smo se na sintezo nizko taljivega stekla, pogoje drobljenja in mletja stekla, homogenizacijo steklaste faze in delcev korunda in določanje pogojev žganja kompozitov.

Nizko taljivo silikatno steklo na osnovi SiO_2 , PbO , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 , CoO in MgO smo pripravili iz homogenizirane zmesi reagentov, ki smo jo kalcinirali pri temperaturi kalcinacije, $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorec kalcinirane zmesi smo segrevali v segrevalnem mikroskopu in ugotovili, da se tali nad $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Steklo, ki smo ga sintetizirali pri temperaturi, $T = 1200\text{ }^\circ$, je bilo rentgensko amorfnost, z enakomerno mikrostrukturo in z nizko temperaturo sintranja: začetek krčenja je bil pri temperaturi, $T = 660\text{ }^\circ\text{C}$ in končni skrček pri temperaturi, $T = 780\text{ }^\circ\text{C}$, zato smo ga uporabili za nadaljnje delo.

Za pripravo kompozitov smo morali steklasto fazo zdrobiti in zmleti. Na podlagi meritev velikosti in porazdelitve velikosti delcev stekla smo ugotovili, da je manjše vzorce z maso, $m = 4\text{ g}$ primerneje drobiti s stresalnim mlinom, večje z maso $m = 30\text{ g}$ pa z vibracijskim mlinom. Steklo smo nadalje mleli v planetarnem mlinu v vodnem mediju. Povprečna velikost delcev po 6 urah mletja je bila $2,10\text{ }\mu\text{m}$. Korundni prah je bil precej grob, povprečna velikost delcev je bila $3,15\text{ }\mu\text{m}$, zato smo ga mleli v atritorju. Po 90 minutah mletja se je povprečna velikost delcev zmanjšala na $1,32\text{ }\mu\text{m}$.

Nadalje smo pomleti fazi stekla in korunda v utežnem razmerju 50:50 homogenizirali v planetarnem mlinu v acetonu. Vzorce smo segrevali v komorni peči s hitrostjo, $r_s = 2$ in $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in pri časih $t = 30, 60$ in 120 min pri temperaturi $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$. Posnetki mikrostruktur sintranih vzorcev kažejo, da sta steklo in korund v kompozitih homogeno porazdeljena. V vseh vzorcih so bile prisotne pore mikronske velikosti. Vzorci, žgani krajši čas ($r_s = 2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $t = 30, 60\text{ min}$ in $r_s = 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $t = 30, 60\text{ min}$), so bili rentgensko amorfnost. Pri vzorcih, ki so bili žgani pri daljših časih, smo tako z rentgensko fazno analizo kot z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov potrdili prisotnost faze anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Lastnosti vzorcev kompozita steklo-korund smo primerjali s komercialnim vzorcem LTCC, pripravljenim pri enakih pogojih, to je pri temperaturi, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ in pri časih $t = 30, 60$ in 120 min , in ugotovili, da imajo podobno gostoto, fazno sestavo in mikrostrukturo.

Ključne besede: večplastne komponente, kompozit steklo-keramika, sinteza stekla, mletje stekla, sintranje, mikrostruktura

UDK: 620.168:666.1.037.28(043.2)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GLASS-CERAMICS COMPOSITE FOR APPLICATION IN LTCC TECHNOLOGY

Abstract

We describe the study of the glass-ceramic composites, which could be used for processing of multilayer structures in Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) technology. We focused on the synthesis of the low melting point glass, the conditions of its crushing and milling, homogenization of the glassy phase and corundum particles, and sintering and characterization of the composites.

The glass based on SiO_2 , PbO , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 , CoO and MgO was prepared by homogenization of the reagents and calcination at the temperature, $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$. The as-calcined mixture melted at/above $T = 1050\text{ }^\circ$, as determined by the heating stage microscope. The glass, synthesized at the temperature, $T = 1200\text{ }^\circ$, was amorphous, with a uniform microstructure, and it sintered at low temperature: namely, the onset and the end of the shrinkage were at $T = 660\text{ }^\circ\text{C}$ and $T = 780\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, therefore it was selected for further work.

Small (4 g) and large (30 g) batches of the mm-sized glass fragments were further crushed in a shaker mill and vibration mill, respectively. After milling in a planetary mill the mean particle size of the glass phase was $2,10\text{ }\mu\text{m}$. The as-received corundum powder had the mean particle size of $3,15\text{ }\mu\text{m}$, and before further use it was milled in an attrition mill, resulting in particles with the mean size of $1,32\text{ }\mu\text{m}$.

The as-milled glass and ceramic phases in the 50 : 50 weight ratio were homogenized in a planetary mill. The powder compacts were heated with the heating rate, $r = 2$ and $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and times $t = 30, 60$ and 120 min at the temperature, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$.

The microstructures of the sintered samples reveal a homogeneous distribution of the two phases. Micron sized spherical pores were observed in all samples. The samples, which were heated for shorted periods ($r = 2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $t = 30, \text{ min}$ and $r = 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $t = 30, 60\text{ min}$), were amorphous. The samples, heated for longer times, contained also the crystalline anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) phase, as confirmed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy.

We compared the properties of as-sintered glass-ceramic composites with a commercial LTCC material, sintered at the same temperature, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ and times, $t = 30, 60$ and 120 min , and found that they both had quite similar density, phase composition and microstructure.

Key Words: multilayer components, glass-ceramics composites, glass synthesis, glass grinding, sintering, microstructure

UDK: 620.168:666.1.037.28(043.2)

KAZALO

1	UVOD	1
2	TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1	LTCC tehnologija	3
2.2	LTCC materiali.....	4
2.2.1	Uporaba LTCC materialov	4
2.2.2	Sestava in izdelava LTCC materialov	5
2.2.3	LTCC večplastna struktura	6
2.3	Žganje LTCC materialov	7
2.4	Stekla	8
2.4.1	Struktura stekla.....	8
2.4.2	Sestava stekla	11
2.4.3	Viskoznost stekla.....	12
2.5	Stekla v LTCC kompozitih.....	13
2.6	Sintranje	15
2.6.1	Sintranje kompozitov steklo-keramika.....	17
3	EKSPERIMENTALNI DEL	19
3.1	Uporabljene kemikalije.....	19
3.2	Uporabljena oprema za sintezo in karakterizacijo	19
3.3	Predstavitev eksperimentalnega postopka priprave LTCC kompozitov	21
3.4	Priprava stekla.....	22
3.4.1	Priprava in homogenizacija prašnih reagentov.....	22
3.4.2	Določitev temperature sinteze stekla	23
3.4.3	Priprava večje količine stekla.....	24
3.4.4	Drobljenje stekla	25
3.4.5	Mletje stekla.....	25
3.5	Priprava korunda	26
3.6	Priprava kompozitov steklo-keramika.....	26
3.6.1	Homogenizacija prahu stekla in korunda	26
3.6.2	Določanje pogojev sintranja kompozitov steklo-keramika	27
3.7	Analitske metode	28
3.7.1	Laserska granulometrija	28

3.7.2	Termična analiza	29
3.7.3	Vrstična elektronska mikroskopija	29
3.7.4	Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)	30
3.7.5	Določitev temperature sintranja in tališča s segrevalnim mikroskopom	31
3.7.6	Določanje zeta potenciala	32
3.7.7	Določanje gostote keramike	33
3.8	Karakterizacija stekla, Al ₂ O ₃ in kompozitov steklo-keramika	34
3.8.1	Analiza velikosti in porazdelitve velikosti delcev	34
3.8.2	Določanje izgube mase reagentov s termogravimetrično analizo	34
3.8.3	Priprava vzorcev za snemanje difraktogramov in program za njihovo analizo	34
3.8.4	Analiza na vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM)	34
3.8.5	Določitev zeta potenciala	35
3.8.6	Določitev gostote kompozitov steklo-keramika	35
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	37
4.1	Sinteza stekla	37
4.2	Priprava večje količine stekla	43
4.2.1	Drobljenje stekla	44
4.2.2	Mletje stekla	47
4.3	Priprava korunda	51
4.4	Priprava kompozitov steklo-keramika	53
4.4.1	Homogenizacija mešanic stekla in korunda	53
4.4.2	Sintranje kompozitov	56
5	Zaključek	63
6	LITERATURA	65

Seznam tabel

Tabela 2-1: Nekatere kovine s specifično električno upornostjo (ρ_e) in pripadajočo temperaturo tališča (T_t). [3]	3
Tabela 2-2: Lastnosti oksidov v steklasti fazi LTCC materialov [3, 20, 21]	15
Tabela 3-1: Sestava stekla komercialne LTCC folije.	22
Tabela 3-2: Prahovi, ki smo jih uporabili za sintezo stekla in ustrezne zatehte. Izgube mase smo določili s termogravimetrično analizo.	22
Tabela 4-1: Pogoji mletja mešanice reagentov v planetarnem mlinu in velikost delcev po 30 minutah mletja, izražena kot povprečna velikost delcev (d_{povp}), velikost, ki jo doseže 10 % delcev (d_{10}), velikost, ki jo doseže 50 % delcev (d_{50}) in velikost, ki jo doseže 90 % delcev (d_{90}).	37
Tabela 4-2: Utežni deleži elementov so bili določeni ob predpostavki, da gre za kovinske okside. Deleži kisika v vzorcih so izračunani. Za primerjavo je dodana tudi nominalna sestava stekla (glej tabelo 3-1).	42
Tabela 4-3: Pogoji drobljenja ter velikost in porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v stresalnem mlinu.	44
Tabela 4-4: Pogoji drobljenja ter velikost in porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v planetarnem krogelnem mlinu.	45
Tabela 4-5: Pogoji drobljenja ter velikost delcev stekla po drobljenju v vibracijskem mlinu.	46
Tabela 4-6: Pogoji mletja v planetarnem mlinu in velikost delcev. Mlevni medij je bil aceton.	47
Tabela 4-7: Pogoji mletja v planetarnem mlinu in velikost delcev stekla po mletju v vodi. Mlevni medij je bil deionizirana voda.	48
Tabela 4-8: Pogoji mletja stekla v vodnem mediju ter velikost in porazdelitev velikosti delcev po različnih časih mletja.	50
Tabela 4-9: Pogoji mletja korundnega prahu v atritorskem mlinu ter velikost in porazdelitev velikosti delcev po različnih časih mletja.	52
Tabela 4-10: Lastni pH in zeta potencial vodnih suspenzij stekla in korunda.	53
Tabela 4-11: Pogoji homogenizacije zmesi stekla in korunda v planetarnem mlinu v acetonu ter velikost in porazdelitev velikosti delcev po 30 minutah homogenizacije.	55
Tabela 4-12: Zelene gostote (ρ_z) in gostote kompozitov, ki so bili segrevani s hitrostjo (r_s) pri temperaturi, $T = 850$ °C pri različnih časih (t), podane kot geometrijske gostote (ρ) ter Arhimedove gostote (ρ_A). Rezultati so povprečje treh meritev, napaka je podana kot standardni odklon.	57
Tabela 4-13: Prikaz glavnih značilnosti pripravljenih kompozitov in komercialne folije. [29]	61

Seznam slik

Slika 2-1: Skica izdelave večplastnih struktur po LTCC tehnologiji. [10]	6
Slika 2-2: Shematični prikaz preseka LTCC večplastne strukture s pokopanimi elementi. [1].....	7
Slika 2-3: Shema postopka sintranja LTCC materiala z značilnimi temperaturami posameznih stopenj. [11].....	8
Slika 2-4: Shema kristalne in amorfne strukture SiO ₂ . Strukturi se med seboj razlikujeta v stopnji urejenosti. [14]	9
Slika 2-5: Difraktograma kristalnega α – Al ₂ O ₃ in amorfne SiO ₂ . [15].....	9
Slika 2-6: Sprememba prostornine pri ohlajanju stekla kaže značilnosti strukturnih sprememb pri ohlajanju tekoče faze v kristalno ali steklasto stanje. [12].....	10
Slika 2-7: Lokalna struktura stekla na osnovi SiO ₂ brez (a) ali z dodatkom modifikatorja Na ₂ O (b). [13]	12
Slika 2-8: Odvisnost viskoznosti stekla na osnovi SiO ₂ -CaO-Na ₂ O od temperature. [12].	13
Slika 2-9: Fazni diagram sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ . [19].....	14
Slika 2-10: Krivulja sintranja, kjer je podan skrček vzorca v odvisnosti od temperature. ..	16
Slika 2-11: Shematični prikaz zgoščevanja kompozita steklo-keramika. Proces sintranja poteka z mehanizmom viskoznega toka. [5]	17
Slika 3-1: Shema eksperimentalnega postopka. V levem stolpcu je prikazan potek eksperimentalnega dela v smiselnem zaporedju. V desnem stolpcu so navedene analize metode s katerimi smo določali različne parametre v posameznih stopnjah. (LG – laserska granulometrija, TGA – termogravimetrična analiza, XRD – rentgenska praškova difrakcija, SEM- elektronska vrstična mikroskopija, SM – segrevalni mikroskop).....	21
Slika 3-2: Shema prikaza delovanja "trojne laserske difrakcijske tehnologije". [22]	28
Slika 3-3: Shema pozicije laserjev in detektorjev v granulometričnem analizatorju. [22] ..	28
Slika 3-4: Shema vrstičnega elektronskega mikroskopa. [25]	30
Slika 3-5: Skica pojava interference rentgenskih žarkov na kristalografskih ravninah preiskovanega vzorca. [26].....	31
Slika 3-6: Segrevalni mikroskop na Institutu "Jožef Stefan", Odsek za elektronsko keramiko – K5.	32
Slika 3-7: Prikaz ionske koncentracije in potencialne razlike kot funkcije oddaljenosti od nabite površine delca, ki je suspendiran v tekočem mediju. [28].....	33
Slika 4-1: Porazdelitev velikosti delcev v zmesi reagentov po 30 minutah mletja v planetarnem mlinu.....	38
Slika 4-2: TGA analiza mešanice reagentov.	38
Slika 4-3: Posnetki vzorca med segrevanjem v segrevalnem mikroskopu.	39

Slika 4-4: Difraktogrami vzorcev stekel, ki so bili sintetizirani pri različnih temperaturah. *: CaSiO_3 (PDF standard, 00-003-0626)	40
Slika 4-5: Skrček vzorcev, ki so bili sintetizirani pri temperaturah, $T = 1000, 1100, 1200, 1300$ in $1400\text{ }^\circ\text{C}$ v odvisnosti od temperature.....	41
Slika 4-6: Mikrostrukture vzorcev stekla, sintetiziranih pri različnih temperaturah.....	41
Slika 4-7: Delež svinca v vzorcih, sintetiziranih pri različnih temperaturah.	42
Slika 4-8: Mešanica reagentov po kalcinaciji pri temperaturi, $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ in po sintezi stekla pri temperaturi, $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ v korundnem lončku.	43
Slika 4-9: Skrček večjih in manjših šarž stekla v odvisnosti od temperature pri segrevanju s hitrostjo, $r_s = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	43
Slika 4-10: Porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v stresalnem mlinu.....	44
Slika 4-11: Porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v planetarnem krogelnem mlinu.....	45
Slika 4-12: Porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v vibracijskem mlinu.....	46
Slika 4-13: Velikost delcev po drobljenju v stresalnem, planetarnem in vibracijskem mlinu, izražena kot vrednost, ki jo dosega 10 %, 50 % in 90 % delcev (d_{10}, d_{50}, d_{90}).	46
Slika 4-14: Porazdelitev velikosti delcev stekla po štirih urah mletja v acetonu.	47
Slika 4-15: Porazdelitve velikosti delcev stekla po štirih urah mletja v vodi.	48
Slika 4-16: Posnetka delcev stekla po mletju v planetarnem mlinu v vodnem mediju z vrstičnim elektronskim mikroskopom.....	49
Slika 4-17: Porazdelitev delcev stekla po šestih urah mletja v planetarnem mlinu v vodnem mediju.	50
Slika 4-18: Porazdelitev velikosti delcev nemletega korundnega prahu.	51
Slika 4-19: Morfologija nemletega korundnega prahu (posnetek z vrstičnim elektronskim mikroskopom).	51
Slika 4-20: Velikost in porazdelitev velikosti delcev korunda po 90 minutah mletja v atritorskem mlinu.	52
Slika 4-21: Skrček kompozita steklo-korund, pripravljenega s homogenizacijo v vodnem mediju, v odvisnosti od temperature.....	53
Slika 4-22: Fotografija tablete kompozita steklo-korund, pripravljenega s homogenizacijo v vodnem mediju, po sintranju ($r_s = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) v segrevalnem mikroskopu do temperature, $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$	54
Slika 4-23: Posnetek mešanice prahov zmlatega korunda in stekla po homogenizaciji v vodnem mediju z vrstičnim elektronskim mikroskopom.	54
Slika 4-24: Porazdelitev velikosti delcev zmesi stekla in korunda.....	55
Slika 4-25: Krivulje sintranja kompozitov korund-steklo po homogenizaciji z acetonom. Vzorce smo segrevali s hitrostjo, $r_s = 2, 5$ in $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	56

- Slika 4-26: Vzorci kompozita stekla in korunda, ki smo jih segrevali pri temperaturi, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$ s hitrostjo segrevanja, $r_s = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ in nato ohladili s hitrostjo $r_o = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 57
- Slika 4-27: Difraktogrami kompozitov, ki so bili segrevani s hitrostjo, $r_s = 2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ in $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ pri temperaturi, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri časih (t) od 30 min do 120 min. Ukloni, označeni z (*), predstavljajo anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Neoznačeni ukloni pripadajo korundu (Al_2O_3). 58
- Slika 4-28: Mikrostrukture vzorcev kompozita steklo-korund K1, K2 in K3, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, do temperature, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30, 60$ in 120 min in nato ohlajenih s hitrostjo, $r_o = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do sobne temperature, posnete v vrstičnem elektronskem mikroskopu s povratno sipanimi elektroni. 59
- Slika 4-29: Mikrostrukture vzorcev kompozita steklo-korund K1, K2 in K3, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, do temperature, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30, 60$ in 120 min in nato ohlajenih s hitrostjo, $r_o = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do sobne temperature, posnete v vrstičnem elektronskem mikroskopu s povratno sipanimi elektroni. 60
- Slika 4-30: Mikrostrukture komercialnih vzorcev, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 7\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, do temperature, $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r_s = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, do končne temperature, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30, 60$ in 120 min in nato ohlajenih s hitrostjo, $r_o = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do sobne temperature. [29] 62

UPORABLJENE KRATICE

DTA – Diferencialna termična analiza

EDXS – Energijska disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov

FEG-SEM – Vrstična elektronska mikroskopija na poljsko jakost

HTCC – Keramika z visoko temperature žganja

LG – Laserska granulometrija

LTCC – Keramika z nizko temperature žganja

SM – Segrevalni mikroskop

TGA – Termogravimetrična analiza

XRD – Rentgenska praškovna difrakcija

UPORABLJENI SIMBOLI

A	površina	m^2
a	dolžina stranice kristala	m
d	premer	m
d_m	medmrežna razdalja	m
d_p	povprečna velikost delcev	m
d_{10}	velikost, ki jo doseže 10 % delcev	m
d_{50}	velikost, ki jo doseže 50 % delcev	m
d_{90}	velikost, ki jo doseže 90 % delcev	m
E	poljska jakost	m^{-2}
E_a	aktivacijska energija	J/mol
F_v	viskozna sila	N
M	molska masa	g/mol
m	masa	g
m_p	masa potopljenega vzorca	g
n	red odboja	/
p	tlak	Pa
R	splošna plinska konstanta	8,314(J/(molK))
r	razdalja med kationom in anionom	m
r_s	hitrost segrevanja	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
r_o	hitrost ohlajanja	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
T	temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_d	delovna temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_p	temperatura popuščanja	$^{\circ}\text{C}$
T_s	temperatura prehoda v steklasto stanje	$^{\circ}\text{C}$
T_{sin}	temperatura sinteze	$^{\circ}\text{C}$
T_t	temperatura tališča	$^{\circ}\text{C}$
T_z	temperatura zmehčišča	$^{\circ}\text{C}$
T_v	temperatura vrelišča	$^{\circ}\text{C}$
v	hitrost	m/s
z	valenca kationa	/
x	razdalja med dvema ploskvama	m

Grški simboli

γ	površinska napetost	N/m
ζ	zeta potencial	V
θ	uklonski kot	°
λ	valovna dolžina	m
μ	viskoznost	Pas
μ_0	proporcionalni koeficient	Pas
ν	frekvenca	s ⁻¹
ρ	gostota	g/cm ³
ρ_0	gostota vode	g/cm ³
ρ_e	električna specifična upornost	Ω m
ρ_z	zelena gostota	g/cm ³

1 UVOD

V sodobni elektronski industriji je vse večja težnja po čim manjših in zmogljivejših napravah. Kot primer lahko navedemo mobilne telefone, prenosne računalnike ter navigacijske in druge večfunkcijske naprave, ki morajo omogočati med drugim visoke hitrosti pretoka podatkov. Keramika z nizko temperaturo žganja (Low Temperature Co-Fired Ceramics – LTCC) je eden izmed materialov v sodobni elektroniki, ki omogoča integracijo elementov. Večina sodobnih LTCC materialov je sestavljenih iz kristalizirajočega stekla, keramičnega polnila na osnovi Al_2O_3 in organske faze, ki služi kot vezivo delcem stekla in keramike. LTCC materiale žgemo pri temperaturah pod $1000\text{ }^\circ\text{C}$, zato lahko uporabimo debeloplastne prevodnike iz plemenitih kovin in njihovih zlitin, ki jih lahko žgemo na zraku. Poleg tega LTCC materiale odlikujejo dobre električne in mehanske lastnosti, zanesljivost in stabilnost. [1] Zato se je v zadnjih dveh desetletjih izrazito povečalo povpraševanje po LTCC materialih, predvsem v masovni proizvodnji za komercialno rabo (avtomobilska industrija, brezžične komunikacije, razni senzorji, mikrosistemi) kakor tudi v zahtevnih tehnologijah (vojska, vesoljske tehnologije). [1]

V literaturi smo zasledili raziskave nekaterih avtorjev, ki so študirali sintranje [2], opisovali lastnosti in sestavo [3] ter predstavljali možnosti uporabe LTCC materialov na različnih področjih [1]. Nekateri avtorji so podrobno opisali mehanizme sintranja stekla [4] in kompozitov steklo-keramika [5]. Kljub obstoječi literaturi in dejstvu, da v svetu obstaja več svetovno znanih proizvajalcev LTCC materialov (Dupont, Ferro, ESL), podjetja nimajo motivacije, da bi rezultate svojih študij javno objavila. V literaturi tako nismo zasledili točnega postopka priprave LTCC materialov.

Namen raziskav v okviru diplomske naloge je bil priprava kompozitov steklo-keramika za LTCC tehnologijo, ki bodo uporabni za izdelavo večplastnih komponent. Pri tem smo se osredotočili na sintezo nizko taljivega stekla, pogoje mletja, homogenizacijo in določanje pogojev žganja kompozitov steklo-keramika. Pripravljenim vzorcem smo na koncu določili povprečno gostoto, fazno sestavo, opazovali njihovo mikrostrukturo in rezultate primerjali z lastnostmi komercialnih LTCC materialov.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 LTCC tehnologija

Začetek tehnologije večplastnih keramičnih struktur sega v pozna petdeseta leta prejšnjega stoletja, ko je podjetje RCA Corporation postavilo temelje sodobnim tehnologijam keramičnih materialov. Takratno tehnologijo je povzelo in nadalje razvijalo podjetje IBM ter tako postalo vodilno v izdelavi računalniških vezij. Folije v vezjih so služile kot izolacijski material, izdelane so bile iz keramike Al_2O_3 . Zaradi temperature žganja okrog $1600\text{ }^\circ\text{C}$ je bila potrebna uporaba prevodnikov iz kovin z visokim tališčem, kot so Mo, W in zlitina Mo-Mn. Da prevodniki ne bi oksidirali, so strukture žgali v zaščitni atmosferi dušika. Takšne sisteme imenujemo keramika z visoko temperaturo žganja (High Temperature Co-fired Ceramics –HTCC). [3]

Ključ do zmogljivejših in cenejših elektronskih komponent predstavljajo večplastne keramične strukture s čim večjo gostoto vodnikov. To povečamo z uporabo ožjih prevodnikov, vendar pa se s tem poveča specifično električno upornost. Zato moramo uporabiti vodnike iz kovin, ki imajo čim manjšo specifično upornost, kot so Cu, Au in Ag. Kovine z nizko specifično upornostjo imajo navadno tudi nizko temperaturo tališča. Tabela 2-1 prikazuje specifično električno upornost in temperaturo tališča in nekaterih kovin.

Tabela 2-1: Nekatero kovine s specifično električno upornostjo (ρ_e) in pripadajočo temperaturo tališča (T_t). [3]

Kovina	ρ_e [$10^{-8}\ \Omega\text{m}$]	T_t [$^\circ\text{C}$]
Ag	1,6	960
Cu	1,7	1 083
Au	2,3	1 063
W	5,5	3 410
Mo	5,8	2 610
Ni	6,9	1 455
Pd	10,3	1 552
Pt	10,6	1 769

Da lahko uporabimo vodnike z nizkim tališčem, potrebujemo ustrezne keramične materiale, ki se sintrajo pod temperaturo tališča vodnika. Zato sta v začetku 90. let japonska in ameriška elektronska ter keramična industrija razvili podlage z nizko dielektrično konstanto in nizkimi dielektričnimi izgubami, ki so jih žgali pod 1000 °C. Podjetji IBM in Fujitsu sta prvi uporabili vezja na takšnih podlagah z vodniki iz bakra. Kmalu za tem so razvili še materiale, na katerih so bili prevodniki iz srebra, zlata, platine, paladija in njihovih zlitin. Prednost takšnih vezij je, da jih je večino možno žgati na zraku. Te materiale imenujemo keramika z nizko temperaturo žganja (Low Temperature Co-fired Ceramics - LTCC). [3]

Z LTCC tehnologijo je možno izdelati kompleksna večplastna vezja s sestavljanjem posameznih folij. Na folije lahko nanese prevodnike, dielektrike in upore. Posamezne folije nato laminiramo in žgemo v enem koraku, kar prihrani čas, denar in zmanjša velikost same komponente. Prednost LTCC tehnologije je tudi v tem, da omogoča sprotno pregledovanje posameznih slojev in s tem odpravo nepravilnosti in napak že pred žganjem. Zato lahko izdelamo cenejša vezja z večjo gostoto kot s starejšo HTCC tehnologijo. Poleg tega lahko zaradi temperatur žganja pod 1000 °C izdelamo debeloplastne elemente, ki vsebujejo kovine z nizko specifično (električno) upornostjo, ter tako sestavimo kompleksna večplastna vezja, ki jih žgemo hkrati s pasivnimi elementi. [3, 6]

LTCC tehnologija ima v primerjavi z drugimi obstoječimi tehnologijami naslednje prednosti: [6]

- dobro kemijsko in termično odpornost,
- dobro toplotno prevodnost v primerjavi s tiskanimi vezji,
- hermetičnost (neprepustnost) pri senzorjih in drugih mikrosistemih,
- prilagajanje lastnosti namenu uporabe s sestavo LTCC materialov,
- do približno 50 % manjšo velikost vezij v primerjavi s tiskanimi vezji zaradi možnosti pokopavanja komponent v podlago,
- možnost oblikovanja (rezanje traku in podlag v različne oblike) in izdelave tridimenzionalnih vezij,
- večplastna struktura je lahko sestavljena iz skoraj neomejenega števila folij,
- možnost delovanja pri frekvencah nad 30 GHz,
- možna je masovna proizvodnja zaradi avtomatizacije posameznih postopkov,
- ekonomizira več faz proizvodnje procesa v primerjavi s konvencionalno tehnologijo tankih filmov (vzporedna obdelava).

2.2 LTCC materiali

2.2.1 Uporaba LTCC materialov

V zgodnjih osemdesetih prejšnjega stoletja so LTCC materiale zaradi njihovih dobrih električnih in mehanskih lastnosti, zanesljivosti, stabilnosti in možnosti izdelave tridimenzionalnih struktur uporabljali predvsem v vojaške in medicinske namene ter za vesoljske tehnologije. Poleg tega imajo izdelki iz LTCC materialov relativno nizko ceno in

možnost miniaturizacije. To je omogočilo, da se je približno deset let kasneje LTCC tehnologija uveljavila tudi v masovni proizvodnji LTCC komponent za industrijo brezžičnih naprav in za avtomobilsko industrijo. Tipičen LTCC modul, ki ga uporabljamo za brezžične komunikacije, je tako imenovani "Bluetooth" modul, ki je vgrajen že v skoraj vseh sodobnih prenosnih računalnikih ali mobilnih telefonih. Poleg tega so do danes različna podjetja in institucije razvila še druge LTCC materiale in tehnike. Novi materiali pomenijo možnost uporabe na novih področjih, kot na primer področje mikrosistemov. Slednje predstavljajo senzorji tlaka, temperature, sile, pretoka in koncentracij, različni aktuatorji, hladilni in ogrevalni sistemi ter sistemi za mikrofluidiko. [1]

2.2.2 Sestava in izdelava LTCC materialov

Večino sodobnih LTCC materialov je sestavljenih iz kristalizirajočega stekla, Al_2O_3 keramike in organske faze, ki služi kot vezivo delcem stekla in Al_2O_3 . LTCC materiale uporabljamo predvsem v obliki folij. [7]

Proizvodnja LTCC materialov se začne z izdelavo zelenih¹ LTCC folij. Najprej pripravimo steklo z določeno sestavo in želenimi lastnostmi. Nato v pravilnem razmerju zmeljemo anorganske sestavine (delci stekla in keramičnega polnila) tako, da so izhodni delci primernih dimenzij in homogeni. Homogenizirani anorganski zmesi nato primešamo še organske snovi, od katerih so odvisne lastnosti zelenih LTCC folij. Z dodatkom organske faze postanejo zelene folije upogljive kot pisarniški papir. Skupina dodatkov so veziva, ki omogočajo kompaktno strukturo zelenih folij, plastifikatorji, disperganti, protipenilna sredstva in površinsko aktivne snovi. Po nalivanju vodimo LTCC folijo skozi sušilnik, kjer jo posušimo in navijemo v kolute. [3]

Slika 2-1 prikazuje shematično izdelavo večplastnih LTCC struktur, v tem primeru električnih vezij. Najprej iz koluta razvijemo zelene LTCC folije in jih razrežemo na zelene dimenzije. V narezane folije izdelamo odprtine. Odprtine napolnimo s prevodno pasto, ki nadalje omogoča električne povezave med posameznimi plastmi. Na posamezne folije natisnemo različne elemente, predvsem prevodnike, lahko pa so v strukturah pokopani tudi upori, kondenzatorji, tuljave, optična vlakna ipd. Najpogosteje uporabljena tehnologija za nanašanje pasivnih elementov (prevodniki, upori ipd.) na zelene LTCC folije je sitotisk debeloplastnih past. [8]

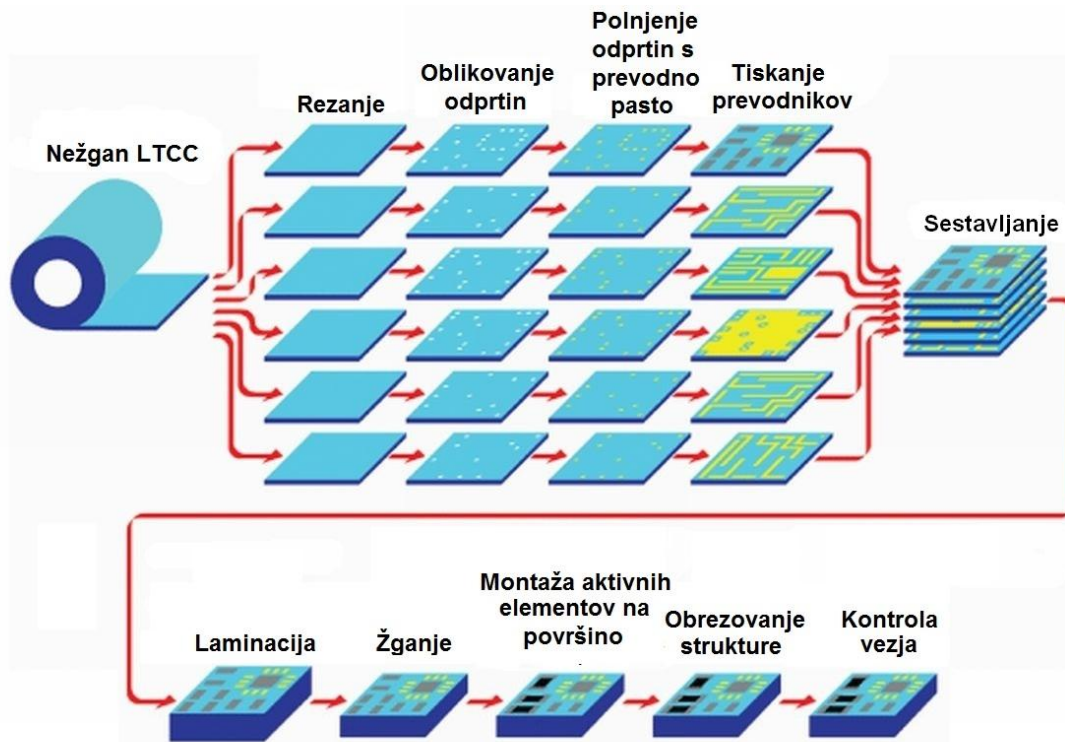
Po integraciji različnih elementov folije zložimo eno na drugo in jih laminiramo pri povišanem tlaku in temperaturi². Laminacijo zelenih LTCC folij po navadi izvajamo v modelih za laminacijo. To so kovinske plošče, ki v Z smeri, to je po višini, strukturo stisnejo. Poleg omenjene metode uporabljamo tudi izostatsko stiskanje. Pri slednjem se spreminjajo dimenzije strukture v vseh treh smereh in je zato težje kontrolirati dimenzije laminiranega vezja, medtem ko pri navadni laminaciji dimenziji strukture v X in Y smeri ostaneta nespremenjeni. Literatura navaja tudi možnost izvedbe tako imenovane "hladne

¹ V literaturi se pogosto uporablja izraz "zelene" folije (angleško: green tape), kar predstavlja folije pred žganjem.

² Kot primer navajamo, da proizvajalec DuPont priporoča laminacijo svojega izdelka DP 951 pri tlaku, $p = 30 \text{ MPa}$ in temperaturi, $T = 80 \text{ °C}$.

kemijske laminacije“, kjer posebna topila, ki natopijo organsko fazo LTCC folij, naneseemo na površino posameznih folij, zaradi česar se med laminacijo zlepijo med sabo. Ta postopek izvajamo pri približno desetkrat nižjih tlakih kakor običajno. [9]

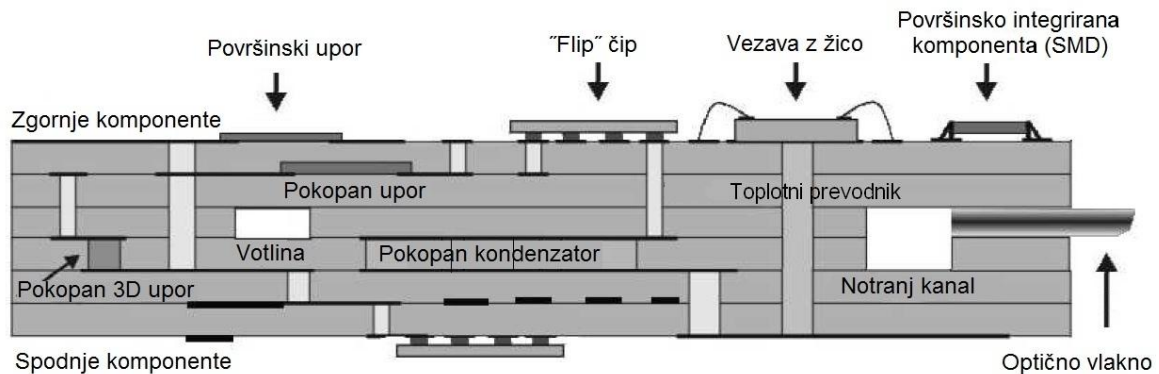
Po laminaciji sledi žganje celotne strukture. V tej stopnji popolnoma odstranimo organsko fazo. Program žganja je odvisen od vrste materiala, navadno ga določi proizvajalec. Vežje nato lahko opremimo z ostalimi elektronskimi komponentami, ki so pritrjene na površino strukture in jih po potrebi ponovno žgemo.



Slika 2-1: Skica izdelave večplastnih struktur po LTCC tehnologiji. [10]

2.2.3 LTCC večplastna struktura

Na sliki 2-2 je prikazana shema prečnega prereza LTCC večplastne strukture in prikazuje možnosti, ki jih omogoča LTCC tehnologija. Na LTCC večplastno strukturo so z metodo sitotiska naneseeni prevodniki in pasivni elementi. Tankoplastne ali debeloplastne komponente lahko naneseemo na obe strani žgane strukture. Poleg tega so v notranjosti večplastne strukture komponente, ki jih imenujemo "pokopane" komponente. Druge aktivne in pasivne komponente lahko integriramo na zgornji ali spodnji del žgane strukture z različnimi metodami. [1]

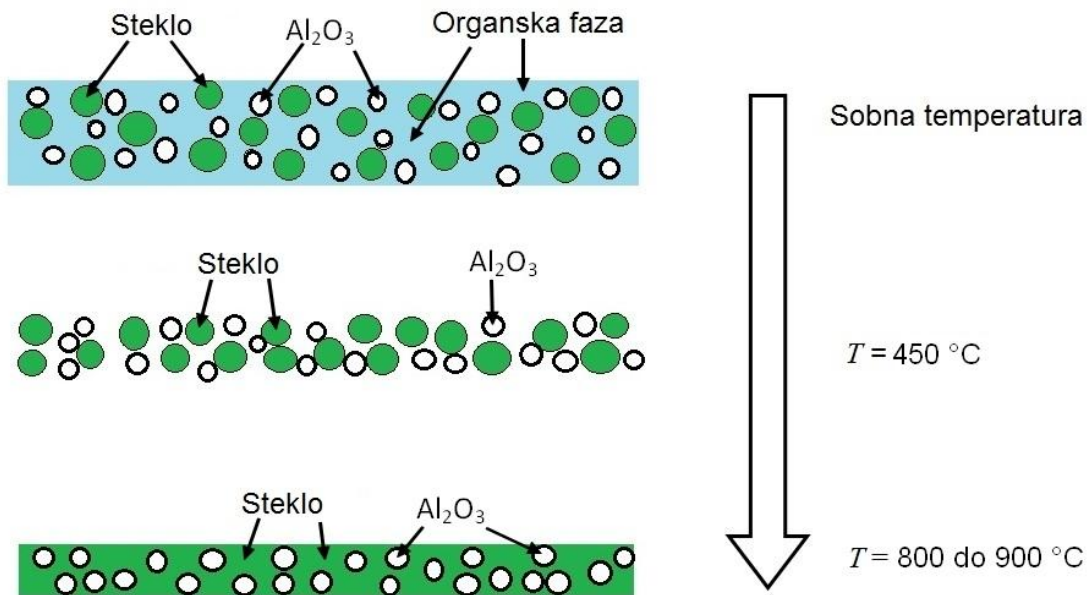


Slika 2-2: Shematični prikaz preseka LTCC večplastne strukture s pokopanimi elementi. [1]

2.3 Žganje LTCC materialov

Z žganjem zelenih folij popolnoma odstranimo organsko fazo. Običajno folije najprej segrevamo počasi ($r_s = 2-5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) do približno temperature, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tem organski nosilec in dodatki popolnoma zgorijo, izparijo ter se razkrojijo, tako da ostane anorganska plast, ki je sestavljena iz delcev stekla in Al_2O_3 . Segrevanje se nato nadaljuje običajno z večjo hitrostjo ($r_s = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) do končne temperature žganja, pri kateri vzorec segrevamo nekaj deset minut. Pri tem se začne steklo mehčati, kompozitni material pa zgoščevati. Po končanem žganju kompozit ohladimo.

Slika 2–3 prikazuje shemo poteka žganja LTCC materiala. Zgoraj je prikazana nežgana zelena LTCC plast, ki je sestavljena iz Al_2O_3 , stekla in organske faze. Med segrevanjem najprej zgore organska faza. Ostane homogena plast, sestavljena iz delcev kristalizirajočega stekla in Al_2O_3 .



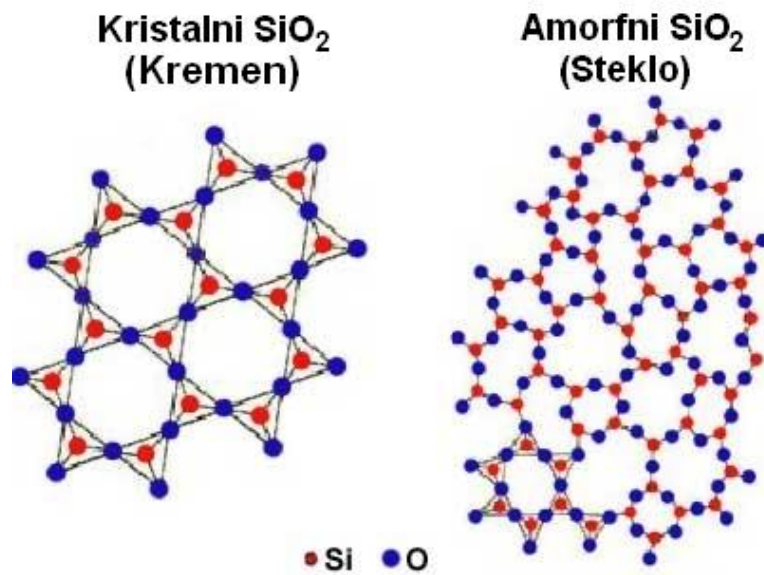
Slika 2-3: Shema postopka sintranja LTCC materiala z značilnimi temperaturami posameznih stopenj. [11]

2.4 Stekla

2.4.1 Struktura stekla

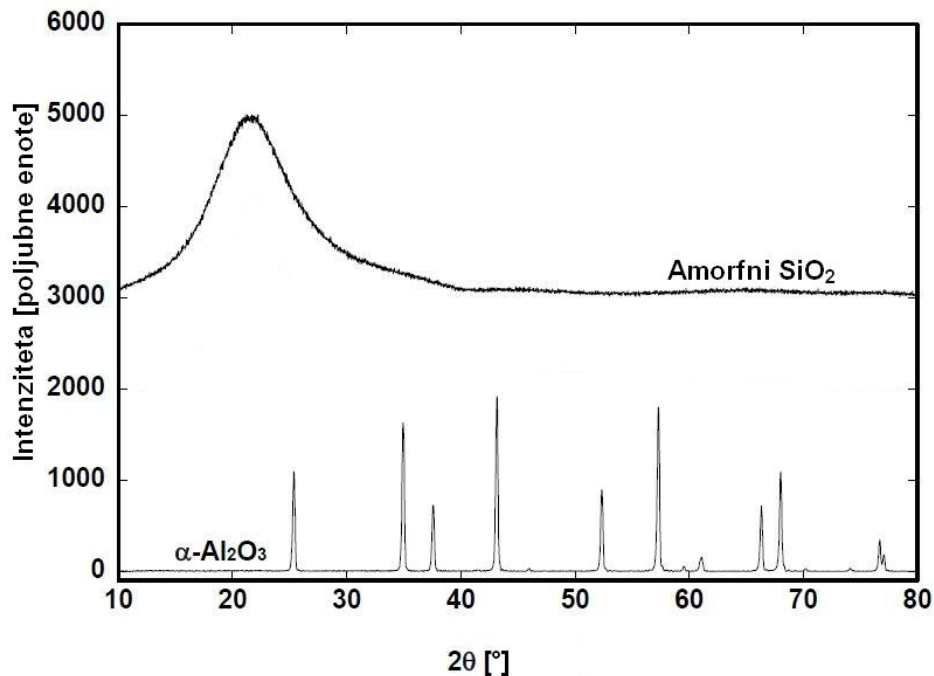
Glede na strukturo so lahko materiali v kristalni ali nekristalni oziroma amorfni obliki. Za kristale je značilen red dolgega dosega, za amorfne snovi pa red kratkega dosega. O redu kratkega dosega govorimo, ko ni periodičnega ponavljanja v prostoru, je pa običajno prisotna urejenost najbližjih sosedov. [12, 13]

V nekristalnem SiO_2 (kremenovo steklo) znaša razdalja vezi med silicijevimi in kisikovimi atomi 0,162 nm, kar je blizu vrednosti v kristalnih silikatih, kjer je 0,160 nm. Vsak silicijev atom obdajajo 4 kisikovi atomi, kar pomeni, da sestavljajo steklo silicijevi tetraedri, tako kot v kristalnem kremenju ali silikatih, vendar je medsebojna razvrstitev tetraedrov neurejena. [13] Razliko med urejeno kristalno strukturo kremenja in neurejeno strukturo kremenovega stekla prikazuje slika 2–4. [14]



Slika 2-4: Shema kristalne in amorfne strukture SiO₂. Strukturi se med seboj razlikujeta v stopnji urejenosti. [14]

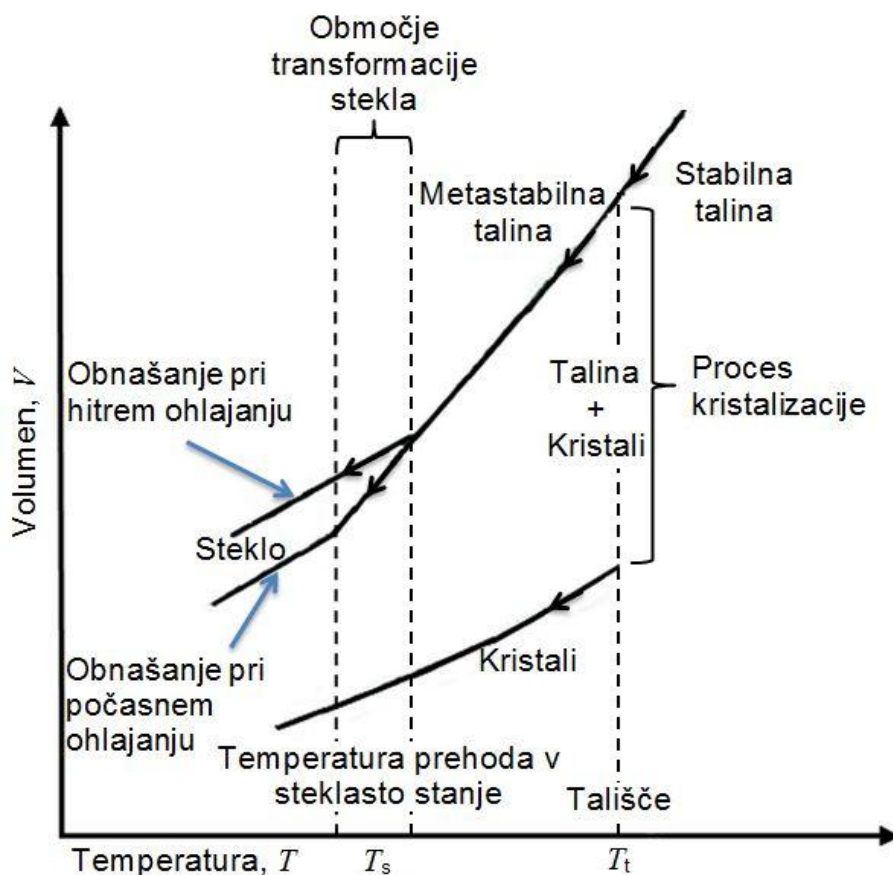
Ali je snov v kristalnem ali amornem stanju, lahko ugotovimo z rentgensko praškovo difrakcijo. Slika 2–5 prikazuje difraktogram kristalnega α - Al₂O₃ z ostrimi in intenzivnimi ukloni ter amorfni gel silicijevega dioksida s širokim ukonom majhne intenzitete. [9]



Slika 2-5: Difraktograma kristalnega α – Al₂O₃ in amorfnega SiO₂. [15]

Stekla nastajajo pri ohlajanju podhlajene, zelo viskozne taline. V načelu se da skoraj vse snovi pripraviti v nekristalni amorfni obliki, če dovolj hitro ohladimo talino. Razlika med zelo hitro ohlajenimi amorfnimi snovmi in "pravimi" stekli je v stabilnosti. Metastabilne amorfne snovi, dobljene s hitrim ohlajanjem, pri povišanju temperature, ki poveča gibljivost atomov, zelo hitro kristalizirajo. Značilnost "pravih" stekel je, da ostanejo zelo dolgo amorfna, ali pa sploh ne kristalizirajo. [12]

Krivulja na sliki 2–6 prikazuje spremembo volumna taline pri ohlajanju. Pri počasnem ohlajanju se prostornina taline zmanjšuje skoraj linearno vse do temperature tališča, T_t^3 kot posledica termičnega skrčka. Nato pride pri temperaturi T_t do večje spremembe prostornine in tvorbe kristalov. Z drugimi besedami, atomi imajo pri počasnem ohlajanju dovolj časa, da se uredijo v termodinamsko bolj stabilno strukturo, ki ima bistveno manjšo prostornino kot (neurejena) talina. [12]



Slika 2-6: Sprememba prostornine pri ohlajanju stekla kaže značilnosti strukturnih sprememb pri ohlajanju tekoče faze v kristalno ali steklasto stanje. [12]

³ Stekla nimajo definirane temperature tališča T_t , zato lahko o tej temperaturi govorimo le pod pogojem, da talina kristalizira.

Pri hitrem ohlajanju talina ne kristalizira pri T_i ampak se prostornina še naprej manjša vse do temperature prehoda v steklasto stanje, T_s . Atomi v talini niso imeli dovolj časa, da se bi uredili v urejeno strukturo (kristale), ampak so se "zamrznili" v neurejeni (amorfn) strukturi. Pri ohlajanju pod temperaturo T_s se steklu prostornina spet manjša skoraj linearno, le da z drugo hitrostjo kot nad T_s . Razlog za to pripisujemo drugačnemu razteznostnemu koeficientu stekla od taline. Temperatura prehoda v steklasto stanje, T_s za poljuben material ni točno določena in je odvisna od hitrosti ohlajanja. Hitreje kot bomo talino ohlajali, manj časa bodo imeli atomi v talini, da se uredijo. Hitro ohlajeno steklo bo imelo zato višjo T_s , manj urejeno strukturo in večjo prostornino (manjšo gostoto), kot počasi ohlajeno steklo. [12]

2.4.2 Sestava stekla

Kovinske okside, ki sestavljajo stekla, delimo na mrežotvorce ali steklotvorce, intermediate in modifikatorje. Za mrežotvorce je značilno, da lahko gradijo prostorsko mrežo brez periodične urejenosti, in to tako, da se ta po količini energije bistveno ne razlikuje od urejenega kristala. Za stabilna oksidna stekla morajo biti izpolnjene naslednje zahteve: [13]

- kationi in anioni morajo zlahka tvoriti poliedrične enote,
- kordinacijsko število kationa mora biti majhno,
- anion sme biti povezan z dvema kationoma ali manj,
- poliedri smejo biti povezani samo z oglišči, ne z robovi ali stranicami,
- najmanj po tri oglišča morajo biti preko mostovnih anionov vezana na sosednje poliedre.

Modifikatorji spremenijo strukturo stekla in znižajo tipična območja temperatur tališč. Intermediati lahko delujejo kot mrežotvorci ali modifikatorji. Poljska jakost kationa glede na kisikov anion nam pove, ali bo intermediat mrežotvorec ali modifikator. Definirana je z enačbo 2.1 in je merilo za moč vezi med kationom in kisikom. [13]

$$E = \frac{z}{r} \quad (2.1)$$

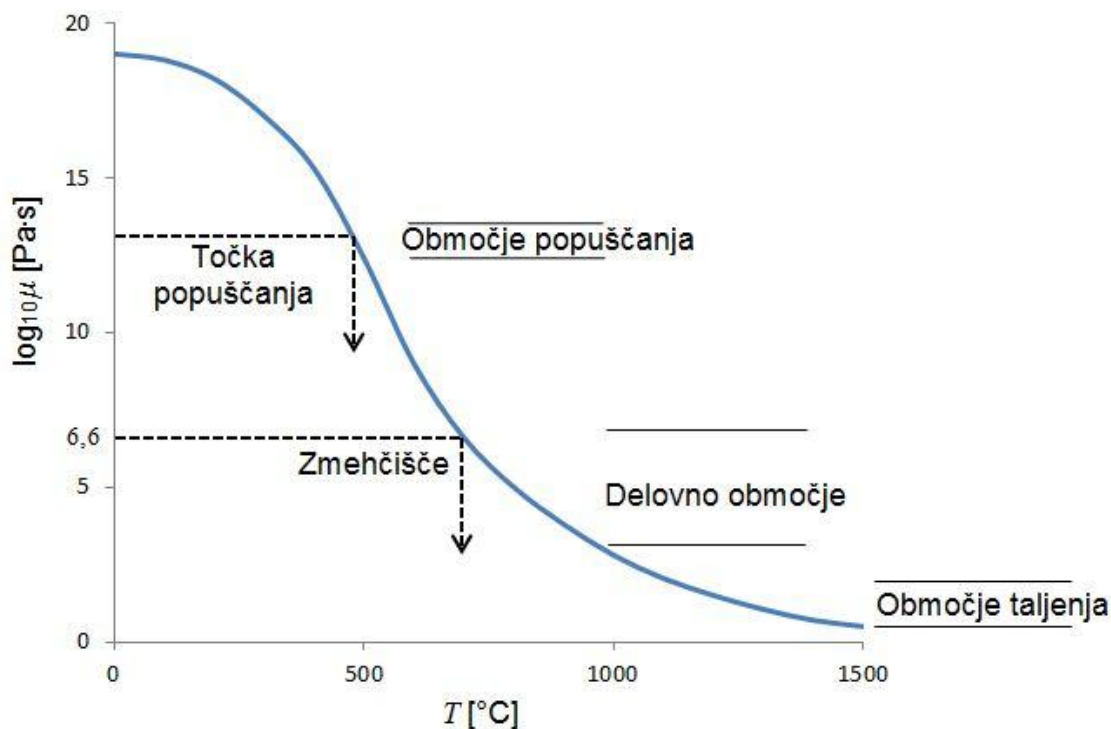
kjer so: E – poljska jakost [m^{-2}]

z – valenca kationa [/]

r – razdalja med kationom in anionom [m]

Mrežotvorci imajo večjo poljsko jakost (134–208) nm^{-2} , modifikatorji manjšo (13–35) nm^{-2} . Na sliki 2-7 je prikazana shematska struktura SiO_2 stekla z dodatkom alkalijskega oksida, Na_2O , ki deluje kot modifikator. Na^+ ioni skušajo koordinirati s čim več kisikovimi ioni, zato si poiščejo praznine v mreži in se obdajo s 6 ali več sosedmi. V primeru (a) so silicijevi ioni močno vezani preko kisikovih ionov. Vsak kisikov ion je vezan na dva silicijeva iona. Mreža je zato zvezna. V primeru (b) dodatek enovalentnih ionov, na primer natrija, prekinja mrežo. Nekateri kisikovi ioni so vezani na samo en ion. V tem primeru je jakost vezi manjša in posledično je tališče stekla nižje. [13]

dimenzij opazno leze pod vplivom lastne teže. V našem primeru je točka zmečkšča pri 700 °C. V območju viskoznosti med 10^3 in $10^{6,6}$ Pas lahko steklo oblikujemo, zato imenujemo to območje "delovno področje". Za material na sliki je to območje med temperaturo, $T_d = 700$ do 900 °C. Napetosti v steklih popuščamo pri približno $T_p = 450$ °C, kar imenujemo "območje popuščanja". V tem temperaturnem območju se napetosti v materialu sprostijo po približno petnajstih minutah.



Slika 2-8: Odvisnost viskoznosti stekla na osnovi $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ od temperature. [12]

2.5 Stekla v LTCC kompozitih

Kot smo že omenili, je steklo ena izmed bistvenih sestavin LTCC materialov. Steklo bistveno zniža temperaturo sintranja kompozitov. Poleg tega se steklo uporablja v kompozitih tudi zaradi svoje neurejene (amorfne) strukture, ki za razliko od urejene (kristalne) omogoča boljše zgoščevanje pri nizkih temperaturah. Sintranje z mehanizmom viskoznega toka omogoča sprostitev strižnih napetosti, ki so nastale kot posledica različnih hitrosti sintranja. [18]

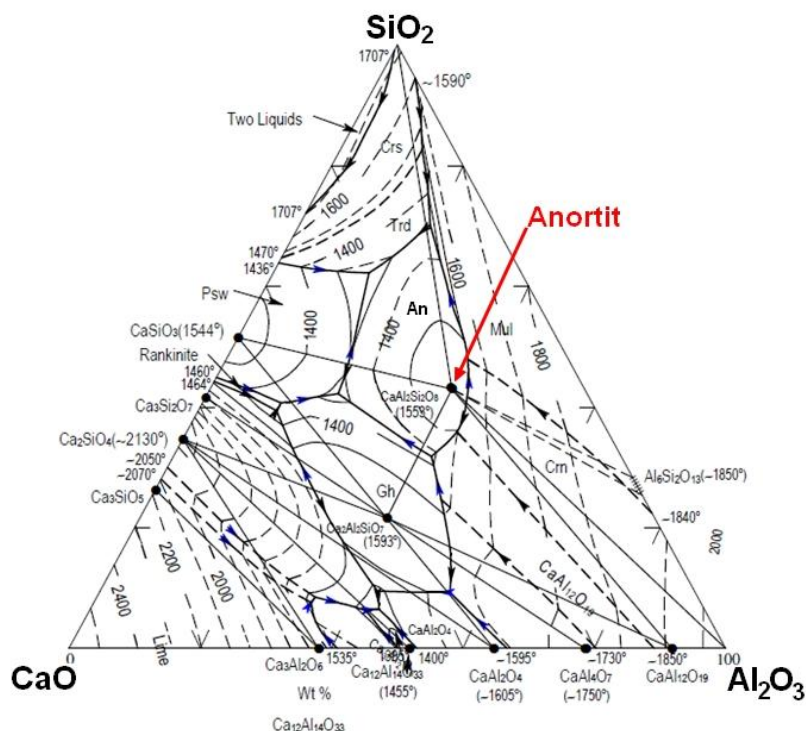
Pri sintranju kompozitov steklo-keramika ima sestava stekla pomembno vlogo. Določa namreč temperaturo zmečkšča, T_z , oziroma viskoznost, saj je od te odvisna temperatura sintranja kompozita. [1]

Stekla, ki so primerna za pripravo kompozitov steklo-keramika v LTCC tehnologiji, so mehansko odporna, imajo majhen temperaturni razteznosti koeficient in se morajo sintrati pod temperaturo, $T = 950$ °C. Kristalizirajoča stekla se pogosteje uporabljajo namesto navadnih, ker ima takšen kompozit naslednje prednosti: [18]

- boljše mehanske lastnosti zaradi manjše količine steklaste faze in pojava kristalov, in
- nižjo dielektrično konstanto, manjše dielektrične izgube in manjši termični razteznostni koeficient.

Do kristalizacije steklaste faze pri segrevanju LTCC materiala pride zaradi reakcije med steklasto fazo in keramičnim polnilom – Al_2O_3 . Pri tem se majhen delež Al_2O_3 raztopi v steklu. Pomembno je, da kristalizacija ne poteče pred popolno zgostitvijo, saj bi lahko zavirala proces zgoščevanja. Pri ponovnih segrevanjih se zaradi zmanjšanja deleža steklaste faze material ne zmehta več pri istih temperaturah kot pri prvem žganju in zato lahko strukture ponovno žgemo, ne da bi se pri tem deformirale. [1] V literaturi navajajo, da potekajo razpoke pri mehanskih obremenitvah materialov v nekaterih anortit-kristalizirajočih LTCC materialih skozi steklasto fazo in zaobidejo delce Al_2O_3 , zato ima kompozit z manj steklaste faze boljše mehanske lastnosti. [2]

Najbolj preiskovani sistemi kristalizirajočih stekel so na osnovi $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ki so zanimivi predvsem zaradi nizkega temperaturnega razteznostnega koeficienta. [6, 11] Za sodobne LTCC materiale v glavnem uporabljajo kristalizirajoča stekla v sistemu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, iz katerih lahko kristalizira anortit (kalcijev alumosilikat – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Slika 2-9 prikazuje fazni diagram. Takšni LTCC materiali imajo nizke dielektrične izgube zaradi odsotnosti alkalijskih oksidov. [11]



Slika 2-9: Fazni diagram sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. [19]

Kot smo že omenili, vplivajo oksidi, ki sestavljajo steklo, na lastnosti stekla. V tabeli 2–3 so zbrane lastnosti oksidov, ki sestavljajo steklasto fazo LTCC materialov.

Tabela 2-2: Lastnosti oksidov v steklasti fazi LTCC materialov [3, 20, 21]

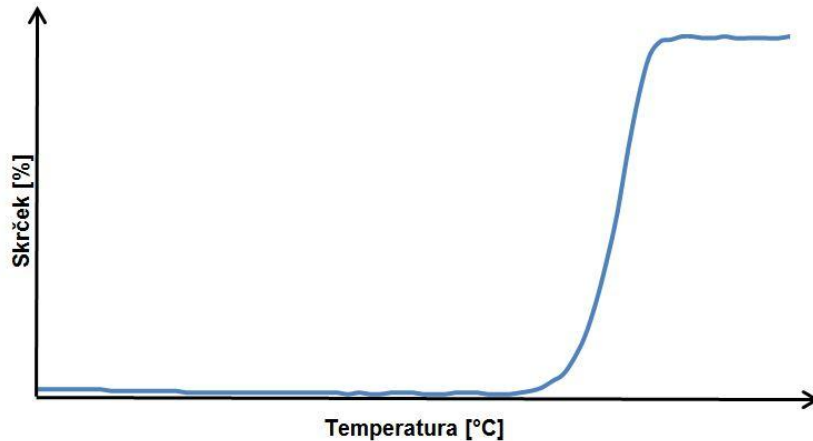
Snov	Funkcija
SiO₂	Je steklotvorec. Ima visoko tališče in veliko viskoznost. Če LTCC vsebuje veliko SiO ₂ , ima steklo visoko temperaturo prehoda v steklasto fazo, nizek razteznostni koeficient in dobro kemijsko stabilnost.
B₂O₃	Je steklotvorec. Če ga primešamo SiO ₂ steklu, zmanjšamo viskoznost stekla, ne da bi s tem vplivali na kemijsko stabilnost in termični razteznostni koeficient. Poveča odpornost stekla na termične šoke.
PbO	Kljub temu da ne tvori mrežne strukture, se lahko poveže s SiO ₄ tetraedri. Uporablja se pri steklih z veliko dielektrično konstanto, velikim lomnim količnikom in visoko specifično upornostjo. Pri povišani temperaturi se zlahka reducira, zato mora termična obdelava potekati v atmosferi, ki vsebuje kisik.
Al₂O₃	Je intermediat. AlO ₄ tetraedri se lahko povezujejo v mrežno strukturo SiO ₄ tetraedrov. Dodatek kontrolira kristalizacijo in močno poviša temperaturo tališča.
Na₂O	Je modifikator. Bistveno zniža temperaturo, pri kateri se steklo zmehta. Poveča termični razteznostni koeficient in toplotno prevodnost. Zmanjša tudi kemijsko stabilnost.
K₂O	Ima podoben učinek kot Na ₂ O. K ⁺ je večji kot Na ⁺ zaradi česar je manj mobilan.
CaO	Je modifikator. Zmanjša mobilnost alkalijskih ionov, poveča specifično upornost in poveča kemijsko stabilnost. Območje termične obdelave se zmanjša.
MgO	Je modifikator. Deluje podobno kot CaO.
CoO	Uporablja se kot barvilo v steklih. Stekla obarva z modro barvo.
Cr₂O₃	Uporablja se kot barvilo v steklih. Stekla obarva z zeleno ali modro barvo.

2.6 Sintranje

Keramiko in kompozite steklo-keramika utrdimo z žganjem. Kompleksnim spremembam, ki se dogajajo v keramiki med žganjem, pravimo sintranje. To je proces, v katerem se oblikovanec iz finega prahu z veliko specifično površino pod vplivom toplote zgosti v trden izdelek z minimalno specifično površino. Opišemo ga kot termodinamski proces, v katerem sistem teži k stanju z minimalno prosto energijo. Gonilna sila zgoščevanja je zmanjševanje površinske proste energije. V izdelkih, narejenih iz mešanic kemijsko heterogenih prahov, se del materiala pri sintranju lahko stali, vendar ne sme biti taline preveč, da se izdelek ne deformira. V grobem poznamo sintranje v trdnem stanju in sintranje v prisotnosti tekoče faze. Sintranje kompozitov steklo-keramika poteka podobno, kot sintranje v prisotnosti tekoče faze. Keramično polnilo nastopa kot inertna faza. To pomeni, da keramično polnilo in steklo ne reagirata ali pa reagirata v zanemarljivo majhnem deležu. [16, 17]

Temperatura sintranja predstavlja temperaturo, pri kateri dosežemo željeno stopnjo žganja v relativno kratkem času, ki je navadno nekaj ur ali manj. Temperatura vpliva na gostoto

mного bolj, kot čas. Rezultate sintranja pogosto prikažemo kot skrček vzorca (v odstotkih) v odvisnosti od temperature. Najpreprostejši način določevanja krivulje sintranja je merjenje dimenzij vzorca (prah, stisnjen v tableto) v odvisnosti od temperature med segrevanjem s konstantno hitrostjo. To lahko opravimo s segrevalnim mikroskopom ali avtomatskim dilatometrom. Slika 2–10 prikazuje tipično krivuljo sintranja, ki jo dobimo s segrevalnim mikroskopom. [12]



Slika 2-10: Krivulja sintranja, kjer je podan skrček vzorca v odvisnosti od temperature.

Vidimo, da se vzorec do začetka sintranja nekoliko razteza, kar je posledica termičnega raztezka materiala in je v primerjavi s skrčkom zaradi sintranja neprimerno manjša.

Merilo za poroznost je relativna gostota vzorca, to je izmerjena gostota, deljena s teoretično gostoto. S stiskanjem navadno dosežemo okoli 60 % gostoto. To pomeni, da je v vzorcu 40 % praznega prostora v obliki por. Gostoti, doseženi samo s stiskanjem in ne tudi s sintranjem, pravimo "surova" ali "zelena" gostota. V praksi se po sintranju poveča gostota do okoli 95 %. [12]

Poznamo več mehanizmov snovnega transporta, vendar se bomo osredotočili le na mehanizem viskoznega toka, saj ima ključno vlogo pri sintranju LTCC materialov.

Za amorfne materiale je značilno, da se jim z naraščajočo temperaturo znižuje viskoznost. V okviru študije sintranja so ugotovili, da je sintranje odvisno od viskoznosti. Nižja kot je viskoznost, hitreje poteka proces. Odvisnost viskoznosti od napetosti v temperaturnem območju je podana z enačbo 2.3: [4]

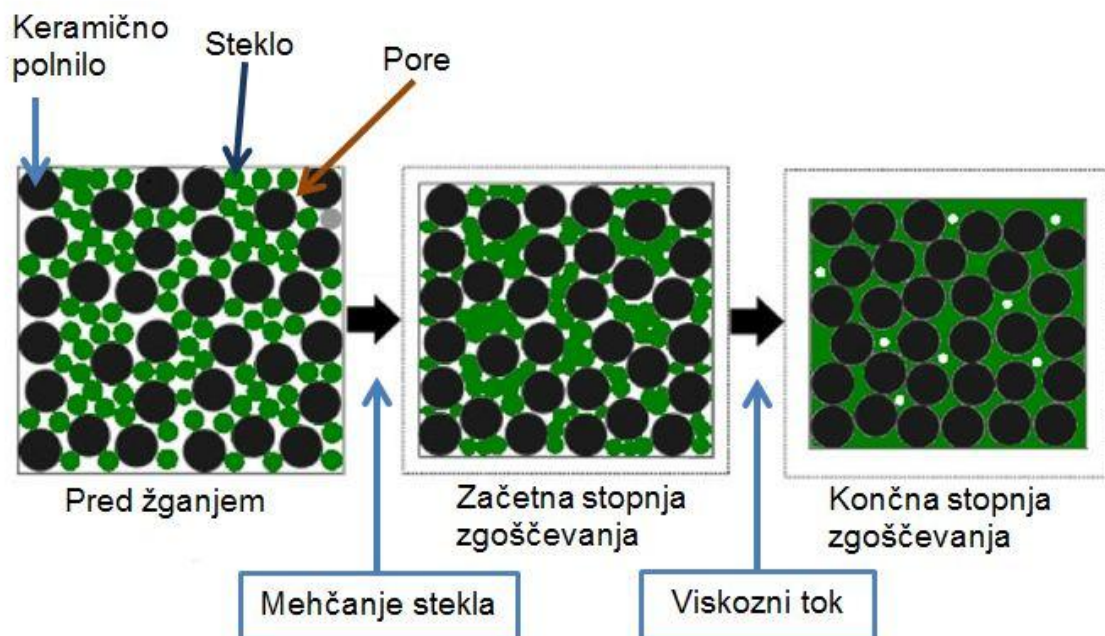
$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

- kjer so:
- η – viskoznost [Pas]
 - η_0 – proporcionalni koeficient [Pas]
 - E_a – aktivacijska energija [J/mol]
 - R – Splošna plinska konstanta [J/molK]

2.6.1 Sintranje kompozitov steklo-keramika

Razumevanje mehanizmov sintranja kompozitov steklo-keramika je ključnega pomena za študij LTCC materialov. Sklepamo, da se LTCC kompoziti zaradi prisotnosti stekla in keramičnega polnila zgoščujejo z mehanizmom sintranja v prisotnosti tekoče faze, medtem ko se zaradi precejšnega deleža samega stekla lahko sintrajo podobno kot čisto steklo, to je z mehanizmom viskoznega toka. [5]

Literatura navaja različne teorije mehanizmov sintranja. Ena izmed novejših raziskav je obravnavala kompozite steklo-keramika, kjer fazi med seboj ne reagirata. Avtorji so ugotovili, da steklo ne omaka delcev keramike v celotnem temperaturnem območju, torej mehanizem sintranja v prisotnosti tekoče faze ni aktiven. Predlagali so, da sintranje poteka po mehanizmu viskoznega toka, kot je prikazano na sliki 2-11. [5]



Slika 2-11: Shematični prikaz zgoščevanja kompozita steklo-keramika. Proces sintranja poteka z mehanizmom viskoznega toka. [5]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljene kemikalije

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili naslednje kemikalije:

- Al_2O_3 , aluminijev (III) oksid (Alcoa, A16)
- SiO_2 , silicijev (IV) oksid (Alfa Aesar, 99,8 %)
- PbO , svinčev (II) oksid (Aldrich, 99,9+ %)
- Na_2CO_3 , natrijev karbonat (Riedel–de Haën)
- K_2CO_3 , kalijev karbonat (Sigma-Aldrich)
- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kalcijev oksalat monohidrat (Alfa Aesar, 99,0%)
- H_3BO_3 , borova (III) kislina (Alfa Aesar, 99,9995 %)
- MgO , magnezijev (II) oksid (Sigma Aldrich, 95+ %)
- CoO , kobaltov (II) oksid (Alfa Aesar, 95 %)
- Cr_2O_3 , kromov (III) oksid (BDH laboratory reagents, 99 %)
- $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, aceton (Applichen, 99,5+ %)
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, propan-2-ol (Applichen)
- H_2O , deionizirana voda
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, glinica Almatris CT 800 FG

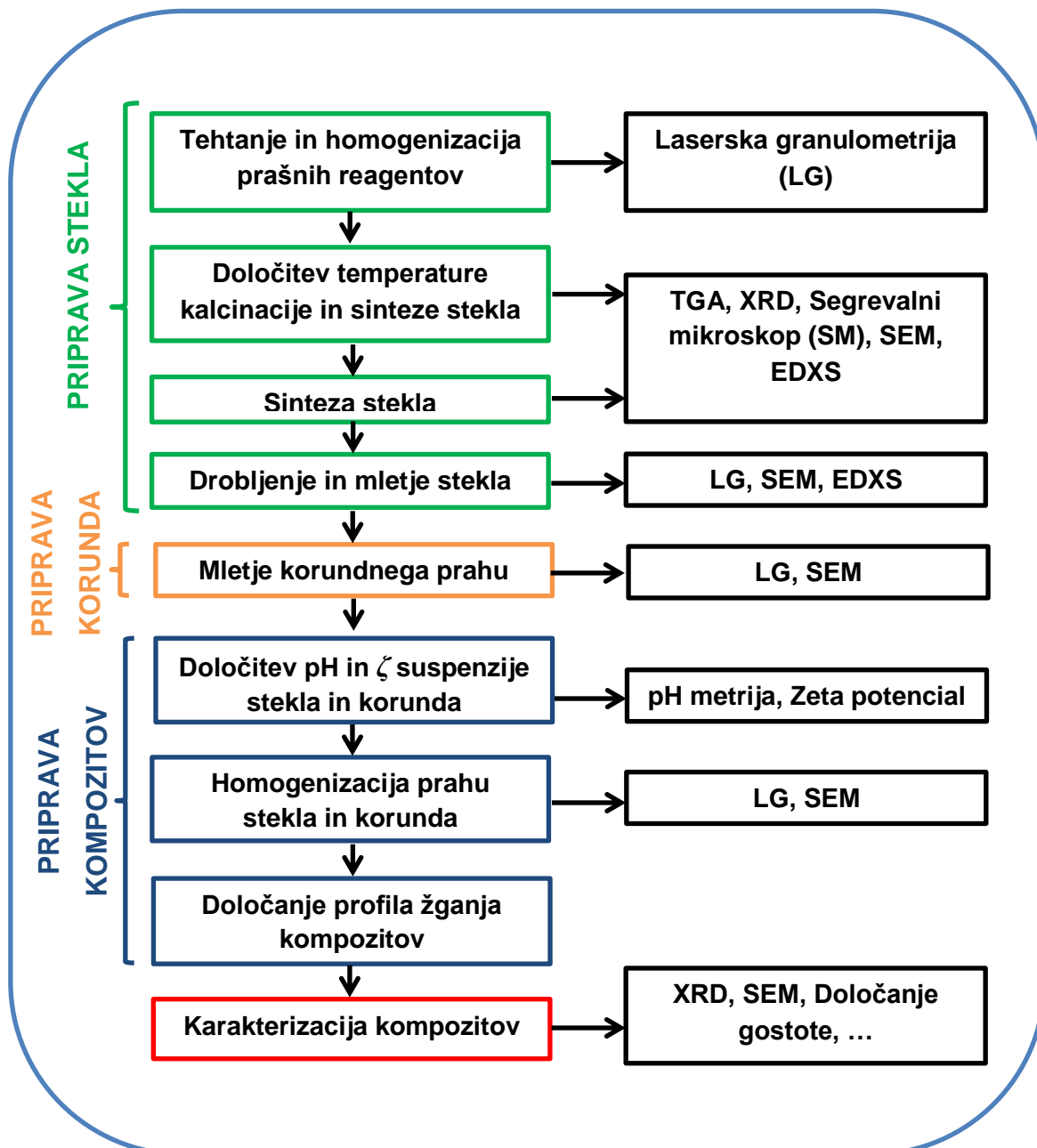
3.2 Uporabljena oprema za sintezo in karakterizacijo

- Sušilnik (Kambrič laboratorijska oprema, LSP – 40C)
- Komorna peč (Protherm Furnaces, PLF 160/7)
- Komorna peč (Terna)
- Planetarni krogelni mlin (Retsch PM 200)
- Mlevna posoda za planetarni krogelni mlin (Retsch, ZrO_2 , 125 ml)
- Mešalni mlin (Retsch MM 400)
- Mlevna posoda za mešalni mlin (Retsch, WC, 10 ml)
- Atritorski mlin (Netzsch)
- Vibracijski mlin
- Laserski granulometer (Microtrac S3500)
- Naprava za meritve zeta potenciala (Brookhaven Instruments Corporation, ZetaPALS)
- Segrevalni mikroskop (Leitz)
- Vrstični elektronski mikroskop (JEOL, FEG-SEM JSM-7600F)
- Difraktometer (PANalytical, X'Pert PRO MPD)
- pH meter (Mettler Toledo, Seven Compact)

- Naprševalnik (5 Pascal)
- Hidravlična stiskalnica (Paul Weber)
- Izostatska stiskalnica (Autoclave Engineers)
- Brusilniki (Struers, LaboPol)
- Žaga s diamantno nitko (Walter Ebner, CH-2400)
- Tehnica (Mettler Toledo, PB300-2S)
- Magnetno mešalo (Rotamix)
- Ultrazvočna kopel (Iskra PIO d.o.o., Sonis 4)

3.3 Predstavitev eksperimentalnega postopka priprave LTCC kompozitov

Slika 3-7 prikazuje shemo eksperimentalnega postopka priprave LTCC kompozitov. Najprej smo pripravili steklo in ga mehansko obdelali. Nato smo pripravili še kompozite, to je mešanica stekla in korundnega prahu, in jih na koncu karakterizirali z ustreznimi analitskimi metodami.



Slika 3-1: Shema eksperimentalnega postopka. V levem stolpcu je prikazan potek eksperimentalnega dela v smiselnem zaporedju. V desnem stolpcu so navedene analitne metode, s katerimi smo določali različne parametre v posameznih stopnjah. (LG – laserska granulometrija, TGA – termogravimetrična analiza, XRD – rentgenska praškovna difrakcija, SEM – elektronska vrstična mikroskopija, SM – segrevalni mikroskop).

3.4 Priprava stekla

3.4.1 Priprava in homogenizacija prašnih reagentov

S pripravo LTCC kompozitov smo morali najprej izbrati sestavo stekla. Pripravili smo steklo s sestavo komercialnega LTCC materiala DuPont 951. Sestavo komercialnega materiala so določili Makarovič in sodelavci s kemijsko analizo. [29] Po opravljeni kemijski analizi so s pomočjo Rietveldove analize določili še vsebnost proste količine kristalnega Al_2O_3 in jo odšteli od celokupne količine Al_2O_3 , ki jo vsebuje folija.

Tabela 3-1: Sestava stekla komercialne LTCC folije.

Snov	SiO_2	PbO	Al_2O_3	CaO	B_2O_3	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	CoO	MgO
ut. %	56,36	17,26	8,02	7,8	5,14	2,51	1,55	0,54	0,45	0,38

CaO , Na_2O , K_2O in B_2O_3 so higroskopni oksidi, ki močno vežejo vlago, zaradi česar lahko pride do napak pri tehtanju. Da smo se izognili morebitnim napakam, smo uporabili prahove, ki so bolj obstojni na zraku, to so $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Na_2CO_3 in K_2CO_3 (glej tabelo 3-2). Tabela prikazuje molske mase, izgube mase po termični obdelavi (žaroizgube) ter izračunano maso prahov, ki jih potrebujemo za pripravo 30 g stekla⁴.

Tabela 3-2: Prahovi, ki smo jih uporabili za sintezo stekla in ustrezne zatehte. Izgube mase smo določili s termogravimetrično analizo.

Snov	M [g/mol]	izgube [%]	m [g]
SiO_2	60,08	0,20	16,94
PbO	223,20	0,36	5,20
Al_2O_3	101,96	0,01	2,41
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,11	61,24	6,10
H_3BO_3	61,829	44,95	2,80
Na_2CO_3	105,99	41,54	1,29
K_2CO_3	138,20	31,89	0,69
Cr_2O_3	151,99	1,00	0,16
CoO	74,93	5,00	0,14
MgO	40,30	0,36	0,12

⁴ Predstavlja maso po sintezi, ko kemikalije razpadejo v ustrezne okside, se stalijo ter reagirajo v steklo.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in H_3BO_3 smo uporabili, ker imata definirano maso in ne vežeta vlage. Pred tehtanjem smo Na_2CO_3 in K_2CO_3 sušili v sušilniku pri temperaturi, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, da smo odstranili morebitno vlago, nato pa ju shranili v eksikator. Omenjene kemikalije razpadejo pri segrevanju v okside, ki jih vsebuje steklo v komercialni foliji. Enačbe 3.1, 3.2, 3.3 in 3.4 prikazujejo njihov razpad:



Nekatere kemikalije so imele velikost delcev do 3 mm, zato smo jih po tehtanju mleli v planetarnem krogelnem mlinu. Mleli smo pri naslednjih pogojih:

- uporabili smo 125 ml ZrO_2 mlevno posodo,
- masa kemikalij je znašala, $m = 35,85\text{ g}$ (iz česar dobimo 30 g stekla po kalcinaciji in sintezi),
- dodali smo, $V = 30\text{ ml}$ acetona (mlevni medij),
- dodali smo 30 ZrO_2 krogel, premera, $d = 10\text{ mm}$,
- mleli smo s hitrostjo 200 min^{-1} ,
- čas mletja oz. homogenizacije je znašal, $t = 30\text{ min}$.

Po 30 min mletja smo preverili velikost in porazdelitev delcev in v primeru, da suspenzija ni bila dovolj pomleta, smo mleli še dodatnih 30 min. Po mletju smo aceton odstranili s sušenjem. Sušenje je potekalo v sušilniku pri temperaturi, $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ in času, $t = 30\text{ minut}$. Posušeni prah smo ločili od mlevnih kroglic s sejanjem.

3.4.2 Določitev temperature sinteze stekla

Steklo smo pripravili v dveh stopnjah. Najprej smo vzorce kalcinirali pri nižji temperaturi, $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemer smo izvali termični razpad karbonatov in drugih razpadnih reagentov (glej enačbe 3.7 – 3.10). V drugi stopnji smo nato vzorce segreli do še višjih temperatur, $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ in jih kalili v vodi, pri čemer smo pripravili amorfno steklo.

Temperaturo kalcinacije homogenizirane zmesi smo izbrali na podlagi izvedene termogravimetrične analize zmesi. To je temperatura, pri kateri izhodni reagenti že razpadejo v okside. Primerno temperaturo sinteze smo določili tako, da smo homogenizirano zmes stisnili v tableto in jo v segrevalnem mikroskopu segrevali do temperature, $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, pri tem pa opazovali morebitne spremembe in določili temperaturo tališča vzorca. Na podlagi temperature tališča smo približno določili območje sinteze stekla.

Kalcinacija mešanice prahov je potekala po naslednjem postopku. V pet lončkov iz korunda s prostornino okoli 10 ml smo nasuli po 4 g zmesi. V komorni peči smo jih segrevali s hitrostjo, $r_s = 10\text{ }^\circ\text{C/min}$ do končne temperature, $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, jo vzdrževali $t = 1\text{ h}$ nato pa vzorec ohladili s hitrostjo, $r_o = 5\text{ }^\circ\text{C/min}$ do sobne temperature.

Sledila je sinteza stekla. Ohlajene lončke, v katerih je bil kalciniran material, smo pokrili s korundnimi pokrovi, da smo preprečili sublimacijo in izhlapevanje hlapnih komponent pri visokih temperaturah. Vzorce smo segrevali s hitrostjo, $r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ in jih držali na različnih končnih temperaturah 1 uro. Končne temperature posameznih vzorcev so bile 1000, 1100, 1200, 1300 in 1400 $^\circ\text{C}$. Nato smo vzorec skupaj z lončko neposredno prenesli v vodo in ga hitro ohladili na sobno temperaturo (kaljenje). Tako smo dobili pet vzorcev stekla, sintetiziranih pri različnih temperaturah. Pripravljeno steklo smo ločili od korundnega lončka in ga drobili v stresalnem mlinu 5 min s frekvenco 20 s^{-1} .

Del vzorca, sintetiziranega pri določeni temperaturi, smo namenili analizi z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD). Iz dobljenih difraktogramov smo nato določili kristaliničnost vzorcev, tj. vsebnost amorfne in/ali kristalinične faze. Z analizo smo lahko torej določili nastanek amorfne stekla.

Drugi del vzorca smo segrevali v segrevalnem mikroskopu. V model za stiskanje tablet smo nasuli 0,20 g zdrobljenega stekla in ga enosno stisnili v hidravlični stiskalnici do tlaka, $p = 100 \text{ kPa}$. Tableto smo v predhodno umerjenem segrevalnem mikroskopu segrevali s hitrostjo, $r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do temperature, $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Po analizi smo na podlagi rezultatov narisali graf skrčka v odvisnosti od temperature. S pomočjo grafa smo določili vzorec, ki se krči pri najnižjih temperaturah.

Vzorci smo analizirali tudi z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDXS analizo). Vsak vzorec smo analizirali v 15. naključnih točkah in tako določili povprečno kemijsko sestavo sintetiziranega stekla in jo primerjali s teoretično. S tem smo preverili morebitne nestehiometrije v sestavi zaradi možnega izhlapevanja hlapnih oksidov med kalcinacijo in sintranjem.

Na podlagi krivulje skrčka v odvisnosti od temperature, difraktogramov, EDXS analize smo izbrali primerno temperaturo sintranja.

3.4.3 Priprava večje količine stekla

Vse steklo, ki smo ga pripravljali po do sedaj opisanem postopku, smo uporabili za namen analize stekla in določitev optimalnih pogojev sinteze. Steklo, za katero bomo postopek priprave opisovali v nadaljevanju, pa smo namenili za pripravo končnih kompozitov. S sintezo ene šarže smo dobili približno 30 g stekla.

Najprej smo homogenizirane in posušene kemikalije nasuli v korundne lončke s prostornino okoli 40 ml. Lončke smo skupaj z materialom kalcinirali v komorni peči (Terna), ki je bila predhodno umerjena s termočlenom. Kalcinacija je potekala po naslednjem profilu:

- segrevali smo s hitrostjo, $r_s = 5$ ali $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do temperature, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$,
- končno temperaturo smo vzdrževali, $t = 1 \text{ h}$,
- ohlajali smo s hitrostjo, $r_o = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do sobne temperature.

Kalciniranemu prahu se je povečala gostota, hkrati pa je prevzel obliko posode (valja), zato smo jih v terlnici podrobili na manjše koščke ($< 1 \text{ cm}$).

Steklo smo sintetizirali oziroma talili v večji komorni peči (Protherm Furnaces), ki je bila predhodno umerjena s termoelementom. Najprej smo nasuli podrobljen kalciniran material

v korundni lonček s prostornino približno 115 mL. Da ne bi snovi pri visokih temperaturah izparevale, smo lonček med segrevanjem pokrili. Tesnjenje pokrova z lončkom je moralo biti čim boljše, zato smo pokrov in rob lončka že pred nasutjem s kemikalijami zbrusili na brusilnih ploščah. Steklo smo sintetizirali po naslednjem postopku in pogojih:

- segrevali smo s hitrostjo, $r_s = 5$ ali 10 °C/min,
- lonček smo pokrili s pokrovom pri temperaturi približno, $T = 750$ °C in neprekinjeno segrevali naprej z enako hitrostjo kot pred pokritjem do končne temperature, $T = 1200$ °C,
- končno temperaturo smo vzdrževali, $t = 1$ ali 2 h
- material z lončkom smo direktno prenesli iz peči v vodo in ga s tem hitro ohladili do sobne temperature (kaljenje).

Po ohladitvi materiala smo previdno ločili razpokan lonček in steklo, da nismo kontaminirali stekla z delci korundnega lončka.

3.4.4 Drobljenje stekla

Manjše vzorce stekla, ki so bili namenjeni predvsem za analizo (XRD, segrevalni mikroskop) smo drobili v stresalnem mlinu pri naslednjih pogojih:

- drobili smo v volfram karbidni (WC) posodi s prostornino, $V = 10$ ml,
- frekvenca stresanja, $\nu = 20$ s⁻¹,
- čas drobljenja, $t = 5$ min,
- masa stekla, $m \cong 2 - 3$ g.

Večje količine stekla, ki so bile namenjene predvsem za pripravo kompozitov, smo drobili v planetarnem krogelnem ZrO₂ mlinu ali v vibracijskem mlinu.

V planetarnem krogelnem mlinu smo drobili pri naslednjih pogojih⁵:

- uporabili smo 125 ml ZrO₂ mlevno posodo,
- suho mletje (brez dodatka tekoče faze),
- masa stekla, $m = 40$ g,
- 7 krogel premera, $d = 20$ mm,
- hitrost vrtenja, $\nu = 420$ min⁻¹,
- čas drobljenja, $t = 20$ min.

V vibracijskem mlinu smo drobili pri naslednjih pogojih:

- masa stekla, $m \cong 5 - 8$ g,
- čas drobljenja, $t = 5 - 15$ s.

3.4.5 Mletje stekla

Po drobljenju smo večje količine stekla mleli v planetarnem krogelnem mlinu. Pri tem smo uporabili ZrO₂ mlevno posodo s prostornino 125 ml. Namen mletja je bil zmleti delce na

⁵ Drobljenje stekla pri takšnih pogojih priporoča proizvajalec (Retsch) planetarnega krogelnega mlina.

velikost pod 10 μm in najti optimalne pogoje mletja (mletje do želene velikosti delcev v najkrajšem času). Zato smo spreminjali parametre mletja, predvsem količino in vrsto mlevnega medija (destilirana voda in aceton), število in velikost mlevnih krogel in število obratov mlina (hitrost vrtenja). Velikost in porazdelitev velikosti delcev v časovnih intervalih smo analizirali z laserskim granulometrom.

Po končanem mletju smo suspenzijo posušili v sušilniku v primeru vodne suspenzije pri temperaturi, $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, v primeru suspenzije z acetonom pa pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posušene kemikalije smo ločili od mlevnih kroglic s sejanjem in jih nato shranili v plastične posode.

3.5 Priprava korunda

Korundni prah smo pripravili z mletjem v atritorskem mlinu pod naslednjimi pogoji:

- masa korundnega prahu je znašala, $m = 130\text{ g}$,
- dodali smo aceton⁶,
- uporabili smo ZrO_2 krogle s premerom, $d = 3\text{ mm}$, in sicer toliko, da je suspenzija še prekrila vse krogle,
- hitrost mletja je znašala 800 min^{-1} ,
- čas mletja, $t = 1,5\text{ h}$.

S pomočjo laserskega granulometra smo vsakih 30 minut spremljali velikost in porazdelitev velikosti delcev .

3.6 Priprava kompozitov steklo-keramika

Po sintezi, drobljenju in mletu večje količine stekla smo se lotili priprave kompozitov steklo-keramika. Suspenziji stekla in korunda smo pred pripravo določili lastni pH in zeta potencial s pomočjo pH-metra in naprave za določanje zeta potenciala.

3.6.1 Homogenizacija prahu stekla in korunda

Zmleto steklo in korund smo najprej dve uri sušili v sušilniku pri temperaturi, $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, da smo odstranili morebitno vezano vlago. Nato smo stehali 5 g stekla in 5 g korundnega prahu. Oba prahova smo prenesli v mlevno posodo s prostornino, $V = 50\text{ ml}$. Dodali smo toliko mlevnih krogel (66 g), da je suspenzija še prekrila vse krogle. Namen homogenizacije je bil dobiti čim boljšo porazdelitev različnih delcev, zato smo študirali homogenizacijo v različnih mlevnih medijih. Uporabili smo bolj polaren medij (deionizirano vodo) in manj polaren medij (aceton). Homogenizirali smo v planetarnem krogelnem mlinu pri naslednjih pogojih:

- masno razmerje kompozita steklo-keramika je bilo 50:50,
- masa zmesi je bila, $m = 10\text{ g}$,
- dodali smo 10 ml mlevnega medija (vode ali acetona),

⁶ Natančne količine dodanega acetona ni bilo mogoče določiti, ker smo ga morali dodajati zaradi izhlapevanja tudi med mletjem. Pri tem smo bili pozorni, da je suspenzija vedno vsebovala toliko acetona, da je polzela po stenah posode.

- uporabili smo ročno izdelano mlevno posodo iz umetne mase, $V = 50$ ml,
- dodali smo približno 66 g ZrO_2 krogel s premerom, $d = 3$ mm,
- hitrost mletja je znašala, 200 min^{-1} ,
- čas homogenizacije (mletja), $t = 30$ min.

Porazdelitev velikost delcev smo zasledovali z laserskim granulometrom in SEM-om. Po končanem mletju smo suspenzijo posušili v sušilniku v primeru vodne suspenzije pri temperaturi, $T = 95$ °C, v primeru suspenzije z acetonom pa pri temperaturi, $T = 50$ °C. Posušeni kompozit smo ločili od mlevnih kroglic s sejanjem in ga na koncu analizirali še z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

3.6.2 Določanje pogojev sintranja kompozitov steklo-keramika

Namen diplomskega dela je med drugim tudi določitev takšnega profila žganja, kjer bodo kompoziti steklo-keramika dosegli čim večjo gostoto. Cilj je torej bil ugotoviti temperaturo, pri kateri kompozit doseže največji skrčček, ter določiti optimalni čas sintranja in segrevalno hitrost.

Temperaturo sintranja smo določili s pomočjo segrevalnega mikroskopa. Vzorci smo pripravili po enakem postopku kot pri določitvi temperature sinteze stekla. Segrevali smo s hitrostjo, $r_s = 2, 5$ in 10 °C/min. Na podlagi dobljenih rezultatov analize (krivulje sintranja) smo določili primerno temperaturo sintranja.

Po določeni temperaturi sintranja smo študirali vpliv časa sintranja in hitrost segrevanja na gostoto kompozita. Zato smo pripravili več tablet vzorca s premerom, $d = 8$ mm. Vse tablete smo enoosno stisnili z modelom za stiskanje prahu v hidravlični stiskalnici na tlak okoli, $p = 50$ kPa. Nato smo jih pripravili za stiskanje z izostatsko stiskalnico tako, da smo vsako tableto posebej pazljivo ovili v plastično folijo. V folijo ovito tableto smo nato vstavili v kondom in ga zavezali. Pripravljene tablete smo v izostatski stiskalnici stisnili do tlaka, $p = 200$ MPa, Na podlagi dimenzij tablet in mase smo izračunali povprečno zeleno gostoto.

Pripravljene tablete smo žgali v komorni peči (Terna). V posameznem profilu so se žgale tri tablete naenkrat, da smo lahko žganim vzorcem na koncu določili gostoto in jih karakterizirali. Tablete smo segrevali do končne temperature, $T = 850$ °C s hitrostjo, $r_s = 2$ in 5 °C/min. Pri vsaki hitrosti segrevanja smo vzorec izpostavili različnim časom ($t = 30, 60$ ali 120 min). Vse vzorce smo ohlajali z enako hitrostjo, $r_o = 5$ °C/min. Tako smo na koncu dobili šest šarž z različnimi profili žganja in vsako izmed njih so sestavljale tri tablete. Posamezni šarži smo na koncu določili povprečno gostoto, napako meritve in jo analizirali z rentgensko praškovno difrakcijo ter vrstičnim elektronskim mikroskopom.

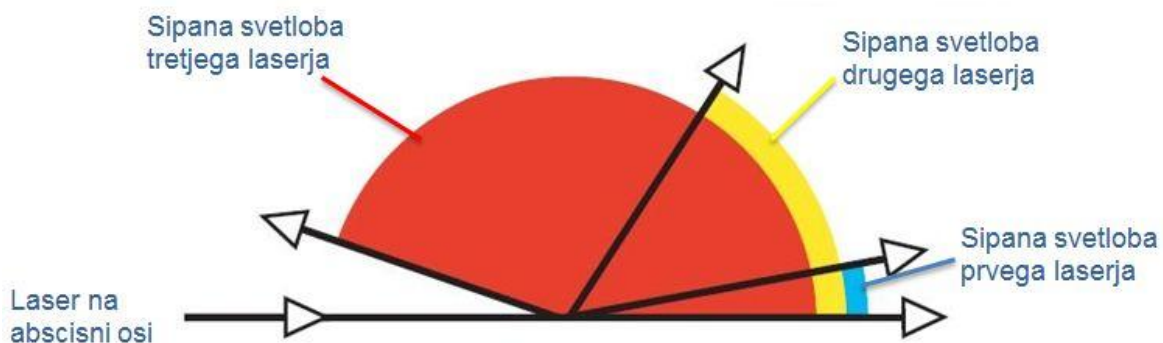
3.7 Analitske metode

3.7.1 Laserska granulometrija

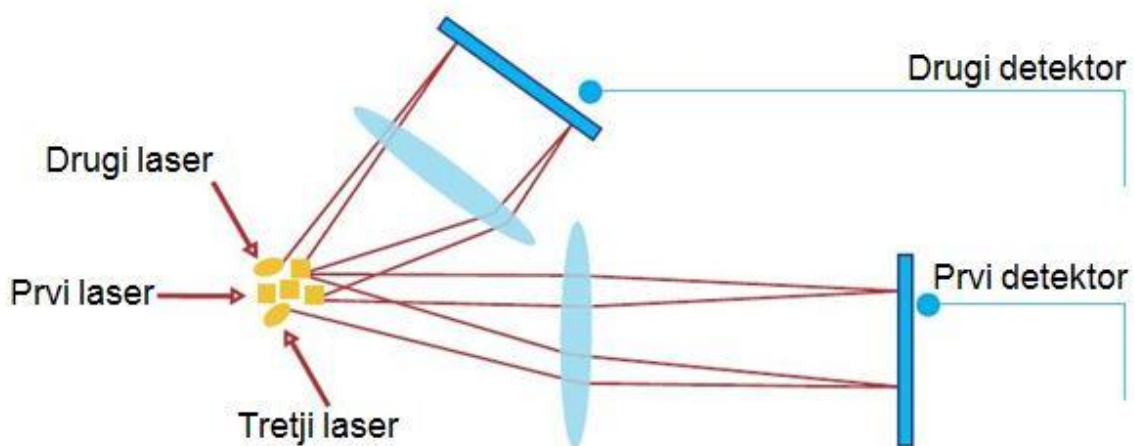
Z laserskim granulometrom merimo velikost in porazdelitev velikosti delcev, dispergiranih v tekočini. Naprava deluje na osnovi sipanja svetlobe na delcih. Pri tem je pogoj, da so delci večji od valovne dolžine svetlobe. Pred meritvijo delce suspendiramo v tekočini, tj. običajno v izopropanolu ali vodi, ter jim vzpostavimo laserski žarek. Detektor nato zazna smer in intenziteto sipane oz. odbite svetlobe na delcih, iz česar določimo njihovo velikost.

Laserski granulometer Microtrac S3500 deluje na principu t. i. "trojne laserske difrakcijske tehnologije". To pomeni, da granulometer sestoji iz treh laserjev, ki so postavljeni pod določenim kotom. Tehnologija omogoča meritev odboja laserske svetlobe v širokem območju kota, tj. med 0 do 160 °.

Princip delovanja laserskega granulometra prikazujeta sliki 3-2 in 3-3. Laserski granulometer je sestavljen iz treh laserjev (izvorov svetlobe) in dveh detektorjev, ki so na fiksnih pozicijah. Prvi laser je postavljen tako, da oddaja svetlobo vzporedno z abscisno osjo. Svetloba tega laserja se sipa na delcih, ki so suspendirani v tekočini znotraj območja kota 0 in 60 ° glede na abscisno os. Drugi laser je postavljen pod kotom 60 ° glede na prvi laser. Tretji laser je postavljen pod kotom 180 ° glede na drugi laser in omogoča povratno sipanje. [22]



Slika 3-2: Shema prikaza delovanja "trojne laserske difrakcijske tehnologije". [22]



Slika 3-3: Shema pozicije laserjev in detektorjev v granulometričnem analizatorju. [22]

Meritev poteka v treh stopnjah. Najprej se aktivira prvi laser, med tem ko ostala dva ostaneta izklopljena. Kot, pod katerim se svetloba siplje na suspendiranih delcih, je odvisen od velikosti delcev. Sipano svetlobo prvega laserja merita oba detektorja. Po zaključeni prvi stopnji meritvenega cikla naprava prvi laser izklopi in vklopi drugega. Drugi laser je usmerjen na vzorec pod drugačnim kotom kot prvi. S tem dobimo drugi kot vpadne svetlobe in drugo optično os. Podobno dobimo v tretji stopnji, ko naprava izklopi drugi laser in vklopi tretjega, le da v tem primeru merimo povratno sipano svetlobo. Po zaključenih meritvah naprava s pomočjo računalniškega programa izvede izračun na podlagi posameznih meritev sipanja svetlobe. Kot rezultat dobimo velikost in porazdelitev velikosti delcev. [22]

3.7.2 Termična analiza

Pogosto uporabljeni metodi termične analize sta termogravimetrična analiza (TGA – Termogravimetric Analysis) in diferenčna termična analiza (DTA – Differential Thermal Analysis).

S termogravimetrično analizo ugotavljamo spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature. Med meritvijo segrevamo vzorec s konstantno hitrostjo in sproti beležimo maso vzorca. S tem lahko analiziramo reakcije razpada, ki jih spremlja izguba mase, ali reakcije, pri katerih vzorec absorbira pline iz atmosfere (npr. oksidacija).

Z diferenčno termično analizo ugotavljamo toplotne spremembe v vzorcih pri segrevanju in/ali ohlajanju. Med meritvijo primerjamo temperaturo vzorca s temperaturo inertnega standarda, ki ne kaže toplotnih efektov. Vzorec in standard segrevamo v lončkih v peči s programiranim krmiljenjem temperature. Rezultat meritve je DTA krivulja, ki kaže eksotermne ali endotermne toplotne efekte v odvisnosti od temperature. [12] Reakcije, ki jih na ta način lahko zasledujemo, so na primer reakcije oksidacije in redukcije, fazne spremembe, razkroj, taljenje in kristalizacija.

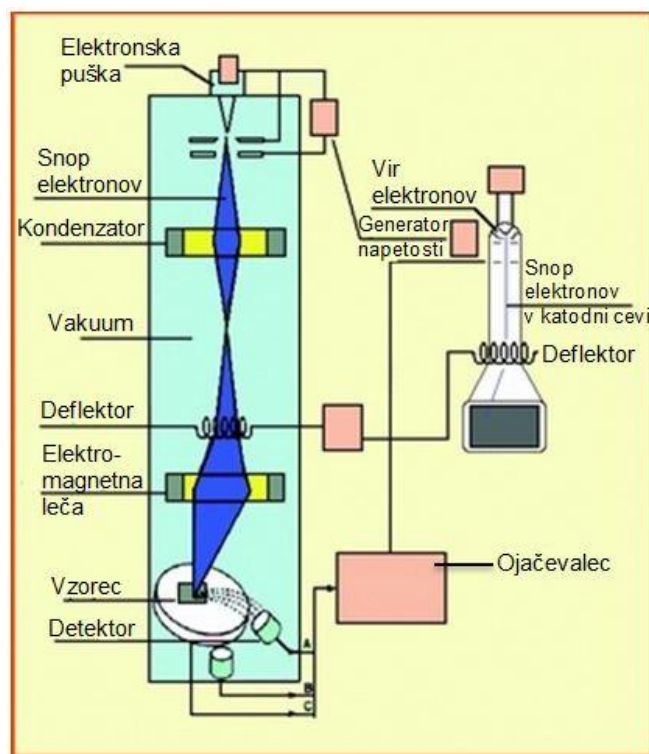
Primerjalne meritve v različnih atmosferah, kot so na primer zrak, vakuum, oksidativna ali redukcijska atmosfera, omogočajo študij narave toplotnih pojavov. Iz intenzitete odklona od ničelne lege lahko ocenimo jakost toplotnih efektov tako, da površino izmerjenega uklona primerjamo s površino uklona znane reakcije. [12]

Tehniki DTA in TGA pogosto uporabljamo hkrati. Kombiniranje metod omogoča sklepanje o naravi reakcij. Pojave, ki jih na primer zazna DTA, TGA, pa ne kažejo na fazne spremembe, kot so taljenje ali sprememba kristalnih modifikacij, ki potečejo brez spremembe mase vzorca. [12]

3.7.3 Vrstična elektronska mikroskopija

Vrstični elektronski mikroskop (ang. SEM - "Scanning Electron Microscope") je mikroskop, s katerim s pomočjo elektronskega curka, ki se pomika po vzporednih črtah na vzorcu, raziskujemo površino preiskovanega vzorca. Glavne enote, ki sestavljajo vrstični elektronski mikroskop, so elektronska puška, sistem elektromagnetnih leč, ki služijo za fokusiranje in odklanjanje elektronskega curka v vakuumski koloni, ter detektorji, ki zaznavajo elektrone oz. elektromagnetna valovanja, ki nastanejo pri interakciji elektronskega curka z vzorcem (glej sliko 3–4). Za izvor elektronov se v naprednejših

mikroskopih uporablja izvor na poljsko emisijo (Field Emission Gun - FEG), to je katoda, narejena iz zelo tanke volframove monokristalne igle. [23]



Slika 3-4: Shema vrstičnega elektronskega mikroskopa. [25]

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom opazujemo različne materiale, anorganske kot tudi organske. Opazujemo lahko prelom vzorca ali polirane površine. Obruse navadno pripravimo s poliranjem in/ali jedkanjem. Električno prevodnost površine, ki jo analiziramo, zagotovimo z napaševanjem z ogljikom ali zlatom. S tem se izognemo naelektrenju površine vzorca in motnjam, ki posledično nastanejo na sliki [24].

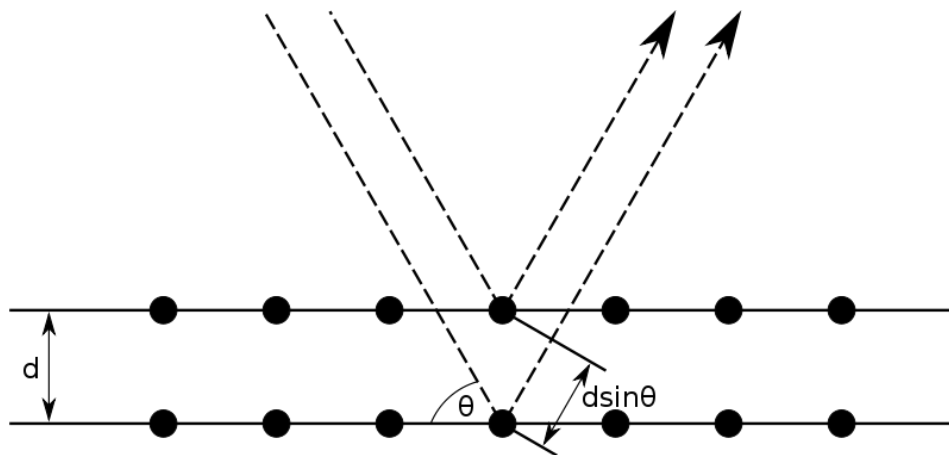
Interakcija med elektronskim curkom in trdno snovjo privede do različnih pojavov, kot so nastanek povratno sipanih, sekundarnih, Augerjevih elektronov in elektromagnetnega valovanja v rentgenskem in vidnem (katodna luminiscenca) delu spektra. Sliko lahko zajemamo s sekundarnimi oz. povratno sipanimi elektroni. Prvi nam podajo predvsem informacijo o topografiji vzorca, kot so velikost, oblika zrn ali delcev (topografski kontrast), drugi pa o povprečnem vrstnem številu atomov v preiskovanem volumnu vzorca (kontrast v kemijski sestavi). Kvalitativno in kvantitativno kemijsko sestavo preiskovanega materiala določamo z energijsko (EDXS) ali valovno (WDXS) spektroskopijo rentgenskih žarkov.

3.7.4 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD – X-Ray Powder Diffraction) je ena izmed najbolj uporabljenih metod za strukturne preiskave keramičnih materialov. Temelji na koherentnem sipanju rentgenskih žarkov na elektronih v atomih. Do sipanja pride, ko rentgenski žarki z valovno dolžino reda velikosti atomskega radija interagira z elektroni

vzorca. Atomi z večjo elektronsko gostoto sipajo bolj izrazito rentgenske žarke kakor lažji atomi z manj elektroni. [26, 27]

Odboj (ali uklon) rentgenskih žarkov na kristalnih ravninah vzorca opisuje Braggov zakon. Braggov zakon lahko ponazorimo s sliko 3-5, ki prikazuje interferenco rentgenskega žarka na danih kristalografskih ravninah preiskovanega vzorca. Kot odboja rentgenskega žarka na kristalografskih ravninah označimo s simbolom θ . Če je fazni zamik med različnimi rentgenskimi žarki enak večkratniku valovne dolžine (vrh enega vala sovpada z vrhom drugega vala), se žarki okrepijo, drugače pa izničijo. Kote θ , pri katerih se pojavijo ojačitve, izračunamo po enačbi 3-5 (Braggova enačba): [26]



Slika 3-5: Skica pojava interference rentgenskih žarkov na kristalografskih ravninah preiskovanega vzorca. [26]

$$2d_m \sin\theta = n\lambda \quad (3.5)$$

kjer so: d_m – medmrežna razdalja [m]
 θ – kot odboja rentgenskega žarka [°]
 λ – valovna dolžina rentgenskih žarkov [m]
 n – red odboja [l]

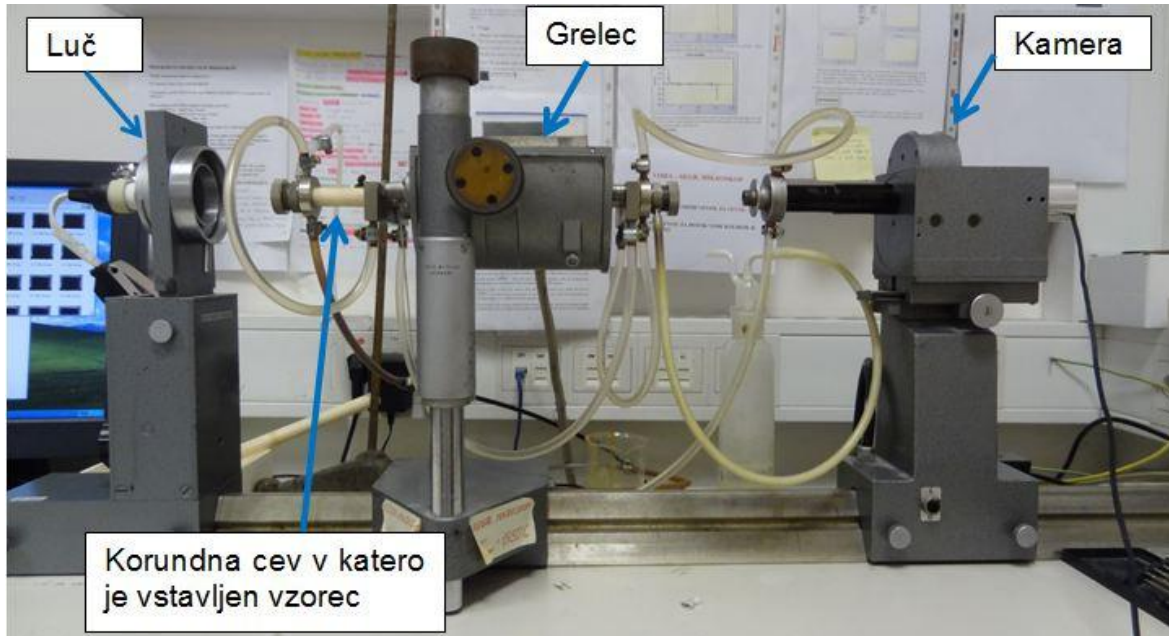
Za snemanje rentgenskih posnetkov se uporablja difraktometer, ki je sestavljen iz izvora rentgenskih žarkov, nosilca vzorcev, variabilnih rež, monokromatorja in detektorja rentgenskih žarkov ter goniometra. Rezultat meritev je difraktogram, ki prikazuje uklone v odvisnosti od kota θ (ponavadi 2θ). Položaj in intenziteta vrhov v difraktogramu nam omogoči identifikacijo snovi in tudi kvantitativno analizo (količina faz v vzorcih). [27]

3.7.5 Določitev temperature sintranja in tališča s segrevalnim mikroskopom

Potek sintranja stiskanca prahu (običajno tablete) zasledujemo z meritvijo skrčka tablete v odvisnosti od temperature v segrevalnem mikroskopu (glej sliko 3-5). Vzorec segrevamo s konstantno hitrostjo in ga pri izbranih temperaturah fotografiramo. Iz fotografij nato določimo skrček premera tablete v odvisnosti od temperature (krivulja sintranja).

Poleg poteka sintranja lahko s segrevalnim mikroskopom določimo tudi temperaturo zmečičišča in tališča preiskovanega vzorca ter študiramo omakanje.

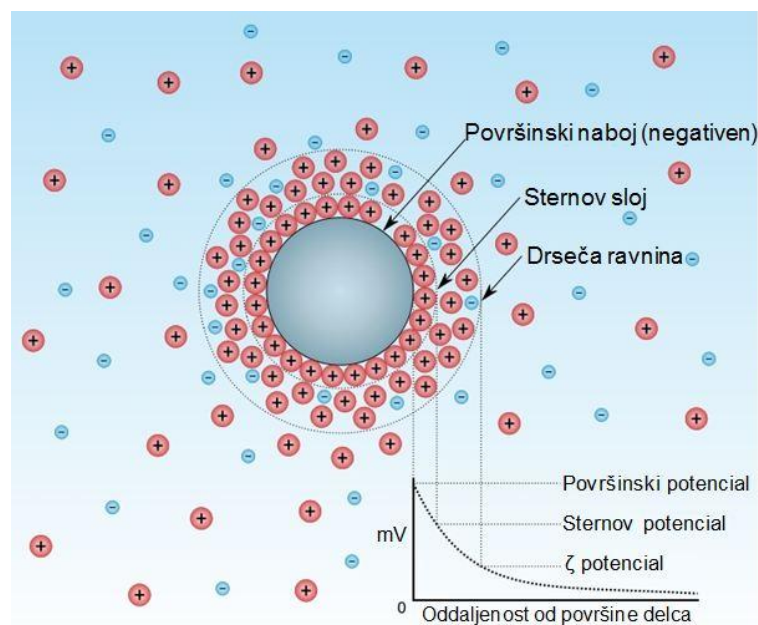
Segrevalni mikroskop (slika 3-6) je sestavljen iz grelca, termoelementa, zamenljive korundne cevi, v katero vstavimo vzorec na ladjici, luči, kamere, različnih leč, hladilnega sistema in osebnega računalnika, na katerega je nameščen računalniški program, ki izvaja in kontrolira meritev.



Slika 3-6: Segrevalni mikroskop na Institutu "Jožef Stefan", Odsek za elektronsko keramiko – K5.

3.7.6 Določanje zeta potenciala

Zeta potencial (ζ) se uporablja predvsem v koloidni kemiji. Zaradi površinskega naboja trdnega delca v suspenziji se običajno okrog njega ustvari električni dvojni sloj, sestavljen iz monomolekularne plasti absorbiranih ionov, tako imenovani Sternov sloj in difuzni sloj, ki meji na notranjost suspenzije. Zeta potencial je razlika v električnem potencialu med mejno plastjo in notranjostjo suspenzije, kot je prikazano na sliki 3-7. [28]



Slika 3-7: Prikaz ionske koncentracije in potencialne razlike kot funkcije oddaljenosti od nabite površine delca, ki je suspendiran v tekočem mediju. [28]

Zeta potencial je merilo za stabilnost suspenzije, saj daje informacijo o stopnji odboja (ali privlaka) med površinsko nabitimi delci v suspenziji. Delci, ki imajo v suspenziji zadostno pozitiven ali negativen zeta potencial, se po navadi ne združujejo v aglomerate in tvorijo stabilno suspenzijo. Če ima suspenzija nizek zeta potencial, bo privlačna sila med delci večja od odbojne in bo takšna suspenzija nestabilna (delci se združijo in posedajo).

3.7.7 Določanje gostote keramike

Poznamo več metod, s katerimi določimo gostoto keramike (v obliki tablete ali drugih kompleksnejših oblik). Prva je t. i. geometrijska metoda, pri čemer na podlagi izmerjenih dimenzij in mase vzorca preprosto izračunamo gostoto. Druga metoda temelji na zakonu, ki ga je razvil Arhimed in jo zato imenujemo Arhimedova gostota. Metoda sestoji iz dejstva, da je teža telesa potopljenega v določen tekoči medij, navidezno manjša za težo izpodrinjene tekočine. Za določitev gostote vzorca moramo torej poznati gostoto tekočine, v katero potapljammo telo, maso vzorca in tako imenovano "navidezno maso" vzorca. Gostoto tekočine, ki je po navadi voda, dobimo na podlagi temperature tekočine in tabeliranih vrednosti gostote iste tekočine pri posameznih temperaturah. Navidezna masa vzorca predstavlja maso, ki nam jo pokaže tehtnica, ko je vzorec potopljen v tekočino in je manjša za silo vzgona od mase (suhega) vzorca. Iz dobljenih podatkov nato izračunamo gostoto vzorca po enačbi 3.6: [16]

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_0}{m - m_p} \quad (3.6)$$

kjer so: m – masa (suhega) vzorca [kg]

m_p – masa potopljenega vzorca [kg]

ρ_0 – gostota tekočine (vode) pri temperaturi meritve [kg/m³]

3.8 Karakterizacija stekla, Al_2O_3 in kompozitov steklo-keramika

3.8.1 Analiza velikosti in porazdelitve velikosti delcev

Preiskovanim vzorcem smo izmerili velikost in porazdelitev velikosti delcev z laserskim granulometrom Microtrac S3500. Naprava lahko izvaja meritve vzorcev, ki so dispergirani v deionizirani vodi ali izopropanolu. V kolikor je mletje potekalo v acetonu ali izopropanolu, smo navadno izvajali meritve v izopropanolu. Suspenzijo v čaši smo pripravili tako, da smo manjšo količino vzorca (za rob spatule) dispergirali v približno 10 ml medija. Nato smo suspenzijo skupaj s čašo postavili za nekaj minut v ultrazvočno kopel, da smo razbili morebitne aglomerate. Vzorce smo za tem analizirali z laserskim granulometrom. Rezultate smo podali s karakterističnimi vrednostmi velikosti delcev: velikostjo, ki jo doseže 10 % delcev (d_{10}), in v grafu porazdelitve velikosti delcev.

3.8.2 Določanje izgube mase reagentov s termogravimetrično analizo

Termogravimetrično analizo smo na Institutu "Jožef Stefan", Odseku za elektronsko keramiko – K5 opravili z aparaturo za simultano termično analizo STA 409C (Netzsch), sklopljeno s kavadropolnim masnim spektrometrom Thermostar (Balzers). Snemanje je potekalo v temperaturnem območju od 25 °C do 1000 °C s segrevalno hitrostjo, $r_s = 10$ °C/min v pretoku zraka. Uporabljali smo standardna lončka Al_2O_3 , referenčni lonček je bil prazen. Zatehte so bile približno 50 mg.

3.8.3 Priprava vzorcev za snemanje difraktogramov in program za njihovo analizo

Vzorci za XRD analizo smo pošiljali na Kemijski Inštitut v Ljubljani. Analize so bile izvedene na difraktometru PANalytical X'Pert PRO MPD z naslednjimi pogoji snemanja:

- $K_{\alpha 1}$ konfiguracija,
- območje snemanja med 10 in 70 ° uklonskega kota 2θ
- korak pomika detektorja je znašal, $\Delta\theta = 0,034$ °,
- integracijski čas, $t = 100$ s,
- Sollerjeve reže = 0,04 radiana,
- maska $M = 20$ mm, omejitev za aksialno širino žarka,
- variabilni divergentna in proti-sipalna reža = 20 mm, to je dolžina obsevanega vzorca,
- brez rotacije vzorca,
- detektor s polnim zajemom.

Iskanje po bazi podatkov in merjenje površine uklonov v difraktogramih smo izvajali v programu PANalytical X'pert HighScore, verzija 2.1.2 z bazo podatkov PDF kartic iz leta 2004.

3.8.4 Analiza na vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM)

Nekatere vzorce smo vgradili v plastično maso in pripravili obruse. To smo storili tako, da smo najprej s pomočjo lepilnega traku prilepili vzorce v plastične modele in jih nato zapolnili s plastično maso. Ko se je masa strdila in ohladila (po približno pol ure), smo jo z vzorcem odstranili iz modela za ulivanje. Tako pripravljen vzorec je primeren za brušenje in poliranje. Najprej smo vzorce brusili brusilnih ploščah za trde materiale, potem pa še na

SiC brusnih papirjih gradacije 800 in 1200. Po brušenju smo jih spolirali na tkanini z nanosom 3 μm in 0,25 μm diamantne paste.

Pripravljene obruse smo nato s posebnim električno prevodnim grafitnim trakom nalepili na aluminijast nosilec vzorcev v SEM-u. Vzorcem smo ob straneh nanесли grafitno pasto in na ta način poskrbeli, da bo po naprševanju z ogljikom zgornja površina v električnem stiku z nosilcem. S tem preprečimo nabijanje elektronov na vzorcu, ki bi popačilo sliko. Po nekajminutnem sušenju s pasto namazanih vzorcev smo postavili nosilec z vzorci v napravo za naprševanje vzorcev z ogljikom. Vzorce smo v napravi naprašili in jih tako pripravili za analizo na SEM-u.

Vzorce, ki so bili v obliki prahu, smo pripravili podobno, le da jih ni bilo potrebno mehansko obdelati. Najprej smo nalepili na aluminijast nosilec grafitni trak, nato pa s pomočjo spatule previdno nanесли manjšo količino prahu. S stisnjenim plinom smo nato še spihali odvečen vzorec, ki se ni prilepil na grafitni trak. Na koncu smo vzorce enako kot obruse napršili z ogljikom.

3.8.5 Določitev zeta potenciala

Zeta potencial smo določali z napravo ZetaPALS, podjetja Brookhaven instruments corporation. Najprej smo pripravili vodno raztopino KNO_3 s koncentracijo, $c = 1 \text{ mmol/l}$. V to raztopino smo nato suspendirali vzorec za analizo. V čašo smo dodali približno 30 ml raztopine KNO_3 in magnet (mešalo) ter jo postavili na magnetno mešalo, da se je suspenzija mešala. Raztopini smo dodali toliko vzorca, da je suspenzija postala rahlo motna. Nato smo s pomočjo pH metra določili pH preiskovane suspenzije. Po pripravi suspenzije smo suspenzijo nalili v kiveto. Kiveto smo potem vstavili v napravo, vpisali v računalniški program vse potrebne parametre in izmerili zeta potencial.

3.8.6 Določitev gostote kompozitov steklo-keramika

Sintranim kompozitom smo določili gostoto z dvema različnima metodama. Pri prvi metodi smo predpostavili, da so imele sintrane tablete, ki so bili pred žganjem stisnjeni v tablete, obliko valja. Zato smo jim s pomočjo kljunastega merila izmerili višino in premer ter jih stehali na miligram natančno. Na podlagi dobljenih podatkov smo preko volumna in mase izračunali gostoto kompozitov.

Pri drugi metodi smo najprej stehali tablete, nato pa še določili "navidezno maso" tablet, potopljenih v vodo. Gostoto vode smo določili na podlagi trenutne temperature vode. Ko smo imeli vse potrebne podatke, smo izračunali gostoto kompozitov po enačbi 3.6.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

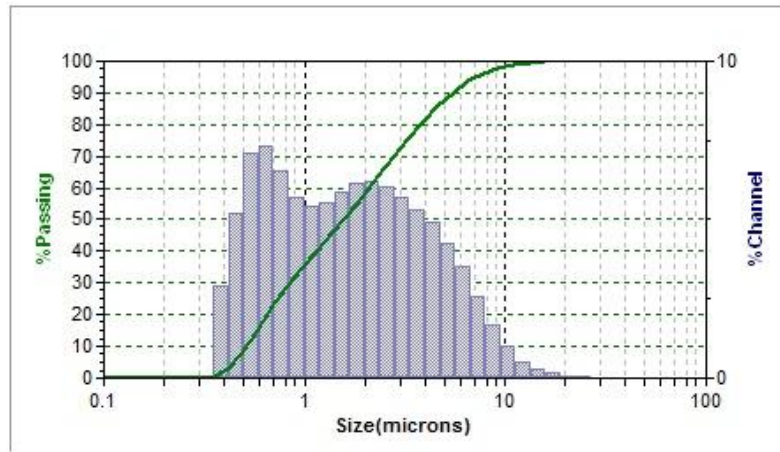
4.1 Sinteza stekla

Steklo smo sintetizirali iz zmesi SiO_2 , PbO , Al_2O_3 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cr_2O_3 , CoO in MgO . Sestava stekla je podana v tabeli 3-2. Mešanica reagentov je vsebovala do 3 mm velike delce, zato smo jih najprej pomleli v planetarnem mlinu.

V tabeli 4–1 so zbrani pogoji mletja v mlinu in velikost delcev mešanice reagentov po 30 minutah mletja. Na sliki 4–1 je prikazana porazdelitev velikosti delcev po mletju.

Tabela 4-1: Pogoji mletja mešanice reagentov v planetarnem mlinu in velikost delcev po 30 minutah mletja, izražena kot povprečna velikost delcev (d_{povp}), velikost, ki jo doseže 10 % delcev (d_{10}), velikost, ki jo doseže 50 % delcev (d_{50}), in velikost, ki jo doseže 90 % delcev (d_{90}).

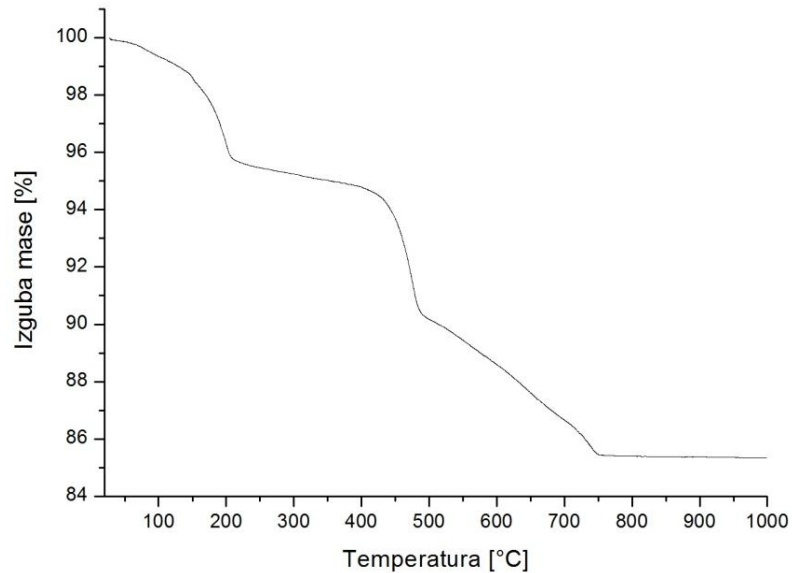
POGOJI MLETJA							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Planetarni krogelni mlin	
m [g]	vrsta	V [ml]	vrsta	d [mm]	št. krogel	v [min^{-1}]	t [min]
30	acetone	30	ZrO_2	10	30	200	30
VELIKOST DELCEV							
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]				
2,41	0,51	1,57	6,46				



Slika 4-1: Porazdelitev velikosti delcev v zmesi reagentov po 30 minutah mletja v planetarnem mlinu.

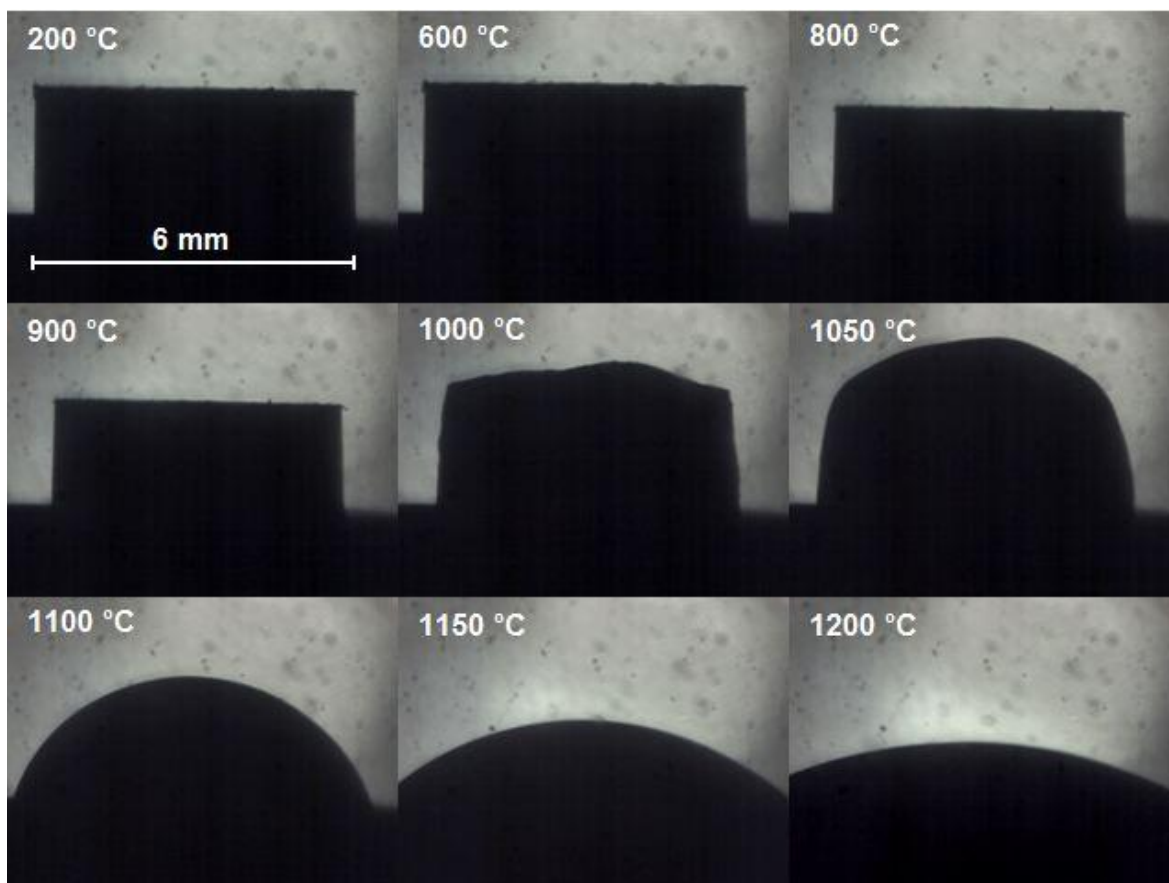
Po mletju je bila povprečna velikost delcev 2,41 μm , 90 % delcev je bilo manjših od 6,46 μm .

Temperaturo kalcinacije zmesi reagentov smo določili na osnovi termogravimetrične analize (slika 4-2). Masa mešanice reagentov se zmanjšuje do temperature, $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, kar pomeni, da so termični razpadi $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Na_2CO_3 in K_2CO_3 do te temperature končani.



Slika 4-2: TGA analiza mešanice reagentov.

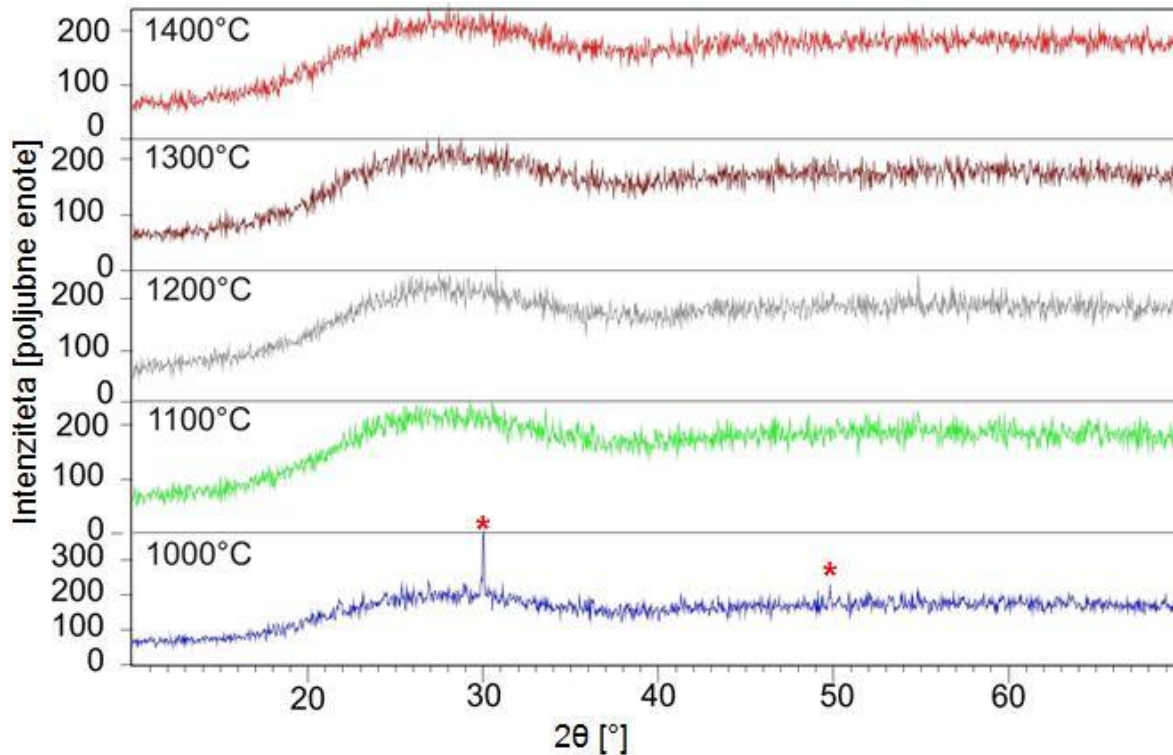
V segrevalnem mikroskopu smo segrevali tableto mešanice reagentov z namenom, da bi določili temperaturo znehčišča. Na sliki 4-3 so prikazani posnetki tablete med segrevanjem.



Slika 4-3: Posnetki vzorca med segrevanjem v segrevalnem mikroskopu.

Tableta se je najprej rahlo razširila, kar je posledica termičnega raztezka, nato se je rahlo skrčila. Pri temperaturi, $T = 1000 \text{ °C}$ se je začela tableta deformirati in napihovati. Robovi tablete so se zaoblili šele pri približno temperaturi, $T = 1050 \text{ °C}$. Tableta se je začela sesedati pri temperaturi okoli, $T = 1100 \text{ °C}$, razlezla se je pri temperaturi, $T = 1200 \text{ °C}$.

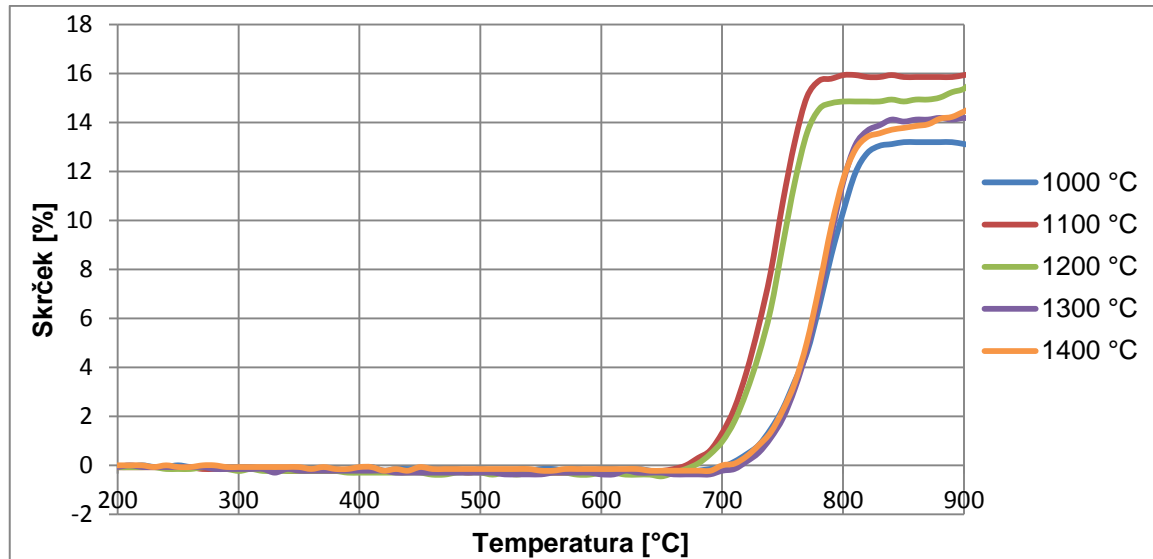
Difraktogrami vzorcev stekel, ki so bili sintetizirani pri različnih temperaturah, so zbrani na sliki 4-4.



Slika 4-4: Difraktogrami vzorcev stekel, ki so bili sintetizirani pri različnih temperaturah.
 *: CaSiO_3 (PDF standard, 00-003-0626)

Visoko ozadje na difraktogramih je posledica prisotnosti amorfne faze v vzorcu. Razvidno je, da so vsi vzorci, razen vzorca, ki je bil sintetiziran pri temperaturi, $T = 1000$ °C, amorfni. V tem vzorcu smo identificirali uklona volastonita – CaSiO_3 (PDF standard, 00-003-0626) in jih označili s (*).

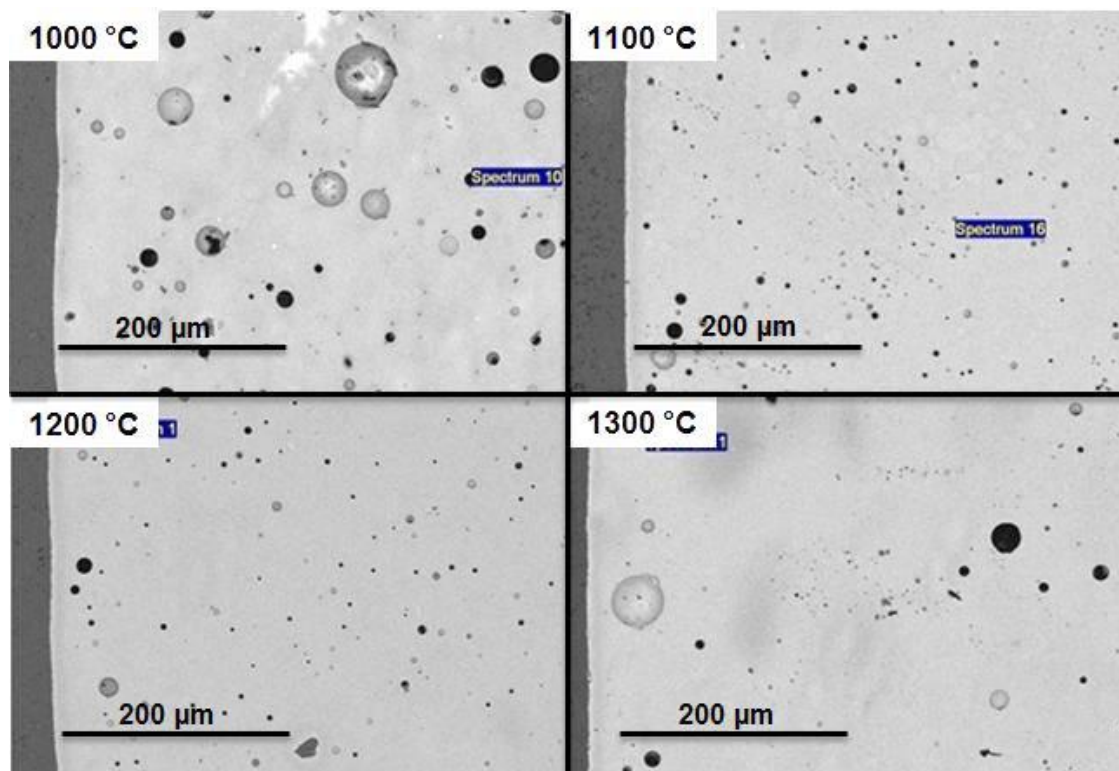
Na sliki 4-5 so prikazane krivulje sintranja vzorcev stekla, ki so bili sintetizirani pri različnih temperaturah.



Slika 4-5: Skrček vzorcev, ki so bili sintetizirani pri temperaturah, $T = 1000, 1100, 1200, 1300$ in 1400 °C v odvisnosti od temperature.

Vzorca stekel, ki sta bila pripravljena pri 1100 °C in 1200 °C , sta se začela krčiti pri temperaturi, $T = 660\text{ °C}$ in dosegla končni skrček pri temperaturi, $T = 780\text{ °C}$. Ostali vzorci so se začeli krčiti pri 50 °C višji temperaturi.

Na sliki 4–6 so prikazane mikrostrukture nekaterih vzorcev stekla, ki smo jih kasneje analizirali s SEM EDXS analizo.



Slika 4-6: Mikrostrukture vzorcev stekla, sintetiziranih pri različnih temperaturah.

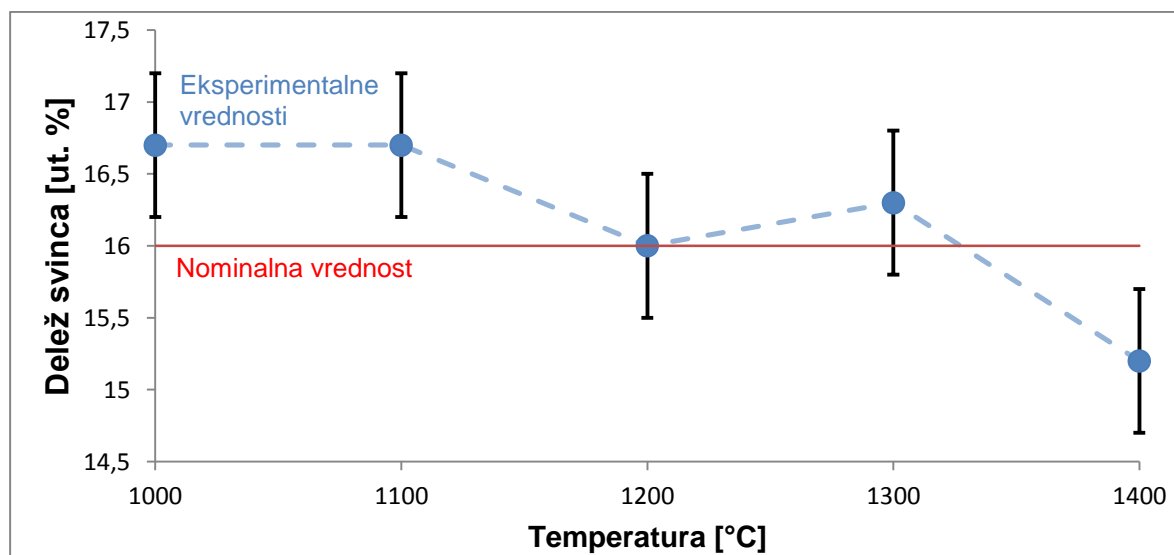
V vseh vzorcih so prisotne okrogle pore, opazimo, da so manjše pri vzorcih, sintetiziranih pri 1100 °C in 1200 °C. Vključkov drugih faz nismo opazili.

Rezultati EDXS analize vzorcev stekla v 15 naključno izbranih točkah so zbrani v tabeli 4-2. Podani so kot povprečje meritev, napaka je podana kot standardni odklon. Bora in magnezija z EDXS analizo nismo mogli določiti.

Tabela 4-2: Utežni deleži elementov so bili določeni ob predpostavki, da gre za kovinske okside. Deleži kisika v vzorcih so izračunani. Za primerjavo je dodana tudi nominalna sestava stekla (glej tabelo 3-1).

T_{sin} [°C]	Al	Si	Na	K	Ca	Pb	O
1000	4,5±0,2	28,7±0,3	2,0±0,1	1,1±0,2	5,8±0,3	16,7±0,5	41,2±0,2
1100	4,5±0,3	28,9±0,2	1,9±0,1	1,3±0,2	5,5±0,3	16,7±0,5	41,3±0,3
1200	4,4±0,2	29,1±0,4	1,9±0,1	1,3±0,2	5,8±0,4	16,0±0,6	41,6±0,4
1300	4,5±0,5	29,0±0,5	1,8±0,2	1,3±0,2	5,6±0,3	16,3±0,5	42,2±0,3
1400	5,3±0,7	27,1±1,0	1,7±0,2	1,2±0,2	5,2±0,4	15,2±0,5	44,2±0,4
Teo. sestava	4,2	26,4	1,9	1,29	5,57	16,0	42,2

Deleži Al, Si, Na, K in Ca se v vzorcih, pripravljenih pri različnih temperaturah, bistveno ne spreminjajo. Delež svınca z naraščajočo temperaturo upada, kot je prikazano na sliki 4-7. Sklepamo, da je to posledica visokega parnega tlaka svınca. [30]



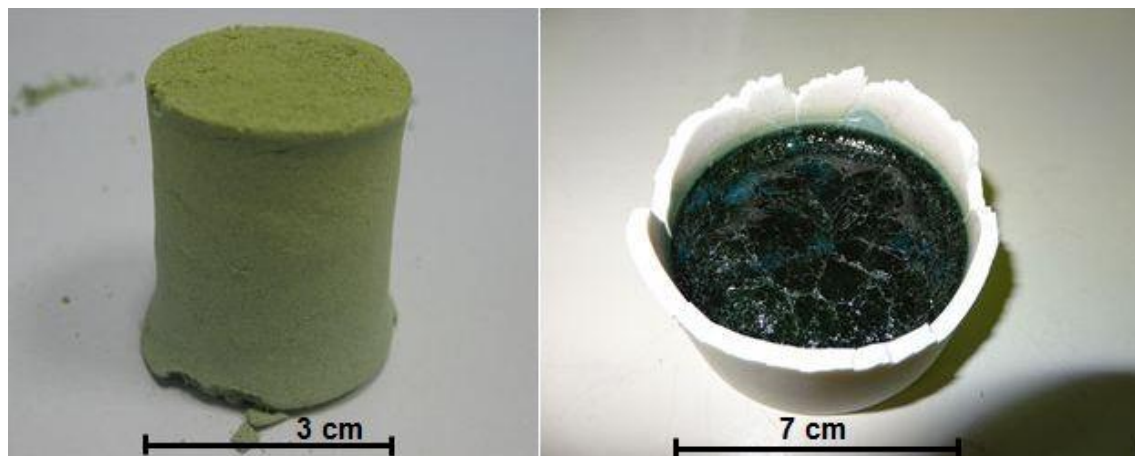
Slika 4-7: Delež svınca v vzorcih, sintetiziranih pri različnih temperaturah.

Termogravimetrična analiza je pokazala, da je temperatura, $T = 750$ °C primerna temperatura kalcinacije zmesi reagentov. Na osnovi posnetkov tablete med segrevanjem vidimo, da ima steklo pri temperaturi, $T = 1200$ °C dovolj nizko viskoznost, da se lahko razplini ter homogenizira. Analiza difraktogramov je pokazala, da vzorec, sintetiziran pri T

= 1000 °C, vsebuje kristalno fazo (anortit) in zato ni primeren za pripravo kompozitov. Za nadaljnje delo smo izbrali steklo, pripravljeno pri temperaturi sinteze, $T = 1200$ °C.

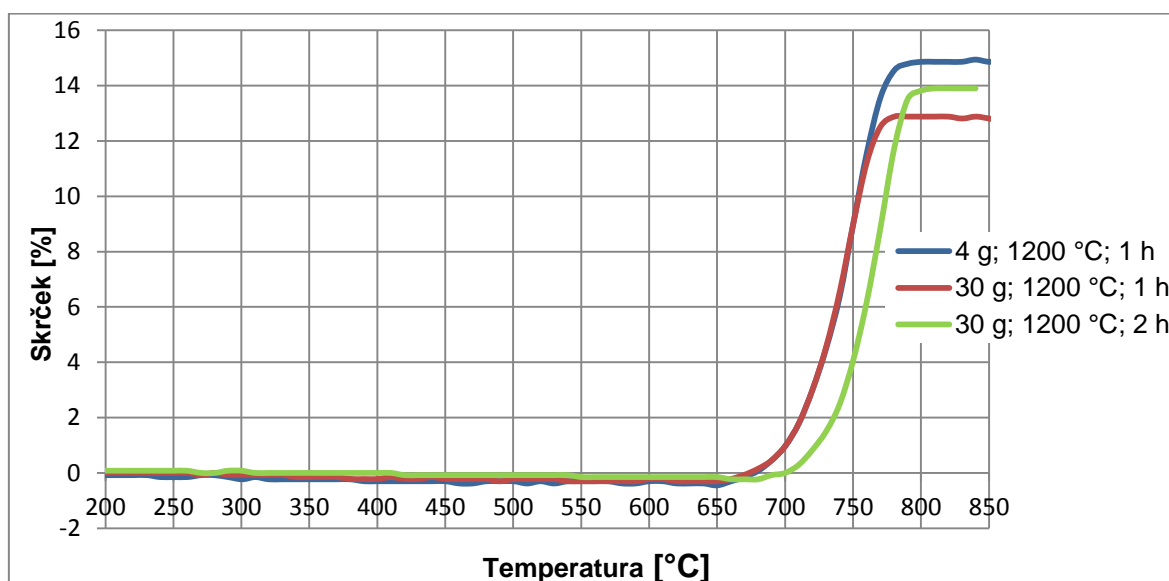
4.2 Priprava večje količine stekla

Pri prvih poskusih so bile šarže stekla z maso, $m = 4$ g. Za pripravo kompozitov smo pripravili večje šarže z maso, $m = 30$ g, pri temperaturi kalcinacije, $T = 750$ °C in temperaturi sinteze, $T = 1200$ °C. Na sliki 4–8 sta fotografiji mešanice reagentov po kalcinaciji in po sintezi.



Slika 4-8: Mešanica reagentov po kalcinaciji pri temperaturi, $T = 750$ °C in po sintezi stekla pri temperaturi, $T = 1200$ °C v korundnem lončku.

Večje šarže stekla smo segrevali 1 uro in 2 uri. Posneli smo krivulje krčenja večjih in manjših šarž stekla. (slika 4–9).



Slika 4-9: Skrček večjih in manjših šarž stekla v odvisnosti od temperature pri segrevanju s hitrostjo, $r_s = 10$ °C/min.

Šarži stekla, pripravljene pri 1200 °C, 1h, se začeta krčiti pri temperaturi, $T = 660$ °C, in imata enak naklon krčenja. Zaključili smo, da so rezultati za malo in veliko šaržo primerljivi. Nasprotno se začne vzorec iz velike šarže, pripravljen pri 1200 °C, 2 h, krčiti pri približno 20 °C višji temperaturi in tudi končni skrček doseže pri višji temperaturi. Možna razlaga je, da se je sestava stekla med dvournim segrevanjem pri 1200 °C nekoliko spremenila zaradi izparevanja hlapnih oksidov.

4.2.1 Drobljenje stekla

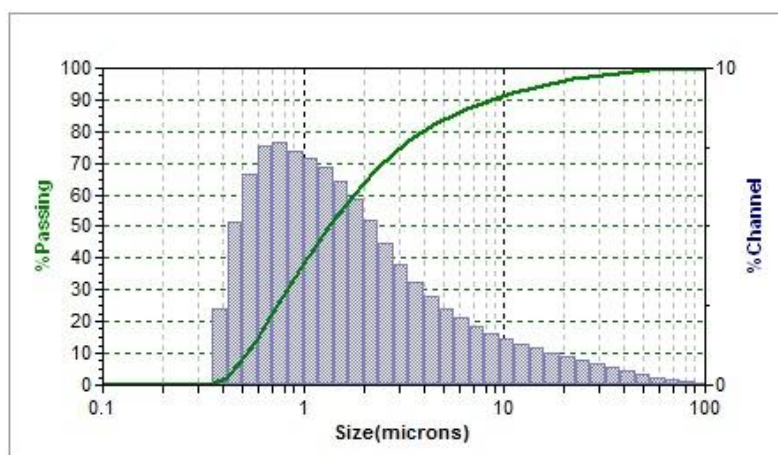
Kosi stekla so po sintezi imeli velikosti do 1 cm, zato smo jih pred mletjem morali najprej zdrobiti. Drobili smo brez tekočega medija.

Vzorci, ki smo jih drobili v stresalnem mlinu, so imeli po drobljenju povprečno velikost delcev, $d_{povp} = 4,26$ μm. Večina delcev je bila velikih do 100 μm. Pogoji drobljenja in velikost ter porazdelitev velikosti delcev po drobljenju so podani v tabeli 4–3 in sliki 4–10.

Tabela 4-3: Pogoji drobljenja ter velikost in porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v stresalnem mlinu.

POGOJI DROBLJENJA							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Stresalni mlin	
m [g]	vrsta	V [ml]	vrsta	d [mm]	št. krogel	v [min^{-1}]	t [min]
2 - 3	/	/	WC	10	1	20	5

VELIKOST DELCEV			
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
4,26	0,52	1,35	8,70



Slika 4-10: Porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v stresalnem mlinu.

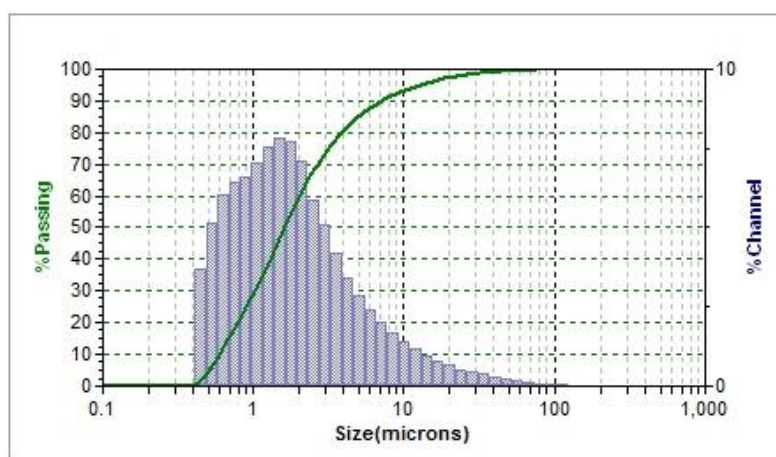
V stresalnem mlinu smo lahko zdrobili samo 3 g stekla naenkrat. Večjih šarž nismo mogli učinkovito zdrobiti.

V planetarnem mlinu smo steklo drobili brez tekočega medija in pri pogojih, ki jih je navedel proizvajalec Retsch za drobljenje stekla. [31] Pogoji drobljenja in rezultati, izkazani kot velikost in porazdelitev velikosti delcev, so podani v tabeli 4-4 in sliki 4-11.

Tabela 4-4: Pogoji drobljenja ter velikost in porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v planetarnem kroglinem mlinu.

POGOJI DROBLJENJA							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Planetarni kroglini mlin	
m [g]	vrsta	V [ml]	Vrsta	d [mm]	št. krogel	v [min^{-1}]	t [min]
40	/	/	ZrO ₂	20	7	420	20

VELIKOST DELCEV			
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
3,65	0,60	1,63	7,14



Slika 4-11: Porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v planetarnem kroglinem mlinu.

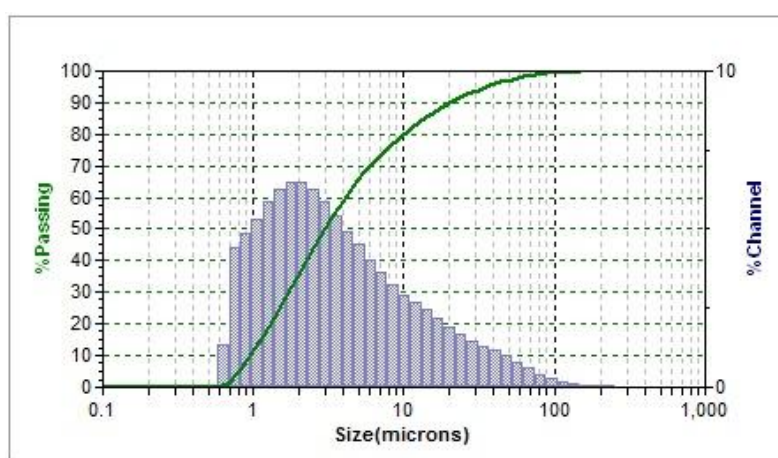
Povprečna velikost delcev po drobljenju je $d_{\text{povp}} = 3,65 \mu\text{m}$, 90 % delcev je doseglo velikost $7,14 \mu\text{m}$, največji delci so dosegli približno $80 \mu\text{m}$. Postopek ni primeren za drobljenje stekla, saj je prišlo do vidne obrabe mlevnih kroglic, ki niso izgubile le sijaja, ampak so se tudi vidno deformirale.

Za vibracijski mlin volframovega karbida smo se odločili, da bi preprečili morebitno kontaminacijo vzorca z mlevnimi telesi. Velikost in porazdelitev velikosti delcev po drobljenju v planetarnem mlinu sta podani v tabeli 4–6 in na sliki 4–11.

Tabela 4-5: Pogoji drobljenja ter velikost delcev stekla po drobljenju v vibracijskem mlinu.

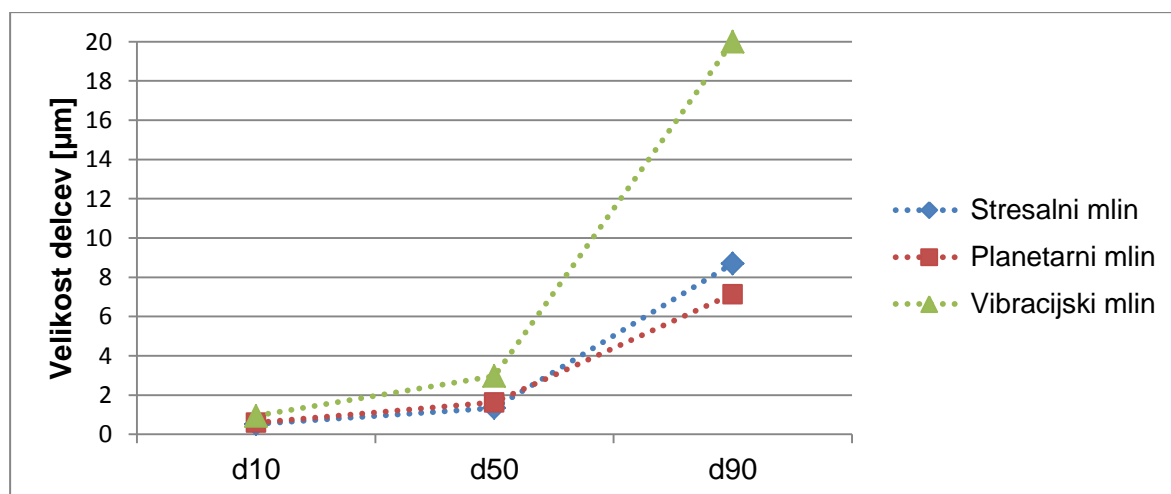
POGOJI DROBLJENJA				
Material	Mlevni medij		Mlevno telo	Vibracijski mlin
m [g]	vrsta	V [ml]	vrsta	t [s]
5 - 8	/	/	WC – volframov karbid	5 – 15

VELIKOST DELCEV			
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
8,32	0,95	2,98	20,07



Slika 4-12: Porazdelitev velikosti delcev stekla po drobljenju v vibracijskem mlinu.

Povprečna velikost delcev je $d_{povp} = 8,32 \mu\text{m}$, $d_{90} = 20,07 \mu\text{m}$, največji delci pa presegajo $100 \mu\text{m}$. Slika 4–13 prikazuje velikost delcev po drobljenju v stresalnem, planetarnem in vibracijskem mlinu.



Slika 4-13: Velikost delcev po drobljenju v stresalnem, planetarnem in vibracijskem mlinu, izražena kot vrednost, ki jo dosega 10 %, 50 % in 90 % delcev (d_{10} , d_{50} , d_{90}).

Iz rezultatov analize velikosti in porazdelitve velikosti delcev je razvidno, da smo dobili najboljše rezultate s planetarnim mlinom, vendar ni uporaben zaradi vidne obrabe kroglic, kar lahko povzroči kontaminacijo stekla z ZrO_2 . Primerljive rezultate smo dobili s stresalnim mlinom. Čas drobljenja v vibracijskem mlinu je izredno kratek (do nekaj deset sekund), poleg tega mlin omogoča drobljenje dva do trikrat večjih šarž stekla kot stresalni mlin. Zato smo se odločili, da je vzorce do nekaj gramov primerneje drobiti s stresalnim mlinom, šarže velikosti nekaj 10 g pa z vibracijskim mlinom.

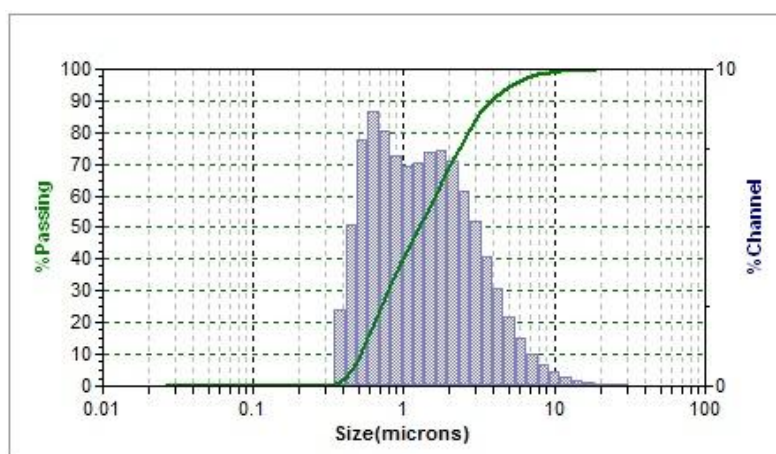
4.2.2 Mletje stekla

Mleli smo steklo, ki smo ga predhodno zdrobili v vibracijskem mlinu. S poskusi posedanja vzorcev v vodi in v acetonu smo določili, katera tekočina bi bila primeren mlevni medij. Delci stekla so se v acetonu posedali počasneje kot v vodi, zato smo najprej steklo mleli v planetarnem krogelnem mlinu v acetonu. Pogoji mletja in rezultati, izkazani kot velikost in porazdelitev velikosti delcev, so podani v tabeli 4–6 in sliki 4–14.

Tabela 4-6: Pogoji mletja v planetarnem mlinu in velikost delcev. Mlevni medij je bil aceton.

POGOJI MLETJA							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Planetarni krogelni mlin	
m [g]	vrsta	V [ml]	vrsta	d [mm]	št. Krogel	v [min^{-1}]	t [h]
30	aceton	30	ZrO_2	10	30	420	4

VELIKOST DELCEV			
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1,88	0,52	1,27	3,8



Slika 4-14: Porazdelitev velikosti delcev stekla po štirih urah mletja v acetonu.

Po štirih urah mletja se je d_{povp} delcev stekla zmanjšala z 8,32 na 1,88 μm . Porazdelitev velikosti delcev se je zožila. Pred mletjem je bila vrednost $d_{90} = 20,07 \mu\text{m}$, po mletju pa 3,80 μm .

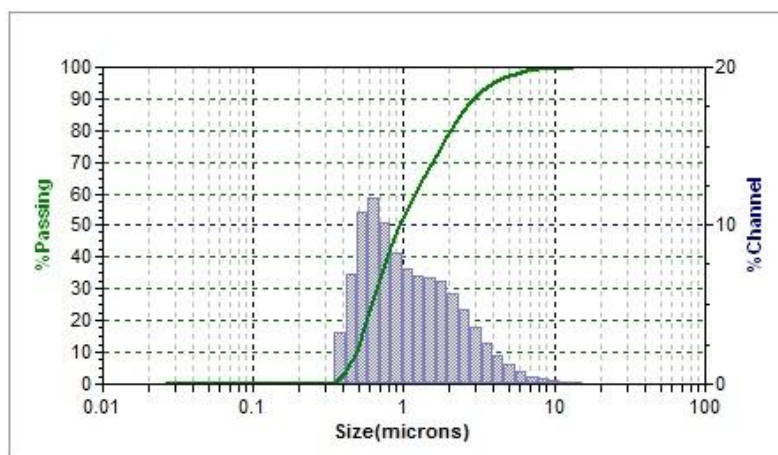
Opazili smo, da je steklo med mletjem v acetonu spremenilo barvo. Pred mletjem je bilo modro-zelene barve, po mletju pa je postalo črno-sivo. Da bi se izognili interakciji, smo v nadaljnjih poskusih mleli v vodi.

Pogoji mletja in rezultati, izkazani kot velikost in porazdelitev velikosti delcev, so podani v tabeli 4–7 in sliki 4–15.

Tabela 4-7: Pogoji mletja v planetarnem mlinu in velikost delcev stekla po mletju v vodi. Mlevni medij je bil deionizirana voda.

POGOJI MLETJA							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Planetarni krogelni mlin	
m [g]	Vrsta	V [ml]	vrsta	d [mm]	št. krogel	v [min^{-1}]	t [h]
30	Voda	30	ZrO ₂	10	30	420	4

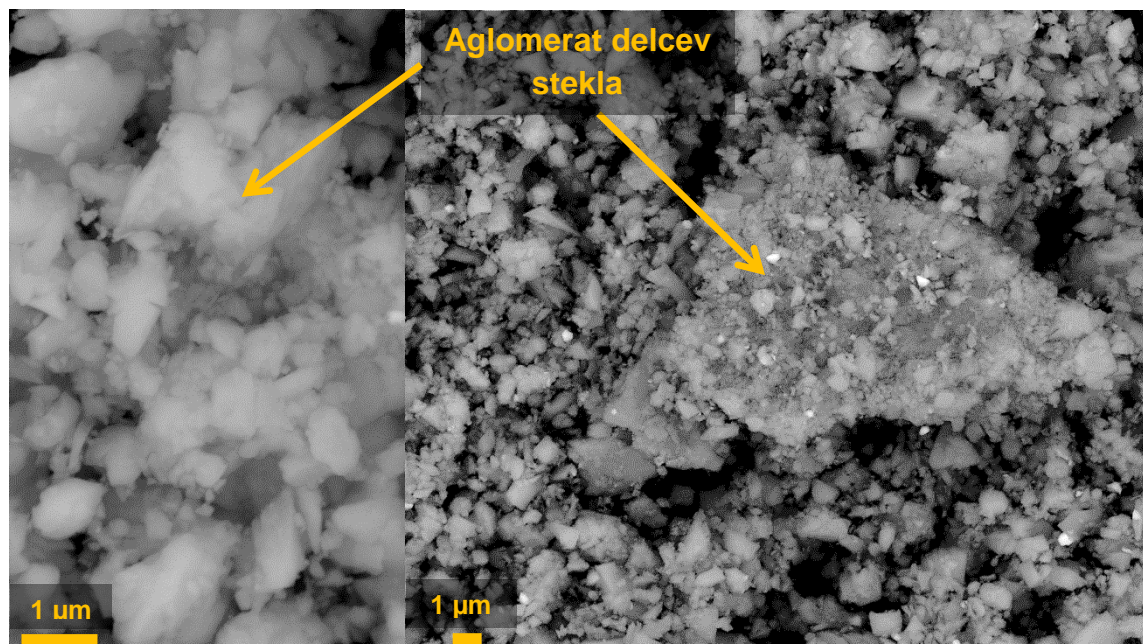
VELIKOST DELCEV			
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1,45	0,48	0,95	2,89



Slika 4-15: Porazdelitve velikosti delcev stekla po štirih urah mletja v vodi.

Mletje v vodi se je izkazalo za učinkovitejše od mletja v acetonu. Do ugotovitve smo prišli na podlagi primerjave tabel 4–6 in 4–7, iz katerih je razvidno, da je povprečna velikost delcev po mletju v vodi manjša in porazdelitev velikosti delcev ožja kot po mletju v acetonu. Poleg tega nismo opazili interakcije stekla z vodo. Vzorec stekla, mletega v vodi, smo analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 4–16). Iz posnetka je

razvidno, da je velikost delcev stekla med 0,1–2 μm , prisotnih je precej aglomeratov, velikih do 30 μm .



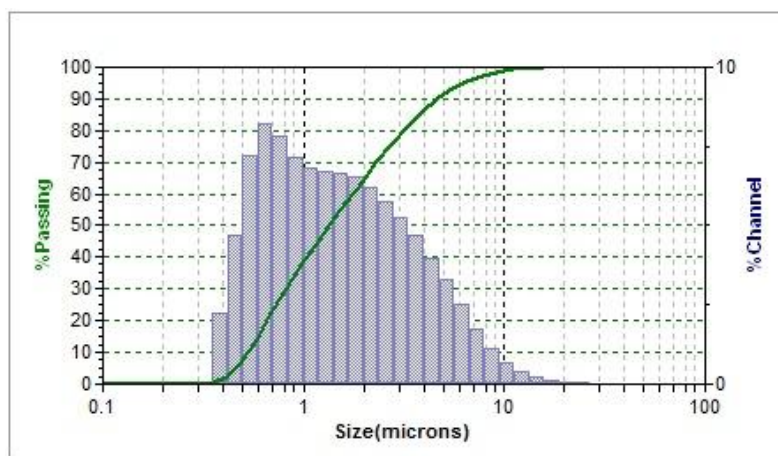
Slika 4-16: Posnetka delcev stekla po mletju v planetarnem mlinu v vodnem mediju z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

Opazili smo, da se je površina mlevnih kroglic po mletju v vodi spremenila, zato smo pri nadaljnjem delu zmanjšali število obratov mletja s 420 min^{-1} na 200 min^{-1} . Po vsaki uri mletja smo izmerili velikost in porazdelitev velikosti delcev. V tabeli 4–8 so zbrani pogoji mletja in rezultati granulometrične analize vzorcev po različnih časih mletja. Na sliki 4–17 je histogram porazdelitve velikosti delcev stekla po 6 urah mletja v vodnem mediju.

Tabela 4-8: Pogoji mletja stekla v vodnem mediju ter velikost in porazdelitev velikosti delcev po različnih časih mletja.

POGOJI MLETJA							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Planetarni krogelni mlin	
m [g]	vrsta	V [ml]	vrsta	d [mm]	št. krogel	v [min^{-1}]	t [h]
30	voda	30	ZrO ₂	10	30	200	6

VELIKOST DELCEV				
t [h]	d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1	3,98	0,59	1,87	10,13
2	3,48	0,60	1,85	8,69
3	2,79	0,57	1,62	6,65
4	2,47	0,54	1,50	5,72
5	2,20	0,53	1,39	4,93
6	2,10	0,53	1,35	4,66

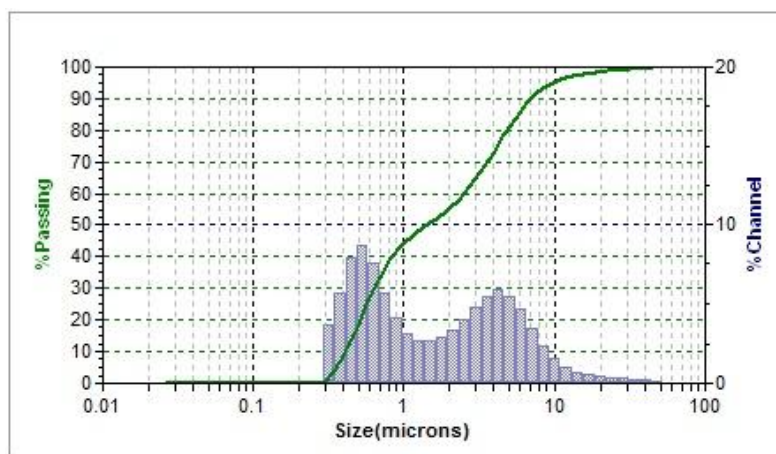


Slika 4-17: Porazdelitev delcev stekla po šestih urah mletja v planetarnem mlinu v vodnem mediju.

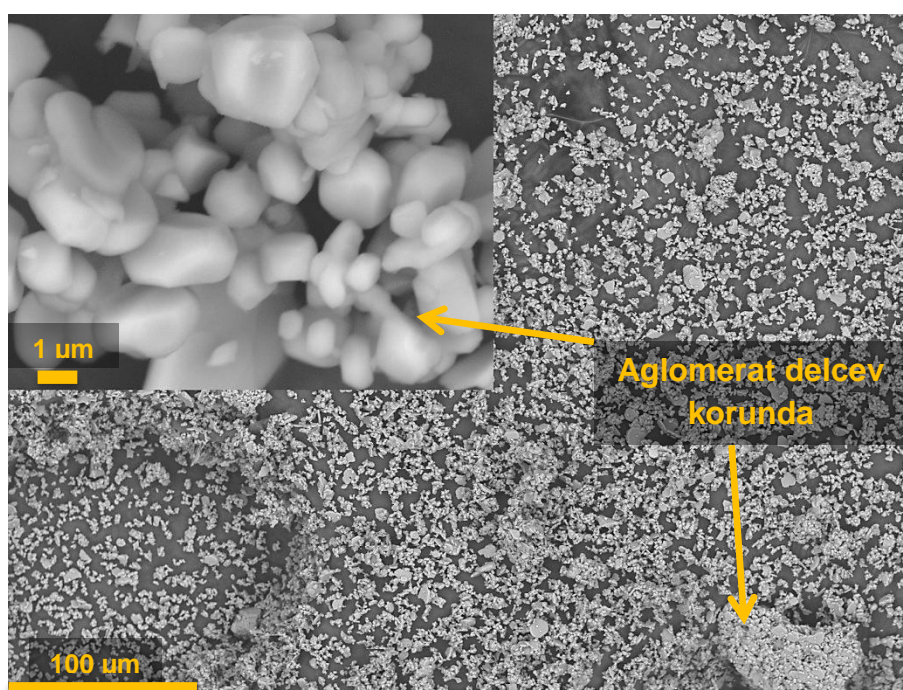
Povprečna velikost delcev stekla je bila po prvi uri mletja 3,98 μm , po petih urah pa 2,20 μm , in se z nadaljnjim časom mletja ni več spreminjala. Tudi porazdelitev velikosti delcev je ostala podobna, zato smo se odločili, da bomo pri nadaljnjem delu vzorce mleli šest ur, 200 obratov/minuto.

4.3 Priprava korunda

Velikost in porazdelitev velikosti delcev nemletega korundnega prahu smo izmerili z laserskim granulometrom. Povprečna velikost delcev je znašala 3,15 μm . Na grafu (slika 4-18) opazimo bimodalno razporeditev delcev do približno 50 μm , ki je lahko posledica prisotnosti aglomeratov. Prisotnost aglomeratov v prahu, sestavljenem iz delcev mikronske velikosti, je potrdila analiza z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 4-19).



Slika 4-18: Porazdelitev velikosti delcev nemletega korundnega prahu.



Slika 4-19: Morfologija nemletega korundnega prahu (posnetek z vrstičnim elektronskim mikroskopom).

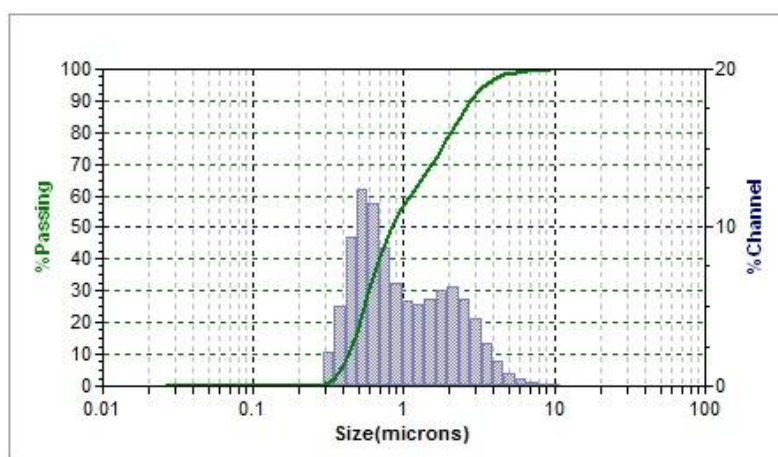
Korundni prah smo mleti v atritorskem mlinu. Z laserskim granulometrom smo v 30-minutnih intervalih merili velikost in porazdelitev velikosti delcev. V tabeli 4–10 so

prikazani pogoji mletja in karakteristične velikosti delcev v odvisnosti od časa mletja. Povprečna velikost delcev korunda se je po 60 minutah mletja zmanjšala na 1,39 μm , tudi porazdelitev velikosti se je glede na nemleti prah izrazito zožila, z nadaljnjim mletjem do 90 minut pa se delci niso izrazito manjšali. Po 90 minutah mletja je povprečna velikost delcev korunda znašala 1,32 μm , največji delci niso presegali velikosti 8 μm (slika 4–20), zato smo pri nadaljnjem delu uporabljali korundni prah, mlet 90 minut.

Tabela 4-9: Pogoji mletja korundnega prahu v atritorskem mlinu ter velikost in porazdelitev velikosti delcev po različnih časih mletja.

POGOJI MLETJA					
Material	Mlevni medij	Mlevne krogle		Atritorski mlin	
m [g]	vrsta	vrsta	d [mm]	v [min^{-1}]	t [min]
130	acetone	ZrO ₂	3	800	90

VELIKOST DELCEV				
t [min]	d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
0	3,15	0,42	1,42	6,93
30	1,57	0,44	0,91	3,54
60	1,39	0,44	0,86	2,99
90	1,32	0,44	0,83	2,77



Slika 4-20: Velikost in porazdelitev velikosti delcev korunda po 90 minutah mletja v atritorskem mlinu.

4.4 Priprava kompozitov steklo-keramika

Z namenom, da bi dosegli čim bolj homogeno porazdelitev faz stekla in korunda v vodni suspenziji, smo najprej izmerili površinska naboja obeh faz pri lastnem pH z zeta metrom. Rezultati so zbrani v tabeli 4–9. Ugotovili smo, da imata steklo in korund lastni pH v alkalnem območju, in sicer pri 9,31 in 8,85. Vrednost zeta potencialov posameznih faz sta bili -45,7 mV in -64,4 mV. Sklepali smo, da se bodo enako nabiti delci z dovolj velikim površinskim nabojem med seboj odbijali in da bo vodna suspenzija pri lastnem pH stabilna.

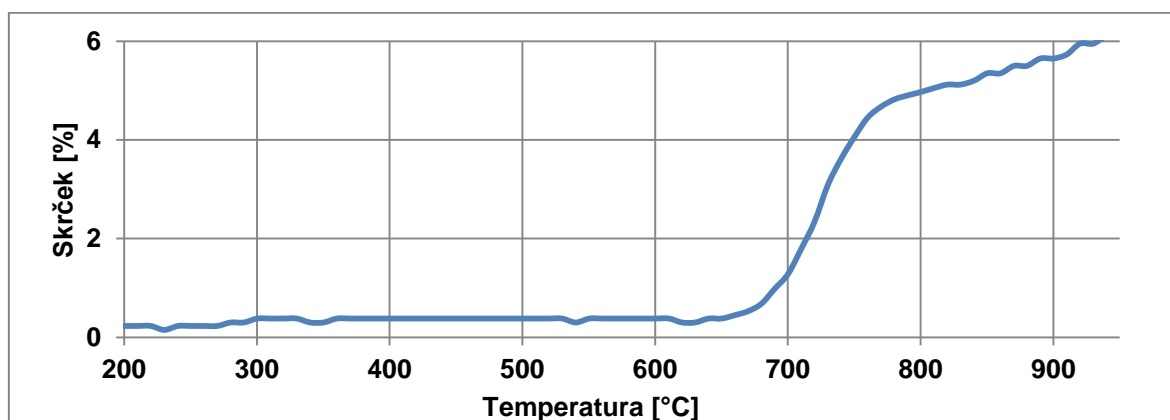
Tabela 4-10: Lastni pH in zeta potencial vodnih suspenzij stekla in korunda.

Material	lastni pH	ζ [mV]
Steklo	9,31	-45,7 \pm 2
Korund	8,85	-64,4 \pm 2

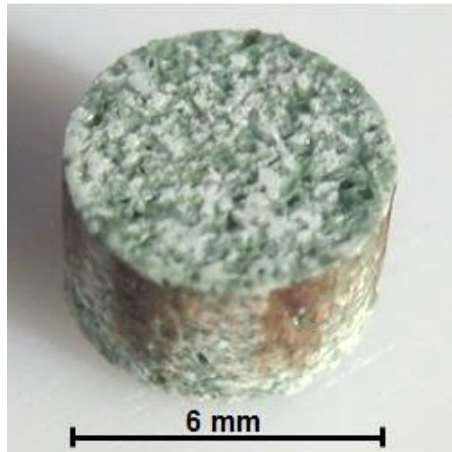
4.4.1 Homogenizacija mešanic stekla in korunda

Kompozite smo pripravili iz mešanice mletega korundnega prahu in steklaste faze, sintetizirane 2 uri pri temperaturi, $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, v utežnem razmerju 50:50. Zmes stekla in korunda smo homogenizirali v planetarnem mlinu, 30 minut v vodnem mediju in posušili pri temperaturi, $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tableto, stisnjeno s pritiskom 100 MPa, smo segrevali v segrevalnem mikroskopu. Vzorec se je pričel krčiti pri približni temperaturi, $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, skrček pri temperaturi, $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ je bil samo 6 % (slika 4-21). S fotografije kompozita po analizi v segrevalnem mikroskopu (slika 4-22) je razvidno, da je vzorec makroskopsko heterogen.

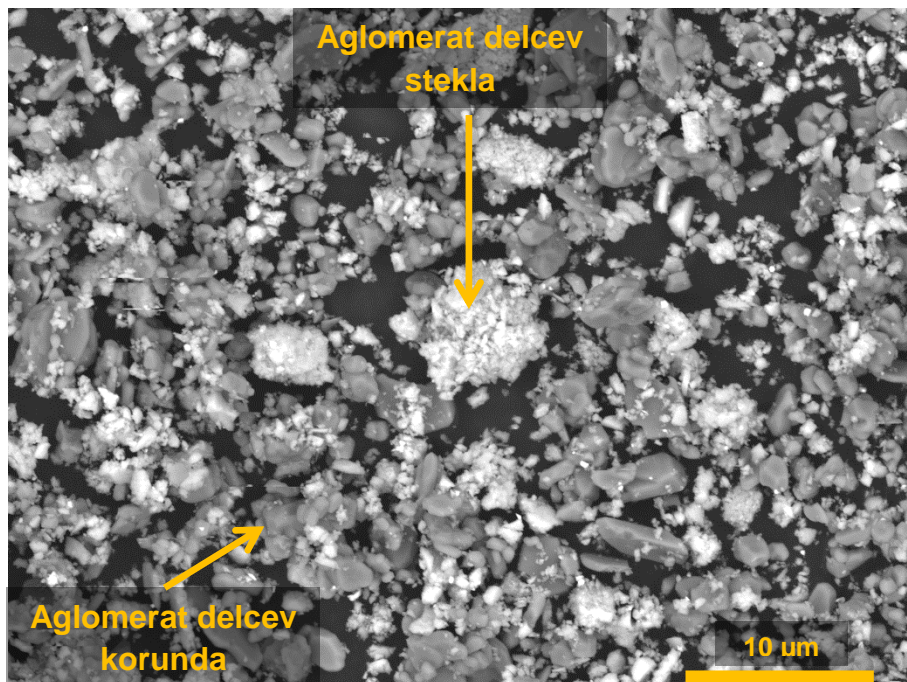
Da bi preverili, če heterogenosti v sintranem vzorcu izvirajo iz heterogenosti v prašni mešanici, smo slednjo analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 4–23). Na posnetku opazimo do 10 μm velike aglomerate delcev stekla in delcev korunda.



Slika 4-21: Skrček kompozita steklo-korund, pripravljenega s homogenizacijo v vodnem mediju, v odvisnosti od temperature.



Slika 4-22: Fotografija tablete kompozita steklo-korund, pripravljene s homogenizacijo v vodnem mediju, po sintranju ($r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$) v segrevalnem mikroskopu do temperature, $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.



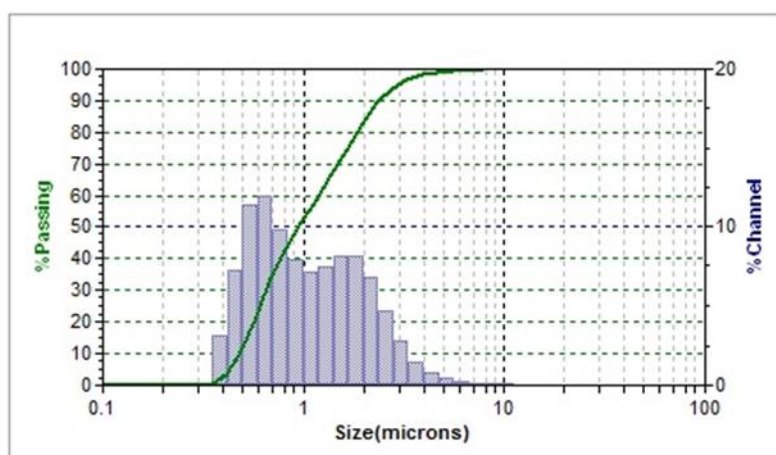
Slika 4-23: Posnetek mešanice prahov zmlatega korunda in stekla po homogenizaciji v vodnem mediju z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

Nadalje smo zmes korunda in stekla homogenizirali v acetonu 30 minut. Za kratek čas homogenizacije smo se odločili, da bi omejili morebitno interakcijo steklaste faze z acetonom, ki smo jo opisali v podrazdelku 4.2.2. Pogoji homogenizacije ter velikost in porazdelitev velikosti delcev so podani v tabeli 4–11 in sliki 4–24. Povprečna velikost delcev po 30 minutah mletja je bila $1,27 \text{ }\mu\text{m}$, največji delci niso presegali $7 \text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 4-11: Pogoji homogenizacije zmesi stekla in korunda v planetarnem mlinu v acetonu ter velikost in porazdelitev velikosti delcev po 30 minutah homogenizacije.

POGOJI MLETJA (homogenizacije)							
Material	Mlevni medij		Mlevne krogle			Planetarni krogelni mlin	
m [g]	vrsta	V [ml]	vrsta	d [mm]	m [g]	v [min^{-1}]	t [min]
10	aceton	10	ZrO ₂	3	66	200	30

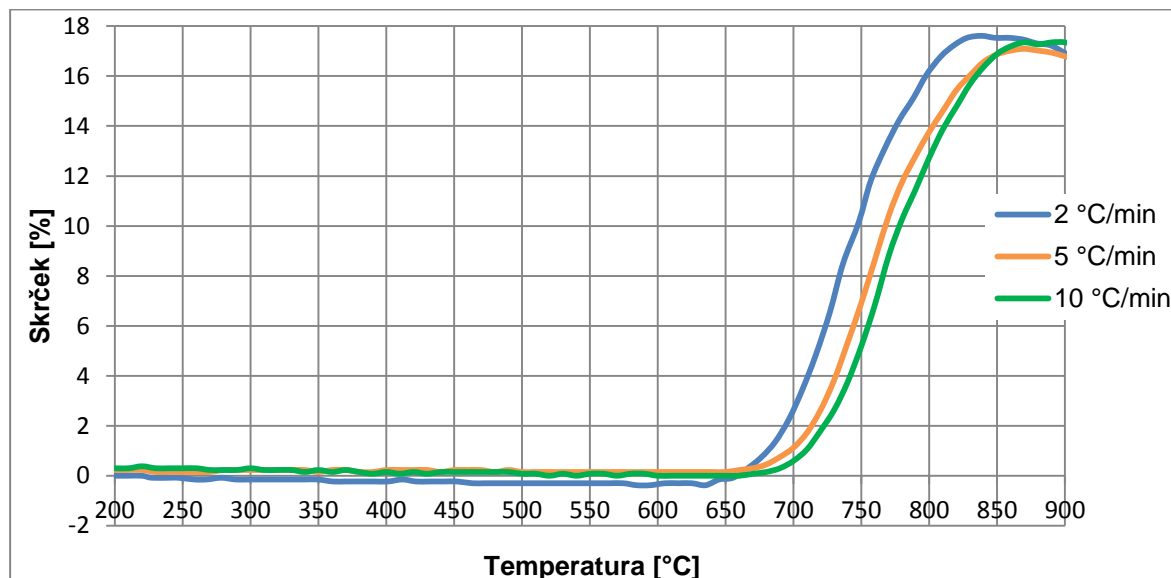
VELIKOST DELCEV			
d_{povp} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1,27	0,48	0,94	2,37



Slika 4-24: Porazdelitev velikosti delcev zmesi stekla in korunda.

4.4.2 Sintranje kompozitov

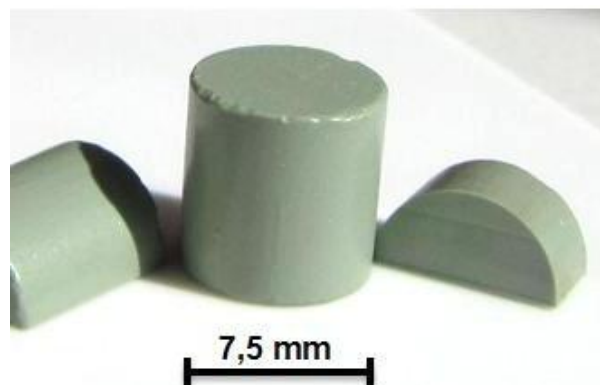
Vzorci mešanice steklo-korund po homogenizaciji v acetonu (glej tabelo 4-11), stisnjene s pritiskom 100 MPa, smo segrevali v segrevalnem mikroskopu s hitrostmi, $r_s = 2, 5$ in $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Skrčki vzorcev v odvisnosti od temperature so zbrani na sliki 4–25.



Slika 4-25: Krivulje sintranja kompozitov korund-steklo po homogenizaciji z acetonom. Vzorci smo segrevali s hitrostjo, $r_s = 2, 5$ in $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Vzorec, ki je bil segrevan s hitrostjo, $r_s = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, se je krčil v temperaturnem intervalu od temperature približno, $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ do temperature, $T = 830 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri vzorcih, segrevanih z večjo hitrostjo, se je krčenje pričelo in končalo približno $40 \text{ }^\circ\text{C}$ višje. Nakloni segrevalnih krivulj in tudi končni skrčki vseh treh vzorcev so podobni. Vzorci so se po segrevanju s hitrostjo, $r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ napihovali, zato smo pri nadaljnjem delu vzorce segrevali le s hitrostjo, $r_s = 2$ in $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Odločili smo se, da bomo kompozite sintrali pri temperaturi, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, saj pri tej temperaturi že dosežejo končni skrček.

Vzorci kompozitov smo segrevali v komorni peči s hitrostjo $r_s = 2$ in $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in pri časih $t = 30, 60$ in 120 min . Slika 4–26 prikazuje fotografijo vzorcev kompozita, ki smo jih segrevali pri temperaturi $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$ s hitrostjo segrevanja, $r_s = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in nato ohladili s hitrostjo $r_o = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Vzorci so makroskopsko homogeni.



Slika 4-26: Vzorci kompozita stekla in korunda, ki smo jih segrevali pri temperaturi, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$ s hitrostjo segrevanja, $r_s = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ in nato ohladili s hitrostjo $r_o = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

V tabeli 4–12 so zbrane zelene gostote (ρ_z), gostote, ki smo jih izračunali na podlagi dimenzij in mas (ρ), ter Arhimedove gostote (ρ_A) vzorcev kompozita steklo-korund, ki smo jih segrevali pri temperaturi $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri različnih časih s hitrostjo segrevanja (r_s) $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ in $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

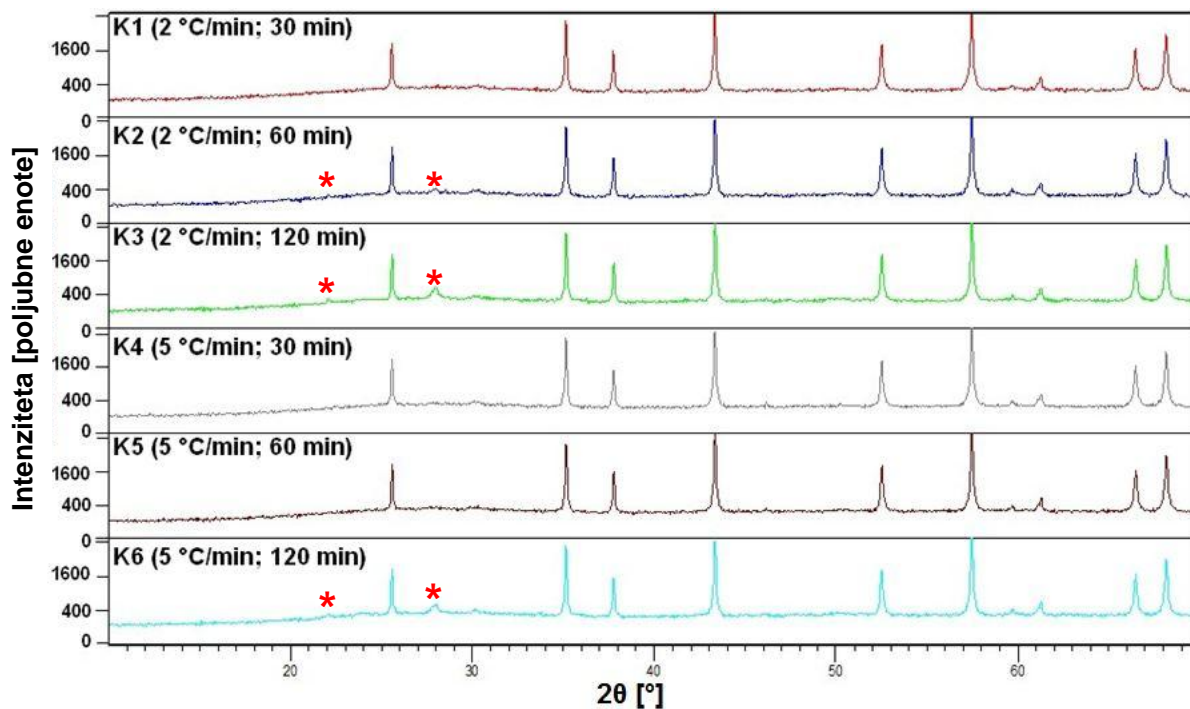
Tabela 4-12: Zelene gostote (ρ_z) in gostote kompozitov, ki so bili segrevani s hitrostjo (r_s) pri temperaturi, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri različnih časih (t), podane kot geometrijske gostote (ρ), ter Arhimedove gostote (ρ_A). Rezultati so povprečje treh meritev, napaka je podana kot standardni odklon.

Kompozit	r_s [$^{\circ}\text{C/min}$]	t [min]	ρ_z [g/cm^3]	ρ [g/cm^3]	ρ_A [g/cm^3]
K1	2	30	$1,96 \pm 0,02$	$3,15 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,01$
K2	2	60	$1,98 \pm 0,01$	$3,13 \pm 0,02$	$3,14 \pm 0,01$
K3	2	120	$1,95 \pm 0,01$	$3,06 \pm 0,01$	$3,11 \pm 0,00$
K4	5	30	$1,93 \pm 0,03$	$3,14 \pm 0,02$	$3,18 \pm 0,00$
K5	5	60	$1,93 \pm 0,01$	$3,12 \pm 0,05$	$3,16 \pm 0,00$
K6	5	120	$1,96 \pm 0,01$	$3,11 \pm 0,01$	$3,11 \pm 0,00$

Zelene gostote vzorcev so okrog 2 g/cm^3 , gostote po sintranju so okrog $3,1\text{ g/cm}^3$ do $3,2\text{ g/cm}^3$. Če primerjamo rezultate meritev gostote iz mase in dimenzij vzorcev, in po Arhimedu, opazimo, da so napake pri slednji manjše, zato smo v nadaljevanju primerjali samo te vrednosti. Opazimo, da so Arhimedove gostote vzorcev, segrevanih s hitrostjo $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ pri vseh časih nekoliko večje od gostot vzorcev, segrevanih s hitrostjo $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Če primerjamo vpliv časa segrevanja na gostoto vzorcev pri obeh segrevalnih hitrostih, opazimo, da smo največje gostote dosegli po najmanjšem času segrevanja, to je, $t = 30\text{ minut}$.

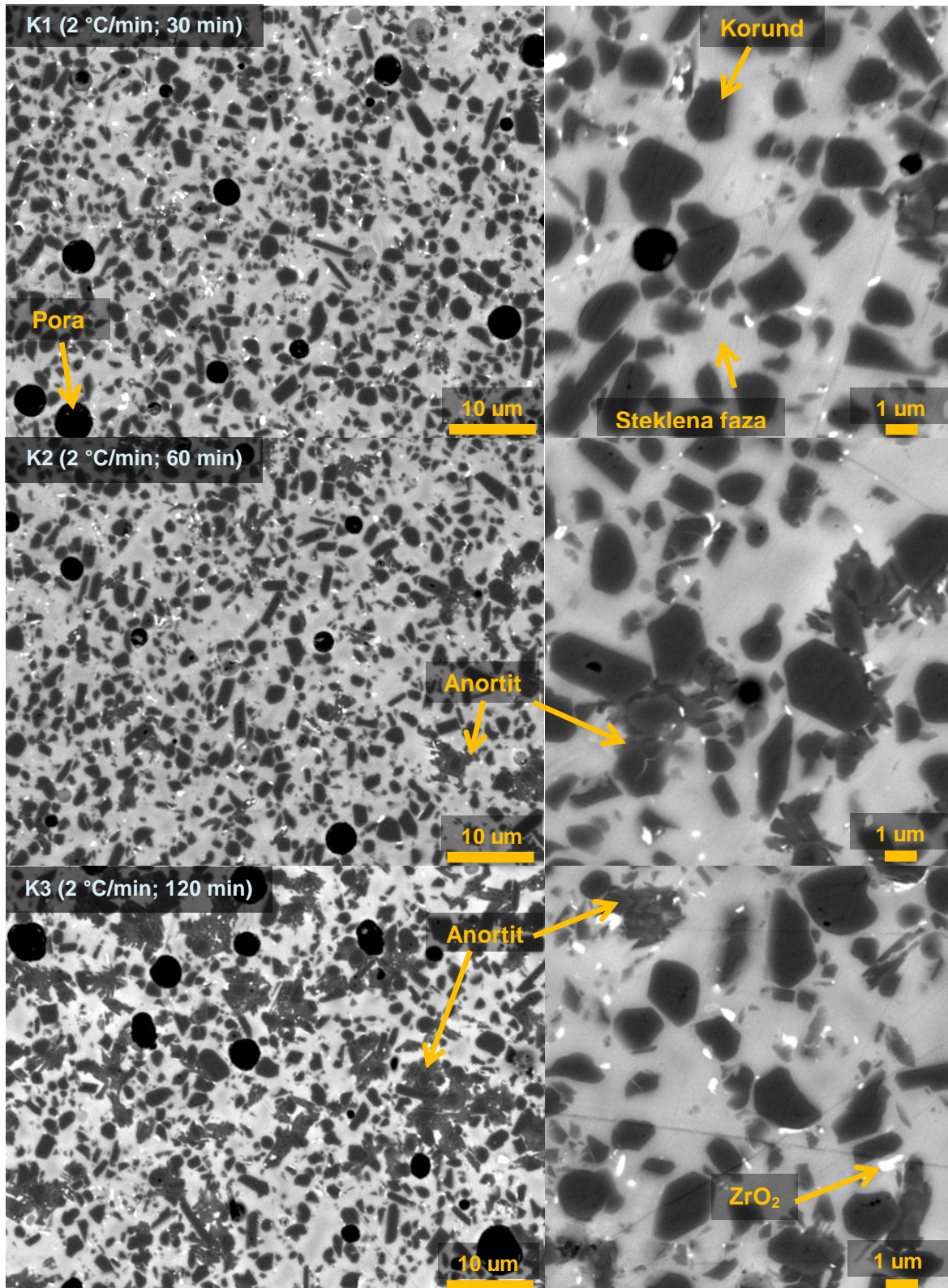
Difraktogrami vzorcev kompozitov, ki so bili segrevani s hitrostjo, $r_s = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ in $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ pri temperaturi, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ pri časih (t) od 30 min do 120 min, so zbrani na sliki 4–27. V vseh vzorcih je prisoten korund (PDF 00-043-1484). V vzorcih, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ in časom (t) 60 mi in 120 min, ter v vzorcu, segrevanem s hitrostjo $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ pri času 120 min (K2, K3 in K6), je prisoten anortit (PDF 01-071-0788). O prisotnosti anortita v komercialnih LTCC kompozitih, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 7 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do temperature, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, in s hitrostjo, $r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ od temperature, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ do $850 \text{ }^\circ\text{C}$, pri časih (t) od 30 do 120 min, so poročali tudi v literaturi [29].

Omenjeni vzorci so imeli nekoliko manjšo gostoto kot vzorci, sintrani krajši čas. Možno je, da je nižja gostota kompozitov, sintranih daljši čas, povezana z vsebnostjo anortita, saj ima le-ta gostoto, $\rho = 2,75 \text{ g/cm}^3$, kar je manj od gostote naših vzorcev.

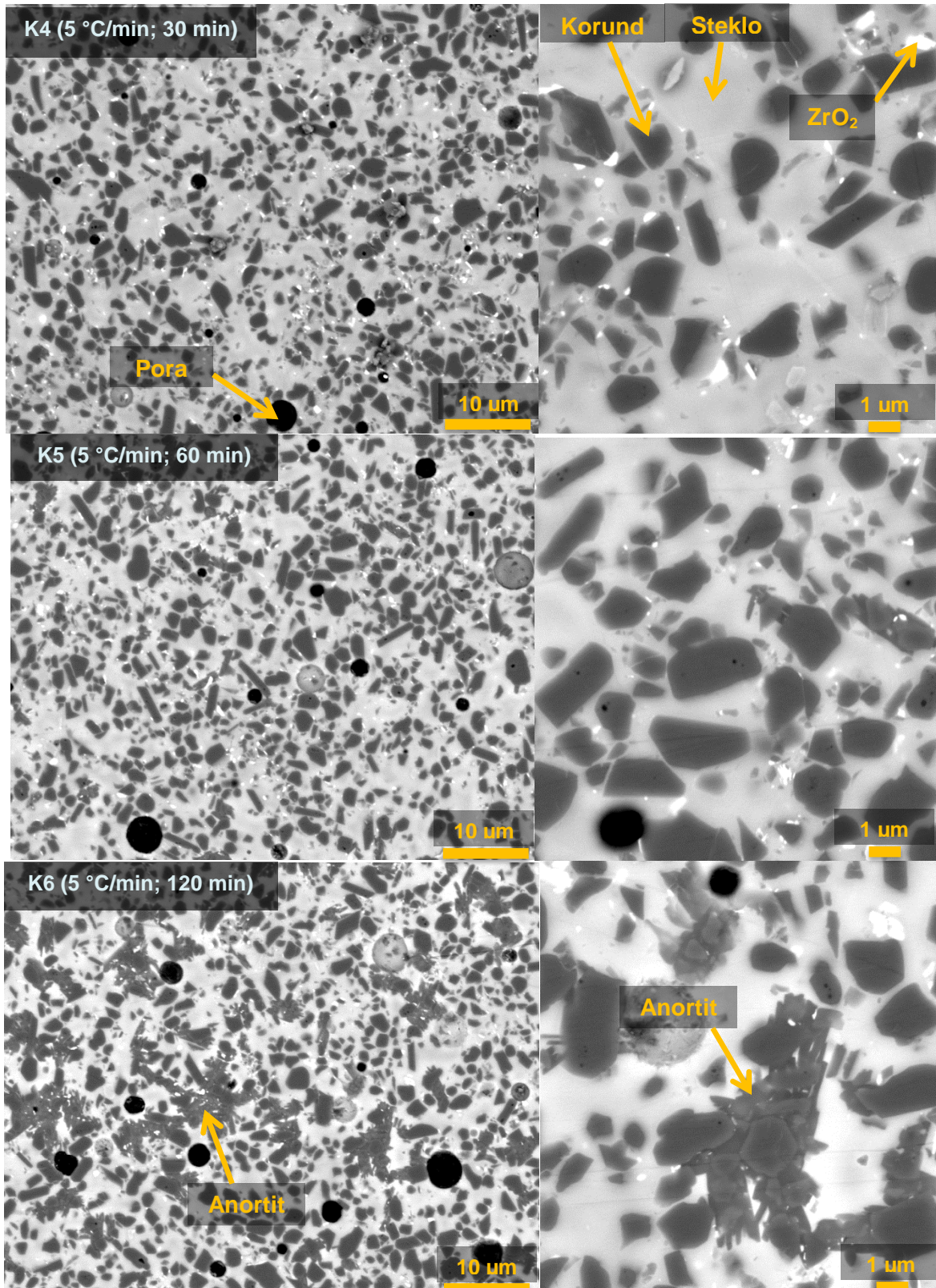


Slika 4-27: Difraktogrami kompozitov, ki so bili segrevani s hitrostjo, $r_s = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ in $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ pri temperaturi, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ pri časih (t) od 30 min do 120 min. Ukloni, označeni z (*), predstavljajo anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Neoznačeni ukloni pripadajo korundu (Al_2O_3).

Mikrostrukture kompozitov, ki smo jih analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom, so zbrane na slikah 4–28 in 4–29.



Slika 4-28: Mikrostrukture vzorcev kompozita steklo-korund K1, K2 in K3, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 2\text{ °C/min}$, do temperature, $T = 850\text{ °C}$, $t = 30, 60$ in 120 min in nato ohlajenih s hitrostjo, $r_o = 5\text{ °C/min}$ do sobne temperature, posnete v vrstičnem elektronskem mikroskopu s povratno sipanimi elektroni.



Slika 4-29: Mikrostrukture vzorcev kompozita steklo-korund K1, K2 in K3, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, do temperature, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30, 60$ in 120 min in nato ohlajenih s hitrostjo, $r_o = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do sobne temperature, posnete v vrstičnem elektronskem mikroskopu s povratno sipanimi elektroni.

Mikrostrukture vzorcev kompozitov, pripravljenih pri opisanih pogojih, so precej podobne. Steklasta faza in korund sta v vseh vzorcih homogeno porazdeljena. Velikost delcev korunda je nekaj μm . Pri vzorcih, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in časom, $t = 60 \text{ min}$ in 120 min , ter v vzorcu, segrevanem s hitrostjo, $r_s = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pri času, $t = 120 \text{ min}$ (K2, K3 in K6), smo opazili manjše količine anortita, ki kristalizira na korundnih zrnih kot sekundarna faza, kar se ujema s podatki iz literature [2]. Na vseh posnetkih opazimo svetla zrna velikosti okrog $1 \mu\text{m}$. Z EDXS analizo smo ugotovili, da gre za ZrO_2 , kar pripisujemo kontaminaciji vzorcev med mletjem. V vseh vzorcih so prisotne okrogle pore velikosti do $5 \mu\text{m}$.

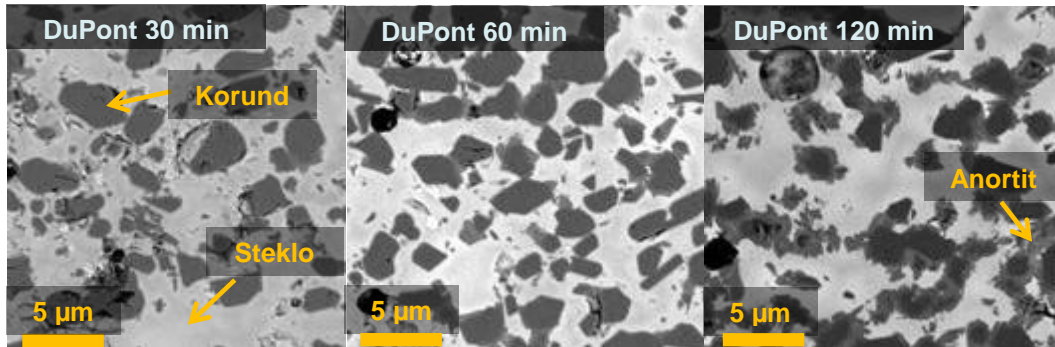
V tabeli 4–13 primerjamo izbrane lastnosti naših vzorcev kompozita steklo-korund z lastnostmi komercialnega kompozita LTCC. Makarovič in sodelavci so folije LTCC segrevali s hitrostjo, $r_s = 7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperature $450 \text{ }^\circ\text{C}$, da so odstranili organsko fazo, nato pa s hitrostjo, $r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ do končne temperature, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30, 60$ in 120 minut. [29]

Tabela 4-13: Prikaz glavnih značilnosti pripravljenih kompozitov in komercialne folije. [29]

Kompozit	r_s [$^\circ\text{C}/\text{min}$]	T_k [$^\circ\text{C}$]	t [min]	ρ_A [g/cm^3]	Anortit
K1	2	850	30	$3,15 \pm 0,01$	Ne
K2	2	850	60	$3,14 \pm 0,01$	Da
K3	2	850	120	$3,11 \pm 0,00$	Da
K4	5	850	30	$3,18 \pm 0,00$	Ne
K5	5	850	60	$3,16 \pm 0,00$	Ne
K6	5	850	120	$3,11 \pm 0,00$	Da
DuPont 951	7, 10	850	30	$3,15 \pm 0,02$	Da
DuPont 951	7, 10	850	60	$3,14 \pm 0,02$	Da
DuPont 951	7, 10	850	120	$3,12 \pm 0,03$	Da

Vrednosti gostot naših vzorcev kompozitov so primerljive z gostoto komercialnega vzorca. Makarovič in sodelavci [2, 29] so z Rietveldovo analizo potrdili prisotnost anortita v vseh komercialnih vzorcih, medtem ko je pri nas anortit prisoten le v vzorcih, ki smo jih segrevali daljši čas. Prisotnost ZrO_2 smo potrdili v vseh naših vzorcih, v komercialnih vzorcih pa ga Makarovič in sodelavci niso zasledili.

Na sliki 4–30 so prikazane mikrostrukture komercialnih vzorcev. Če jih primerjamo z mikrostrukturami naših vzorcev, prikazanih na slikah 4–28 in 4–29, opazimo, da so porazdelitve steklaste faze in zrn korunda podobne.



Slika 4-30: Mikrostrukture komercialnih vzorcev, segrevanih s hitrostjo, $r_s = 7 \text{ }^\circ\text{C/min}$, do temperature, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_s = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, do končne temperature, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30, 60$ in 120 min in nato ohlajenih s hitrostjo, $r_o = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do sobne temperature. [29]

5 Zaključek

V okviru diplomske naloge smo preučevali pripravo kompozitov steklo-keramika, primernih za pripravo večplastnih struktur, na osnovi keramike z nizko temperaturo žganja LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) s temperaturo žganja okrog 850 °C. Pri tem smo se osredotočili na pripravo nizko taljivega stekla, pogoje mletja stekla, homogenizacijo steklaste faze in delcev korunda in raziskave žganja kompozitov steklo-keramika.

Nizko taljivo silikatno steklo smo pripravili iz zmesi reagentov SiO_2 , PbO , Al_2O_3 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cr_2O_3 , CoO in MgO . Homogenizirano zmes smo kalcinirali pri temperaturi kalcinacije, $T = 750$ °C. Temperaturno območje sinteze stekla smo določili s segrevalnim mikroskopom in rentgensko fazno analizo. Reakcijska zmes se je pričela taliti pri približno 1050 °C, pri temperaturi okoli, $T = 1100$ °C je bilo taljenje že opazno. Rentgenska fazna analiza je pokazala, da je bila pri vzorcih, sintetiziranih pri 1000 °C, v amorfni matrici prisotna tudi kristalinična faza volastonita (CaSiO_3), vzorci, sintetizirani, pri višjih temperaturah, med 1100 °C in 1400 °C, so bili amorfni. Za nadaljnje delo smo izbrali steklo, sintetizirano pri temperaturi, $T = 1200$ °C, ki je imelo nizko temperaturo sintranja, začetek krčenja je bil pri temperaturi, $T = 660$ °C in končni skrček pri temperaturi, $T = 780$ °C.

Za pripravo kompozitov steklo-korund smo morali steklasto fazo zdrobiti in zmleti. Na podlagi meritev velikosti in porazdelitve velikosti delcev stekla smo ugotovili, da je manjše vzorce z maso, $m = 4$ g primerneje drobiti s stresalnim mlinom, večje z maso, $m = 30$ g pa z vibracijskim mlinom. Z vrstičnim elektronskim mikroskopom in energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov smo ugotovili, da drobljenje stekla v planetarnem krogelnem ZrO_2 mlinu pri hitrosti vrtenja 420 s^{-1} ni primerno, saj pride do obrabe mlevnih krogel in kontaminacije steklaste faze z delci ZrO_2 . Da bi zmanjšali kontaminacijo, smo v nadaljevanju mleli pri nižjih hitrostih (200 s^{-1}) in daljšem času (6 h). Ugotovili smo, da je steklo primerneje mleti v vodi kot v acetonu, saj je pri slednjem prišlo do interakcije s steklasto fazo. Na osnovi opisanih rezultatov sklepamo, da bi bilo za nadaljnje delo primerno mletje v korundnem mlinu, saj je korund sestavni del kompozita stekla in korunda.

Kompozit steklasta faza – korund smo pripravili s homogenizacijo zmesi v planetarnem mlinu. Ugotovili smo, da voda kot medij za homogenizacijo ni primerna, saj je prišlo do izrazite segregacije faz v prahu. Vzorec je bil po segrevanju v segrevalnem mikroskopu do temperature, $T = 1100$ °C makroskopsko nehomogen. V nadaljevanju smo steklasto in korundno fazo homogenizirali v acetonu, v tem primeru so bili vzorci po sintranju makroskopsko homogeni. Vzorce kompozita smo segrevali v komorni peči s hitrostjo, $r_s = 2$ in 5 °C/min in pri časih $t = 30$, 60 in 120 min pri temperaturi $T = 850$ °C. Proučevali smo

vpliv hitrosti segrevanja in časa zadrževanja pri najvišji temperaturi na mikrostrukturo in fazno sestavo kompozitov. Posnetki mikrostruktur kažejo, da sta steklo in korund v kompozitih homogeno porazdeljena. V vseh vzorcih so bile prisotne pore mikronske velikosti. Opazili smo, da je pri vzorcih, ki so bili žgani daljši čas, na površini zrn korunda prisotna sekundarna faza. Na osnovi analize z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov in rentgensko praškovno difrakcijo smo ugotovili, da je to anortit.

Lastnosti vzorcev kompozita steklo-korund smo primerjali s komercialnim vzorcem LTCC, pripravljenim pri enakih pogojih, to je pri temperaturi, $T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri časih $t = 30, 60$ in 120 min , in ugotovili, da imajo podobno gostoto, fazno sestavo in mikrostrukturo.

Opravljenе raziskave predstavljajo osnovo za pripravo kompozitov steklo-korund z nizko temperaturo žganja. V nadaljevanju bo potrebna optimizacija sestave in pogojev priprave stekla ter sestave in pogojev priprave kompozitov za uporabo v LTCC tehnologiji.

6 LITERATURA

- [1] Golonka, L. J. *Technology and Applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) based Sensors and Microsystems*. B. Pol. Acad. Sci-Te., 2006, **54**, 221-231. (<http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/thurbide/Research/LTCC/multilayer%20ltcc%20paper.pdf>) (dostop: 15. 1. 2012)
- [2] Makarovič, K., Meden, A., Hrovat, M., Holc, J., Benčan, A., Dakskobler, A., Kosec, M. *The Effect of Processing Conditions on the Properties of LTCC Material*. J. Am. Ceram. Soc., 2011, **10**, 1-8.
- [3] Imanaka, Y. *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*. Tokio: Springer, 2005.
- [4] German, R. M. *Sintering Theory and Practice*. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [5] Kemethmüller, S., Hagymasi, M., Stiegelschmitt, A., Roosen, A. *Viscous Flow as the Driving Force for the Densification of Low-Temperature Co-Fired Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2007, **90**, 64-70.
- [6] http://www.ltcc.de/en/whatis_intro.php (dostop: 12. 5. 2012)
- [7] Monteiro, R. C. C., Lima, M. M. R. A. *Effect of Compaction on the Sintering of Borosilicate Glass/Alumina Composites*. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, **23**, 1813-1818.
- [8] Harper, C. A. *Electronic Packaging and Interconnection Handbook*. 3rd Edition. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [9] Jurkov, D., Roguszczak, H., Golonka, L. *Cold Chemical Lamination of Ceramics Green Tapes*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009, **29**, 703-709.
- [10] <http://article.sapub.org/10.5923.j.eee.20110101.01.html> (dostop: 22. 5. 2012)
- [11] Makarovič, K., Meden, A., Hrovat, M., Kosec, M., Belavič, M., Holc, J. in Kranjc, E. *The Structural Development of LTCC Materials During Processing*. V: Topič, M., Krč, J., Šorli, I. *45th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials*, 9.9.2009, Postojna, Slovenija: BIRO M, Ljubljana, 2009, 191-195.
- [12] Kolar, D. *Tehnična keramika, 1. Knjiga*. 1. Natis. Ljubljana: Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
- [13] Glavič, P. *Gradiva*. 3. Izdaja. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2006.
- [14] <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/solidstate.htm> (dostop: 24. 5. 2012)

- [15] Fujimoto, Y. *New Infrared Luminescence Bi-Doped Glasses*. Jpn. J. Appl. Phys., 2001, **40**, 279-281.
- [16] Kladnik, R. *Visokošolska fizika, Mehanski in toplotni pojavi, 1. Del*. Ljubljana: Državna založba Slovenije, 1985.
- [17] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2nd Edition. New York: Wiley Interscience, 1976.
- [18] Dileep Kumar, C. J., Sunny, E. K. in Raghu, N. *Synthesis and Characterization of Crystallizable Anorthite-Based Glass for a Low-Temperature Cofired Ceramic Application*. J. Am. Ceram. Soc., 2008, **91**, 652-655.
- [19] Osborn, E. F., Muan, A. *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, System CaO-Al₂O₃-SiO₂*. Westerville: American Ceramic Society, 1960.
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt%28II%29_oxide (dostop: 16. 5. 2012)
- [21] http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium%28III%29_oxide (dostop: 16. 5. 2012)
- [22] <http://www.microtrac.com/ProductsTechnology/MicrotracS3500ParticleSizeAnalyzer/MicrotracS3500Technology.aspx> (dostop: 30. 05. 2012)
- [23] Goldstein, J., Lyman, C. E., Newbury, D.E., Lifshin, E., Echlin, P., Sawyer, L., Joy, D. C. in Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd Edition. New York: Kluwer Academic & Plenum Publishers, 2003.
- [24] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (dostop: 27. 5. 2012)
- [25] <http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php> (dostop: 27. 5. 2012)
- [26] http://sl.wikipedia.org/wiki/Rentgenska_pra%C5%A1kovna_difrakcija (dostop: 28.05.2012)
- [27] Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer, 2003.
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential (dostop: 14. 5. 2012)
- [29] Makarovič, K., Holc, J., Hrovat, M., Kosec, M. *Analize LTCC materialov pri različnih pogojih žganja*, neobjavljeno delo.
- [30] Härdtl, K.H., Rau, H. *PbO Vapour Pressure in The Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ System*. St. Comm., 1969, **7**, 41-45.
- [31] <http://www.retsch.com/applications/glass-ceramics/> (dostop: 22. 6. 2012)