VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

LAMINOVÁNÍ KERAMICKÝCH FÓLIÍ

LAMINATION OF CERAMIC TAPES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. Jana Smiešková
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — prof. Ing. Martin Trunec, Dr.
SUPERVISOR

BRNO 2021

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadaní diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	**Bc. Jana Smiešková**
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	**prof. Ing. Martin Trunec, Dr.**
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Laminování keramických fólií

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat laminováním keramických fólií pomocí různých způsobů spojování. Úkolem studenta bude připravit keramické fólie na bázi oxidů hlinitého a zirkoničitého metodou "tape casting" s gelující vodnou suspenzí a ověřit možnosti laminování těchto fólií. Laminování fólií bude zkoumáno ve stavu po zgelování, po vysušení i po tepelném zpracování.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je vyvinout způsob laminování keramických fólií připravených metodou gel–tape casting.

Seznam doporučené literatury:

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing. Boca Rayton: CRC Press, 2007. ISBN 9781315276045.

MISTLER, R. E. and E. R. TWINAME. Tape Casting, theory and practice. Westerville: The American Ceramic Society, 2000. ISBN 1-57498-029-7.

REN, L., X. LUO and H. ZHOU. The tape casting processfor manufacturing low-temperature co-fired ceramic green sheets: A review. Journal of the American Ceramic Society, 2018, vol. 101, no. 9, pp. 3874-3889. ISSN 0002-7820.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá způsoby laminování keramických fólií připravených metodou gel–tape casting. Práce je členěna do dvou částí. Rešeršní část práce popisuje metody výroby tenkých keramických vrstev. Hlavní pozornost je věnována metodě tape casting. Experimentální část práce popisuje přípravu keramických suspenzí, zhotovení tenkých keramických vrstev za použití metody gel–tape casting, přípravu laminovaných těles ze silnostěnných disků a laminovaných fólií a také ukazuje možnost vytvoření keramických vrstev metodou spin coating na polykrystalický keramický substrát.

Klíčová slova: gel–tape casting, laminace, tape casting, spin coating

Abstract

This master's thesis deals with ways of lamination of ceramic tapes prepared by gel–tape casting method. The thesis is divided into two parts. The first part, a literary recherche, describes methods of production of thin ceramic layers. The main focus is on the tape casting method. The second, experimental, part of the thesis describes the preparation of ceramic suspensions, the fabrication of thin ceramic layers by gel–tape casting method, the preparation of laminated bodies from thick-walled discs and laminated tapes and it also shows a possibility of creating of ceramic layers by the spin coating method used on polycrystalline ceramic substrate.

Key words: gel–tape casting, lamination, tape casting, spin coating

Bibliografická citace

SMIEŠKOVÁ, Jana. *Laminování keramických fólií* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-04-25]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132034. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Martin Trunec.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Laminování keramických fólií* vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Jana Smiešková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Martinu Truncovi, Dr. za jeho pomoc a odborné rady při řešení této práce. Děkuji také Ing. Přemyslu Šťastnému, PhD. za pomoc při provádění experimentů, Dr. Ing. Filipovi Šiškovi a Ph.D. Ing. Zdeňku Chlupovi, PhD. za provedení zkoušek mechanických vlastností na připravených vzorcích. Mé díky patří i Bc. Janu Hliničanovi za spolupráci při přípravě vzorků. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svojí rodině a příteli za trvalou podporu během studia. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

Abstrakt 5
Bibliografická citace 6
Prohlášení 7
Poděkování 8
Obsah 9
1 Úvod 11
2 Teoretická část 12
2.1 Metody výroby tenkých keramických vrstev 12
2.1.1 Samonosné keramické vrstvy 12
2.1.2 Keramické povlaky a tenké vrstvy 13
2.2 Tape casting 17
2.2.1 Proces tape casting 17
2.2.2 Příprava keramické suspenze 18
2.2.3 Odlévání pásky 20
2.2.4 Sušení keramiky 20
2.2.5 Žíhání 20
2.2.6 Slinování 21
2.2.7 Gel–tape casting 22
2.3 Vícevrstvé keramické materiály 25
2.3.1 Vrstevnatá struktura 25
2.3.2 Rozhraní vrstev 26
2.3.3 Výroba vrstevnatých keramických materiálů 29
2.3.4 Použití vrstevnatých keramik 33
2.4 Charakteristiky keramických materiálů použitých k výrobě tenkých laminovaných keramických pásek a vrstev 35
2.4.1 Oxid hlinitý (Al_2O_3) 35
2.4.2 Oxid zirkoničitý (ZrO_2) 35
2.4.3 Oxid titaničitý (TiO_2) a jeho fotokatalytická aktivita 36
3 Cíl práce 37
4 Experimentální část 38
4.1 Keramická suspenze 38

4.1.1 Použité keramické prášky pro přípravu suspenzí 38
4.1.2 Příprava keramické suspenze 39
4.1.3 Metody hodnocení suspenze Al_2O_3 40
4.2 Laminování disků a fólií 40
4.2.1 Příprava vzorků ve tvaru disků 40
4.2.2 Příprava laminovaných fólií 42
4.2.3 Laminace fólií ve stavu po zgelování, po vysušení i po tepelném zpracování 43
4.2.4 Hodnocení laminovaných disků světelnou mikroskopií 45
4.2.5 Hodnocení laminovaných fólií skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) 45
4.2.6 Metody hodnocení kvality keramiky Al_2O_3 45
4.3 Keramické vrstvy připravené metodou spin coating 47
4.3.1 Příprava titaničitého solu 47
4.3.2 Příprava vzorků metodou spin coating 47
4.3.3 Hodnocení vzorků skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a rentgenovou difrakční analýzou 47
5 Výsledky experimentů a jejich diskuze 49
5.1 Vyhodnocení keramické suspenze 49
5.1.1 Výsledky hodnocení keramické suspenze Al_2O_3 49
5.1.2 Výsledky hodnocení kvality keramiky Al_2O_3 51
5.2 Vyhodnocení možností laminování disků a fólií 52
5.2.1 Laminace vrstev – disky 52
5.2.2 Vyhodnocení rozhraní mezi vrstvami u jednotlivých sad vzorků 53
5.2.3 Získané laminované fólie 58
5.2.4 Hodnocení laminace fólií ve stavu po zgelování, po vysušení a po tepelném zpracování 60
5.3 Vyhodnocení keramických vrstev připravených metodou spin coating 62
5.3.1 Hodnocení struktury vrstev TiO_2 pomocí SEM 62
5.3.2 Hodnocení vrstev TiO_2 pomocí rentgenové difrakce 65
6 Závěr 67
7 Použitá literatura 68

1 Úvod

S rychlým rozvojem elektroniky a informačních technologií jsou stále více využívány tenké keramické pásky. Keramické substráty jsou díky svým vlastnostem (jako je odolnost proti vysokým teplotám, odolnost proti opotřebení, odolnost proti korozi, transparentnost ve viditelném spektru a vodivost) široce používány v integrovaných obvodech, kondenzátorech, piezoelektrických zařízeních a dalších aplikacích.

Keramické materiály se obecně vyznačují řadou vynikajících vlastností, nicméně překážkou jejich většího rozšíření je inherentní křehkost. Věda se stále snaží najít způsob, jak tento problém překonat. Jedním z možných řešení je nahrazení monolitické keramiky vrstevnatou strukturou, u které lze dosáhnout požadovaných mechanických vlastností pro určitou oblast použití kombinací různých materiálů.

Vrstevnaté keramické materiály lze zařadit mezi kompozitní materiály. Lamináty se skládají z více složek (vrstev), mezi kterými je rozhraní ovlivňující výsledné chování vytvořeného kompozitu. Laminováním je možné výrazně měnit užitné vlastnosti a vytvářet struktury, kterých nelze dosáhnout homogenní skladbou. Vrstvy odlišných materiálů se kvůli rozdílným fyzikálním a chemickým vlastnostem chovají různě při jednotlivých krocích výroby vrstevnatého kompozitu, což může způsobovat problémy například při slinování, kdy dochází k výraznému rozdílu při smrštění jednotlivých vrstev či jejich vzájemným reakcím.

Velmi rozšířenou technikou pro výrobu tenkých keramických pásek je metoda tape casting. Ve většině případů odlévání pásek jsou používána organická rozpouštědla (tzv. nevodná prostředí). Zásadním problémem jsou ekologická rizika spojená s použitím organických rozpouštědel a technologické problémy spojené zejména s použitím nanoprášků pro výrobu keramických pásek. Vodné systémy poskytují mnohem širší možnosti stabilizace koloidních keramických suspenzí a možnosti zvýšení objemového plnění nanokeramických prášků. Výsledkem jsou keramické materiály s mnohem lepšími užitnými vlastnostmi než v případě klasických systémů. Využití vodných systémů přináší ovšem určité technologické problémy spojené zejména s delší dobou sušení keramických polotovarů, což prodlužuje výrobní proces.

Diplomová práce se zabývá výzkumem laminace keramických fólií připravených metodou tape casting s gelující vodnou suspenzí. Princip metody gel–tape casting vychází z metody gel-casting, ale na rozdíl od tradiční metody je suspenze tvarována do tenké vrstvy. Metoda je založena na dispergování keramického prášku ve vodném roztoku obsahujícím monomery, které jsou následně zesíťovány. Diplomová práce si klade za cíl prozkoumat možnosti výroby keramických laminátů touto metodou a ukázat limity a rozsah použitelnosti metody a možnosti kombinace s metodami spin coating a in-situ syntézy keramických vrstev na substrátech připravených metodou gel–tape casting.

2 Teoretická část

2.1 Metody výroby tenkých keramických vrstev

V případě kovových součástí je jejich zhotovení rozděleno do fáze přípravy materiálu do tvaru polotovaru (např. tyče, odlitky) a teprve poté je vyrobena součást finálního tvaru. Keramika však není dostatečně tvárná a obrobitelná, aby umožňovala podobný postup, takže výroba keramické součásti je spojena s přípravou hutného keramického materiálu [1].

Keramický prášek se určitou metodou zpevní a vytvaruje do požadovaného tvaru. Při slinování se prášková hmota přemění fyzikálně-chemickými reakcemi na výsledný produkt, který není možné dále výrazně upravovat a měnit. Výběr metody závisí na požadovaném tvaru a tloušťce vzorku [1].

2.1.1 Samonosné keramické vrstvy

Keramické těleso lze tvarovat různými technikami. Při výrobě samonosných keramických vrstev obvykle využíváme metod mokrého tvarování, které pracují s keramickou suspenzí. Suspenze se za pokojové teploty odlévá do forem nebo na podložku v závislosti na použité metodě. Po odstranění kapaliny se polotovar vyjme z formy. Obvykle jsou kladeny požadavky na dodržení předepsané geometrické tolerance a dosažení co nejmenší deformace a smrštění, proto se musí zajistit deaglomerace a deflokulace licí suspenze [1].

Pro zhotovení samonosných keramických vrstev existuje více metod. Některé z nich příliš rozšířené nejsou (např. injekční vstřikování [2]). Populární metodou je například slip casting [3], ale největší pozornost je věnována metodě tape casting [4].

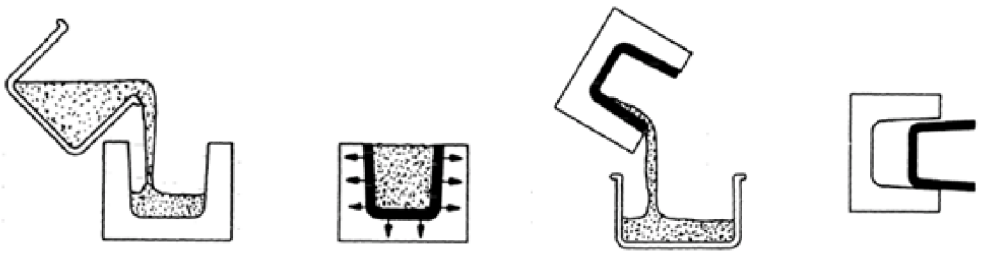
Injekční vstřikování

Injekční vstřikování nepatří mezi velmi rozšířené metody pro zhotovení samonosných tenkých keramických vrstev, ale lze se setkat i se studií [2], při které autoři pomocí zmíněné metody vytvořili tenké keramické disky o průměru 5 mm a tloušťce 0,5 mm. Byl použit vysoce čistý prášek oxidu hlinitého. Všechny vzorky byly vyrobeny injekčním vstřikováním a poté byly předslinovány při teplotě 900 °C po dobu 2 hodin. Vzorky byly vyrobeny za účelem změření pevnosti pomocí „ball on three balls“ (B3B) testu [2].

Slip casting

Rozšířenější metodou je slip casting, který je určen převážně pro získání tenkostěnných výrobků malých i větších rozměrů. Během procesu dochází k odvodňování vysoce tekutých suspenzí přes polopropustnou stěnu ze sádry nebo porézního polymeru. Do formy z porézního materiálu se nalije keramická suspenze a pomocí kapilárních tlaků je kapalina ze suspenze absorbována formou. Na povrchu formy se tedy postupně tvoří tuhá vrstva (nános částic),

dokud není dosaženo požadované tloušťky, a poté se vylije přebytečná suspenze. Při sušení se součást smršťuje a vyjmutí z formy proto není obtížné. Průběh celé metody je schematicky znázorněn na obr. 1 [3].



Obr. 1 Průběh metody slip casting [3]

Tape casting

Velmi významnou metodou je především tape casting. Tape casting je technika, kterou lze použít pro výrobu tenkých keramických komponent. Výsledné tenké pásky nacházejí uplatnění v široké škále průmyslových odvětví, jako je například mikroelektronika [5], fotovoltaické solární aplikace [6] a laminované kompozity [7]. Pro většinu aplikací je zásadní, aby požadovaná tloušťka vytvářené pásky byla přesná a daná hodnota rozměru byla trvale reprodukovatelná. Podrobnějším popisem metody a použitých surovin se zabývá další kapitola.

2.1.2 Keramické povlaky a tenké vrstvy

Další důležitou možností využití keramiky, kromě samonosných těles, představuje nanášení keramických materiálů na podklad (substrát) z jiného materiálu. Keramické vrstvy se nanáší na substrát (kovový [8], keramický [9], organický [10]) s cílem získat jiné vlastnosti v povrchové vrstvě, než jaké charakterizují zbylý objem materiálu.

Tenké vrstvy jsou využívány již řadu let pro povrchové úpravy různých součástí. Uplatnění nachází například ve strojírenství, medicíně nebo elektrotechnice. Výhod a využití povlakování je mnoho (tribologie [11], tepelná izolace [12], odolnost proti korozi [13], elektronika [14], optika [15], biomedicína [10] atd.). Tloušťka vrstev se může pohybovat v rozmezí od několika atomových vrstev pro techniky vakuového nanášení až po několik milimetrů v případě plazmového nástřiku [1].

Tenké vrstvy lze rozdělit na homogenní a heterogenní. Homogenní vrstvy jsou tvořeny látkou jednoho typu stejného složení a heterogenní vrstvy jsou složeny ze dvou či více fází různého složení i vlastností. Dále lze povlaky rozdělit podle počtu vrstev na jednovrstvé či vícevrstvé [16, 17].

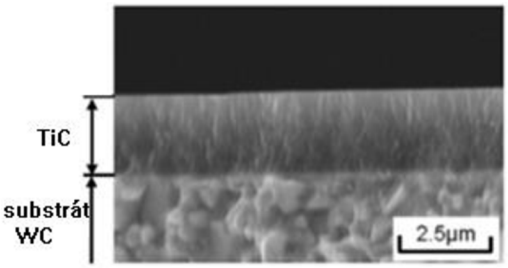
Depozice vrstev je finální operace a provádí se již na hotovém substrátu. Pro vytváření tenkých vrstev byla vyvinuta celá řada metod, které se liší principem i pracovní teplotou. Dvě nejzákladnější metody povlakování jsou fyzikální depozice (PVD) [18] a chemická depozice

z plynné fáze (CVD) [19]. U metod PVD a CVD jsou vrstvy vytvářeny po atomech nebo malých klastrech atomů, které se nanášejí na substrát a postupně vytváří souvislou vrstvu, zatímco u ostatních metod jsou vrstvy vytvářeny z práškových suspenzí či suspenzí prekurzorů. [20] Povlaky lze vytvářet i dalšími metodami, mezi které řadíme například elektroforetickou depozici [21], spin coating [22], dip coating [23], 3D inkjet printing [24] nebo plasma spraying [25]. Metod nanášení tenkých vrstev existuje celá řada, proto dále budou podrobněji rozepsány pouze vybrané metody: CVD, PVD, elektroforetická depozice a spin coating.

Metoda chemické depozice (CVD)

Při povlakování metodou CVD (Chemical Vapor Deposition) je na povrchu substrátu vytvářen povlak prostřednictvím chemických reakcí sloučenin, které jsou do povlakovacího zařízení přiváděny v plynné fázi. Tyto chemické reakce probíhají při vysokých teplotách (950 °C až 1050 °C). Produkty rozkladu se ukládají na povrchu substrátu a vytváří tenkou vrstvu. Kromě pevných látek vznikají i těkavé produkty, které je nutné odvádět z komory [16, 19].

Metodou CVD lze vytvářet vrstvy s tloušťkou od 5 do 20 μm. Z důvodu použití vysokých pracovních teplot je metoda vhodná pro substráty, u kterých při daných teplotách nedochází k degradaci (např. slinuté karbidy nebo keramické materiály) [19]. Mezi často využívané povlaky se řadí povlaky TiC [26], TiN [27], TiCN [28], Al_2O_3 [29] a další. Příklad povlaku TiC na substrátu WC je znázorněn na obr. 2.



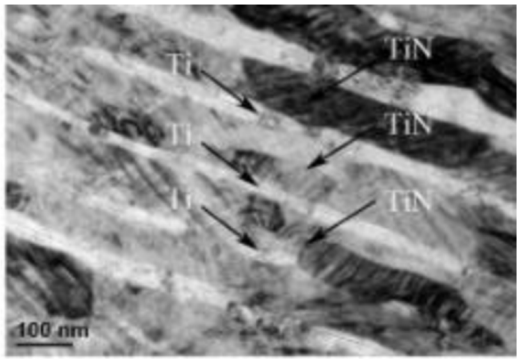
Obr. 2 Povlak TiC na substrátu WC připravený pomocí CVD [30]

Metoda fyzikální depozice (PVD)

Metoda PVD (Physical Vapor Deposition) využívá k vytváření povlaků kondenzaci částic, které jsou uvolňovány ze zdroje částic (terče) fyzikálními metodami. Proces probíhá za sníženého tlaku. Částice uvolněné z terče jsou ionizovány a reagují s atmosférou. Tvoří ji inertní a reaktivní plyn (např. Ar nebo N_2). Částice jsou urychlovány k povrchu substrátu, na kterém se vytváří tenká vrstva [18].

Podle způsobu převedení pevné komponenty do plynného stavu rozlišujeme jednotlivé metody PVD: napařování (evaporation) [31], naprašování (sputtering) [32] a iontová implantace (ion-plating) [33].

Metodou PVD lze vytvářet povlaky o různém složení: dříve se jednalo hlavně o TiN, později (Ti, Al)N, nitridy dalších prvků (Ti, Al, Cr, Si)N a jiné kombinace. Technologie je schopna vytvářet i povlaky Al_2O_3 [16]. Příklad vícevrstvého povlaku připraveného pomocí metody PVD je znázorněn na obr. 3.



Obr. 3 Vícevrstvý povlak Ti/TiN připravený pomocí PVD [34]

Elektroforetická depozice (EPD)

Elektroforetická depozice se řadí mezi koloidní tvarovací metody. Umožňuje vytvoření keramiky ze stabilní suspenze (koloidu), který se skládá z pevné látky rozptýlené v kapalině, pomocí stejnosměrného elektrického pole. EPD využívá pohyb nabitých keramických částic v elektrickém poli (elektroforéza) a jejich ukládání na elektrodě opačného náboje (depozice) po přiložení stejnosměrného napětí na elektrody ponořené do koloidu. Depoziční děj umožňuje koagulaci částic na elektrodě [21].

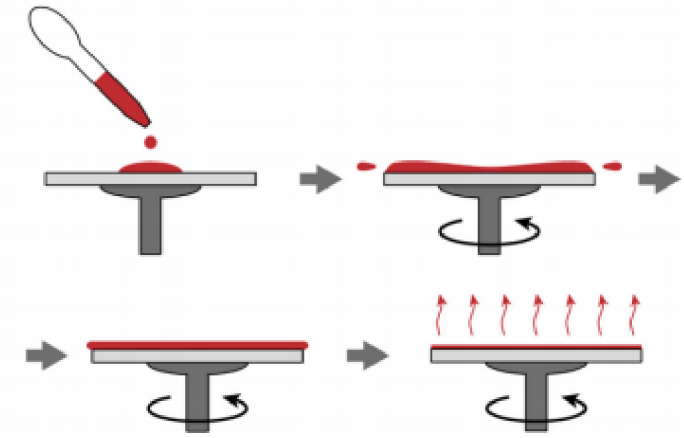
EPD je známá od roku 1808 díky objevu ruského vědce Ruesse [21]. První praktické využití se uskutečnilo až v roce 1933 v USA, kde se pokoušeli o nanášení částic thoria na platinovou katodu (výroba elektronky) [21]. Metoda EPD umožňuje rozsáhlé využití, od nanášení povlaků přes výrobu plochých dílců (laminární materiály) po zhotovení tvarově složitých výrobků [21].

Metoda spin coating

Metoda spin coating se používá k výrobě tenkého povlaku na plochých podkladech. Řadí se mezi technologie nanášení tenkých vrstev z kapalné fáze, protože nanášený materiál je předem rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle nebo se využívá prekurzoru, jenž se dalšími technologickými procesy převede na výslednou vrstvu (např. tepelné zpracování). Metoda je založena na jednoduchém principu, který je zobrazen na obr. 4. Malé množství roztoku je naneseno na vodorovně umístěný substrát (do jeho středu), který rotuje vysokou rychlostí. Tím dojde k rozprostření materiálu po celém vzorku a vytvoření rovnoměrné tenké vrstvy. Během procesu odstřeďování dochází k postupnému odpařování rozpouštědla. Vrstva postupně usychá a získává finální podobu [22].

Zařízení pro spin coating se nazývá spin coater. Tloušťka nanesených vrstev se obvykle pohybuje v rozmezí od řádu nanometrů po několik mikrometrů. Lze zhotovit jednoduché vrstvy i multivrstvy [22].

Výhodou této metody je její relativně snadná příprava, rychlost provedení, možnost dosažení rovnoměrných tenkých vrstev a dochází k menším ztrátám materiálů než při depozici v plynné fázi. Mezi nevýhody patří, že je nanášení omezeno na rovinné středově symetrické substráty obvykle spíše malé velikosti [22].



Obr. 4 Schéma metody spin coating [35]

2.2 Tape casting

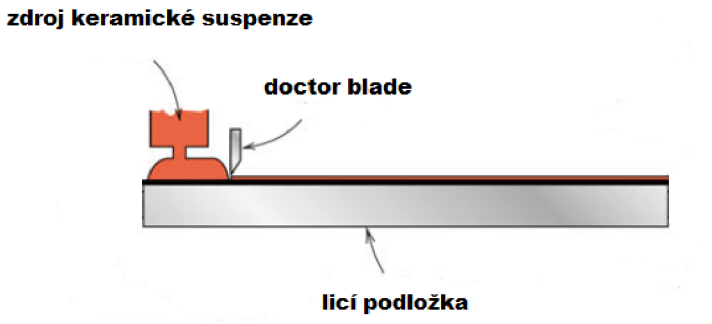
Vhodnou metodou pro výrobu tenkých keramických substrátů je tape casting. Jedná se o proces mokrého tvarování, při kterém se keramická suspenze rovnoměrně rozprostírá pomocí čepele po rovné podložce do tenké vrstvy. Suspenze se skládá z keramického prášku, rozpouštědla s přídavkem dispergačních činidel, změkčovadel a pojiv. Tloušťka odlévané fólie se obvykle pohybuje v rozmezí od 25 µm do 1,25 mm. Proces zpracování keramických materiálů, tape casting, byl poprvé představen během druhé světové války. Glenn Howatt v roce 1947 vydal publikaci [36], ve které zmíněný proces popisuje. Jedním z prvních využití tape castingu byla hromadná výroba kondenzátorů [4].

V roce 1960 byl vydán patent na vícevrstvé odlévané fólie. Další velmi významnou událostí v dané problematice bylo zhotovení fólie o tloušťce pod 5 µm, což se podařilo v Japonsku v roce 1996 [4].

2.2.1 Proces tape casting

Tape casting je výrobní proces, při kterém jsou výsledným produktem tenké keramické fólie. Tyto fólie vznikají rozptýlením keramické suspenze po hladkém povrchu. Následně nůž (nazývaný „doctor blade“) rovnoměrně vytvaruje tenký film suspenze. Schéma metody tape casting je uvedeno na obr. 5. Dalšími důležitými kroky pro vytvoření součásti požadovaného tvaru jsou vysušení, dělení a následné tepelné zpracování [4].

Tloušťky fólií se mohou pohybovat v rozmezí mikrometrů až milimetrů. V literatuře se lze setkat s různými hodnotami tloušťky vytvořených vzorků. Jako nejtenčí fólie vytvořené touto metodou byly uvedeny fólie, které mají tloušťku 2-3 µm [4]. Naopak pro největší připravenou tloušťku fólií se hodnota pohybuje okolo 6 mm [4]. Pro zhotovení vzorků o větší tloušťce se doporučuje jiná metoda mokrého tvarování. Jedná se například o gel casting nebo slip casting. Délka odlévaných fólií závisí především na typu použitého zařízení. Pohybuje se v rozpětí od několika centimetrů až po kontinuální proces [4].



Obr. 5 Schéma metody tape casting [37]

2.2.2 Příprava keramické suspenze

Základní složkou výchozí suspenze je keramický prášek, popřípadě směs více druhů prášků. Kombinace prášků se používá zejména kvůli dosažení požadovaných výsledných vlastností (např. určitá pevnost, chemická odolnost nebo poréznost) [4].

Distribuce velikosti zrn ovlivňuje uspořádání částic během odlévání a odpařování rozpouštědla a následně smršťování během slinování. Prášky s vysokým specifickým povrchem a částicemi o malém průměru poskytují stabilní suspenze a vykazují vysokou slinovací reaktivitu. Na druhou stranu u velmi jemných prášků dochází k rapidnímu nárůstu viskozity suspenzí, což vede k redukci možného objemového plnění suspenzí keramickým práškem. Nižší plnění zvyšuje smrštění během slinování a negativní jevy s tímto spojené (kroucení). Velikost částic pro odlévání pásky je proto kompromisem mezi snadným tvarováním a vhodností pro slinování. Obvyklá velikost částic se pohybuje od 1 do 4 μm pro specifické povrchy od 2 do 6 m^2g^{-1} [1]. Nicméně některé specifické metody (gel–tape casting) umožňují pracovat se suspenzemi s velikostí částic kolem 100 nm při objemových plněních srovnatelných s klasickými systémy využívajícími mikrometrové prášky [38].

Velmi důležitou složkou suspenze je i látka, ve které jsou ostatní přísady dispergovány. Jedná se o rozpouštědlo. Dalšími přísadami jsou pojiva, povrchově aktivní látky (disperzanty, smáčedla) a popřípadě změkčovadla. Tyto složky ovlivňují nejen reologické chování suspenze, ale také chování při sušení (uspořádání částic a citlivost na praskání) a schopnost termokomprese. Složení licí suspenze proto určí vlastnosti vysušených pásek („green tapes“) a konečného produktu [1].

Při přípravě suspenzí se často používá disperzní mletí zlepšující homogenitu výsledné suspenze. Během procesu dochází k narušení vytvořených aglomerátů pomocí mlecích kuliček. K tomuto účelu jsou často používány kuličky z oxidu zirkoničitého či hlinitého (ZrO_2, Al_2O_3). Doba mletí se obvykle pohybuje v řádu několika hodin až několika dnů [1].

Rozpouštědla

Ačkoliv tradiční tape casting, metoda na výrobu tenkých keramických pásků, má mnoho výhod (včetně možnosti kontinuálního tvarování materiálu ve velkém měřítku pomocí jednoduchého a snadno ovladatelného zařízení), pro proces je zapotřebí několika organických sloučenin (rozpouštědla, pojivo, změkčovadlo a další přísady). Většina z uvedených sloučenin je do určité míry toxická, zejména organická rozpouštědla. Jsou těkavá a způsobují znečištění životního prostředí [39].

Od 70. let byly v zemích po celém světě stanoveny přísnější ekologické požadavky. Proto se stále více vědců zapojilo do výzkumu metody odlévání fólií na vodní bázi. Vodné systémy však ze zřejmých ekologických důvodů začaly dohánět organické systémy. Nicméně vodné systémy mají řadu inherentních problémů. Největšími riziky jsou nízká rychlost odpařování vody, náchylnost k praskání a kroucení či špatná smáčivost licích ploch

keramickou suspenzí z důvodu vysokého povrchového napětí vody. Možnost překonání nevýhod souvisejících s vodnými rozpouštědly je popsána dále [39].

Disperzanty

Role disperzantu je při procesu odlévání pásky velmi významná. Deaglomerace a dokonalá disperze částic jsou základem pro zhotovení homogenních pásek malé tloušťky. Hlavním úkolem disperzantu je tedy dispergovat částice a udržet je homogenně rozmístěné v suspenzi [1].

Jelikož použitá organická rozpouštědla obecně nejsou příliš polární, nejlepší disperze se dosáhne kombinací elektrostatických, depletačních a stérických odpudivých sil. Vznik elektrostatických odpudivých sil je ovlivněn vytvořením elektrické dvojvrstvy, která vzniká vložením keramických částic do rozpouštědla. Na povrchu částic vzniká nabitá vrstva, která je kompenzována vrstvou iontů opačného náboje pocházejících z rozpouštědla [1].

Depletační síly vznikají díky přítomnosti neadsorbovaných polymerů nebo velmi jemných částic v suspenzi. Síly mohou být přitažlivé nebo odpudivé v závislosti na vzdálenosti částic. Pro zajištění stability suspenzí lze využít také stérické odpudivé síly, které vznikají v důsledku adsorpce dlouhých polymerních řetězců na povrch částic. Hustá vrstva pevně adsorbovaných makromolekul na částicích (kdy v podstatě dochází k obalení částic) způsobí v dobrém rozpouštědle vzájemné odpuzování částic [1].

Přitažlivé Van der Waalsovy síly jsou pro stabilizaci suspenze nežádoucí a musí být vyváženy silami odpudivými, aby nedocházelo ke shlukování částic a suspenze se nestala nestabilní [1].

Pojivo

Po odpaření rozpouštědel zajišťuje pojivo soudržnost pásky. Většina organických pojiv jsou dlouhé polymerní řetězce. Tyto molekuly jsou adsorbovány na povrchu částic a vytvářejí mezi sebou můstky, které zajišťují mechanickou soudržnost [1].

Pojivo je hlavní složkou suspenze, která ovlivňuje viskozitu a reologické chování systému. Hlavními pojivy v organických systémech jsou polyvinylbutyral (PVB) a akrylové pryskyřice (jako je polymethylmethakrylát (PMMA)). Ve vodném prostředí se používají akrylové latexy, deriváty celulózy a polyvinylalkohol (PVA) [1].

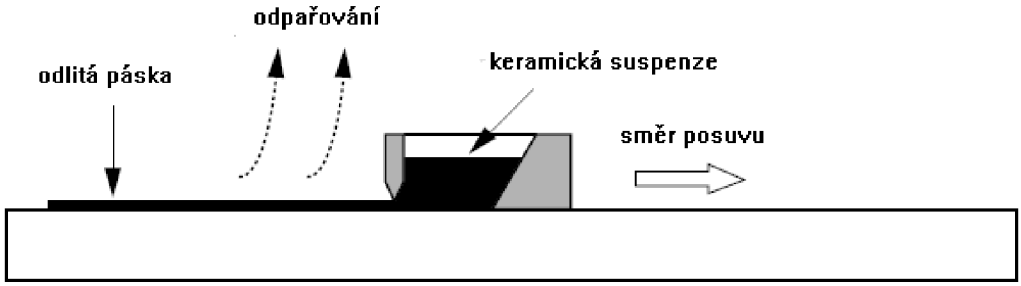
Změkčovadla

Většina pojiv vyžaduje přidání změkčovadel, aby se zvýšila flexibilita pásky (možnost pásku ohýbat, aniž by byla porušena). Pojiva mají i další význam. Umožňují snadnou manipulaci se suchými páskami během dalších fází procesu, kterými jsou například řezání, děrování, stohování a laminování [1].

Změkčovadly jsou polymery s nízkou molární hmotností, které snižují teplotu skelného přechodu (T_g) pojiva. Přidání změkčovadel zvyšuje plasticitu, ale snižuje pevnost v tahu. Běžně používanými změkčovadly jsou glykoly (např. polyethylenglykol (PEG)) a ftaláty (např. dibutylftalát (DBP)) [1].

2.2.3 Odlévání pásky

Po vytvoření požadované suspenze smícháním všech výchozích složek, je nutné ze získané směsi odstranit vzduchové bubliny, protože mohou vést ke vzniku defektů. Odstranění bublin se obvykle provádí pomocí podtlaku doprovázeného mícháním směsi. Jakmile jsou vykonány přípravné kroky, může dojít k rozprostření vytvořené suspenze po podložce pomocí čepele (znázorněno na obr. 6). Potom následuje sušení, žíhání a slinování [1].



Obr. 6 Princip metody tape casting [1]

2.2.4 Sušení keramiky

Sušení je proces, při kterém dochází k rozměrovým změnám výrobků (smrštění materiálu). Během sušení se odstraňuje působením tepla rozpouštědlo ze surového výrobku, ale nemění se jeho chemické složení. Proces sušení keramiky je velmi náročný technologicky i energeticky. Je nutné věnovat pozornost správnému průběhu, aby ve výrobku nevznikly trhliny nebo nedošlo k deformacím [1].

Bez sušení by výrobek při výpalu popraskal v důsledku tenze par (plynů) v pórech. Na průběh procesu má vliv velké množství faktorů. Mezi vnější podmínky patří například teplota, tlak, vlhkost, rychlost, velikost a tvar sušených těles. Mezi nejvýznamnější vnitřní faktory patří vlastnosti sušeného materiálu, vlhkost a tepelné vlastnosti vzorku [1].

2.2.5 Žíhání

Před zahájením slinování je nutné vytvarovaná keramická tělesa vysušit a odstranit z nich další látky (např. pojivo). Během žíhacího procesu vzniká ve struktuře nejvíce defektů. Důvodem je smrštění keramických polotovarů. Může dojít k popraskání tělesa, protože výrazná změna objemu narušuje soudržnost částic. Teploty se při tomto procesu pohybují

okolo 900 °C. Odstranění složek záleží na různých faktorech. Mezi nejvýznamnější patří množství pórů, jejich velikost a vzájemné propojení nebo tloušťka keramického polotovaru [1].

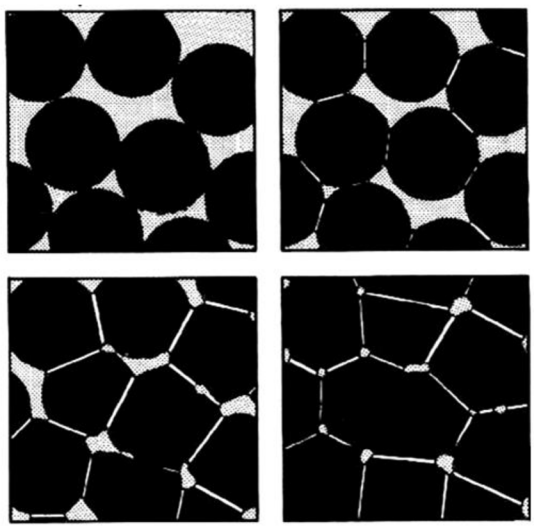
2.2.6 Slinování

Mezi základní technologické procesy při výrobě keramiky patří slinování. Dochází ke zhutňování materiálu a zvyšuje se pevnost tělesa. Jsou odstraněny zbytky degradačních produktů z pojiv. Nejdůležitější podmínkou pro slinování je požadavek, aby těleso zachovalo svůj tvar. Kvalita slinování keramiky je ovlivněna velikostí a tvarem výchozích částic a jejich snahou tvořit aglomeráty. Jemnozrnnost směsi výrazně zvyšuje kvalitu keramiky (zlepšení mikrostruktury) [1].

Hnací silou slinování je zmenšení celkové povrchové energie. Jedná se o tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází ke snižování Gibbsovy energie. Snižuje se díky zmenšování fázového rozhraní tuhá fáze – plyn, které přechází na energeticky výhodnější fázové rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze. Důsledkem daného procesu je vznik hranic zrn [1].

Slinování probíhá rychleji pro menší velikost částic a větší specifický povrch. Při posuzování doby trvání procesu je potřeba si všímat kinetiky transportu hmoty. V krystalických keramikách se přesun uskutečňuje převážně pomocí difúze atomů a iontů [1].

Z mikroskopického hlediska dochází při slinování k přeuspořádání částic a původně víceméně kulovitá zrna se v místě dotyku spojují. Mezi zrny vznikají „krčky“, které se postupně rozšiřují. Snižuje se porozita a dochází k výraznému smršťování. Nakonec se póry uzavírají a v ideálním případě by měly vymizet úplně [1]. Průběh procesu slinování je patrný z obr. 7.



Obr. 7 Proces slinování [40]

2.2.7 Gel–tape casting

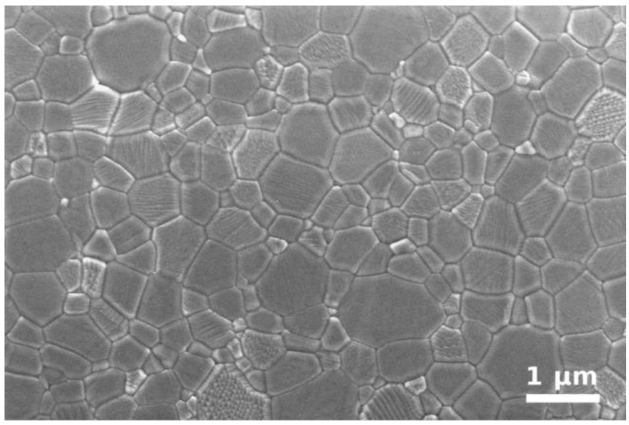
Tape casting je dobře známá metoda výroby tenkých samonosných keramických fólií. Požadavek na dosažení lepších mechanických vlastností však přináší vyšší nároky na výrobní proces. Pro získání vysoce pevných fólií je nutné pracovat se submikrometrovými nebo nanometrovými keramickými prášky [38].

Několik autorů se pokoušelo o přípravu keramických fólií z jemných prášků s pojivem na bázi polymerů s dlouhým řetězcem (např. polyvinylalkohol) [41] nebo polymerních mikročástic (např. akrylové latexové emulze) [42]. Pro získání kvalitních fólií je důležitá suspenze s vysokým objemovým plněním keramického prášku a nízkou viskozitou. U zkoumaných suspenzí však bylo objemové plnění nízké (asi 20 až 30 obj. %) a viskozita byla vysoká (nad 1 Pa.s). Nízké objemové plnění vede k problémům při sušení (deformace) a nízkým hustotám slinutých těles (zbytková porozita) [38].

Na základě výhod a nedostatků tradiční technologie odlévání fólií přišel s nápadem výzkumný tým strukturální keramiky z Tsinghua University [43]. Řešením těchto problémů je metoda vycházející z kombinace metod tape casting a gelcasting, metoda se nazývá gel–tape casting. Pojivový systém této metody se skládá z malého množství organických molekul s nízkou molekulovou hmotností rozpuštěných obvykle ve vodě. Lze získat suspenze s vysokým obsahem pevných látek (objemové plnění až 55 nebo 60 obj. %) a nízkou viskozitou. Během odlévání suspenze dochází k polymeraci. Polymerizovanými monomery je vytvořena síť a keramické částice jsou uvnitř sítě fixovány. Fólie získává manipulační pevnost již před sušením [39].

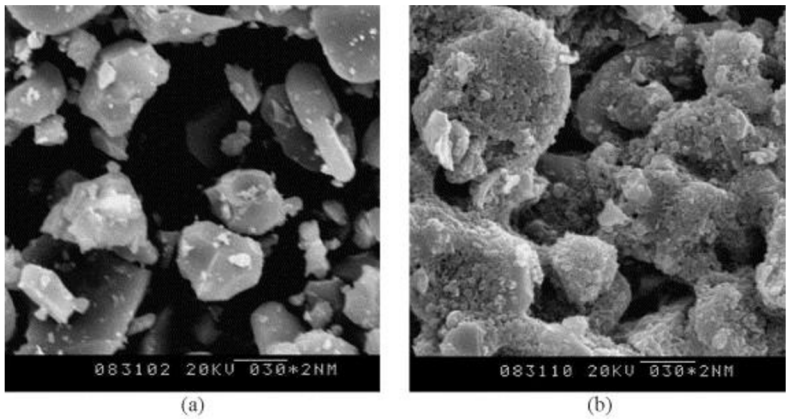
Příkladem využití nové metody vodného gel–tape castingu je výroba tenkých pružných fólií na bázi oxidu hlinitého. Byl použit prášek oxidu hlinitého o nanometrové velikosti (střední velikost částic 105 nm) a pojivový systém byl tvořen epoxidovou pryskyřicí. Keramická suspenze vykazovala přiměřeně nízkou viskozitu (<0,1 Pa.s při smykové rychlosti 20 s^{-1}) i při 42 obj. %. Fólie gelovala na vzduchu, poté byla odloupnuta ze skleněné podložky ve vlhkém stavu a vysušena v klimatické komoře za kontrolované teploty a vlhkosti [38].

Slinuté vzorky vykazovaly relativní hustotu 99,4 % s průměrnou velikostí zrn asi 1,1 μm. Nová metoda odlévání fólií poskytla takto vytvořeným fóliím extrémně hladký povrch a rovinnost. Získaná struktura vedla k vysoké biaxiální pevnosti 884 MPa a značné flexibilitě [38]. Dalšími studiemi bylo dosaženo biaxiální pevnosti dokonce mezi 1340 a 1400 MPa [44]. Získaná mikrostruktura slinuté fólie z oxidu hlinitého je zachycena na obr. 8 [38].



Obr. 8 Leštěný a tepelně leptaný povrch slinuté fólie z oxidu hlinitého (snímek ze SEM) [38]

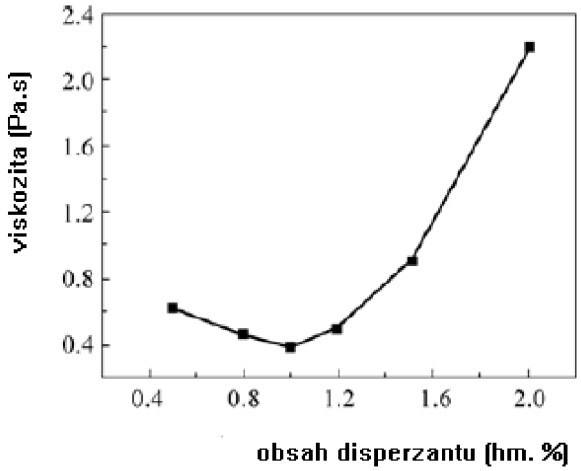
Jiní autoři se ve svém článku [45] zabývali faktory, které ovlivňují kvalitu fólií vyrobených metodou gel–tape casting z prášku Al_2O_3. Kvalitní zgelované pásky lze získat přesnou kontrolou koncentrace monomerů v roztoku, pH směsi a teploty polymerace. Byl analyzován mechanismus tuhnutí. Keramické částic před polymerací a po polymeraci jsou zachyceny na obr. 9. Rychlost polymerace závisela na vlastnostech suspenze a na reakčních podmínkách. Bylo zjištěno, že koncentrace roztoku monomeru by měla být udržována v rozmezí 30–40 hm. %, aby bylo dosaženo vhodné rychlosti polymerace. Optimální rozsah hodnot pH suspenze Al_2O_3 byl stanoven na 7 až 9 a ideální teplota by se měla pohybovat v rozmezí 40–80 °C [45].



Obr. 9 Keramické částice: a) před polymerací, b) po polymeraci [45]

V literatuře [39] se také lze setkat se zkoumáním faktorů, které mají vliv na kvalitu suspenze. Jedním ze zásadních parametrů, které kvalitu suspenze ovlivňují, je viskozita suspenze. Viskozitu lze efektivně ovlivnit použitím disperzantů. Pro dosažení dobré tekutosti se v suspenzi používá optimální množství disperzantu. Určení optimálního množství disperzantu je unikátní pro každý systém, typ prášku a druh použitého disperzantu. Příkladem může být práce autorů Yang a kol. [39], kde byla testována viskozita suspenzí související s různým obsahem disperzantu. Zjištěná závislost reflektuje skutečnost, že poddávkování i předávkování disperzantu vede k nárůstu viskozity suspenze a je nutné hledat minimum na křivce závislosti viskozity na množství disperzantu v suspenzi (obr. 10). Při nízkých

koncentracích diserzantu je příčinou zvýšení viskozity nedostatečně silná vrstva disperzantu na povrchu částice, která plně neodstíní van der Waalsovy síly. Při předávkování dochází k zvýšení tzv. efektivního objemu částice, který je způsoben nadbytečnou vrstvou adsorbovaného disperzantu na povrchu částic. Zvětšení efektivního objemu vede k růstu viskozity při zachování stejného objemového plnění [39].



Obr. 10 Viskozita při smykové rychlosti 50 s^{-1} suspenze s objemovým plněním 55 obj. % (viskozita dosahuje minimální hodnoty pro obsah dispergátoru 1 hm. %) [39]

Navíc musí být suspenze brána jako komplexní systém, ve kterém se jednotlivé složky vzájemně ovlivňují a může docházet k nežádoucím interakcím vedoucím například ke snížení schopnosti gelace gel–tape castingových systémů [44].

Metoda tape casting s gelující vodnou suspenzí se v současné době jeví jako nejvhodnější způsob přípravy jemnozrnných samonosných keramických pásek. Pojivový systém tvořený z organických monomerů s nízkou molekulovou hmotností, které jsou rozpuštěny ve vodě, může nabídnout suspenze s nízkou viskozitou a s vysokým obsahem pevných látek (dobře dispergovaných keramických částic). Po odlití dochází k polymeraci monomerů a vytvoření polymerní sítě, která zajišťuje manipulační pevnost pásek [44].

2.3 Vícevrstvé keramické materiály

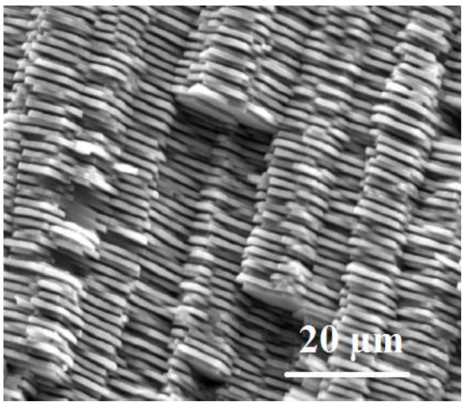
Keramické pásky jsou často připravovány jako homogenní systémy s jednofázovým složením. Monolitické systémy nicméně nemůžou disponovat některými užitnými vlastnostmi či jejich kombinací. Vysoce pevné keramické materiály (ZrO_2, Al_2O_3) postrádají některé zajímavé schopnosti jako fotoaktivita či piezoaktivita, které naopak poskytují jiné materiály (tyto materiály se naopak zase vyznačují špatnými mechanickými vlastnostmi). Laminace různorodých vrstev by byla řešením pro vznik nových keramických materiálů s vylepšenými užitnými vlastnostmi v kombinaci s dobrými mechanickými vlastnostmi. Proto je na pořadu dne zabývat se vytvářením takových laminátů a definovat možnosti jednotlivých technologií pro jejich přípravu [46].

2.3.1 Vrstevnatá struktura

Laminární struktura však není žádný objev poslední doby. V přírodě se s tímto typem struktury lze setkat již od pradávna. Mezi přírodní struktury tvořené vrstvami patří například schránky měkkýšů. Na obr. 11 je možné vidět leštěnou lasturu měkkýše, která má krásné duhové barvy [46].

Obr. 11 Leštěná schránka měkkýše [47]

Na obr. 12 je průřez lasturou ušně mořské, kde je ukázána vrstevnatá struktura. Lastura se skládá z aragonitových destiček. Tloušťka každé perleťové vrstvy je asi 0,5 µm. Díky této jemné struktuře nabízí schránka mnohem lepší houževnatost a ohybovou pevnost ve srovnání se samotným monokrystalem aragonitu [46].



Obr. 12 Průřez schránkou ušně mořské [47]

2.3.2 Rozhraní vrstev

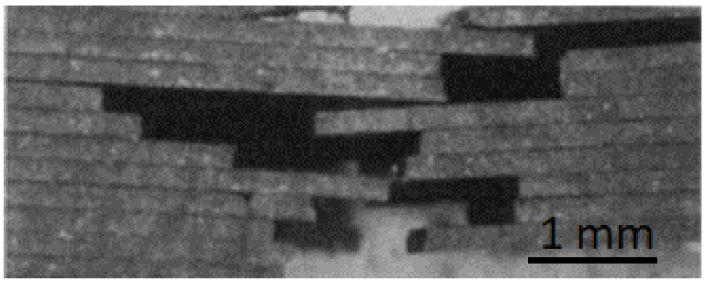
Ve srovnání s jinými typy kompozitů (např. vláknovými) lze u vrstevnatých variant najít několik výhod. Umožňují mít nižší požadavky, než které jsou obvykle kladené na rozhraní spojených vrstev (matrice–vlákno). Díky tomu je možné spojení různých druhů materiálu [48].

Ve vrstevnatých strukturách se můžeme setkat se dvěma typy rozhraní (slabě a silně vázané rozhraní vrstev), které ovlivňují chování výsledného vrstevnatého materiálu. Slabě vázané rozhraní při nekřehkém typu porušení způsobuje, že je trhlina značně odkloněna od směru původního šíření. U druhého typu rozhraní, silně vázaného, dochází k nárůstu houževnatosti díky zbytkovým napětím [49].

Slabě vázaná rozhraní vrstev

Hlavním problémem při používání keramiky jako konstrukčního materiálu je její křehkost. Jedním ze způsobů, jak tento problém překonat, je zavést slabá rozhraní, která odkloní rostoucí trhlinu. Polymerní kompozity tohoto druhu lze snadno připravit obklopením vláken tekutým plastem. Vytvoření podobných struktur s keramickými matricemi a vlákny je však obtížné a nákladné, protože tradiční techniky zpracování práškových materiálů zhutňováním a slinováním způsobují praskání [48].

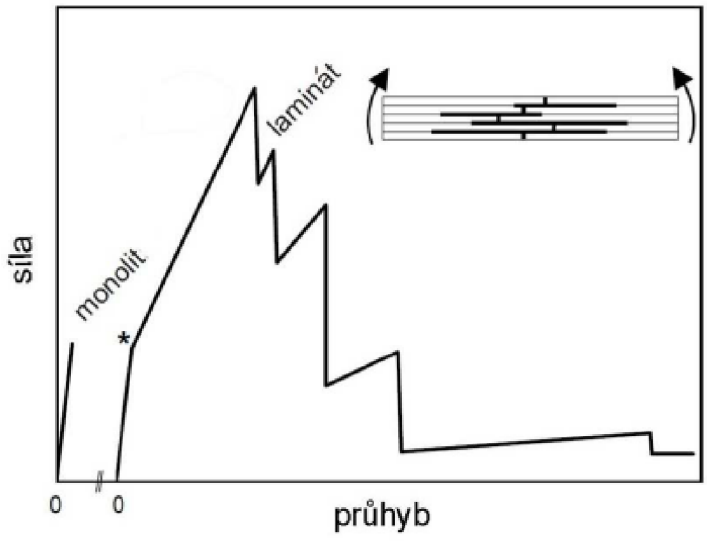
Clegg a Kendall se svými kolegy popsali v článku [48] jednoduchý a cenově přijatelný způsob, jak připravit laminátovou strukturu keramických materiálů se slabě vázaným rozhraním mezi vrstvami. Pro přípravu keramiky byl zvolen prášek z karbidu křemíku, který vytvarovali do tenkých vrstev. Vrstvy byly potaženy grafitem, čímž se získají slabá rozhraní, a pak se stlačily k sobě a beztlakově slinuly. Ve srovnání s monolitickým materiálem se lomová houževnatost trhlin šířících se na slabá rozhraní zvyšuje více než čtyřikrát a práce potřebná pro rozbití vzorků se zvyšuje podstatně více než stonásobně. Tato technika by měla být snadno použitelná i pro ostatní keramiky. Jejich přístup je založen na střídání vrstev z různých materiálů. Na obr. 13 je zobrazen lomový povrch laminátu po tříbodovém ohybu [48].



Obr. 13 Lomový povrch laminátu při tříbodovém ohybu [48]

Dalším způsobem dosažení slabého rozhraní je střídání různě porézních vrstev, ale stejného složení. Porézní vrstva se smršťuje stejně jako okolní matrice, proto jednotné složení nevede ke vzniku zbytkových napětí. Slabé rozhraní je tedy výhodné pro materiály, ve kterých se trhlina šíří kolmo na rozhraní. V tomto materiálu se rostoucí trhlina odkloní do slabé vrstvy, kde způsobí delaminaci mezi dvěma silnými sousedními keramickými vrstvami [50].

Na obr. 14 je znázorněn typický diagram křivky síla–průhyb po ohybové zkoušce těles s V–vrubem pro monolitickou a laminátovou keramiku se slabě vázanými vrstvami. V počáteční části grafu se oba typy materiálu při zatížení chovají stejně. Rozdíl nastává v místě označeném hvězdičkou. Monolitický materiál praská, zatímco u laminátu dochází k prasknutí pouze první vrstvy. Při zvyšování síly dochází k odklonu trhliny do rozhraní a tím nastává delaminace. Zmenšuje se zbývající průřez, tím se snižuje sklon křivky. V další vrstvě vzniká nová trhlina. Při dosažení určitého lomového napětí vrstva praskne a trhlina je opět odkloněna do rozhraní. Tento mechanismus se neustále opakuje, dokud nedojde k lomu celé šířky materiálu [50].



Obr. 14 Průběh zatížení monolitu se slabě vázanými vrstvami
a nákres laminátu po provedené zkoušce [50]

Silně vázaná rozhraní vrstev

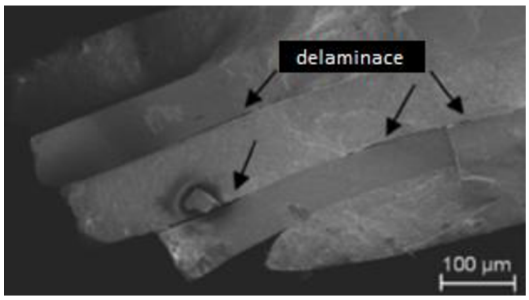
Druhým typem struktur jsou kompozity se silně vázanými vrstvami. Tyto lamináty se vyznačují obsahem zbytkových napětí, která zvyšují mechanické a tribologické vlastnosti výsledného kompozitu. Jednotlivé složky laminátů mají rozdílné fyzikální a technologické chování. Zbytková napětí jsou tedy způsobena rozdílnostmi v jednotlivých vrstvách. Pro materiály se zbytkovým napětím je obvyklá vyšší houževnatost, pevnost a lepší odolnost proti otěru než jsou charakteristické pro jednotlivé složky laminátu, pokud by byly posuzovány jako monolitické těleso [51].

Příkladem keramického materiálu se silně vázanými vrstvami je kompozit na bázi oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého. Výhodou spojení těchto dvou složek je fakt, že nedochází k přílišné difuzi mezi odlišnými vrstvami a lze docílit dobrých mechanických vlastností [51].

Byla provedena studie výroby [51] vrstevnatého keramického laminátu, který byl připraven z vrstev Al_2O_3 a ZrO_2 pomocí metody tape casting. Keramické prášky byly rozdispergovány v metyletylketonu a etanolu. Fosfátové estery působily jako disperzant. Pojivo se skládalo z polyvinylbutyralu (PVB), polyetylenglykolu (PEG) a dibutylftalátu (DBP). Pomocí metody tape casting byly vytvořeny pásky tloušťky 160 μm [51].

Pro srovnání výsledků byly připraveny kromě laminátů i monolitické vzorky. Slinování obou typů vzorků probíhalo za totožných podmínek. Pro stanovení pevnosti byla provedena zkouška tříbodovým ohybem. Lomová houževnatost byla určena při čtyřbodovém ohybu na vzorcích s V–vrubem. Laminát tvořený vrstvami pouze z Al_2O_3 vykazoval lepší mechanické vlastnosti (σ = 408 MPa, K_{IC} = 5,5 MPa·$m^{1/2}$, kde σ je pevnost a K_{IC} je faktor intenzity napětí), než monolitický vzorek tvořený také z Al_2O_3 (σ = 380 MPa, K_{IC} = 4,5 MPa·$m^{1/2}$). U laminovaných struktur AZ10/AZ5 (AZ10 = Al_2O_3 + 10 obj. % ZrO_2 a AZ5 = Al_2O_3 + 5 obj. % ZrO_2) byly stanoveny hodnoty charakteristik: σ = 570 MPa, K_{IC} = 8,2 MPa·$m^{1/2}$ [51].

Ze získaných hodnot lze pozorovat zlepšení mechanických vlastností při použití laminární struktury. ZrO_2 má však vyšší koeficient teplotní roztažnosti než Al_2O_3. Kvůli rozdílnému koeficientu teplotní roztažnosti ovšem mohou mezi jednotlivými vrstvami vznikat příliš velká napětí, která už nebudou přispívat ke zlepšení mechanických vlastností, ale naopak povedou k nestabilitě celkové struktury a vzniku trhlin. Tento jev je i základním problémem při spojování rozdílných keramických vrstev či povlaků se základním substrátem, kdy tenká povrchová vrstva má za úkol dodat substrátu specifické vlastnosti (např. katalytickou aktivitu). Nicméně díky rozdílným fyzikálním vlastnostem vrstev dochází ke vzniku mechanických napětí způsobujících delaminaci vrstev po tepelném zpracování. Příklad delaminace vrstev je ilustrován na obr. 15 [51].



Obr. 15 Delaminace mezi vrstvami rozdílných materiálů [51]

2.3.3 Výroba vrstevnatých keramických materiálů

Keramické lamináty se tvoří pravidelným střídáním minimálně dvou materiálů. U metod výroby platí, že struktura se postupně vytváří z jednotlivých vrstev v tzv. „syrovém“ stavu (označuje se jako „green body“). Poté následuje vyžíhání a slinutí tělesa, aby byl zhotoven výsledný produkt. Zvolená technologie tvarování by měla zajistit homogenní strukturu, která nebude obsahovat defekty v polotovaru (trhliny, bubliny), a minimalizovat nutnost opracování slinutého produktu. Kromě toho je potřeba se vyvarovat dalším problémům, které můžou nastat [49].

Na rozhraní mezi vrstvami dvou odlišných materiálů by nemělo docházet k vzájemné chemické interakci a vzniku přechodných fází, které negativně ovlivní funkční vlastnosti kompozitu. Nesmí být umožněn vznik intermediární fáze. Řešením je zaručení omezené rozpustnosti jednotlivých fází, volbou vhodného systému (např. Al_2O_3/ZrO_2) [49].

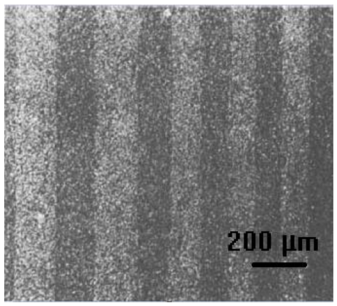
Odlišné materiály se při slinování obvykle chovají rozdílně, což může být dalším problémem. Materiál, který slinuje pomaleji, je druhou složkou značně omezován a může dojít k zakřivení nebo popraskání [49].

Vhodnost metod závisí na požadovaném tvaru a tloušťce vzorku. Mezi nejpoužívanější metody tvarování keramických těles patří kromě metody tape casting také metoda slip casting, spin coating nebo elektroforetická depozice (EPD). Podrobněji byly metody již popsány, proto bude uvedena pouze možnost použití zmíněných metod pro vytvoření vrstevnatých struktur [49].

Vrstevnaté struktury vyrobené metodou slip casting

Sekvenční slip casting je odvozen od metody slip casting. Při přípravě vrstevnatého materiálu touto metodou vzniká struktura litím suspenze o různém složení do porézní formy. První suspenze se nalije do formy, po určitém čase vznikne na stěnách formy polotvrdá usazená vrstva, přebytečná suspenze se odlije a postup se opakuje s dalšími suspenzemi, dokud není vytvořen požadovaný počet vrstev. Laminát se nechá ve formě částečně vyschnout a poté se vyjme. Nakonec dojde k úplnému vysušení a slinutí [1].

Byly provedeny studie různých systémů vyrobených uvedenou metodou, jedná se o systémy kombinující různé vrstvy materiálů zahrnující například Al_2O_3/ZrO_2 [52], $Al_2O_3/ZrSiO_4$ [53] nebo Al_2O_3/TiO_2 [54]). Příklad struktury kompozitu Al_2O_3/ZrO_2 je na obr. 16.

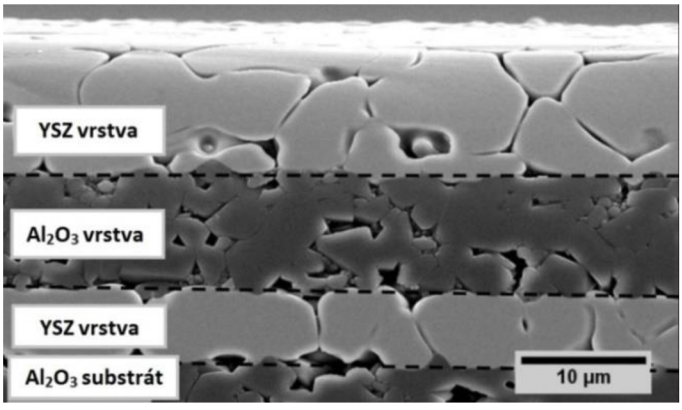


Obr. 16 Struktura kompozitu Al_2O_3/ZrO_2 [55]

Vrstevnaté struktury vyrobené metodou spin coating

Laminace metodou spin coating probíhá buď na rovných površích, nebo na stěnách válcových nádob rotujících kolem své svislé osy. Laminace probíhá sekvenčním odstřeďováním suspenzí s různým složením. V případě válcové nádoby jsou částice během procesu zhutněny silou, která působí na vnitřní stěně nádoby. Výsledný polotovar se buď vyjme z formy či je dále slinován i se substrátem, na kterém byl vytvořen [56].

Příkladem struktury vytvořené danou metodou zmůže být kompozit tvořený z vrstev Al_2O_3 a YSZ [56] či funkční katalytické vrstvy TiO_2 na Al_2O_3 substrátech [57]. Kompozit tvořený vrstvami Al_2O_3 a YSZ je znázorněn na obr. 17.

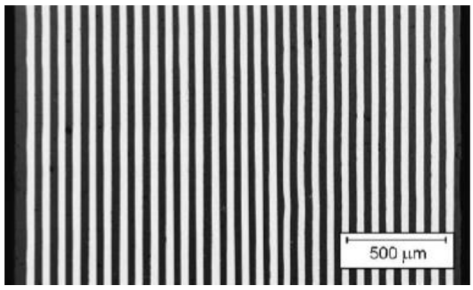


Obr. 17 Struktura vrstev Al_2O_3 a YSZ [56]

Vrstevnaté struktury vyrobené metodou elektroforetická depozice (EPD)

Prvními, kdo použil EPD pro tvorbu vrstevnatých keramik, byli Nicholson, Sarkar a jejich kolegové [58].Vrstevnaté struktury se dosahuje přemísťováním elektrod mezi dvěma odlišnými suspenzemi, jakmile je dosaženo určité tloušťky vrstvy [58].

V práci Hadraba a kol. [59] je popsána výroba laminátové keramiky pomocí elektroforetické depozice, která probíhala střídavě v suspenzi Al_2O_3 a ZrO_2. Připravená vrstevnatá keramika je zachycena na obr. 18 [59].

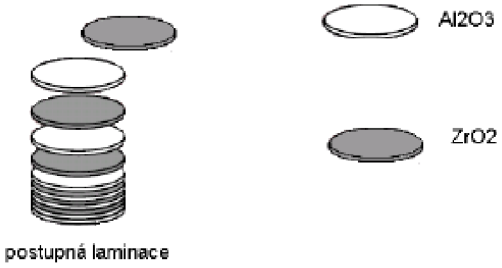


Obr. 18 Fotografie vrstevnaté keramiky Al_2O_3/ZrO_2 [59]

Vrstevnaté struktury vyrobené metodou tape casting

První třívrstvá keramika vyrobená pomocí metody tape casting byla zhotovena v roce 1973. Jednalo se o konstrukční keramiku tvořenou vrstvami Al_2O_3/Al_2O_3-MgO [60].

Vytvořené keramické pásky se nejvíce používají jako dielektrika u kondenzátorů nebo nosné destičky pro elektroniku. Zhotovené vzorky mají rovná a velmi ostrá rozhraní. V literatuře se můžeme setkat s lamináty o různém složení vrstev, např. Al_2O_3/ZrO_2 [61], Al_2O_3/Al_2O_3 [62] nebo SiC/SiC [63]. Možnost laminace fólií vytvořených metodou tape casting je znázorněna na obr. 19.



Obr. 19 Příprava laminátu vrstvením [64]

- ***Termokomprese***

Běžnou metodou, která se dnes používá ke spojování keramických pásek vyrobených metodou tape casting je termokomprese. Tato technika je založena na spojování pojivových fází dvou sousedních pásek (ve stavu „green tapes“) dohromady při zvýšených teplotách okolo 80 °C a tlacích do 30 MPa. K dosažení homogenního teplotního profilu v celém zásobníku je zapotřebí doba výdrže na nejvyšší teplotě obvykle 3–10 minut [65].

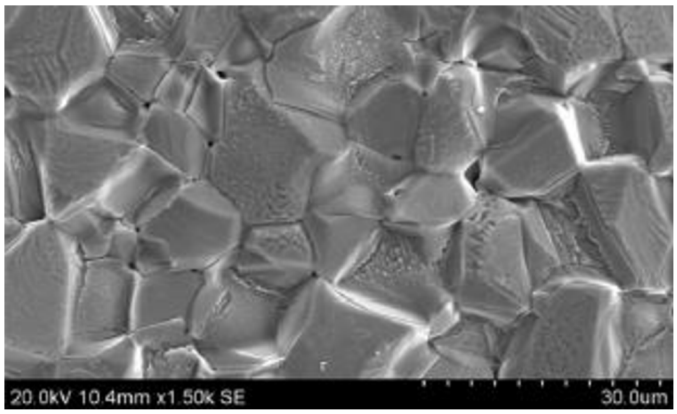
Tato metoda laminace je však použitelná pouze u systémů obsahujících termoplastické pojivo. Pro většinu funkčních aplikací obsahují pásky také kovové oblasti (např. elektrody). Pásky jsou stohovány a laminovány. Po odstranění pojiva a slinování se získá finální produkt [66].

Laminace musí vést k homogenním spojům mezi čistě keramickými páskami. Po slinování by původní rozhraní již neměla být viditelná. Rozhraní mezi kovem a keramikou musí být bez dutin. Kvalita laminovaného rozhraní a jeho stabilita během procesu odstranění pojiva a následného slinování silně určují kvalitu konečného produktu [66].

V případě výrobků jako jsou integrační obvody nebo elektrody musí být pokovené části během laminace zcela vtlačeny do keramických pásek. Tvrdá pojiva, nízká pórovitost pásek nebo nepříznivé podmínky laminování mohou způsobit malé dutiny na rozhraní keramické pásky a kovu. Vzniklé vady mohou být důvodem delaminací a trhlin během odstraňování pojiva a slinování [66].

Metoda tepelné komprese je široce používanou technikou pro přípravu vícevrstvých keramických struktur z keramických pásek. Tento způsob laminace byl využit také pro studium NTC čipových termistorů na bázi Ni-Mn-Co-Fe. Struktura materiálu pro výrobu čipového termistoru je na obr. 20 [67].

Příprava keramiky metodou tape casting se již běžně používá pro hromadnou výrobu miniaturizovaných elektronických zařízení, kterými jsou například vícevrstvé kondenzátory, ale tato metoda zpracování může být využita rovněž pro výrobu čipových termistorů menších velikostí. Příprava čipového termistoru je vícestupňový proces, který zahrnuje odlévání pásky, odstraňování pojiva a slinování vícevrstvých struktur. Termoplastické polotovary keramických pásek se skládají na sebe a termolaminují, aby se získala požadovaná tloušťka součásti. Výsledkem termolaminace při vhodné teplotě a tlaku jsou vzorky rovnoměrné tloušťky [67].

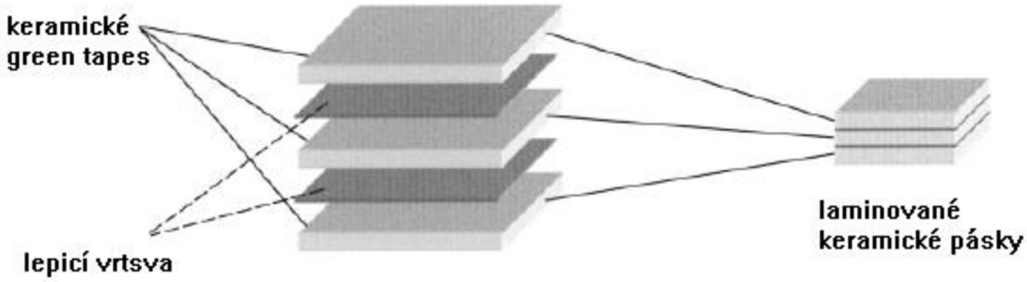


Obr. 20 SEM snímek struktury materiálu $Ni_1Mn_1Co_{0,9}Fe_{0,1}O_4$ NTC čipového termistoru [67]

- ***Studená nízkotlaká laminace (CLPL)***

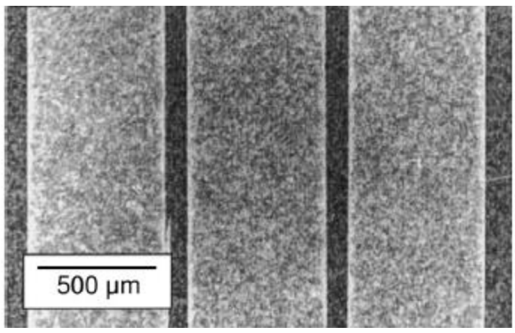
Studená nízkotlaká laminace (CLPL) je nová laminovací technika, která byla vyvinuta v Erlangenu za účelem překonání zmíněných problémů u termokompresní techniky, které mohou vést k vytvoření nekvalitního rozhraní. Tato technika je založena na dočasném kroku lepení. Schéma metody je uvedeno na obr. 21 [68].

Pásky ve stavu „green tapes“ jsou slepeny dohromady při pokojové teplotě za nízkých tlaků. I když jsou pásky odděleny lepicí vrstvou a nemůže docházet k pronikání částic, jsou pásky po slinování homogenně spojeny. Na rozdíl od termokompresní metody nová nízkotlaká laminovací technika za studena snižuje deformace a má vysoký potenciál pro laminování složitých 3D struktur i s kovovými částmi [68].



Obr. 21 Vrstevnatá keramika tvořená třemi slepenými páskami [68]

Výhody této nové techniky jsou nízké investiční náklady, provádí se při pokojové teplotě a při nízkých tlacích, nevyžaduje dlouhou čekací dobu na dosažení homogenní teploty, jsou vhodné i pro kontinuální výrobní procesy a funguje také v případě pásek z pojivových systémů na bázi vody. Příklad vrstevnaté keramika tvořené třemi páskami z Al_2O_3 je na obr. 22 [68].



Obr. 22 Vrstevnatá keramika tvořená třemi páskami z Al_2O_3
slepenými polyimidovou vrstvou a slinovanými při 1600°C [68]

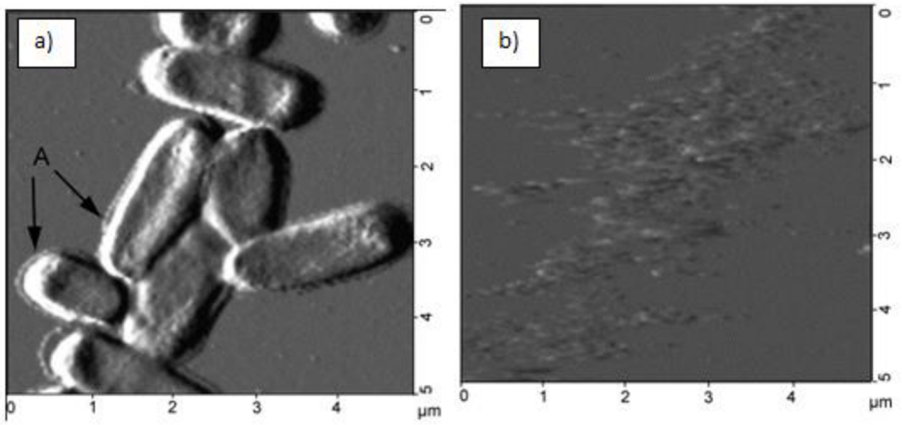
2.3.4 Použití vrstevnatých keramik

Velkou výhodou keramických materiálů s vrstevnatou strukturou je možnost přizpůsobit své mechanické vlastnosti konkrétním požadavkům určité aplikace. Lamináty nalezly velké uplatnění v kondenzátorech [69], optických přístrojích [70], senzorech [71], palivových článcích [72] a mikroelektrických zařízeních [73].

Liu a kol. [74] vyrobili laminovanou keramiku SiC/diamant metodou tape casting. Laminovaná keramika s obsahem diamantu 63,4 obj. % vykazovala pevnost v ohybu 431 MPa, lomovou houževnatost 4,8 $MPa.m^{1/2}$, povrchovou tvrdost HV 50 GPa a tepelnou vodivost 116 W/(m.K) [74].

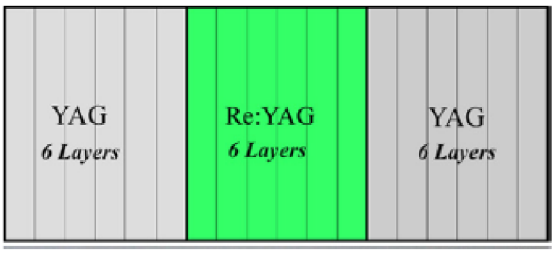
Vícevrstvé keramické materiály nachází uplatnění také díky možnosti vytvoření funkční vrstvy na substrátech, která může ovlivnit fotokatalytické nebo piezoelektrické chování základního materiálu.

Velmi zkoumaným fotokatalyzátorem je například oxid titaničitý (TiO_2), který umožňuje vývoj nových účinných technologií pro čištění vzduchu a vody. Oxid titaničitý je relativně biologicky a chemicky stabilní a vykazuje vysokou katalytickou aktivitu pro rozklad mnoha nebezpečných chemikálií, redukci iontů těžkých kovů a fotodestrukci bakterií a virů ve vodě díky ultrafialovému záření. Fotodestrukce bakterií Escherichia coli na tenké vrstvě TiO_2 je znázorněna na obr. 23 [75].



Obr. 23 Fotodestrukce bakterií Escherichia coli na tenké vrstvě TiO_2 a) bez působení záření (písmeno A označuje přítomné bakterie), b) vystavení záření po dobu 6 dnů [75]

Dalším příkladem využití vrstevnatého keramického materiálu je výroba kompozitní laserové keramiky skládající se z různých vrstev YAG/Re: YAG/YAG (kde Re = Yb nebo Nd). Na obr. 24 je zachyceno schéma připravené vícevrstvé keramiky. Úkolem takové struktury je docílit efektivního odvádění tepla během provozu laseru [76].



Obr. 24 Schéma vícevrstvé keramiky ve směru tloušťky [76]

2.4 Charakteristiky keramických materiálů použitých k výrobě tenkých laminovaných keramických pásek a vrstev

Keramické laminované struktury můžou být vyrobeny z celé řady keramických materiálů v závislosti na jejich zamýšlené aplikaci. V rámci předložené práce jsme se zabývali výrobou vrstevnatých keramik z oxidu hlinitého (Al_2O_3), oxidu zirkoničitého (ZrO_2) a oxidu titaničitého (TiO_2). Tyto materiály představovali modelovou řadu materiálů s rozdílnými funkčními vlastnostmi, které by se daly s výhodou kombinovat (tvrdost, houževnatost a fotokatalytická aktivita). Základní charakteristiky těchto materiálů jsou popsány v následující kapitole.

2.4.1 Oxid hlinitý (Al_2O_3)

Oxid hlinitý je jedním z nejrozšířenějších a v průmyslové praxi nejpoužívanějších keramických materiálů. Řadíme jej mezi oxidovou keramiku. Oxidovou keramikou se myslí materiály, které jsou tvořeny jedním oxidem nebo směsí několika málo oxidů [77]. Oxid hlinitý se vyznačuje řadou vynikajících vlastností: odolnost proti otěru, žáruvzdornost, tvrdost, pevnost v tlaku, dobrá elektrická izolace, nízká hustota, bioinertnost, odolnost proti korozi a nízká tepelná vodivost. Nevýhodou je nízká lomová houževnatost a nízké hodnoty nárazové práce, což vypovídá o křehkosti tohoto materiálu [77].

Jedná se o velmi používanou keramiku pro různé aplikace v nejrůznějších oborech (ve strojírenství, elektronice a v elektrotechnice, optice, chemickém průmyslu, šperkařství i medicíně). Kvůli jeho tvrdosti a vysoké odolnosti proti opotřebení se často používá na řezné nástroje. Jedná se také o ideální materiál pro žáruvzdorné aplikace, protože má teplotu tání nad 2000 °C. Tento materiál je žádaný i v lékařství kvůli své další významné vlastnosti, kterou je bioinertnost. V případě monokrystalické formy se Al_2O_3 využívá pro své optické vlastnosti na laserové aplikace a na výrobu syntetických drahokamů pro výrobu šperků (syntetické safíry a rubíny) [77].

2.4.2 Oxid zirkoničitý (ZrO_2)

Dalším velmi rozšířeným materiálem je keramika ze ZrO_2. Oxid zirkoničitý se také řadí mezi oxidovou keramiku, kde má velmi důležité místo díky svému vysokému bodu tání 2710 °C a struktuře, která umožňuje transformační zhouževnatění [78].

Keramika z oxidu zirkoničitého má řadu významných vlastností: chemickou a korozní odolnost, odolnost proti opotřebení, žáruvzdornost, výbornou lomovou houževnatost a nízkou tepelnou vodivost. Nevýhodou je špatná odolnost teplotním rázům. Používá se pro různé aplikace, které zahrnují součásti pro chemický a důlní průmysl, tlakové ventily, části ložisek a válců nebo bioimplantáty [78].

V závislosti na teplotě a tlaku se vyskytuje ve třech různých krystalických strukturách. Při pokojové teplotě je termodynamicky stabilní monoklinická fáze, která transformuje

na tetragonální při zahřátím nad teplotu 1 150 °C. K transformaci na kubickou fázi dochází při teplotě 2 370 °C [78].

Při snižování teploty dochází k přeměně z kubické na tetragonální fázi a poté tetragonální fáze na monoklinickou. Během transformace z tetragonální do monoklinické fáze dochází k nárůstu objemu materiálu. Neřízená transformace má za následek popraskání materiálu při chladnutí po slinování. Zmíněný problém může vyřešit stabilizace kubické nebo tetragonální fáze, která se provádí přidáním jiného oxidu (např. CeO_2, Sc_2O_3, MgO, Y_2O_3) [78].

Dopování umožňuje existenci tetragonální či kubické fáze za pokojové teploty. Řízená transformace z tetragonální fáze na monoklinickou je podstatou zhouževnatění ZrO_2 a umožňuje zlepšení mechanických vlastností. Mechanismus zhouževnatění se uplatňuje při vzniku a růstu trhliny, kdy jsou na čele trhliny vhodné napěťové podmínky, které vedou k fázové transformaci doprovázené zvětšením objemu. Tím je bráněno dalšímu růstu trhliny materiálem, protože dochází k zavírání trhliny [78].

2.4.3 Oxid titaničitý (TiO_2) a jeho fotokatalytická aktivita

Oxid titaničitý je binární sloučenina kyslíku a titanu, která má polymorfní charakter. V přírodě se vyskytuje ve třech modifikacích: anatas, rutil a brookit. TiO_2 se využívá především jako bílý pigment do nátěrových hmot, zubních past, kosmetiky nebo pro další aplikace s cílem dosáhnout bílé barvy (díky jeho vysokému indexu lomu). V současné době však jeho důležitost roste díky použití TiO_2 jako fotokatalyzátoru [80].

Fotokatalýza je reakce využívající záření k aktivaci katalyzátoru, který zvyšuje rychlost chemické reakce, aniž by z této reakce vycházel poškozen či spotřebován. Jakmile fotokatalyzátor absorbuje záření (fotony) o energii vyšší nebo rovné šířce zakázaného pásu, dochází k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Proces způsobí současný vznik dvojice elektron–díra. Pokud není přítomen vhodný akceptor, dojde během krátké doby k rekombinaci vzniklé dvojice elektron–díra za současné disipace energie. Rekombinace páru je nechtěný proces. V případě, že k rekombinaci nedochází, vzniklý pár elektron–díra se může účastnit redoxních reakcí. Redoxní reakce jsou možné, pokud je na povrchu částice absorbován vhodný donor nebo akceptor elektronů [79].

Nejvyšší fotokatalytickou účinnost má anatas, rutil vykazuje pouze slabší fotoaktivitu a brookit je fotokatalyticky prakticky neaktivní. Příčinou rozdílné fotokatalytické aktivity je rozdílná struktura jejich energetických pásů. Energie zakázaného pásu určuje minimální požadovanou energii záření potřebnou k tomu, aby vybudila elektrony z valenčního do vodivostního pásu. Nepřítomností elektronů vzniknou ve valenčním pásu díry, které mohou reagovat s vodou a vytvořit reaktivní hydroxylový radikál. U anatasu je zapotřebí energie o velikosti 3,2 eV (tato hodnota odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm). Ostatní formy oxidu titaničitého mají vyšší rozdíl energetických hladin valenčního a vodivostního pásu, proto je potřeba k excitaci elektronu záření o kratší vlnové délce [80].

3 Cíl práce

Hlavním experimentálním cílem práce bylo vyvinout způsob laminování keramických fólií připravených metodou gel–tape casting. Tento cíl byl řešen provedením následujících dílčích kroků:

- Příprava keramických suspenzí
- Zhotovení tenkých keramických vrstev za použití metody gel–tape casting
- Příprava laminovaných těles ze silnostěnných disků
- Příprava laminovaných fólií
- Příprava keramických vrstev metodou spin coating

4 Experimentální část

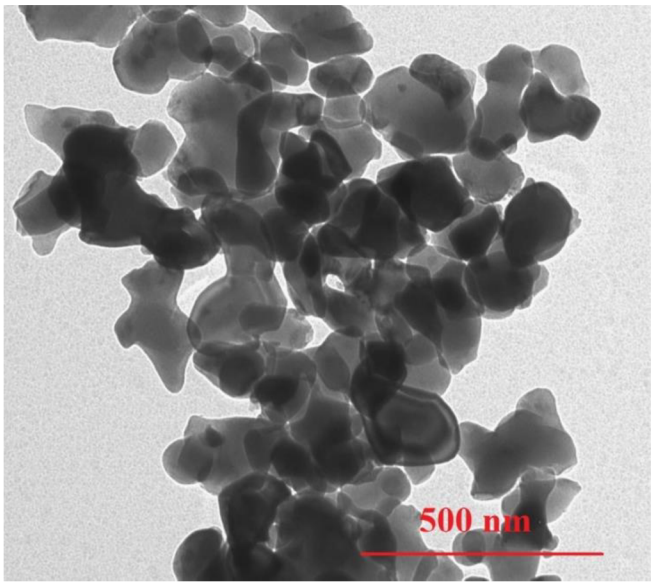
Experimentální část diplomové práce se zabývá přípravou keramických suspenzí a zhotovováním tenkých keramických vrstev za použití metody tape casting s gelující vodnou suspenzí. Získané tenké keramické fólie byly použity pro testování laminace. Kromě přípravy samonosných vrstev byla zkoumána také možnost vytvoření keramické vrstvy pomocí metody spin coating na substrátech zhotovených metodou gel–tape casting. Díky vrstvě z odlišného keramického materiálu získaly původní substráty vhodné vlastnosti pro další aplikace.

4.1 Keramická suspenze

Úvod experimentálního zkoumání byl zaměřen na přípravu keramické suspenze z oxidu hlinitého, která byla poté využita pro přípravu jednovrstevných a vícevrstevných (laminovaných) keramických folií.

4.1.1 Použité keramické prášky pro přípravu suspenzí

V experimentální části diplomové práce byl pro přípravu základní keramické suspenze použit keramický prášek Al_2O_3 (TM-DAR, Taimei Chemicals, Japonsko). Kromě prášku Al_2O_3 byly použity ještě oxidy Cr_2O_3 (Chromium (III) oxide, Sigma Aldrich, Německo) a ZrO_2 (TZ-3YS-E, Tosoh, Japonsko), které sloužily jako značkovací materiál pro nalezení rozhraní v laminovaných foliích. Mikrostruktura prášku Al_2O_3 je ukázána na obr. 25. Mikrostruktura byla zobrazena pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM, Morgagni 268D, FEI, Eindhoven, Netherlands).



Obr. 25 Snímek prášku Al_2O_3 z TEM

4.1.2 Příprava keramické suspenze

Pro přípravu vzorků byla jako základní keramická suspenze připravena suspenze se složením 42 obj. % Al_2O_3 (vztaženo k celkovému objemu suspenze). K přípravě keramické suspenze byly použity následující chemikálie:

1. Al_2O_3 (oxid hlinitý, TAIMEI CHEMICALS CO. LTD., Japonsko) s průměrnou velikostí částic 125 nm a čistotou 99,99 %
2. $MgAl_2O_4$ (spinel, TAIMEI CHEMICALS CO. LTD., Japonsko) s průměrnou velikostí částic 120 nm a čistotou 99,99 %
3. Deionizovaná voda
4. Darvan 821A (R.T. Vanderbilt Company, USA) - disperzant
5. Quetol 651 (EGDGE, Electron microscopy sciences, Hatfield, USA) - epoxidová pryskyřice
6. DPTA (dipropylentriamin, Sigma-Aldrich CHEMIE, Německo) - tvrdidlo na bázi aminů

Příprava keramické suspenze na výrobu vzorků zahrnovala odměření a odvážení jednotlivých složek dle vypočítaného chemického složení, které je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1 Složení keramické suspenze

Al_2O_3 [hm. %]	$MgAl_2O_4$ [hm. %]	H_2O [hm. %]	EGDGE [hm. %]	D821A [hm. %]	DPTA [hm. %]
73,0	0,1	19,8	4,8	1,2	1,1

Do kádinky byla na digitálních vahách odvážena deionizovaná voda. Pomocí pipety bylo přidáno určené množství epoxidové pryskyřice Quetol 651 a disperzantu Darvan 821A. Pro lepší homogenizaci byl vzniklý roztok míchán na elektromagnetických míchačkách rychlostí 250 ot./min po dobu asi 5 minut. Do suspenze byl dále přidán Al_2O_3 a prášek $MgAl_2O_4$. $MgAl_2O_4$ v tomto případě funguje jako slinovací aditivum.

Po smíchání všech složek byla suspenze přelita do mlecí nádoby, do které bylo přidáno 300 g ZrO_2 kuliček o průměru 1 mm. Mletí probíhalo v plastové láhvi po dobu 24 hodin. Těsně před finálním zpracováním (odléváním) byla suspenze dohotovena přidáním požadovaného množství tvrdidla DPTA. Po přidání tvrdidla byla suspenze po dobu 120 s míchána, aby došlo k homogennímu rozptýlení přidané látky.

4.1.3 Metody hodnocení suspenze Al_2O_3

Distribuce velikosti částic v keramické suspenzi (složení uvedeno v tabulce 1) byla stanovena pomocí laserového difrakčního analyzátoru velikosti částic (LA-960, Horiba, Japonsko). Suspenze byla zředěna deionizovanou vodou, jejíž pH bylo upraveno na hodnotu odpovídající pH dané suspenze.

Proces gelace keramické suspenze byl zkoumán pomocí reometru (HAAKE MARS II, Thermo Scientific, Německo) vybaveného senzorovým systémem s paralelními deskami (uspořádání disk na disk). Oscilační měření reometrem umožňuje popsat průběh epoxidové reakce, při které dochází ke změně kapalné suspenze na gel.

4.2 Laminování disků a fólií

První část experimentů hledala možnosti, jak laminaci v použitém systému realizovat. Experimentální činnost byla zaměřena zejména na definování vhodného okamžiku nalití druhé vrstvy tak, aby nedošlo ke smísení laminovaných vrstev a zároveň došlo k laminaci vrstev již při samotném odlití pásky. Dále byly zkoumány možnosti nízkotlaké laminace pásek po jejich gelaci či tepelném zpracování. Z důvodů identifikace jednotlivých vrstev byla druhá vrstva suspenze obarvena přidáním Cr_2O_3 a vysoký fázový kontrast na rozhraní byl zajištěn přidáním malého množství (0,1 hm. %) ZrO_2.

4.2.1 Příprava vzorků ve tvaru disků

Práce je zaměřena na zhotovení tenkých keramických folií a jejich laminování, ale pro snadnější popis laminace jednotlivých vrstev v určitém časovém okamžiku (definovaném pomocí gelační křivky suspenze) byla problematika laminování pásek při lití nejprve posuzována na silnostěnných vzorcích v podobě disků o průměru 30 mm a tloušťce asi 4 mm.

Příprava disků Al_2O_3/Al_2O_3+ Cr_2O_3

Základem pro obě suspenze bylo složení uvedené v tabulce 1. Z důvodů optického vyhodnocení kvality rozhraní bylo do části suspenze přidáno malé množství (cca 0,1 hm. %) Cr_2O_3. Malé množství Cr_2O_3 bylo dostatečné pro barevné odlišení vrstev, kdy přídavek Cr_2O_3 zbarví suspenzi do zelena. Množství Cr_2O_3 bylo však vhledem k celkovému množství suspenze dostatečně malé, aby nedošlo k ovlivnění jiných vlastností než rozdílné barvy. Obě suspenze byly stabilizovány disperzantem D821A.

Pro přípravu disků byly použity suspenze mleté 24 h. Po přidání tvrdidla byla suspenze odlita do polyethylenových forem. Bylo vytvořeno 5 druhů disků (vždy 3 kusy v každé sadě). Jednotlivé druhy se lišily časovým odstupem nalití druhé vrstvy. Nejprve (v čase t = 0 s) byla do všech forem nalita bílá suspenze. Jednotlivé sady disků byly označeny písmeny A až E podle časového odstupu.

Disky s označením A byly vytvořeny nalitím druhé vrstvy za 8 minut. Postup přípravy suspenze pro odlití druhé vrstvy byl stejný jako u suspenze tvořící první vrstvu. Z předpřipravené zelené suspenze (s přídavkem Cr_2O_3) bylo odebráno množství cca 30 ml pro jednotlivé sady disků. Odebrané množství bylo na vahách zváženo. Po zvážení bylo do suspenze přidáno dopočítané množství tvrdidla jako u předchozí suspenze a následovala nutná prodleva.

Ostatní skupiny disků byly zhotoveny stejným postupem ale s jinými časovými prodlevami, které jsou uvedeny v tabulce 2. Časové odstupy pro odlití druhé vrstvy keramické suspenze byly zvoleny na základě křivky gelace (časová závislost absolutní hodnoty komplexní viskozity).

Tabulka 2 Časové prodlevy nutné pro zhotovení druhé vstvy disků

Vzorek	Časová prodleva [min]
A	8
B	25
C	58
D	83
E	120

Gelace, sušení a tepelné zpracování disků

Gelace disků probíhala při pokojové teplotě. Formy byly zakryty, aby nedocházelo k jejich vysychání. Poté byly disky přemístěny do klimatizační komory (Weiss, WK3 180/40, Německo), kde probíhalo sušení.

Nejprve byly vzorky sušeny v klimatizační komoře při 20 °C a relativní vlhkosti 95 %. Po dosažení úbytku vody více než 40 %, byl režim sušení 20 °C při 85% relativní vlhkosti. Při úbytku 80 % vody byly vzorky vytaženy z klimatizační komory a volně dosychaly v laboratoři.

Po vysušení vzorků následovalo tepelné zpracování, které se skládalo ze dvou kroků. V prvním kroku byly vzorky vyžíhány při teplotě 900 °C s nulovou výdrží na dané teplotě. Při této operaci byla ze struktury odstraněna pojiva. Druhým krokem bylo slinování vzorků při teplotě 1450 °C po dobu 2 hodin. Režimy žíhání a následného slinování jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Režimy žíhání a slinování

Režim	Ohřev	Výdrž	Chladnutí
Žíhání 900 °C	20–500 °C (0,8 °C/min) 500–900 °C (2 °C/min)	900 °C/0h	900–100 °C (5 °C/min)
Slinování 1450 °C	20–780 °C (5 °C/min) 780–1450 °C (3 °C/min)	1450 °C/2h	1450–500 °C (5 °C/min)

4.2.2 Příprava laminovaných fólií

Zkoumání podmínek gelace při zhotovení laminovaných disků poskytlo důležitý poznatek o optimálním časovém odstupu pro nalití druhé vrstvy, který byl poté využit také při přípravě laminovaných fólií.

Příprava laminované fólie $Al_2O_3/Al_2O_3+Cr_2O_3$, sušení a tepelné zpracování vzorku

Postup zhotovení laminovaných fólií byl podobný jako v případě přípravy disků. Byly použity dva druhy suspenzí, které se barevně odlišovaly díky přídavku 0,1 hm. % prášku Cr_2O_3 do jedné z nich.

Předpřipravená bílá suspenze (bez přídavku Cr_2O_3) byla zvážena a poté bylo do suspenze přidáno dopočítané množství tvrdidla. Po nutné prodlevě (2 minuty) kvůli rovnoměrnému smísení látek následovalo samotný proces odlévání fólie na zařízení pro tape casting, který měl dvoučepelovou geometrii. Výška obou nožů byla pomocí mikrometrových šroubů nastavena na 300 µm. Do prostoru před čepele byla nalita zhotovená suspenze, která byla rovnoměrně rozprostřena po skleněné podložce. Rychlost posuvu čepelí byla konstantní (10 mm/s). Odlitá fólie byla zakryta poklopem, aby se zabránilo jejímu vysychání již na podložce.

Postup přípravy suspenze pro odlití druhé vrstvy byl stejný jako u suspenze tvořící první vrstvu, ale místo bílé suspenze byla použita zelená suspenze (s přídavkem Cr_2O_3). Výška nožů byla nastavena na 800 µm, aby druhá vrstva měla požadovanou tloušťku 500 µm. Následně byly vyrobené pásky po dobu 3 hodin opět zakryty poklopem. Po uplynutí doby potřebné pro úplnou gelaci (3 hodiny), byla fólie sloupnuta z podložky a následně sušena.

Vytvrzené fólie byly ve vlhkém stavu odloupnuty ze skleněné podložky a sušeny v klimatické komoře při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 98 %. Po 24 hodinách byly fólie z klimatické komory vyjmuty a sušeny za laboratorních podmínek po dobu dalších 24 hodin.

Po vysušení vzorku následovalo tepelné zpracování, které se skládalo ze dvou kroků. V prvním kroku byl vzorek vyžíhán při teplotě 900 °C. Během tohoto kroku byla fólie

umístěna mezi dvě porézní desky, aby se zlepšila rovinnost fólie a aby se umožnilo snadné odstraňování plynných produktů porézní strukturou desek. Při této operaci byla ze struktury odstraněna pojiva. Druhým krokem bylo slinování vzorku při teplotě 1450 °C po dobu 2 hodin. Režimy žíhání a následného slinování jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Režimy žíhání a slinování laminované pásky

Režim	Ohřev	Výdrž	Chladnutí
Žíhání 900 °C	20–900 °C (2 °C/min)	900 °C/0h	900–100 °C (5 °C/min)
Slinování 1450 °C	20–780 °C (5 °C/min) 780–1450 °C (3 °C/min)	1450 °C/2h	1450–300 °C (5 °C/min)

Příprava laminované fólie $Al_2O_3/Al_2O_3 + ZrO_2$

Dalším typem připravené laminované fólie byla fólie, která místo přídavku Cr_2O_3 obsahovala přídavek 0,1 hm. % ZrO_2. Opět byly použity dva druhy suspenzí, které se odlišovaly přidáním prášku ZrO_2 do jedné z nich.

Postup přípravy suspenze i samotné odlití bylo totožné jako v případě předchozí fólie (včetně tloušťky jednotlivých vrstev, časového odstupu nalití druhé vrstvy i celkové doby gelace přikryté pásky na skleněné podložce). Rozdíl nebyl ani v průběhu sušení a tepelného zpracování.

Příprava laminované fólie Al_2O_3/Al_2O_3

Posledním druhem zhotovené laminové fólie byla dvouvrstvá fólie, u které byly tentokrát obě vrstvy vytvořeny ze stejné suspenze obsahující pouze keramický prášek Al_2O_3 bez přídavku jiných keramických prášků. Postup přípravy a odlití suspenze byly opět shodné s předchozími případy přípravy fólií.

4.2.3 Laminace fólií ve stavu po zgelování, po vysušení i po tepelném zpracování

Kromě laminace fólií pomocí přímého nalití jednotlivých suspenzí na sebe s optimálním časovým rozestupem, byla vyzkoušena také možnost laminovat fólie v určitých etapách jejich zpracování (ve stavu po zgelování, po vysušení i po tepelném zpracování).

Pro testování tohoto druhu laminace byly metodou gel–tape casting zhotoveny keramické fólie na bázi Al_2O_3. Na jejich přípravu byly opět použity dva druhy suspenzí stejně jako v předchozím popisu laminace fólií a disků. Suspenze se barevně odlišovaly díky přídavku 0,1 hm. % prášku Cr_2O_3 do jedné z nich.

Byly testovány možnosti laminace fólií ve třech stádiích jejich zpracování. Připravené fólie na sebe nebyly vrstveny již při odlévání suspenzí, ale k jejich spojení došlo až po zgelování, po vysušení a po tepelném zpracování (po žíhání). Pro všechny uvedené případy byly z fólií o tloušťce 300 μm zhotoveny vzorky ve tvaru obdélníků o rozměrech 10x20 mm. Spodní vrstvu laminované struktury představovala fólie vytvořená čistě z Al_2O_3 a horní vrstvou byla fólie s přídavkem Cr_2O_3. Obdobné dvojice fólií byly využity pro všechny tři testované způsoby vytvoření laminátů.

V případě laminace ve stavu po zgelování byly při sušení fólie položeny na sebe, ale nebylo aplikováno žádné zatížení jako při následném tepelném zpracování. Pro společné sušení byly vytvrzené fólie ve vlhkém stavu odloupnuty ze skleněné podložky a sušeny v klimatické komoře při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 98 %. Po 24 hodinách byly fólie z klimatické komory vyjmuty a sušeny za laboratorních podmínek po dobu dalších 24 hodin. Po ukončení sušení byla dvojice zhotovených fólií umístěna mezi dvě desky. Na horní desku byly navršeny další destičky, které sloužily jako závaží. Z hmotnosti závaží bylo stanoveno zatížení dvojice fólií, které mělo hodnotu 0,01 N/mm^2. Takto zatížená dvojice fólií byla společně tepelně zpracována. Tepelné zpracování se skládalo ze dvou kroků. V prvním kroku byly vzorky vyžíhány při teplotě 900 °C s nulovou výdrží na dané teplotě. Při této operaci byla ze struktury odstraněna pojiva. Druhým krokem bylo slinování vzorků při teplotě 1450 °C po dobu 2 hodin. V průběhu žíhání i následného slinování bylo aplikováno stejné zatížení. Režimy žíhání a slinování jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 Režimy žíhání a slinování laminované struktury

Režim	Ohřev	Výdrž	Chladnutí
Žíhání 900 °C	20–900 °C (2 °C/min)	900 °C/0h	900–100 °C (5 °C/min)
Slinování 1450 °C	20–780 °C (5 °C/min) 780–1450 °C (3 °C/min)	1450 °C/2h	1450–300 °C (5 °C/min)

Stejným způsobem jako laminace ve stavu po zgelování probíhala také laminace ve stavu po vysušení. Rozdíl byl pouze v tom, že sušení neprobíhalo společně, ale u každé fólie zvlášť. Pro sušení byly vytvrzené fólie opět ve vlhkém stavu odloupnuty ze skleněné podložky a sušeny v klimatické komoře a poté za laboratorních podmínek stejným způsobem jako v předchozím případě. Režimy žíhání a následného slinování (včetně aplikovaného zatížení) byly také stejné jako v předchozím případě laminace.

Posledním testovaným způsobem laminace dvou fólií byla laminace ve stavu po tepelném zpracování. Gelace, sušení i žíhání fólií neprobíhalo společně, ale každá fólie byla zpracována samostatně postupem uvedeným dříve. Fólie na sebe byly navrstveny až před slinováním. Dvojice fólií byla společně slinována při stejném aplikovaném zatížení, které bylo použito i v předchozích případech (0,01 N/mm^2). Režimy žíhání a následného slinování jsou stejné jako v případě laminace ve stavu po zgelování (uvedeno v tabulce 5).

4.2.4 Hodnocení laminovaných disků světelnou mikroskopií

Pro přípravu každého disku byly použity dva druhy suspenze, které se barevně odlišovaly. Pro posouzení kvality rozhraní byly disky po vysušení rozřezány kolmo na rozhraní na pásy o tloušťce asi 3 mm (znázorněno na obr. 26). Vrstvy vytvořily v jednotlivých případech rozdílná rozhraní, která byla dále zkoumána pomocí stereolupy a světelného mikroskopu.

Obr. 26 Disk upravený pro pozorování rozhraní na světelném mikroskopu a stereolupě

4.2.5 Hodnocení laminovaných fólií skenovací elektronovou mikroskopií (SEM)

Rozhraní vrstev laminovaných keramických fólií byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, VERIOS 400L, FEI, Brno). Pro pozorování vzorků na elektronovém mikroskopu musí být zajištěno, že jsou vzorky elektricky vodivé. Nevodivé vzorky je nutné před pozorováním napovlakovat tenkou vrstvičkou vodivého materiálu. Bylo hodnoceno rozhraní keramické vrstvy.

4.2.6 Metody hodnocení kvality keramiky Al_2O_3

Hustota nelaminovaných keramických fólií slinutých na 1450 °C byla zjištěna pomocí Archimedovy metody (dle normy EN 623-2). Vzorky byly váženy na laboratorních vahách (Denver Instruments, USA) s přesností 0,0001 g. Jako kapalné prostředí byla použita voda s malým přídavkem smáčedla.

Střední velikost zrn nelaminovaných keramických fólií slinutých na 1450 °C byla stanovena pomocí lineární průsečíkové metody. Vzorky byly leštěny a následně leptány při teplotě 1400 °C po dobu 10 minut. Mikrostruktura naleptaných vzorků byla vyfocena na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) (Verios 460L, ThermoFisher Scientific, Česká republika). Na fotografiích mikrostruktury byla vytvořena síť úseček a poté byl vyhodnocen počet hranic zrn protnutých jednotlivými úsečkami. Zrna ve struktuře mohou být různě deformována, proto bylo pro vyhodnocení použito 6 úseček (3 v horizontálním směru a 3 ve směru vertikálním). Hodnocený soubor obsahoval minimálně 400 zrn. Po přepočtu měřítka byla spočítána průměrná velikost zrn (dle ČSN EN 623-3).

Pevnost materiálu byla vyhodnocena jako biaxiální pevnost tenkých foliích. Pevnost byla změřena v uspořádání „ball-on-three-balls“ (B3B) [81, 82]. K měření pevnosti bylo

použito univerzální měřící zařízení (8862, Instron, USA). Vzorky pro měření pevnosti měly rozměr 3x4 mm s tloušťkou kolem 190 µm. Přesná tloušťka jednotlivých vzorků byla změřena před vlastním stanovením pevnosti. Biaxiální pevnost byla vypočtena ze vztahu

$$\sigma_{B3B} = f\frac{F}{t^2},$$

kde σ_{B3B} je pevnost v MPa, F je lomová síla (N) a t je tloušťka vzorku (mm). Faktor f je bezrozměrné číslo závisející na zatěžovací konfiguraci a geometrii vzorku. Faktor f byl vypočítán pomocí numerického modelu [82].

Z výsledků byla určena střední hodnota pevnosti a kvůli statistické povaze křehkosti materiálu byly výsledky zpracovány do podoby Weibullova grafu, ze kterého byla určena Weibullova pevnost a Weibullův modul.

4.3 Keramické vrstvy připravené metodou spin coating

Druhá část experimentálního zkoumání byla zaměřena na zhotovení keramických vrstev, které byly nanášeny na substrát, jehož vlastnosti měly být nanesenou vrstvou vylepšeny. Jedná se o vytvoření funkčních vrstev. Pro přípravu keramických materiálů s vylepšenými vlastnostmi byla využita sol-gel metoda v kombinaci s metodou spin coating.

Pro zkoumání možností laminace byly jako substrát opět využity keramické fólie na bázi oxidu hlinitého připravené metodou gel–tape casting. Byla zkoumána kvalita nanesených vrstev TiO_2 v závislosti na teplotě žíhání a chemickém složení výchozího solu.

4.3.1 Příprava titaničitého solu

K syntéze tenkých vrstev TiO_2 byla použita sol-gel metoda. Použitým alkoxidem byl isopropoxid titaničitý, který byl smíchán s xylenem v různých poměrech. Byl připraven neředěný roztok isopropoxidu titaničitého a další roztok (isopropoxid titaničitý:xylen) s ředěním 2:1, 1:1 a 1:2 (hm. %). Posledním typem připraveného roztoku byl roztok s ředěním 1:2 obohacený o částice TiO_2.

4.3.2 Příprava vzorků metodou spin coating

Tenké vrstvy byly laboratorně připravovány technikou spin coating. Jako substrát pro nanášení vrstev připraveného solu byla použita fólie z oxidu hlinitého zhotovená metodou gel–tape casting, jak bylo popsáno již dříve. Z fólie byly vytvořeny čtverečky o rozměrech 10x10 mm. Před nanesením vrstvy byly slinuté vzorky mechanicky leštěny, aby byly odstraněny případné nerovnosti povrchu a nebylo ovlivněno hodnocení kvality vrstev TiO_2.

Depozice vrstev sestávala z připevnění substrátu na přístroj a nanesení cca 10 µl připraveného solu. Spin coating probíhal při rychlosti rotace asi 3000 ot./min. Rotací po dobu 10 s vznikla rovnoměrná vrstva TiO_2.

Pro každý ze zkoumaných solů byly připraveny 4 vzorky, které byly následně tepelně zpracovány v peci při různých teplotách (400 °C, 550 °C, 750 °C, 1000 °C).

4.3.3 Hodnocení vzorků skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a rentgenovou difrakční analýzou

Kvalita keramických vrstev TiO_2 nanesených na fólie Al_2O_3 pomocí metody spin coating byla zkoumána pomocí SEM. Pro pozorování vzorků na elektronovém mikroskopu musí být zajištěno, že jsou vzorky elektricky vodivé. Nevodivé vzorky je potřeba před pozorováním napovlakovat tenkou vrstvičkou vodivého materiálu. Zkoumané vzorky byly pomocí uhlíkové pásky upevněny na hliníkový terčík. Následně bylo provedeno nauhličení. Po uvedené přípravě byly vzorky pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM, VERIOS 400L, FEI, Brno) a byla hodnocena morfologie nanesené keramické vrstvy.

Příprava vzorku na pozorování řezu TiO_2 vrstvou byla provedena pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB/SEM, HELIOS NanoLab 660, FEI, Česká republika).

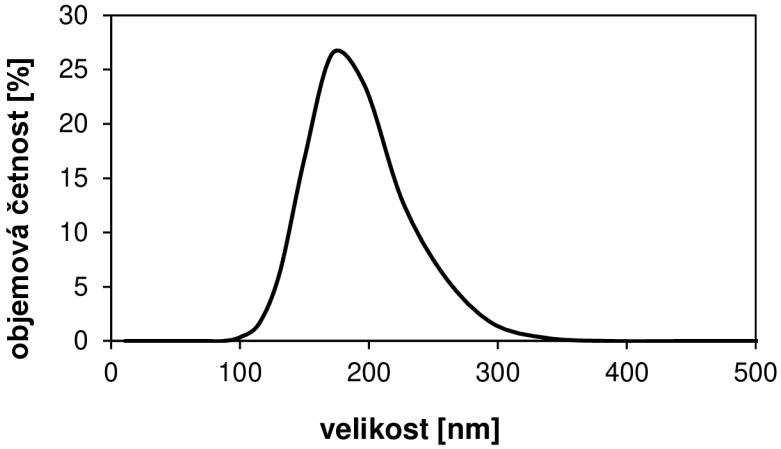
Kromě mikrostruktury bylo cílem zhodnotit výsledné fázové složení vzorků, proto byla provedena také rentgenová difrakční analýza. Krystalická struktura byla charakterizována rentgenovým difraktometrem. Jedna vrstva TiO_2 nebyla dostatečně silná, aby mohla být analýza provedena, proto bylo vytvořeno deset vrstev. Postup byl totožný jako v případě přípravy jedné vrstvy, pouze bylo nutné proces desetkrát zopakovat.

5 Výsledky experimentů a jejich diskuze

5.1 Vyhodnocení keramické suspenze

5.1.1 Výsledky hodnocení keramické suspenze Al_2O_3

Distribuce velikosti částic ve zkoumané keramické suspenzi (složení uvedeno v předchozí kapitole v tabulce 1) je znázorněna na obr. 27. Částice oxidu hlinitého byly stabilizovány disperzantem Darvan 821A. Střední hodnota velikosti částic odpovídá velikosti částic 165 nm.

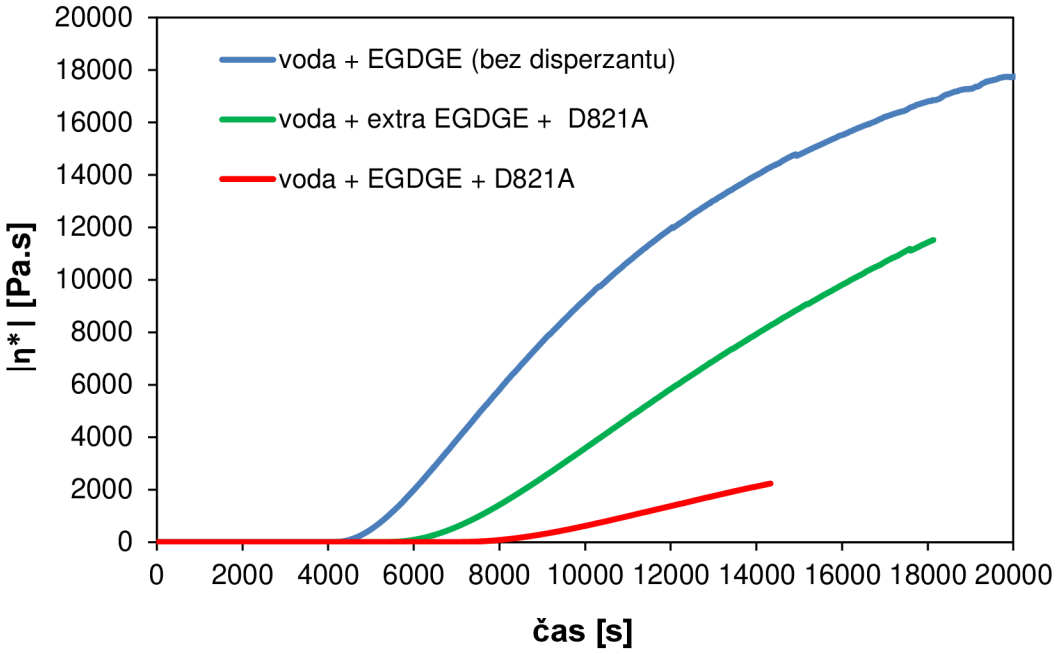


Obr. 27 Distribuce velikosti částic v keramické suspenzi

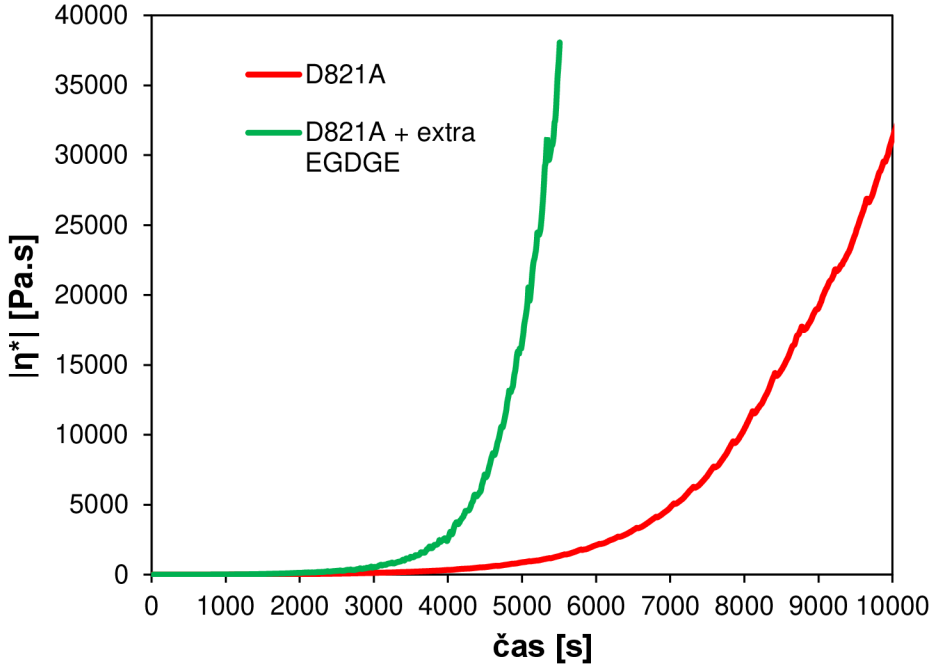
Účinek disperzantu na gelaci epoxidové pryskyřice byl zkoumán za použití vodného roztoku epoxidových monomerů bez přidání keramického prášku. Obr. 28 zachycuje závislost absolutní hodnoty komplexní viskozity epoxidového roztoku na čase (bylo přidáno tvrdidlo).

Z křivek na obr. 29 lze určit dobu potřebnou pro zahájení polymerace, celkovou dobu vytvrzení (polymerace) a hodnotu komplexní viskozity. Systém bez disperzantu, který byl tvořen pouze z vody, DPTA a EGDGE, vykazoval nejvyšší viskozitu ze všech zkoumaných systémů. Z toho je patrné, že disperzant ovlivňuje vytvrzování. Snižuje viskozitu epoxidového gelu a prodlužuje čas polymerace. Důvodem je interakce karboxylové skupiny disperzantu s epoxyskupinou monomeru EGDGE, což vede ke vzniku nereaktivních látek a ke snížení počtu reaktivních epoxidových skupin, které jsou důležité pro tvorbu polymerní sítě [83]. Negativní vliv disperzantu na průběh gelace může být překonán přídavkem 25 % epoxidové pryskyřice EGDGE k běžnému množství.

Obdobný účinek disperzantu byl pozorován také u suspenzí, které obsahovaly kromě epoxidového roztoku i keramický prášek. Celková doba vytvrzování suspenzí pro zvýšený obsah EGDGE byla stanovena na 215 minut, pro běžné množství EGDGE je doba polymerace 197 minut.



Obr. 28 Časová závislost absolutní hodnoty komplexní viskozity epoxidových roztoků bez prášku



Obr. 29 Časová závislost absolutní hodnoty komplexní viskozity keramických suspenzí

5.1.2 Výsledky hodnocení kvality keramiky Al_2O_3

Pro stanovení hustoty nelaminovaných slinutých fólií byla použita Archimédova metoda. Pro výpočet relativních hustoty materiálu byly použity hodnoty teoretické hustoty materiálu 3,987 g.cm^{-3}. Hustoty vzorků byly téměř stejné pro obvyklé i nadměrné množství EGDGE. Střední velikost zrn vzorků byla pro oba obsahy EGDGE také velmi podobná (bylo ověřeno pomocí statistického srovnání t-testem). Pro hustotu a velikost zrna jsou uvedeny 95% intervaly spolehlivosti. Zjištěné údaje jsou uvedeny v tabulce 6.

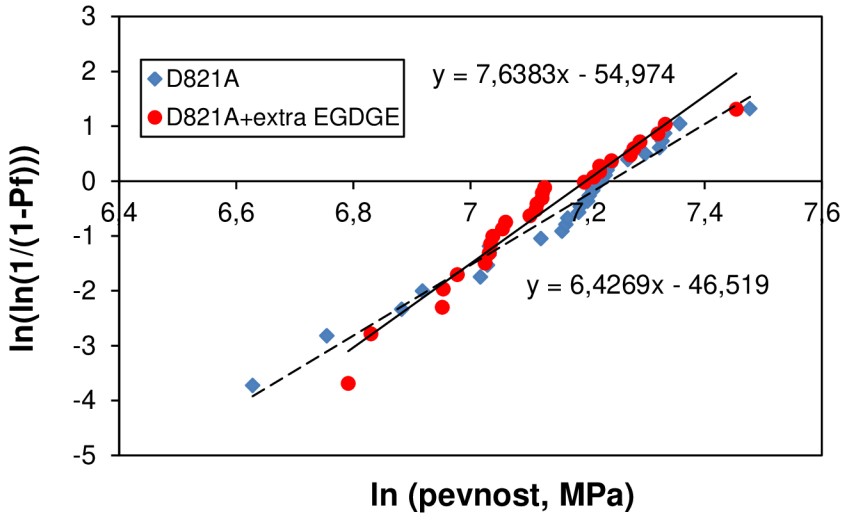
Tabulka 6 Hustota a velikost zrna slinovaných pásek

páska	hustota po slinování [%]	velikost zrna [nm]
D821A	99,90 ± 0,11	1209 ± 101
D821A + extra EGDGE	99,99 ± 0,12	1162 ± 103

Výsledky měření biaxiální pevnosti pásek o tloušťce 190 µm jsou shrnuty v tabulce 7 a odpovídající Weibullovy grafy jsou uvedeny na obr. 30. Pro obvyklé i nadměrné množství EGDGE dosáhly fólie téměř stejné Weibullovy pevnosti i Weibullových modulů. Pro průměrnou pevnost vzorků jsou uvedeny 95% intervaly spolehlivosti.

Tabulka 7 Biaxiální pevnost slinovaných pásek

páska	průměrná pevnost [MPa]	Weibullova pevnost [MPa]	Weibullův modul [MPa]
D821A	1296 ± 83	1390	7,24
D821A + extra EGDGE	1256 ± 74	1334	7,19

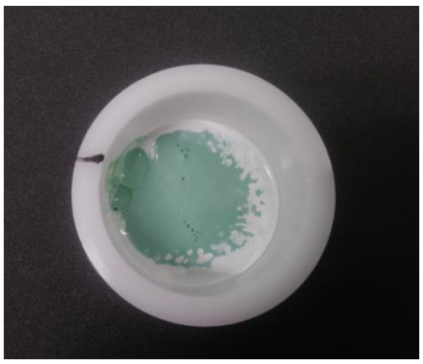


Obr. 30 Weibullovy grafy slinutých fólií z oxidu hlinitého

5.2 Vyhodnocení možností laminování disků a fólií

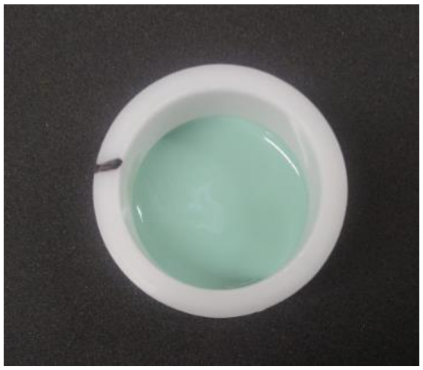
5.2.1 Laminace vrstev – disky

Bylo získáno několik sad vzorků ve tvaru disků, jejichž příprava se lišila délkou prodlevy před nalitím druhé vrstvy keramické suspenze (zelená suspenze s obsahem Cr_2O_3). U vzorků A (časová prodleva 8 minut) jsou obě vrstvy znatelně promíchané, což lze vidět již při nalití suspenzí do plastové formy. Situace je dokumentována na obr. 31.



Obr. 31 Promíchané vrstvy u disku A (suspenze v plastové formě)

V případě dalších vzorků (B až E) dochází k prodlužování časového intervalu před nalitím druhé vrstvy a první vrstva (bílá směs) má tedy více času pro optimální zatuhnutí. Již u vzorků B bylo zaznamenáno výrazné zlepšení a nepromíchání vrstev (znázorněno na obr. 32).



Obr. 32 Nepromíchané vrstvy u disku B (suspenze v plastové formě)

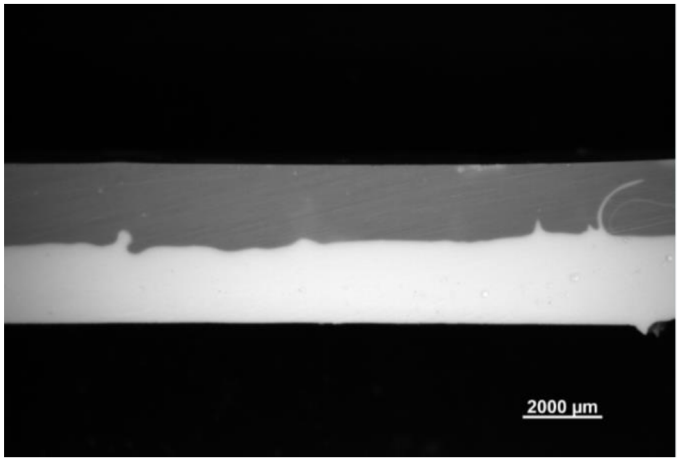
Jako optimální doba nalití druhé vrstvy byla zvolena časová prodleva použitá u disků C, což odpovídá prodlevě 58 minut. U disků C nedošlo ani k částečnému promíchání suspenzí a vzorky lze bez delaminace vytáhnout z forem. Příliš dlouhá časová prodleva u disků E (120 minut) nevedla k lepším výsledkům, ale naopak způsobila delaminaci jednotlivých vrstev při manipulaci či řezání vzorků. Pro potvrzení závěru bylo nutné ověření kvality rozhraní ze snímků vytvořených na stereolupě a světelném mikroskopu.

5.2.2 Vyhodnocení rozhraní mezi vrstvami u jednotlivých sad vzorků

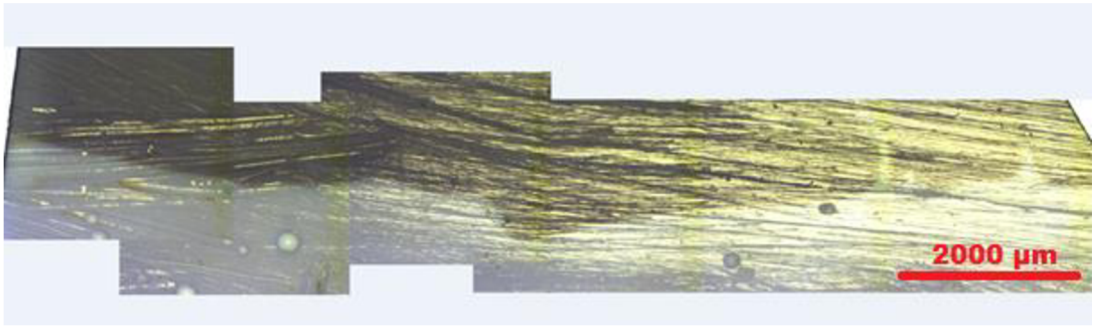
Vysušené rozřezané disky byly zkoumány pomocí stereolupy a světelného mikroskopu. Byla pozorována rozhraní vrstev jednotlivých druhů vzorků. Potvrdily se závěry získané při pozorování vzorků v plastových formách a poté po vyjmutí z těchto forem. Na obrázcích 33 až 42 jsou zobrazena rozhraní vrstev disků. Na základě získaných poznatků bylo možné na gelační křivce vyznačit oblasti vhodné pro tvorbu laminované struktury a oblasti, kde naopak nelze získat laminovanou strukturu požadované kvality.

Disk A

U vzorků A jsou obě vrstvy znatelně promíchané, což bylo patrné již z fotografií pořízených při nalití suspenzí do plastové formy. Monomery přítomné v použitých suspenzí nejsou pospojované, zatím nejsou chemickou vazbou navázány na okolní monomery. Dochází k výraznému promíchání kapalin, což je patrné i z obr. 33 a 34. Získané rozhraní nemá požadovanou kvalitu. Rozhraní vrstev není ostře oddělené. Důvodem je krátká časová prodleva 8 minut. Pro získání kvalitnějšího rozhraní je tedy potřebný delší časový interval pro vytvrzení první nalité vrstvy. Polymerační reakce se musí dostat do pokročilejšího stádia.



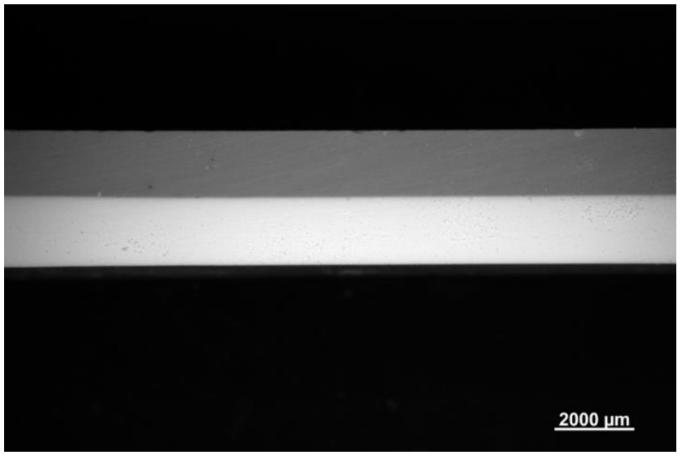
Obr. 33 Rozhraní vrstev disku A zobrazené pomocí stereolupy



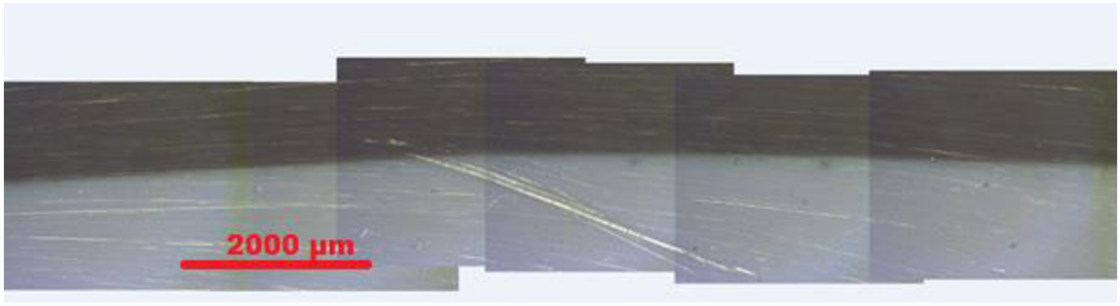
Obr. 34 Rozhraní vrstev disku A zobrazené pomocí světelného mikroskopu

Disk B

V případě vzorků B dochází k nalití druhé vrstvy po delším časovém okamžiku a první vrstva má více prostoru pro zatuhnutí (prodleva 25 min). Rozhraní vrstev je ostře oddělené, bez náznaků delaminace či jiných vad. Situace je znázorněna na obr. 35 a 36. Nedochází k delaminaci vrstev ani k promíchání kapalin. Lze předpokládat, že dochází k chemické vazbě na rozhraní pásek díky nenasycené polymerační reakci při gelaci. Monomery se začínají pomalu propojovat, ale pořád se ještě v suspenzích nachází množství volných monomerů a také volného tvrdidla. Polymerační reakce tedy stále může pokračovat. Vrstvy jsou sice více odděleny než v případě disků A, ale stále dochází k mikropromíchání kapalin na rozhraní, což může mít negativní dopad na kvalitu tohoto rozhraní. Z toho lze vyvodit závěr, že časová prodleva 25 minut stále ještě není dostatečná a první vrstva vyžaduje více času pro své částečné vytvrzení.



Obr. 35 Rozhraní vrstev disku B zobrazené pomocí stereolupy



Obr. 36 Rozhraní vrstev disku B zobrazené pomocí světelného mikroskopu

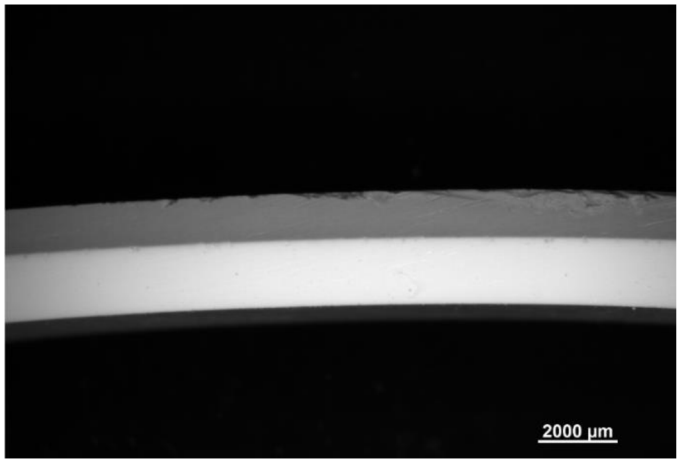
Disk C

Rozhraní u vzorků C (prodleva 58 minut) se morfologicky jeví velmi podobně jako rozhraní u vzorků B. Rozhraní neobsahuje žádné vady a nedochází k delaminaci. Vzhledem k pokročilejšímu stupni gelace první nalité vrstvy je riziko promísení vrstev nižší než u varianty B při zachování srovnatelné kvality rozhraní. Rozhraní vrstev u vzorku C je

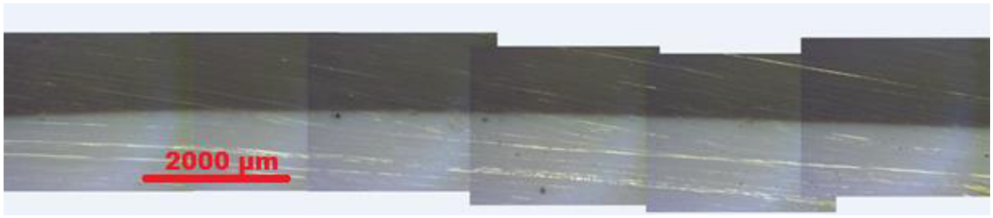
na obr. 37 a 38. Vrstvy jsou propojeny při polymerační reakci tak jako v případě vzorku B. Volné monomery se však v této fázi polymerace už pravděpodobně vůbec nevyskytují. Dochází k postupnému vytváření polymerní sítě, která obklopuje keramické částice.

Časový odstup 58 minut se nachází zhruba uprostřed oblasti vhodné pro přípravu laminované struktury. V této oblasti dochází k vytváření sítě a obě vrstvy se můžou propojit chemickou vazbou, což je žádoucí. V krajních intervalech zmíněné oblasti může vlivem neplánovaného zvýšení nebo snížení teploty probíhat polymerace rychleji nebo pomaleji, což by mělo negativní dopad na očekávaný výsledek. Střed vhodné oblasti nejjistěji zaručuje uspokojivý výsledek.

Časová prodleva 58 minut byla tedy zvolena jako optimální odstup pro nalití druhé vrstvy, aby bylo dosaženo co nejlepší kvality rozhraní a zároveň byla brána v úvahu rozumná časová náročnost.



Obr. 37 Rozhraní vrstev disku C zobrazené pomocí stereolupy

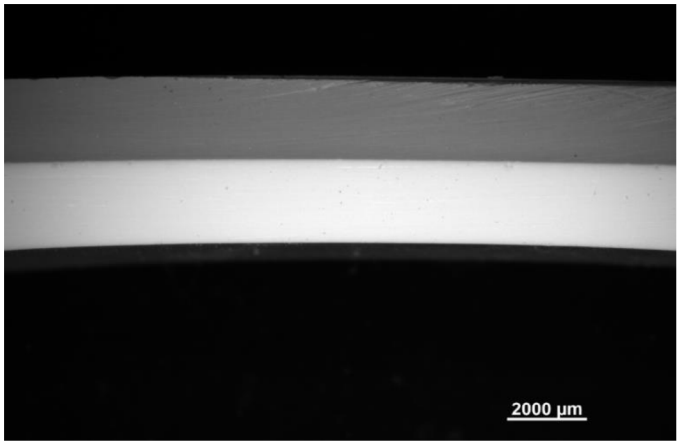


Obr. 38 Rozhraní vrstev disku C zobrazené pomocí světelného mikroskopu

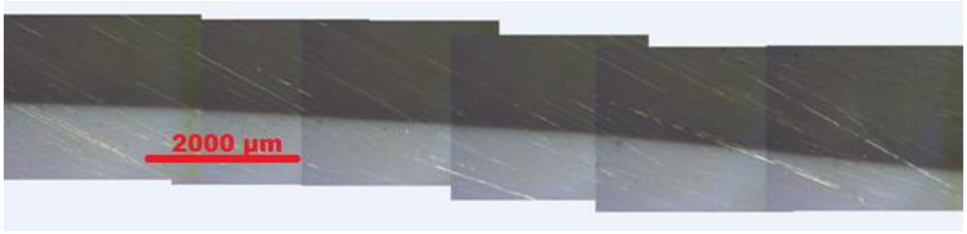
Disk D

Rozhraní vrstev v případě disků D je velmi podobné jako u disků B a C. Rozhraní vrstev disků D je znázorněno na obr. 39 a 40. Vrstvy jsou propojeny chemickými vazbami a nedochází k delaminaci vrstev. Delší časový interval mezi odlitím druhé vrstvy (prodleva 83 min) prodlužuje časovou náročnost technologického postupu, ale bez známek zlepšení kvality rozhraní.

Kromě požadovaného spojení vrstev a získání kvalitního rozhraní je potřeba zvažovat také aplikační smysl. Technologický postup by se měl snažit dosáhnout ekonomicky co nejvýhodnějšího výsledku a minimalizovat časovou náročnost, pokud to není na úkor materiálové kvality. I přes dosažení uspokojivé kvality rozhraní se z výše uvedených důvodů nevyplatí delší časový odstup pro odlití druhé vrstvy, než byl použit v případě disků C (prodleva 58 minut).



Obr. 39 Rozhraní vrstev disku D zobrazené pomocí stereolupy



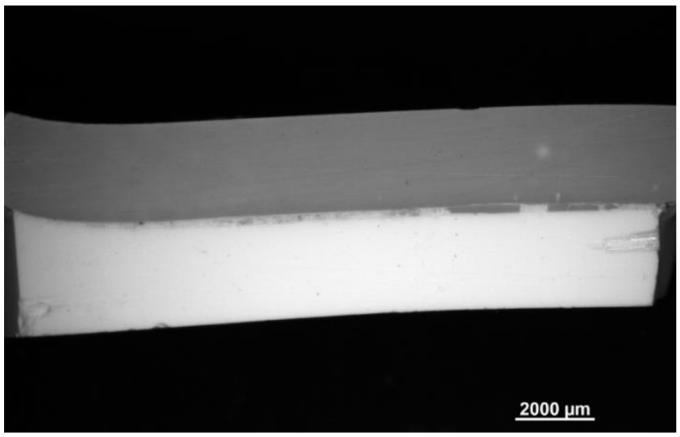
Obr. 40 Rozhraní vrstev disku D zobrazené pomocí světelného mikroskopu

Disk E

Příliš dlouhá časová prodleva u disků E (120 minut) vedla ke zhoršení výsledků. Ze snímků (obr. 41 a 42) je patrná špatná kvalita rozhraní. Dochází k delaminaci jednotlivých vrstev již při vytažení vzorků z forem nebo během jiné manipulace s nimi. Pravděpodobně nedochází k požadovanému chemickému spojení obou vrstev a rozhraní vrstev je jen slabě vázáno, což neposkytuje dostatečnou pevnost spoje.

Dá se předpokládat, že nalití druhé vrstvy ve finální fázi gelace neumožní chemické propojení obou vrstev, jelikož chemické vazby na rozhraní jsou v tuto chvíli již nasyceny. Spodní vrstva byla již úplně zesíťovaná v okamžiku nalití druhé vrstvy a nezůstaly žádné volné vazby, které by umožnily chemické propojení obou vrstev.

V důsledku polymerního smrštění byla ze spodní vrstvy vytlačena přebytečná voda (přítomná kvůli použití gelující vodné suspenze), což ještě zhoršilo kvalitu rozhraní a možnost dobrého provázání vrstev.

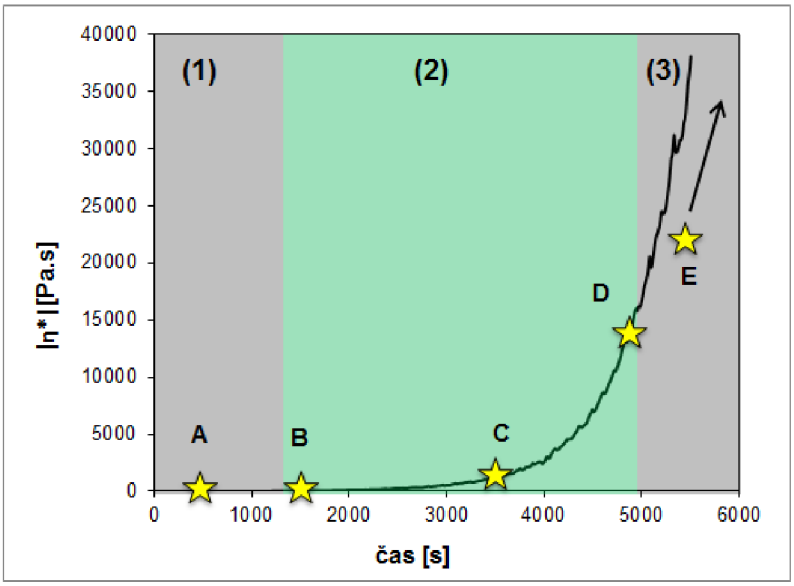


Obr. 41 Rozhraní vrstev disku E zobrazené pomocí stereolupy

Obr. 42 Rozhraní vrstev disku E zobrazené pomocí světelného mikroskopu

Na obr. 43 je gelační křivka s vyznačenými body odlití druhé vrstvy. Křivka je rozdělena na oblasti, které popisují, zda je daný úsek gelační křivky vhodný nebo nevhodný pro odlití druhé vrstvy. V oblasti (1) se nachází volné monomery rozpuštěné v rozpouštědle. Keramická suspenze má nízkou viskozitu. Gelační křivka v počátečních fázích procesu roste velmi pomalu. Po přidání tvrdidla se monomery postupně propojují s jiným monomerem, ale některé monomery stále zůstávají osamocené. V oblasti (2) se již nenachází žádné volné monomery, pouze volné tvrdidlo. Monomery mají více funkčních skupin, kterými vytvoří vazbu s více než jedním dalším monomerem. Dochází k postupnému síťování a vytváření 3D sítě. Pro oblast (3) je typická přítomnost již vytvořené 3D sítě. V ideálním případě se ve struktuře v tomto okamžiku nevyskytují žádné volné vazby.

Oblasti (1) a (3) vyznačují oblasti nevhodné pro přípravu laminované struktury. V oblasti (1) dochází k promíchávání kapalin při tvorbě více vrstev. V oblasti (3) je již první vrstva zcela zesíťovaná a nezbývají volné vazby pro chemické propojení s druhou vrstvou. Oblast (2) vyznačuje oblast vhodnou pro přípravu laminované struktury, protože právě v této oblasti dochází k procesu vytváření sítě a obě vrstvy se mohou propojit chemickou vazbou. Uvedená gelační křivka funguje pro zkoumaný systém, pro jiné systémy by bylo potřeba určit vlastní gelační křivky.

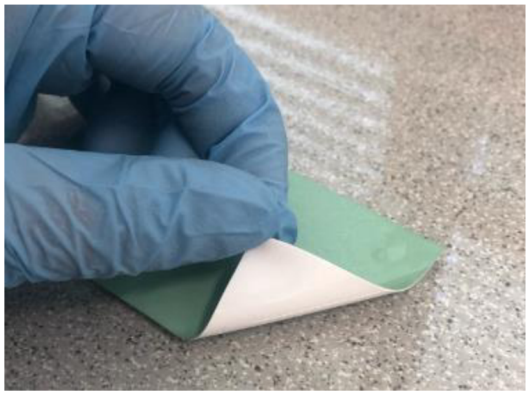


Obr. 43 Gelační křivka s vyznačenými vhodnými a nevhodnými oblastmi pro odlití druhé vrstvy

5.2.3 Získané laminované fólie

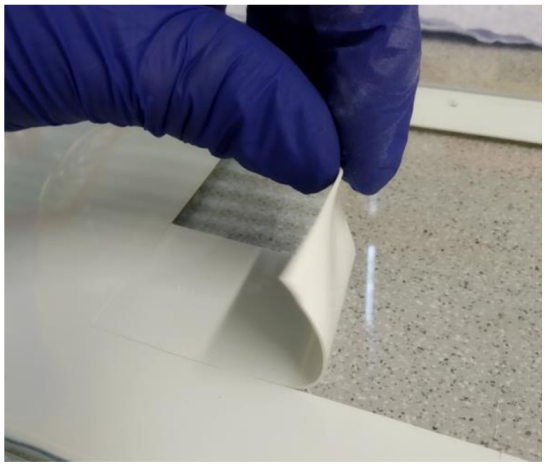
Bylo získáno několik druhů laminovaných fólií v závislosti na použitém keramickém prášku. První vrstva byla vždy tvořena keramickou suspenzí obsahující prášek Al_2O_3. Druhá vrstva byla ve všech případech na první vrstvu nalita s časovým odstupem 58 minut, ale pro jednotlivé druhy laminovaných fólií se lišila svou tloušťkou a mírně svým složením (kvůli přídavku Cr_2O_3 nebo ZrO_2 k základnímu prášku Al_2O_3).

Laminovaná fólie, která se skládá z vrstev o stejném složení jako v případě vrstev laminovaných disků (Al_2O_3/Al_2O_3 + 0,1 hm. % Cr_2O_3), je ukázána na obr. 44 ve stavu po gelaci. Díky přídavku Cr_2O_3 můžeme obě vrstvy odlišit kvůli rozdílné barvě. Při pozorování rozhraní na skenovacím elektronovém mikroskopu však vrstvy nebyly rozlišitelné. Malé množství chromu bylo obtížně detekovatelné pomocí chemické analýzy a navíc docházelo k difuzi Cr i do nedopované fólie a tudíž bylo obtížné určit přesnou polohu rozhraní laminovaných vzorků.

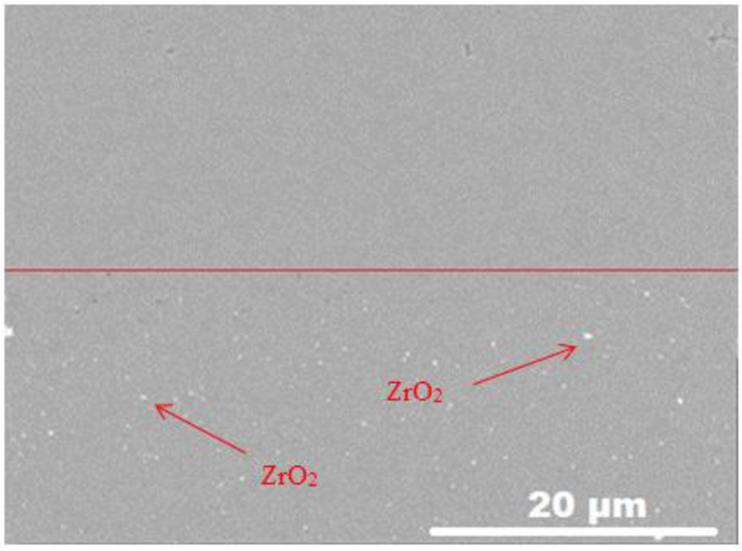


Obr. 44 Laminovaná fólie $Al_2O_3/Al_2O_3 + Cr_2O_3$ po gelaci

Další vytvořenou laminovanou fólií byla fólie, jejíž druhá vrstva obsahovala přídavek ZrO_2 (Al_2O_3/Al_2O_3 + 0,1 hm. % ZrO_2). Přídavek ZrO_2 nezpůsobuje barevné rozlišení jako v případě přídavku Cr_2O_3, což lze vidět na obr. 45. Výhodou přidání ZrO_2 je odlišení vrstev při pozorování na skenovacím elektronovém mikroskopu. Díky výrazně odlišným atomovým hmotnostem Zr a Al lze pouhým rozdílem v kontrastu odlišit zrna Al_2O_3 a ZrO_2. Navíc vzájemná rozpustnost obou složek je nulová a přesnou polohu rozhraní lze díky tomu přesně určit. Snímek z elektronového mikroskopu je na obr. 46. Zrna s výrazně větším kontrastem (ZrO_2) odpovídají druhé vrstvě. Rozhraní je definováno jako oblast, ve které dochází k přechodu z oblasti se ZrO_2 zrny do oblasti bez těchto zrn. Tloušťka jednotlivých vrstev odpovídá předpokládaným tloušťkám.



Obr. 45 Laminovaná fólie $Al_2O_3/Al_2O_3 + ZrO_2$ po gelaci

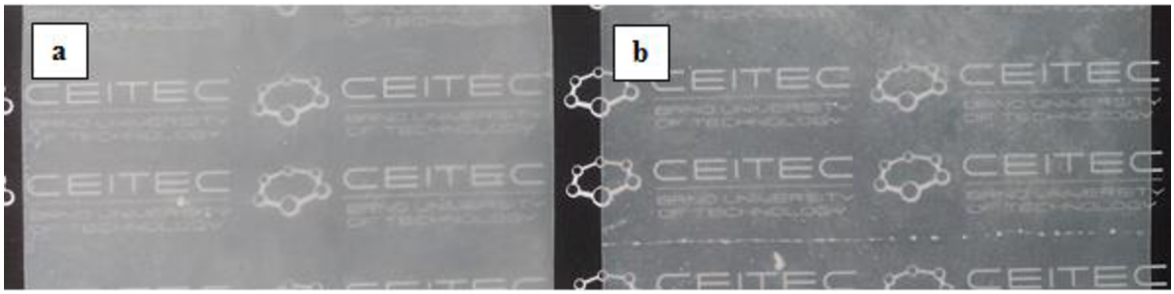


Obr. 46 SEM snímek laminované fólie $Al_2O_3/Al_2O_3 + ZrO_2$

Pro možnost lepšího posouzení kvality rozhraní laminovaných fólií byla zhotovena dvouvrstvá fólie, u které byly obě vrstvy tvořeny Al_2O_3. Kvalitu laminace lze posoudit podle transparentnosti získané vícevrstvé fólie ve stavu po slinování. Na obr. 47 lze vidět

porovnání transparentnosti laminované dvouvrstvé fólie (vlevo), která má ve slinutém stavu celkovou tloušťku 400 µm, a jednovrstvé fólie (vpravo), která má ve slinutém stavu tloušťku 200 µm.

Mírný rozdíl v transparentnosti je tedy zapříčiněn rozdílnou tloušťkou laminované a nelaminované fólie. Lze však říci, že i v případě laminované fólie bylo dosaženo kvalitní laminace vrstev, která nevede k výraznému zhoršení transparentnosti vzorku vlivem vad na rozhraní mezi jednotlivými vrstvami.

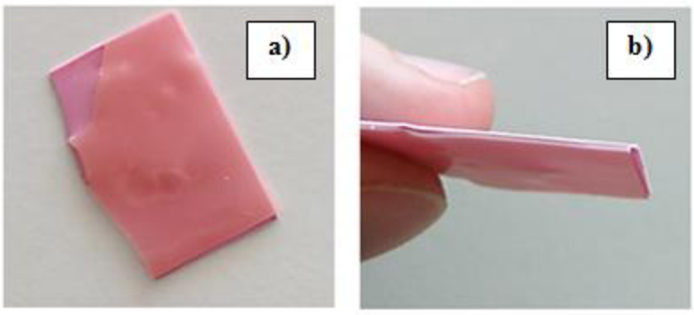


Obr. 47 a) laminovaná dvouvrstvá fólie Al_2O_3/Al_2O_3, b) jednovrstvá fólie z Al_2O_3

5.2.4 Hodnocení laminace fólií ve stavu po zgelování, po vysušení a po tepelném zpracování

Byla vyzkoušena také možnost laminovat fólie ve stavu po zgelování, po vysušení i po tepelném zpracování. Laminací fólií ve stavech po zgelování a po vysušení nebylo dosaženo kvalitního spoje, což je patrné z obr. 48. Oba případy laminace vedly ke shodným výsledkům. U těchto vzorků docházelo jen k bodovému spojení a pevnost takového spoje byla nízká.

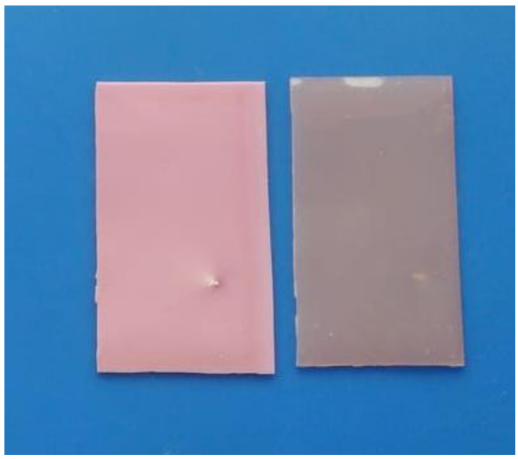
K oddělení laminovaných vrstev docházelo při zanedbatelných zatíženích, které způsobila i manipulace se vzorky. Důvodem nízké pevnosti spoje bylo nedostatečné chemické propojení obou vrstev, které se vytváří během polymerační reakce při gelaci. Podstatou tohoto spojení je vytvoření společné 3D sítě, která propojuje jednotlivé fólie na rozhraní vrstev. Zlepšení kvality spoje nebylo ovlivněno ani změnou zatížení při společném žíhání a slinování testované dvojice fólií.



Obr. 48 Laminace fólií ve stavu po zgelování:
a) celá laminovaná fólie, b) nekvalitní rozhraní vrstev

Laminací fólií ve stavu po tepelném zpracování (po žíhání) ke spojení fólií vůbec nedošlo. Fólie byly společně slinovány se závažím. Po dokončení slinování došlo k okamžitému oddělení fólií. Jednotlivé oddělené fólie jsou zobrazeny na obr. 49. Ze zabarvení obou fólií lze usoudit, že za zvýšených teplot dochází pouze k difuzi Cr do fólie, která při odlití přídavek Cr_2O_3 neobsahovala a byla původně tvořena výhradně Al_2O_3.

Oproti laminacím fólií ve stavech po zgelování a po vysušení u laminace fólií ve stavu po tepelném zpracování (žíhání) nebylo patrné ani bodové spojení použitých fólií. Tento případ laminace fólií tedy vedl k nejhorším výsledkům.



Obr. 49 Laminace fólií ve stavu po tepelném zpracování

Jako možnost laminování pásek byla v rešeršní části popsána termokomprese. Je však využitelná pouze pro systémy obsahující termoplastické pojivo, zatímco testovaný systém využívá pojivo na bázi reaktoplastů. Vzhledem k omezeným časovým možnostem nebyly metody laminace pásek ve zgelovaném či tepelně zpracovaném stavu dále zkoumány.

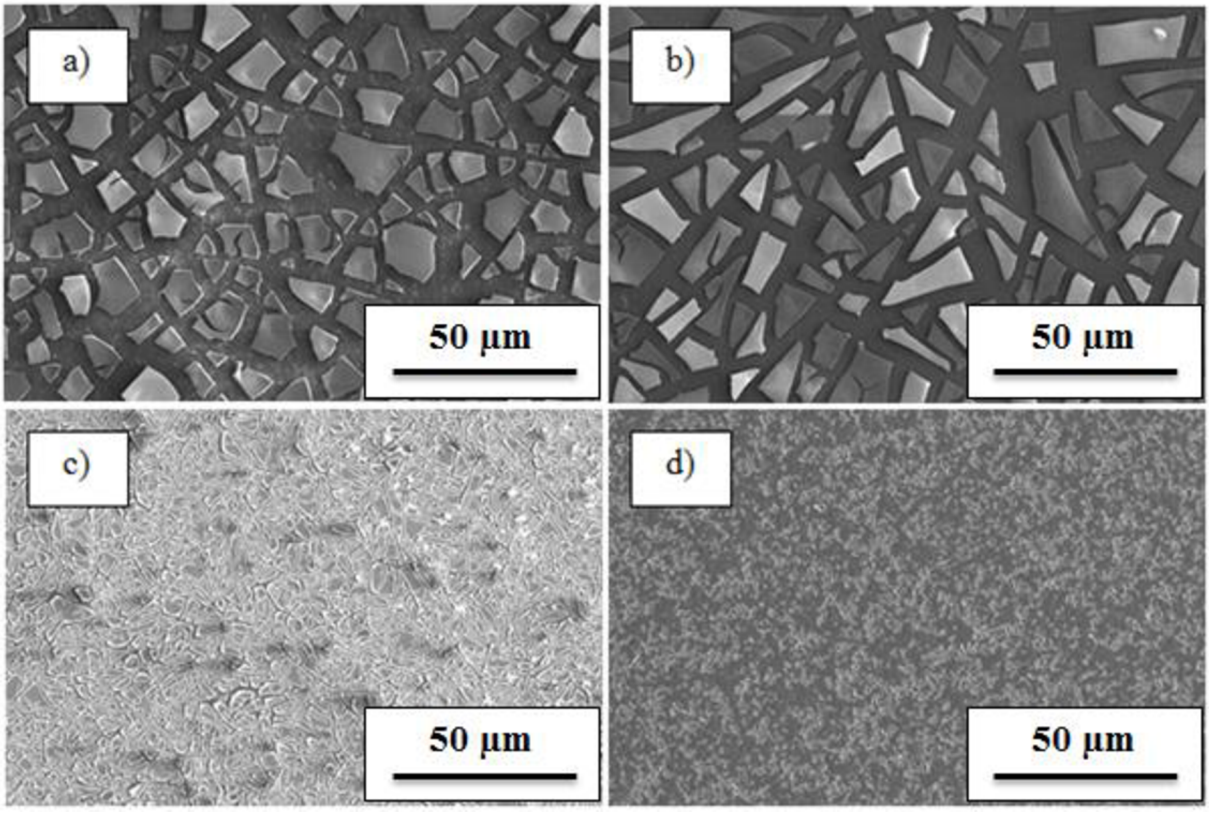
Ideálních výsledků laminace bylo dosaženo vrstvením jednotlivých suspenzí na sebe již ve stádiu odlévání fólií a to ve vhodné fázi gelace. Jako způsob vytvoření laminované struktury s použitím slinuté fólie z Al_2O_3 byla testována metoda spin coating, která umožňuje nanesení keramické vrstvy na již slinuté fólie.

5.3 Vyhodnocení keramických vrstev připravených metodou spin coating

5.3.1 Hodnocení struktury vrstev TiO_2 pomocí SEM

Kvalita vrstev TiO_2 nanesených na fólie z Al_2O_3 pomocí metody spin coating byla zkoumána pomocí SEM. Bylo získáno několik druhů vzorků, jejichž příprava se lišila složením výchozího solu a teplotou žíhání. Výsledné mikrostruktury vzorků žíhaných na 400 °C jsou znázorněny na obr. 50.

Ze snímku je patrné, že složení solu výrazně ovlivňuje kvalitu vytvořené vrstvy. Můžeme pozorovat, že substrát byl v případě neředěného solu (obr. 51a) nehomogenně pokryt velkými agregáty s dobře definovatelnými hranami. Agregáty byly od sebe odděleny širokými prasklinami. Praskání bylo způsobeno pravděpodobně změnami během procesu sušení a v důsledku smrštění při ohřevu na danou teplotu. Se stejným jevem se setkali Elfanaoui a kolektiv při zkoumání vícevrstvých povlaků TiO_2 [84].

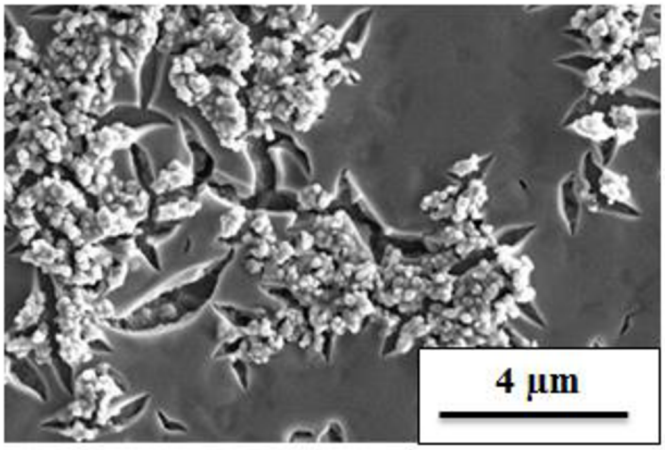


Obr. 50 Struktura vrstvy TiO_2 žíhaná při teplotě 400 °C připravená z jednotlivých solů: a) neředěno, b) 2:1, c) 1:1, d) 1:2

Kvalita keramických vrstev připravených z neředěného solu (obr. 50a) i solu ředěného xylenem v poměru 2:1 (obr. 50b) byla velmi špatná v obou případech. Došlo k výraznému rozpraskání a velká část substrátu nebyla pokryta požadovanou vrstvou. Praskliny byly velmi široké. Na obrázku obr. 50c (sol ředěný v poměru 1:1) lze pozorovat mírné zlepšení kvality, přestože homogenita vrstvy stále ještě nebyla zachována. Šířka prasklin se ale zmenšovala

a jednotlivé agregáty byly blíže sebe. Nejlepší kvality vrstvy bylo dosaženo při použití solu s ředěním 1:2. Mikrostruktura vrstvy s ředěním 1:2 je zobrazena na obr. 50d. Lze zde pozorovat malé praskliny, ale homogenita vrstvy je podstatně lepší než ve všech předchozích případech. Praskliny již nevytvořily výrazně oddělené agregáty.

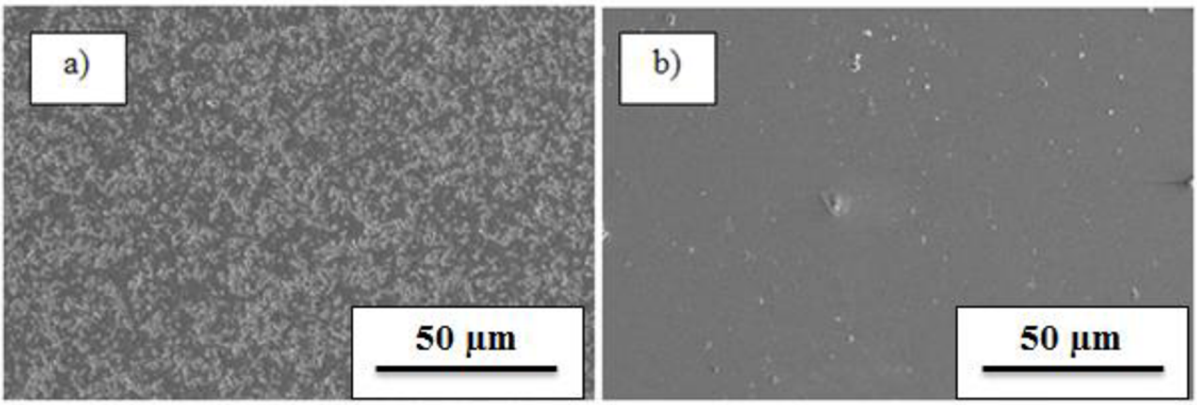
Pro další pokus o vylepšení kvality vrstvy byl použit sol s přídavkem částic TiO_2. Vytvořená struktura je zobrazena na obr. 51. Kvalita vrstvy se však přidáním částic nezlepšila a drobné praskliny byly patrné i v tomto případě.



Obr. 51 Struktura vrstvy TiO_2 připravená ze solu s ředěním 1:2 a přídavkem částic TiO_2

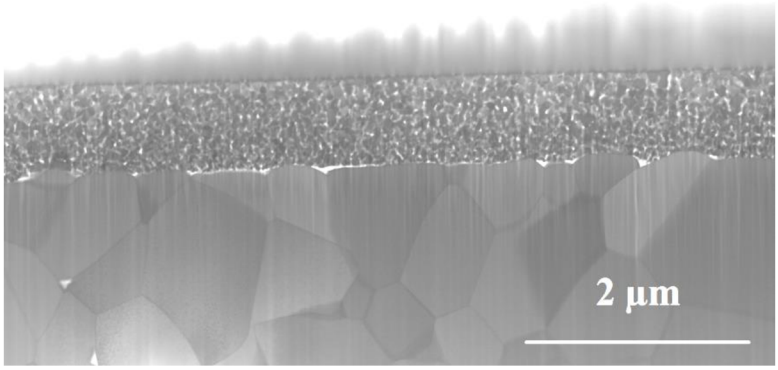
Obdobná změna kvality vrstvy v závislosti na použitém solu byla pozorována také u ostatních teplot žíhání, proto zde byly uvedeny výsledné struktury pouze pro teplotu 400 °C, která byla zvolena jako modelový případ. Ze zkoumání bylo zjištěno, že ředění solu mění jeho viskozitu, což má velký vliv na homogenitu vrstvy. Neředěný isopropoxid titaničitý měl vysokou hodnotu viskozity a vrstva byla nejméně kvalitní. Sol s největším obsahem xylenu (ředění 1:2) naopak vytvořil nejvíce homogenní vrstvu.

Ředění solu sice ovlivňuje homogenitu získané vrstvy, ale zcela homogenní vrstvu nebylo možné tímto způsobem vytvořit. Řešením problému bylo vytvoření více vrstev, k čemuž dospěli také Elfanaoui a kolektiv při zkoumání vícevrstvých povlaků TiO_2 [84]. V našem případě byl zvolen sol s ředěním 1:2, který vykazoval nejlepší homogenitu již jako jednovrstvý povlak, ale pořád se v něm vyskytovaly praskliny. Dříve popsaným způsobem bylo vytvořeno deset vrstev TiO_2. Získaný vícevrstevný povlak již vytvořil homogenní vrstvu. Na obr. 52 je srovnání jednovrstvého povlaku v případě a) a desetivrstvého povlaku v případě b).



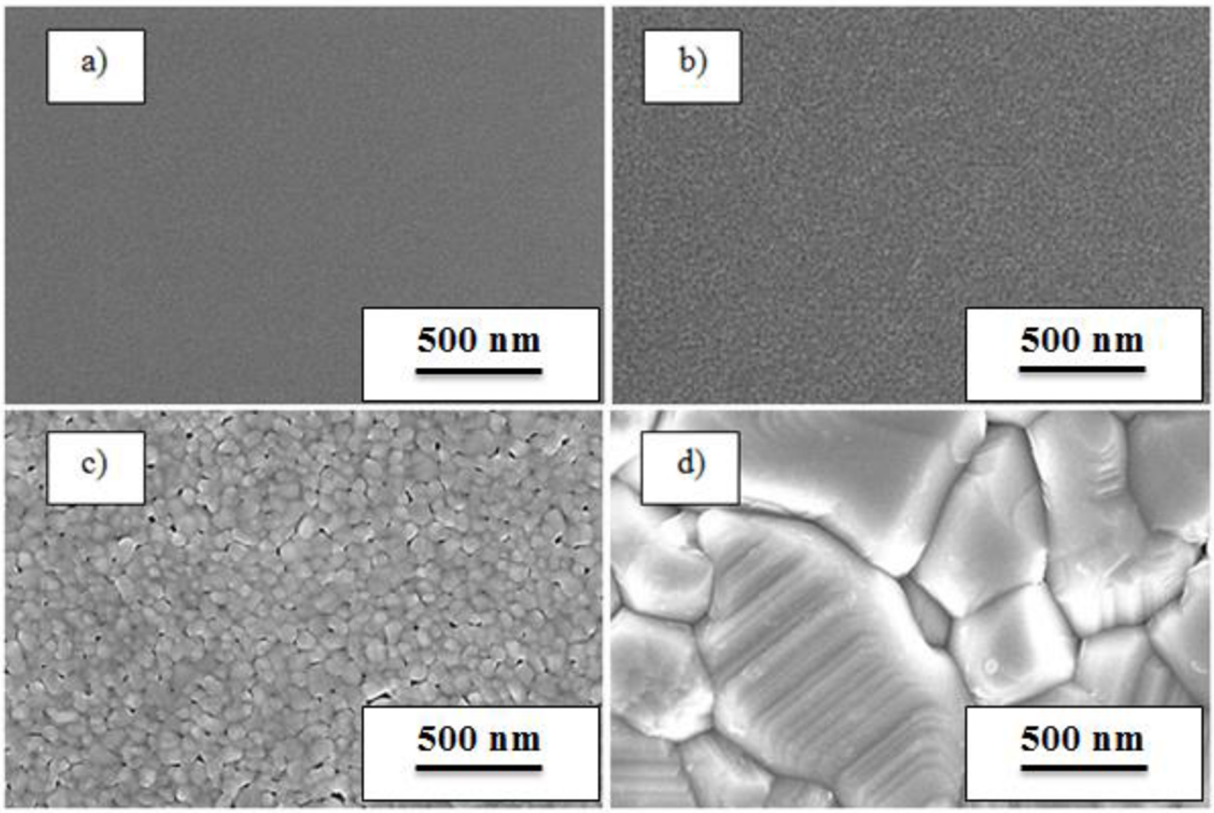
Obr. 52 Struktura povlaku TiO_2 připravená ze solu s ředěním 1:2
pro různý počet vrstev: a) jedna vrstva a b) deset vrstev

Na obr. 53 je zobrazen řez desetivrstvým povlakem TiO_2 připraveným ze solu s ředěním 1:2. Vrstva TiO_2 se nachází na substrátu z Al_2O_3.



Obr. 53 Řez desetivrstvým povlakem TiO_2 připraveným ze solu s ředěním 1:2

Kromě změny homogenity nanesených vrstev v závislosti na ředění výchozího solu byl zaznamenán i jiný jev, který naopak souvisel s rozdílem použitých žíhacích teplot. Při rostoucí teplotě žíhání byla zpozorována tendence k růstu krystalických zrn vrstvy. Vrstvy TiO_2 přítomné na substrátu při různých teplotách žíhání jsou ukázány na obr. 54. Jako modelový případ byl použit sol s ředěním 1:2. Při teplotě žíhání 400 °C nebyla patrná vznikající zrna TiO_2 při stejném zvětšení jako v případě ostatních teplot, což je znázorněno na obr. 54a. Při této teplotě docházelo ke vzniku nanokrystalické struktury a zrna by byla rozpoznatelné až při větším zvětšení. Při vyšších teplotách (případy 550 °C, 750 °C a 1000 °C) byla rostoucí zrna větší. Největší velikosti zrn bylo dosaženo při žíhání na 1000 °C, což je znázorněno na obr. 54d. Při této teplotě došlo k prudkému hrubnutí zrn. Průměrná velikost zrn pro teplotu 550 °C byla 35 nm, pro teplotu 750 °C byla 63 nm a pro teplotu 1000 °C byla 653 nm. Pro teplotu 400 °C nebylo možné průměrnou velikost zrn změřit.

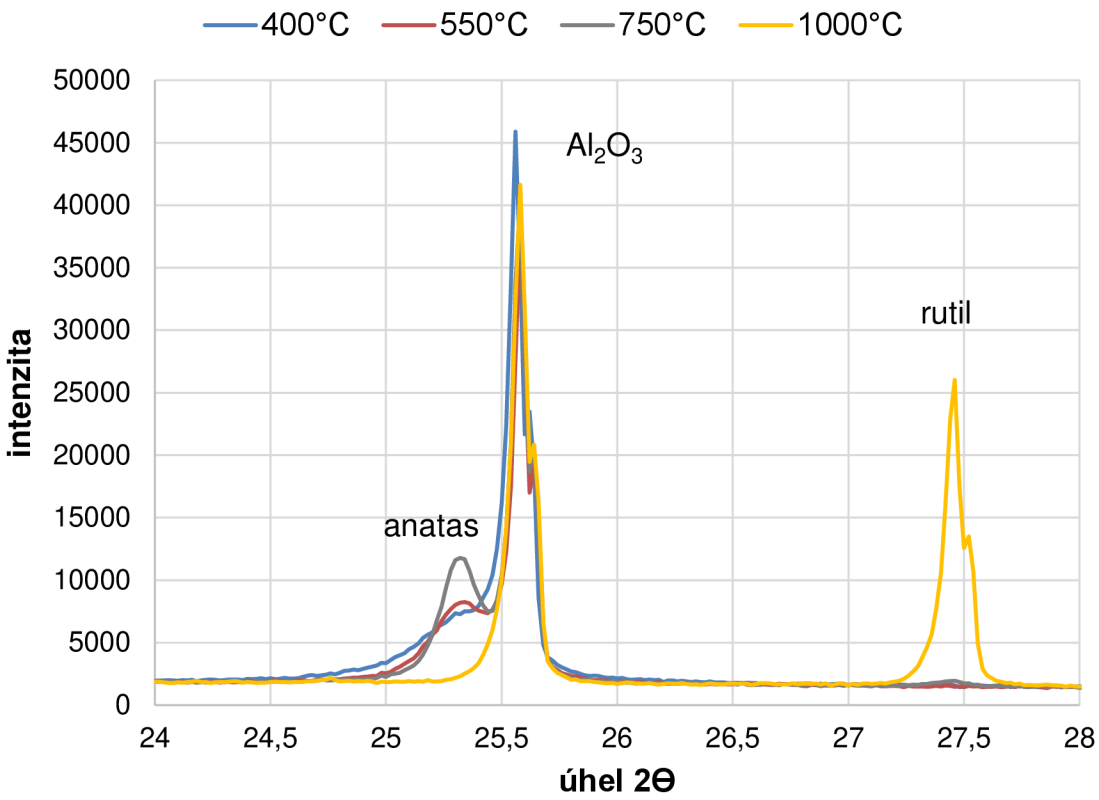


Obr. 54 Detail struktury vrstvy TiO_2 při různých teplotách: a) 400 °C, b) 550 °C, c) 750 °C, d) 1000 °C

5.3.2 Hodnocení vrstev TiO_2 pomocí rentgenové difrakce

Materiál TiO_2 je polymorfní a v závislosti na teplotě se vyskytuje ve třech základních fázích: anatas, rutil a brookit. Rutil a anatas jsou tetragonální, zatímco brookit je ortorombický. Výzkumy ukazují, že rutil se z anatasu začíná formovat za atmosférického tlaku při teplotách mezi 600–800 °C [85].

Rentgenová difrakční spektra vrstev TiO_2 nanesených na substráty při různých teplotách žíhání jsou ukázána na obr. 55. Byl použit sol s ředěním 1:2. Při teplotě žíhání 400 °C nebyla jasně rozpoznatelná krystalická struktura TiO_2, byly pozorovány pouze náznaky vzniku jemné nanokrystalické struktury. Při teplotách 550 °C a 750 °C byla již krystalická struktura dobře patrná. Růst zrn v závislosti na teplotě žíhání byl popsán i v případě snímků z elektronového mikroskopu. S rostoucí teplotou docházelo ke zvětšování zrn a tím byl ovlivněn tvar píků rentgenového difrakčního spektra. Při teplotě 1000 °C byla nanesená vrstva tvořena čistě rutilem. Při nižších teplotách se jednalo o směs rutilu a anatasu.



Obr. 55 Rentgenové difrakční spektrum vrstev TiO_2 žíhaných při různých teplotách

6 Závěr

V rámci diplomové práce byly zkoumány způsoby laminování keramických fólií připravených metodou gel–tape casting. Byly vyzkoušeny různé možnosti laminace fólií na bázi oxidu hlinitého. Pro komplexnější posouzení problematiky byla kromě laminovaných fólií připravena také laminovaná tělesa ze silnostěnných disků a zhotoveny keramické vrstvy metodou spin coating.

Pro posouzení možnosti laminace vrstev přímo při odlévání bylo získáno několik sad vzorků ve tvaru disků, jejichž příprava se lišila délkou prodlevy před nalitím druhé vrstvy keramické suspenze. Byla stanovena optimální doba nalití druhé vrstvy, která odpovídala prodlevě 58 minut. Rozhraní vrstev těchto disků bylo ostře oddělené a bez náznaků delaminace. Vrstvy byly propojeny při polymerační reakci. Na gelační křivce byla vyznačena oblast vhodná pro tvorbu laminované struktury.

Na základě stanoveného časového odstupu pro nalití druhé vrstvy bylo připraveno několik druhů laminovaných pásek v závislosti na použitém keramickém prášku ($Al_2O_3/Al_2O_3 + Cr_2O_3$, $Al_2O_3/Al_2O_3 + ZrO_2$ a Al_2O_3/Al_2O_3). Byla vyzkoušena také možnost laminovat fólie ve stavu po zgelování, po vysušení i po tepelném zpracování. Laminací již zgelovaných pásek, popřípadě pásek tepelně zpracovaných nebylo dosaženo kvalitního spoje. Docházelo pouze k bodovému spojení, při kterém se laminované vrstvy oddělovaly při zanedbatelných zatíženích. Jako nejlepší možnost laminace se tedy ukázalo nalití jednotlivých vrstev na sebe v průběhu polymerace.

Poslední část experimentů se věnovala vytvoření funkčních vrstev TiO_2 nanesených na fólie z Al_2O_3 připravené metodou gel–tape casting. Složení výchozího solu výrazně ovlivnilo kvalitu vytvořené vrstvy TiO_2. Nejlepší kvality vrstvy bylo dosaženo při použití solu s ředěním 1:2 (hm. %) (isopropoxid titaničitý:xylen). Ředění solu sice výrazně ovlivnilo homogenitu získané vrstvy, ale zcela homogenní vrstvu nebylo možné tímto způsobem vytvořit. Řešením bylo vytvoření deseti vrstev pro homogenní překrytí substrátu.

V závislosti na použité teplotě žíhání byla zpozorována tendence k růstu krystalických zrn TiO_2 vrstvy. Při teplotě žíhání 400 °C byly pozorovatelné pouze náznaky vzniku nanokrystalické struktury. Při vyšších teplotách žíhání (550 °C, 750 °C a 1000 °C) byla zrna větší. Největší velikosti zrn bylo dosaženo při žíhání na 1000 °C. Tento jev byl popsán z rentgenové difrakce i snímků mikrostruktury ze SEM.

7 Použitá literatura

[1] BOCH, P. a J. - C. NIEPCE. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. France: Hermes Science Publications, 2001. ISBN 978-1905209231.

[2] MICHÁLEK, M., M. MICHÁLKOVÁ, G. BLUGAN a J. KUEBLER. Strength of pure alumina ceramics above 1GPa. *Ceramics International*. 2018, **44**(3), 3255-3260. ISSN 0272-8842.

[3] DE F. SOUZA, L. P. a H. S. MANSUR. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, **145**(1), 14-20. ISSN 0924-0136. doi: 10.1016/S0924-0136(03)00857-4

[4] MISTLER, R. E. a E. R. TWINAME. *Tape Casting, theory and practice*. Westerville: The American Ceramic Society, 2000. ISBN 1-57498-029-7.

[5] YANG, H., P. LIU, F. YAN, Y. LIN a T. WANG. A novel lead-free ceramic with layered structure for high energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, **773**, 244-249. ISSN 0925-8388. doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.252

[6] GOEL, P., S. SUNDRIYAL, V. SHRIVASTAV, S. MISHRA, D. P. DUBAL, K. KIM a A. DEEP. Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications. *Nano Energy*. 2021, **80**, 105552. ISSN 2211-2855. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105552

[7] DOS REIS ARAÚJO, M., D. HOTZA, R. JANSSEN a W. ACCHAR. Processing and properties of tape-cast alumina/zirconia laminates composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, 39(12), 3462-3465. ISSN 0955-2219. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.034

[8] RAHMAN, M., Y. LI a C. WEN. HA coating on Mg alloys for biomedical applications. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020, 8(3), 929-943. ISSN 2213-9567. doi: 10.1016/j.jma.2020.05.003

[9] STASZUK, M., D. PAKUŁA, G. CHLADEK, M. PAWLYTA, M. PANCIELEJKO a P. CZAJA. Investigation of the structure and properties of PVD coatings and ALD + PVD hybrid coatings deposited on sialon tool ceramics. *Vacuum*. 2018, 154, 272-284. ISSN 0042-207X. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.04.032

[10] TANAHASHI, M., T. YAO, T. KOKUBO, M. MINODA, T. MIYAMOTO, T. NAKAMURA a T. YAMAMURO. Apatite Coating on Organic Polymers by a Biomimetic Process. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley, 1994, 77(11), 2805-2808. ISSN 0002-7820. doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04508.x

[11] YEROKHIN, A. L., A. SHATROV, V. SAMSONOV, P. SHASHKOV, A. PILKINGTON, A. LEYLAND a A. MATTHEWS. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 199(2), 150-157. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.147

[12] XIONG, H., A. KAWASAKI, Y. KANG a R. WATANABE. Experimental study on heat insulation performance of functionally graded metal/ceramic coatings and their

fracture behavior at high surface temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 194(2), 203-214. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.069

[13] WEI, T., F. YAN a J. TIAN. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compound.*. 2005, 389(1), 169-176. ISSN 0925-8388. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.084

[14] LAY, E., D. WUU, S. LO, R. HORNG, H. WEI, L. JIANG, H. LEE a Y. CHANG. Permeation barrier coatings by inductively coupled plasma CVD on polycarbonate substrates for flexible electronic applications. *Surface and Coatings Technology*. 2011, 205(17), 4267-4273. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.037

[15] ALCOCK, S. G. a S. COCKERTON. A preferential coating technique for fabricating large, high quality optics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*: *Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2010, 616(2), 110-114. ISSN 0168-9002. doi: 10.1016/j.nima.2009.10.097

[16] TUNA, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

[17] BITTNER, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

[18] ROTHER, B, G. EBERSBACH a H. M. GABRIEL. Substrate-rotation systems and productivity of industrial PVD processes. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 116-119, 694-698. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/S0257-8972(99)00120-6

[19] CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003, 48(2), 57-170. ISSN 0079-6425. doi: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3

[20] WILL, J., A. MITTERDORFER, C. KLEINLOGEL, D. PEREDNIS a L. J. GAUCKLER. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2000, 131(1), 79-96. ISSN 0167-2738. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00624-X

[21] BESRA, L. a M. LIU. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007, 52(1), 1-61. ISSN 0079-6425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001

[22] SATHAYE, S. D., K. R. PATIL, S. D. KULKARNI, P. P. BAKRE, S. D. PRADHAN, B. D. SARWADE a S. N. SHINTRE. Modification of spin coating method and its application to grow thin films of cobalt ferrite. *Journal of Materials Science*. 2003, 38(1), 29-33. ISSN 1573-4803. doi:10.1023/A:1021101529855

[23] BRASJEN, B. J., A. W. VAN CUIJK a A. A. DARHUBER. Dip-coating of chemically patterned surfaces. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2011, 50(5), 565-568. ISSN 0255-2701. doi:10.1016/j.cep.2010.09.021

[24] YANG, N., H. CHEN, H. HAN, Y. SHEN, S. GU, Y. HE a S. GUO. 3D printing and coating to fabricate a hollow bullet-shaped implant with porous surface for controlled cytoxan release. *International Journal of Pharmaceutics*. 2018, 552(1), 91-98. ISSN 0378-5173. doi: 10.1016/j.ijpharm.2018.09.042

[25] CHEN, H. a C. X. DING. Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2002, 150(1), 31-36. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/S0257-8972(01)01525-0

[26] SHANAGHI, A., A. R. S. ROUHAGHDAM, S. AHANGARANI a P. K. CHU. Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy. *Materials Research Bulletin*. 2012, 47(9), 2200-2205. ISSN 0025-5408. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.06.003

[27] TANG, S., S. GAO, S. WANG, J. WANG, Q. ZHU, Y. CHEN a X. LI. Characterization of CVD TiN coating at different deposition temperatures and its application in hydrocarbon pyrolysis. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 258, 1060-1067. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.029

[28] DAS, S., S. GUHA, P. P. DAS a R. K. GHADAI. Analysis of morphological, microstructural, electrochemical and nano mechanical characteristics of TiCN coatings prepared under N_2 gas flow rate by chemical vapour deposition (CVD) process at higher temperature. *Ceramics International*. 2020, 46(8, Part A), 10292-10298. ISSN 0272-8842. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.023

[29] HOCHAUER, D., C. MITTERER, M. PENOY, C. MICHOTTE, H. P. MARTINZ a M. KATHREIN. Titanium doped CVD alumina coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008, 203(3), 350-356. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.09.015

[30] IWAI, Y., T. MIYAJIMA, A. MIZUNO, T. HONDA, T. ITOU a S. HOGMARK. Micro-Slurry-jet Erosion (MSE) testing of CVD TiC/TiN and TiC coatings. *Wear*. 2009, 267(1), 264-269. ISSN 0043-1648. doi: 10.1016/j.wear.2009.02.014

[31] REBHOLZ, C., A. LEYLAND, P. LAROUR, C. CHARITIDIS, S. LOGOTHETIDIS a A. MATTHEWS. The effect of boron additions on the tribological behaviour of TiN coatings produced by electron-beam evaporative PVD. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 116-119, 648-653. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/S0257-8972(99)00260-1

[32] NG, C., J. RAO a J. NICHOLLS. The role of PVD sputtered PTFE and Al_2O_3 thin films in the development of damage tolerant coating systems. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020, 9(1), 675-686. ISSN 2238-7854. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.11.009

[33] XIAN, L., H. ZHAO, G. XIAN, H. FAN a J. XIONG. Oxidation resistance and thermal insulation performance of thin nano-multilayered $(Al,Cr)_2O_3/ZrO_2$ coating prepared by arc ion plating technique. *Materials Letters*. 2020, 281, 128649. ISSN 0167-577X. doi: 10.1016/j.matlet.2020.128649

[34] ZHOU, D., H. PENG, L. ZHU, H. GUO a S. GONG. Microstructure, hardness and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 258, 102-107. ISSN 0257-8972. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.09.058

[35] BOUDRIOUA, A., M. CHAKAROUN a A. FISCHER. *Organic Lasers*. Elsevier, 2017, s. 49-93. ISBN 978-1-78548-158-1.
[36] HOWATT, G., R. BRECKENRIDGE a J. BROWNLOW. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1947, 30(8), 237-242 [cit. 2021-05-01]. DOI: 10.1111/j.1151- 2916.1947.tb18889.x. ISSN 0002-7820.
[37] CALLISTER, W. D. a D. G RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley, 2010. ISBN 0470419970.
[38] STASTNY, P., Z. CHLUP a M. TRUNEC. Gel-tape casting as a novel method for the production of flexible fine-grained alumina sheets. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020, 40(7), 2542-2547. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.042
[39] YANG, J. a Y. HUANG. *Novel Colloidal Forming of Ceramics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2020. ISBN 978-981-15-1871-3.
[40] RIVERA, T. *Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials*. InTech, 2011. ISBN 978-953-307-505-1.
[41] YU, M., J. ZHANG, X. LI, et al. Optimization of the tape casting process for development of high performance alumina ceramics. *Ceramics International*. 2015, 41(10, Part B), 14845-14853. ISSN 0272-8842. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.010
[42] GOULART, C. a D. DE SOUZA. Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. John Wiley, 2017, 14(3), 413-423. ISSN 1546-542X.doi: 10.1111/ijac.12638
[43] JUN-HUI, X., H. YONG a X. ZHI-PENG. Study of gel-tape-casting process of ceramic materials. *Materials Science and Engineering: A*. 2002, 323(1), 336-341. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(01)01390-9
[44] STASTNY, P., Z. CHLUP, K. CASTKOVA a M. TRUNEC. High strength alumina tapes prepared by gel-tape casting method. *Ceramics International*. 2021, 47(5), 6988-6995. ISSN 0272-8842. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.11.048
[45] XIANG, J., Z. XIE a Y. HUANG. Processing of Al_2O_3 sheets by the gel–tape-casting process. *Ceramics International*. 2002, 28(1), 17-22. ISSN 0272-8842. doi: 10.1016/S0272-8842(01)00052-9
[46] MOYA, J. S. Layered ceramics. *Advanced Materials*. John Wiley, 1995/02/01, 7(2), 185-189. ISSN 0935-9648. doi: 10.1002/adma.19950070219
[47] TAN, T. L., D. WONG a P. LEE. Iridescence of a shell of mollusk Haliotis Glabra. *Optics Express*. OSA, 2004, 12(20), 4847-4854. doi:10.1364/OPEX.12.004847
[48] CLEGG, W. J., K. KENDALL, N. McN. ALFORD, T. W. BUTTON a J. D. BIRCHALL. A simple way to make tough ceramics. *Nature*. 1990, 347(6292), 455-457. ISSN 1476-4687doi:10.1038/347455a0
[49] CHAN, H. M. Layered ceramics: Processing and Mechanical Behavior. *Annual Review of Materials Science*. 1997. 27(1), 249-282. ISSN 0084-6600. doi:10.1146/annurev.matsci.27.1.249

[50] LUBE, T. Mechanical Properties of Ceramic Laminates. *Key Engineering Materials*. Marc Anglada et al., 2007. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.333.87

[51] CHARTIER, T. a T. ROUXER. Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997. pp 299-308. doi: 10.1016/S0955-2219(96)00131-8

[52] BERMEJO, R., Y. TORRES, C. BAUDIN a A. J. SÁNCHEZ-HERENCIA. Threshold strength evaluation on an Al_2O_3–ZrO_2 multilayered system. *Journal of the European Ceramic Society. 27*, (2007), pp 1443–1448. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.037

[53] MOYA, J. S., R. MORENO, J. REQUENA, R. TORRECILLAS a G. FANTOZZI. Interfacial reaction in zircon-alumina multilayer composites. *Journal of the European Ceramic Society. 7*, (1991), pp 27-30. doi: 10.1016/0955-2219(91)90050-A

[54] WOHLFROMM, H., P. PENA, J. S. MOYA a J. REQUENA. Al_2TiO_5 Formation in Alumina/Titania Multilayer Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. (1992), ISSN: 1551-2916, pp 3473–76. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04453.x

[55] REQUENA, J., R. MORENO a J. S. MOYA. Alumina and Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley, 1989/08/01, 72(8), 1511-1513. ISSN 0002-7820. doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb07692.x

[56] ANTUNES, F. C., C. A. GOULART, M. R. B. ANDREETA a D. P. F. DE SOUZA. YSZ/Al_2O_3 multilayer thick films deposited by spin coating using ceramic suspensions on Al_2O_3 polycrystalline substrate. *Materials Science and Engineering: B*. 2018, 228, 60-66. ISSN 0921-5107. doi: 10.1016/j.mseb.2017.11.007

[57] LU, N., Y. HUI, K. SHANG, N. JIANG, J. LI a Y. WU. Diagnostics of Plasma Behavior and TiO_2 Properties Based on DBD/TiO_2 Hybrid System. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2018. 38(6), 1239-1258. ISSN 1572-8986. doi:10.1007/s11090-018-9919-x

[58] SARKAR, P. a P. S. NICHOLSON. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics: Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley, 1996, 79(8), 1987-2002. ISSN 0002-7820. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x

[59] HADRABA, H., D. DRDLÍK, Z. CHLUP, K. MACA, I. DLOUHÝ a J. CIHLÁŘ. Laminated alumina/zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, 32(9), 2053-2056. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.004

[60] RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2nd edition. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 p. ISBN 0-8247-8634-3.

[61] CHARTIER, T. a T. ROUXEL. Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties: Processing and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997, 17(2), 299-308. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/S0955-2219(96)00131-8

[62] DAVIS, J. B., A. KRISTOFFERSSON, E. CARLSTRÖM a W. J. CLEGG. Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers.

Journal of the American Ceramic Society. John Wiley, 2000. 83(10), 2369-2374. ISSN 0002-7820. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01563.x

[63] TARIOLLE, S., C. REYNAUD, F. THÉVENOT, T. CHARTIER a J. L. BESSON. Preparation, microstructure and mechanical properties of SiC–SiC and B_4C–B_4C laminates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004, 177(2), 487-492. ISSN 0022-4596. doi: 10.1016/j.jssc.2003.02.007

[64] KAŠTYL, J. Vytlačování vrstevnatých keramických těles. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

[65] REED, J. *Principles of Ceramics Processing*. 2nd. New York: John Wiley, 1995. ISBN 978-0-471-59721-6.

[66] ROOSEN, A. New Lamination Technique to Join Ceramic Green Tapes for the Manufacturing of Multilayer Devices. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. 21, 1993-1996. doi:10.1016/S0955-2219(01)00158-3

[67] MURALIDHARAN, M. N., E. K. SUNNY, K. R. DAYAS, A. SEEMA a K. R. RESMI. Optimization of process parameters for the production of Ni–Mn–Co–Fe based NTC chip thermistors through tape casting route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(38), 9363-9371. ISSN 0925-8388. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.037

[68] ROOSEN, A. New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, 21(10), 1993-1996. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/S0955-2219(01)00158-3

[69] YANG, H., P. LIU, F. YAN, Y. LIN a T. WANG. A novel lead-free ceramic with layered structure for high energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 773, 244-249. ISSN 0925-8388. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.252

[70] HOSTAŠA, J., A. PIANCASTELLI, G. TOCI, M. VANNINI a V. BIASINI. Transparent layered YAG ceramics with structured Yb doping produced via tape casting. *Optical Materials*. 2017, 65, 21-27. ISSN 0925-3467. doi: 10.1016/j.optmat.2016.09.057

[71] DI BARTOLOMEO, E., N. KAABBUATHONG, M. L. GRILLI a E. TRAVERSA. Planar electrochemical sensors based on tape-cast YSZ layers and oxide electrodes. *Solid State Ionics*. 2004, 171(3), 173-181. ISSN 0167-2738. doi: 10.1016/j.ssi.2004.05.003

[72] ZHANG, X., M. ROBERTSON, C. DECÈS-PETIT, et al. Solid oxide fuel cells with bi-layered electrolyte structure. *Journal of Power Sources*. 2008, 175(2), 800-805. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.021

[73] TOK, A., F. Y. C. BOEY a K. A. KHOR. Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, 89-90, 508-512. ISSN 0924-0136. doi: 10.1016/S0924-0136(99)00131-4

[74] LIU, Y., C. HU, J. MEN, W. FENG, L. CHENG a L. ZHANG. Effect of diamond content on microstructure and properties of diamond/SiC composites prepared by tape-casting and CVI process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(8), 2233-2242. ISSN 0955-2219. doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.009

[75] SUNADA, K., T. WATANABE a K. HASHIMOTO. Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, 156(1), 227-233. ISSN 1010-6030. doi: 10.1016/S1010-6030(02)00434-3

[76] TANG, F., Y. CAO, J. HUANG, W. GUO, H. LIU, Q. HUANG a W. WANG. Multilayer YAG/Re:YAG/YAG laser ceramic prepared by tape casting and vacuum sintering method: YAG/YAG laser ceramic prepared by tape casting and vacuum sintering method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, 32(16), 3995-4002. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.022

[77] RUYS, A. Introduction to alumina ceramics. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*. Woodhead Publishing, 2019, s. 1-37. ISBN 978-0-08-102442-3.

[78] MANICONE, P. F., P. ROSSI IOMMETTI a L. RAFFAELLI. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*. 2007, 35(11), 819-826. ISSN 0300-5712. doi: 10.1016/j.jdent.2007.07.008

[79] FUJISHIMA, A., X. ZHANG a D. A. TRYK. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, 63(12), 515-582. ISSN 0167-5729. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001

[80] GUPTA, P. a V. RATHORE. Study of TiO_2 material: A photocatalyst for contrary pollutants: A photocatalyst for contrary pollutants. *Materials Today: Proceedings*. 2021, 42, 1345-1352. ISSN 2214-7853. doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.1198

[81] NOHUT, S. A general formulation for strength prediction of advanced ceramics by ball-on-three-balls (B3B)-test with different multiaxial failure criteria. *Ceramics International*. 2012, 38(3), 2411-2420. ISSN 0272-8842. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.11.007

[82] BÖRGER, A., P. SUPANCIC a R. DANZER. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc: stress distribution in the disc. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22(9), 1425-1436. ISSN 0955-2219. doi: /10.1016/S0955-2219(01)00458-7

[83] BLANK, W., Z. HE a M. PICCI. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *Journal of Coatings Technology*. 2002, 74, 33-41. doi:10.1007/BF02720158

[84] ELFANAOUI, A., E. ELHAMRI, L. BOULKADDAT, A. IHLAL, K. BOUABID, L. LAANAB, A. TALEB a X. PORTIER. Optical and structural properties of TiO_2 thin films prepared by sol–gel spin coating. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(6), 4130-4133. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.057

[85] HU, Y., H. L. TSAI a C. HUANG. Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*. 2003, 344(1), 209-214. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(02)00408-2