



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

**TRANSPARENTNÍ STRUKTURNÍ A FUNKČNÍ
KERAMICKÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ METODOU
IZOSTATICKÉHO LISOVÁNÍ ZA HORKA**

CAPSULE-FREE HOT ISOSTATIC PRESSING OF TRANSPARENT STRUCTURAL AND
FUNCTIONAL CERAMIC MATERIALS

Diplomová práce

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Filip Krupa

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Filip Krupa**
Studijní program: Materiálové inženýrství
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**
Akademický rok: 2023/24

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 bakalářské práce:

TRANSPARENTNÍ STRUKTURNÍ A FUNKČNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ METODOU IZOSTATICKÉHO LISOVÁNÍ ZA HORKA

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student zpracuje literární rešerši na téma příprava transparentních keramických materiálů a jejich optické a luminiscenční vlastnosti. V rámci experimentální práce připraví vybrané transparentní keramické materiály ZrO_2 , $MgAl_2O_4$ nebo YAG, případně dopované přechodovými kovy nebo prvky vzácných zemin) suchými a mokkými tvarovacími metodami, předslině je do fáze uzavřené pórovitosti, a nakonec slině metodou HIP. Na připravených materiálech bude studovat mikrostrukturu, optickou propustnost a luminiscenční vlastnosti.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce bude připravit transparentní polykrystalické keramické materiály beztlakým předslinutím a izostatickým lisováním za horka a studovat jejich mikrostrukturu, optické a luminiscenční vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

IKESUE, Akio. Processing of ceramics: breakthroughs in optical materials. Hoboken, New Jersey: Wiley, [2021]. ISBN 9781119538707.

XIAO, Zhuohao, Shijin YU, Yueming LI, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. Materials Science and Engineering: R: Reports [online]. 2020, 139 [cit. 2022-11-04]. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2019.100518

AKINRIBIDE, Ojo Jeremiah, Gadifele Nicolene MEKGWE, Samuel Olukayode AKINWAMIDE, Fehmi GAMAOUN, Chamil ABEYKOON, Oluwagbenga T. JOHNSON a Peter Apata OLUBAMBI. A review on optical properties and application of transparent ceramics. Journal of Materials Research and Technology [online]. 2022, 21, 712-738 [cit. 2022-11-04]. ISSN 22387854.

Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2022.09.027

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Libor Pantělejev, Ph.D.
ředitel ústavu

Doc. Ing. Jiří Hlínka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Předložená práce je zaměřena na studium vhodnosti několika druhů prášků kubického oxidu zirkoničitého pro přípravu suspenzí s vysokým obsahem tuhé fáze (nad 40 obj.%). Suspenze byly dopovány nanopráškem TiO₂ (0,1 – 0,5 at.%). Byl prozkoumán vliv způsobu tvarování (odlévání suspenze a sušení suspenze rozprašováním a následným tvarováním pomocí lisování) a následného předslinování do fáze uzavřené pórovitosti se zaměřením na porovnání dvou režimů slinování (dlouhý – 1300 °C/ 120 min a krátký 1560 °C/ 2 min). Následně byla pozorována mikrostruktura pomocí elektronového mikroskopu jak předslinutých vzorků, tak vzorků po izostatickém lisování za tepla. V práci byl posouzen vliv TiO₂ na relativní hustotu, střední velikost zrn a velikost pórů, a také optimální množství TiO₂ pro dosažení maximálních fotoluminiscenčních vlastností.

Klíčová slova

Kubický oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, transparentní, izostatické lisování za tepla, fotoluminiscence, sušení rozprašováním, slinování, póry

Abstract

The presented work focused on evaluating the suitability of several types of cubic zirconia powders for preparing suspension with a high solid content (over 40 vol.%). The suspensions were doped with TiO₂ nanopowder (0,1 – 0,5 at. %). The influence of the shaping method (casting the suspension and drying the suspension by spray drying, followed by shaping through pressing) and subsequent pre-sintering to the closed porosity stage was investigated, focusing on comparing two sintering regimes (long – 1300 °C/120 min and short – 1560 °C/2 min). The microstructure of both the pre-sintered samples and the samples after hot isostatic pressing was then observed using an electron microscope. The presented work assessed the influence of TiO₂ on relative density, average grain size, and pore size, as well as the optimal amount of TiO₂ to achieve maximum photoluminescent properties.

Keywords

Cubic zirconium dioxide, titanium dioxide, transparency, Hot Isostatic Press, photoluminescence, spray drying, sintering, pores

Bibliografická citace

KRUPA, Filip. *Transparentní strukturní a funkční keramické materiály připravené metodou izostatického lisování za horka* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-05-23]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/154176>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Karel Maca.

Prohlášení

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval mé rodině za mentální podporu při psaní diplomové práce, zaměstnancům ve výzkumném ústavu Ceitec za výpomoc s experimentální částí této práce a cenné rady. Také bych rád poděkoval prof. Macovi za pomoc při plnění všech náležitostí.

Analýza mikrostruktury byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část.....	2
2.1	Pokročilé keramické materiály – definice, vlastnosti, typy, příprava, použití	2
2.1.1	Funkční keramické materiály – definice, vlastnosti, typy, příprava, použití	2
2.1.2	Transparentní keramické materiály – definice, vlastnosti, typy, příprava, použití	3
2.2	Specifika přípravy transparentních keramických materiálů.....	10
2.2.1	Keramický prášek	10
2.2.2	Dopování.....	11
2.2.3	Tvarování	12
2.2.4	Slinování	17
2.2.5	Finální úprava	19
2.3	Charakterizace transparentních keramických materiálů	20
2.3.1	Optická propustnost (transparence) – teorie, možné metody měření, srovnání	20
2.3.2	Luminiscenční vlastnosti – typy vlastností, metody měření	21
3	Shrnutí poznatků z předchozí práce	22
4	Cíle práce	23
5	Experimentální část	24
5.1	Použité materiály	24
5.2	Měření měrného povrchu prášku	24
5.3	Dopování keramického prášku nanopráškem TiO ₂	24
5.4	Tvarování	25
5.4.1	Odlévání suspenze	25
5.4.2	Suché tvarování.....	25
5.5	Předslinování do fáze uzavřené pórovitosti	26
5.6	Izostatické slinování za tepla	26
5.7	Finální úprava vzorků	26
5.8	Měření luminiscenčních vlastností.....	27
5.9	Vyhodnocení mikrostruktury vzorků	27
6	Výsledky a diskuse	28
6.1	Příprava nedopovaných a dopovaných suspenzí pro odlévání do neporézní formy	28
6.2	Příprava suspenzí pro sušení rozprašováním	30
6.3	Předslinutí do fáze uzavřené pórovitosti.....	30
6.4	Mikrostruktura předslinutých vzorků.....	34
6.4.1	Odlité vzorky	34

6.4.2	Vzorky připravené pomocí metody rozprašováním.....	35
6.5	Mikrostruktura vzorků po izostatickém lisování za tepla	36
6.5.1	Odlité vzorky	36
6.5.2	Vzorky připravené z prášku sušeného rozprašováním.....	41
6.6	Luminiscenční vlastnosti	43
6.7	Vyhodnocení optických vlastností za izostaticky lisovaných vzorků za tepla.....	45
6.8	Porovnání výsledků diplomové práce s předchozími závěry	47
7	Závěr.....	48
8	Použitá literatura	50

1 Úvod

Keramické materiály mají v posledních desetiletích zásadní význam v široké škále technických aplikací, od strukturních součástí až po optické přístroje. Jednou z neustále rozvíjejících se oblastí výzkumu je vývoj transparentních keramických materiálů, které kombinují mechanickou pevnost s optickou čistotou. Mezi těmito materiály zaujímá významné místo kubický oxid zirkoničitý (ZrO_2), který má velmi dobré predispozice pro optické vlastnosti díky své kubické krystalové mřížce, vysokému indexu lomu a teplotní stálosti.

Pro dosažení transparentnosti keramických materiálů je nezbytné vytvořit strukturu, ve které se nenachází nežádoucí prvky pro rozptyl světla. V případě oxidu zirkoničitého jde zejména o úplné slinutí materiálu; výsledná mikrostruktura by v optimálním případě měla být zbavena jakékoliv pórovitosti, což klade vysoké nároky na samotný proces přípravy.

Dopování (malý přídavek další složky do základního keramického materiálu), kromě modifikace výsledné mikrostruktury, může dodat materiálu i další funkční vlastnosti. Předložená práce je zaměřena na dopování kubického oxidu zirkoničitého oxidem titaničitým za účelem získání fotoluminiscenčních vlastností.

Samotné dopování přináší dodatečné komplikace do už tak náročné přípravy transparentních keramických materiálů. Homogenní distribuce dopujícího prvku je nezbytná nejenom pro samotnou průhlednost materiálu, ale i pro maximalizaci funkčních vlastností. Koloidní přístup, spočívající v stabilizaci částic prášku ovlivňováním sil působících mezi částicemi, představuje slibný způsob pro zvýšení homogenity finální mikrostruktury. V posledních letech byl na našem pracovišti uvedený přístup ověřen a optimalizován pro přípravu transparentního oxidu hlinitého s fotoluminiscenčními vlastnostmi.

Cílem této diplomové práce je ověřit možnost využití koloidního přístupu i pro přípravu transparentního dopovaného oxidu zirkoničitého. Vzhledem k jiným charakteristikám výchozích keramických prášků bude pravděpodobně nutná i jistá modifikace postupu přípravy. Součástí práce bude posouzení vlivu dopantu oxidu titaničitého na slinování a finální mikrostrukturu a vlastnosti materiálu. Tato práce přispěje k hlubšímu porozumění vztahu mezi složením, mikrostrukturou, funkcionalitou transparentních keramických materiálů a může poskytnout cenné poznatky pro vývoj nových materiálů s vlastnostmi vhodnými pro specifické technické aplikace.

2 Teoretická část

2.1 Pokročilé keramické materiály – definice, vlastnosti, typy, příprava, použití

Pokročilé keramické materiály jsou vyráběny z keramických prášků, které vznikly modifikací základního přírodního materiálu nebo byly vyrobeny zcela synteticky. Díky tomu tento typ keramik (na rozdíl od keramik tradičních) má přesně dané chemické složení, které může společně s pokročilou technikou, jako je například: vakuové slinování, mikrovlnné slinování, izostatické lisování za tepla nebo metoda elektrického jiskrového spékání (Spark Plasma Sintering) (viz. kap.2.2.4) zaručit dosažení výrazně lepších mechanických vlastností, teplotní stálosti a chemické odolnosti. [1; 2].

Pokročilé keramické materiály lze rozdělit na oxidové (např. Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) a neoxidové, do kterých patří převážně různé nitridy, karbidy a boridy viz Tabulka 1 [3].

Materiál	Využití
ZrO_2	protlačovací trysky, dentální náhrady, oxidové sondy, medicínské aplikace, vesmírný průmysl, žáruvzdorné aplikace, ložiska, laserové aplikace
Al_2O_3	obrný průmysl, izolátory, katalyzátory, ložiska, filtrační systémy, těsnění, polovodiče, žáruvzdorné aplikace, letecký průmysl
MgO	žáruvzdorné aplikace, brzdové obložení, topná tělesa, ochrana termočlánků
ZnO	piezoelektrika, polovodiče, fotokatalyzátory, biomembrány, automobilový průmysl
Al_2TiO_5	protlačovací trysky, podavače, dávkovací trubky, žáruvzdorné aplikace
AlN	obvodové nosiče, chladicí systémy, polovodiče
Si_3N_4	ložiska, svařovací trysky, obráběcí nástroje
SiAlON	letecký průmysl, filtrační systémy, trysky, tepelné rezistory
B_4C	obráběcí nástroje, obrný průmysl, jaderný průmysl
ZrC	obráběcí nástroje, jaderný průmysl
SiC	obrný průmysl, polovodiče, obráběcí nástroje, baterie, pumpy, ložiska, automobilový průmysl
MoS_2	polovodiče, lubrikace, fotokatalyzátory, automobilový průmysl
LaB_6	elektro-emisní součásti, automobilový průmysl

Tabulka 1 Výběr používaných pokročilých keramik a jejich využití [4; 5; 3]

U velké části pokročilé keramiky je využíváno pouze jejich výjimečných mechanických vlastností, teplotní a chemické stálosti, například pro vysoce namáhané obráběcí nástroje, brzdové destičky, lopatky turbín, pancíře apod. Tyto keramiky se nazývají konstrukční.

U některých aplikací však mechanické vlastnosti nestačí a je zapotřebí vyvinout keramiky se specializací na další tzv. funkční vlastnosti [6].

2.1.1 Funkční keramické materiály – definice, vlastnosti, typy, příprava, použití

Funkční keramické materiály jsou speciálním druhem pokročilých keramických materiálů, které splňují nejen mechanické vlastnosti, ale také funkční vlastnosti, nejčastěji elektrické, magnetické a optické [7].

Elektrokeramika patří mezi největší odvětví funkční keramiky, která využívá převážně dobrých elektrických a magnetických vlastností, ale někdy i optických vlastností [8].

Jedno z prvních využití této keramiky bylo v rezistorech vysokého napětí. Postupem času a s nástupem moderních technologií docházelo k tvorbě iontově vodivých keramik, například pomocí dopování základních keramik (ZrO_2 dopovaný Y_2O_3), vodivých keramik (SiC), piezoelektrik ($Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$) a dalších vysoce komplexních keramik [8].

Keramiky s iontovou vodivostí jsou další ze skupiny funkčních keramik. Podle koncentrace defektů lze rozdělit tyto keramiky na 3 typy.

S nízkou koncentrací defektů (10^{18} cm^3) při pokojové teplotě. Tyto keramiky jsou slabé iontové vodiče (NaCl, KCl,) [9].

Keramiky s vysokou koncentrací defektů (10^{20} cm^3) a dobré iontové vodivosti při pokojové teplotě a zlepšené vodivosti za vysokých teplot (ZrO_2 , CaF_2) [9].

Speciální druh elektrolytu s natavenou submřížkou nebo tekutou strukturou s koncentrací defektů okolo 10^{22} cm^3 . Tyto vodiče se nazývají superiontové vodiče (Na- β - Al_2O_3 , $RbAg_4I_5$) [9].

Spojením medicíny a materiálových věd vznikla skupina funkčních biokeramických materiálů. Biokeramické materiály lze rozdělit do 2 skupin. Podle reaktivity s lidským tělem na bioinertní, kdy keramika s lidským tělem nereaguje (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3) a bioaktivní, kdy dochází k interakci materiálu s lidským tělem [10].

Bioinertní keramiky nacházejí využití například při náhradě kolenních kloubů, páteřních disků nebo také v dentálních implantátech, kdy je využíváno transparentních vlastností keramik. Druhou skupinou jsou bioaktivní keramiky, které interagují s lidským tělem a často srůstávají s lidskou tkání, díky jejich speciální struktuře, která může například napodobovat porézní tkáň kosti. Do této skupiny patří například hydroxyapatity a různé sklokeramické materiály [10].

V diplomové práci budou hlavním tématem transparentní keramické materiály, které patří k odvětví funkčních keramik využívající převážně optické vlastnosti.

2.1.2 Transparentní keramické materiály – definice, vlastnosti, typy, příprava, použití

Konvenční transparentní materiály, jako jsou například skla, polymery a různé alkalické hydridy, mají nevyhovující mechanické vlastnosti a špatnou chemickou a teplotní stálost pro aplikace v moderních technologiích [11]. Transparentní keramické materiály tento problém nemají, a proto jsou nezbytným krokem pro rozvoj moderních technologií, jako jsou například laserová pevnolátková media, scintilační aplikace, optické systémy, detektory, dentální náhrady a transparentní ochranné prvky [11; 12].

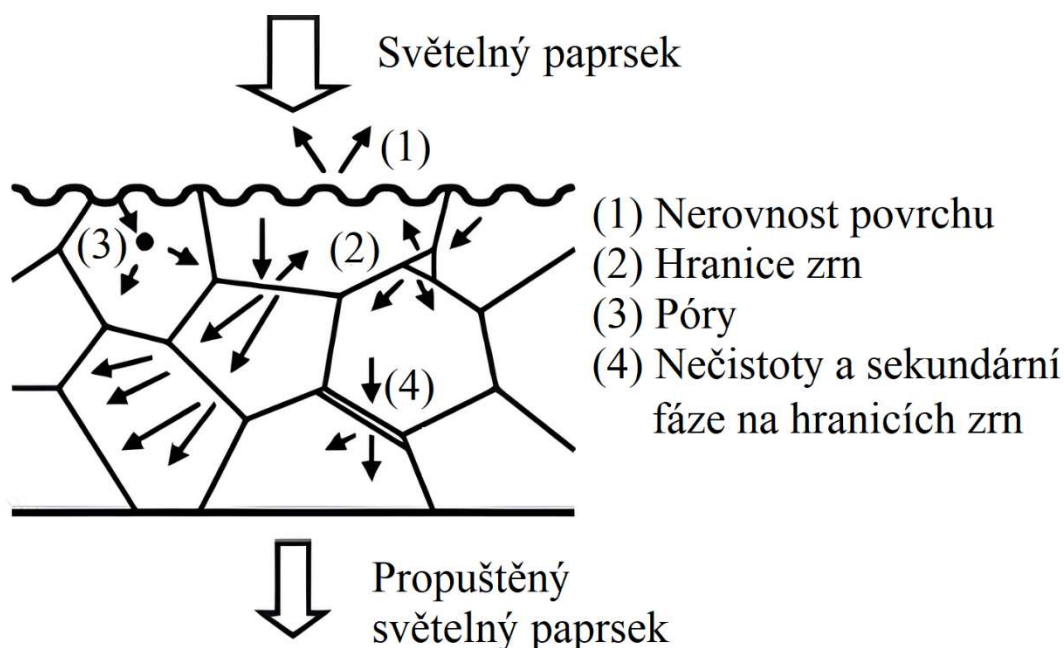
Transparentní keramické materiály jsou anorganické nekovové materiály, které mají krystalovou strukturu a transparentnost (průhlednost) ve viditelném, infračerveném nebo elektromagnetickém spektru [13]. Pro úspěšné vyrobení transparentní keramiky je nezbytné dosáhnout mikrostruktury, ve které se nenachází nebo jsou velmi omezeny zdroje rozptylu procházejícího světelného paprsku [14].

Základní podmínka pro transparentnost materiálu pro lidské oko je dostatečná velikost energie zakázaného pásu. Lidské oko dokáže rozeznat vlnové délky od 380 do 780 nm. Aby materiál neabsorboval vlnové délky v tomto rozsahu, je potřeba dosáhnout velikosti energie zakázaného pásu větší než 3,26 eV, což odpovídá energii světla o vlnové délce 380 nm. Díky

tomu fotony ve světelném paprsku nemají dostatečně velkou energii na to, aby excitovali elektron do vodivostního pásu, popřípadě se absorbovaly [14].

Pokud materiál splňuje tuto podmínku, má předpoklad být transparentní pro lidské oko. Tato podmínka je nutná nikoliv však dostačující [14].

Polykrystalické keramické materiály obvykle nejsou průhledné, a to i přesto, že mohou splňovat dříve zmíněnou základní podmínku. Polykrystalické materiály obsahují vysoké množství nečistot a vad, které brání světelnému paprsku v průchodu bez výrazného rozptylu, viz. Obr. 1) [12; 15].



Obr. 1 Hlavní příčiny rozptylu světelného paprsku v polykrystalickém materiálu [16]

Pokud světelný paprsek neprojde keramickým materiálem, materiál je neprůhledný (angl. opaque), projde-li světelný paprsek se značným rozptylem, je obraz rozmazaný, popřípadě lze vidět průsvit světelného paprsku skrze keramický materiál. Tento materiál nazýváme průsvitný (angl. translucent). Materiál je průhledný (angl. transparent), jestliže přes materiál světelný paprsek projde bez značného rozptylu a obraz po průchodu světelného paprsku je ostrý. [17; 12].

Existuje několik hlavních příčin rozptylu světelného paprsku, které snižují nebo zabraňují transparentci polykrystalické keramiky. Nejvýznamnější příčinou rozptylu světla je pórovitost. Již 0,1 % pórů v objemu způsobí významné snížení optické propustnosti [18]. Rovnice č.1 ukazuje rozptyl světelného paprsku v závislosti na množství póru v keramice. Pro dosažení bezporézní struktury je ve většině případů zapotřebí podpořit slinovací mechanismus, například přidáním podpůrných slinovacích látek, dopováním, přidáním tlaku nebo změnou slinovací atmosféry [11; 18].

U velmi malých pórů, respektive u pórů, které jsou výrazně menší než je vlnová délka dopadajícího světla, může docházet k využití duality světelného paprsku. Díky ní se světelný

paprsek může chovat v blízkosti póru jako vlna a tento pór překonat bez výrazného rozptylu [19].

$$\gamma_{póry} = 6P \frac{\pi^2 r}{\lambda_0^2} \Delta n^2, \quad (1)$$

kde

- $\gamma_{póry}$ rozptylový koeficient pro póry,
P celkový obsah porozity,
R střední velikost zrna,
 λ_0 vlnová délka dopadajícího světla,
 Δn rozdíl indexů lomu keramika-pór.

Další příčinou rozptylu světla je index lomu keramického materiálu neboli jakým způsobem se láme světelný paprsek v prostředí vzduch-keramika a na rozhraní zrno-hranice zrn. U opticky anizotropních materiálů dochází k rozptylu světla na hranicích zrn v důsledku různé krystalografické orientace jednotlivých zrn. Tyto materiály nazýváme dvojlomné (birefringent). Stačí jen velmi malá odchylka světelného paprsku způsobená dvojlomným chováním nebo například nečistoty na hranicích zrn a v průběhu průchodu světelného paprsku přes statisíce hranic zrn dojde k extrémnímu rozptylu, který znemožňuje transparentnost keramik. Rovnice č. 2 ukazuje významnost hranic zrn na transparentnost polykrystalického materiálu pomocí rozptylového koeficientu [20; 12].

$$\gamma_{GB} = 3 \frac{\pi^2 r}{\lambda_0^2} \Delta n^2, \quad (2)$$

kde

- γ_{GB} rozptylový koeficient pro hranice zrn,
R střední velikost zrna,
 λ_0 vlnová délka dopadajícího světla,
 Δn rozdíl indexů lomu keramika-pór.

Nejčastěji jsou využívány keramiky, ve kterých ke dvojlomu na hranicích zrn nedochází. Tyto materiály jsou opticky izotropní a nazýváme je kubické [11].

2.1.2.1 Transparentní keramické materiály na báze oxidů

Oxidové keramiky tvoří největší skupinu transparentních keramik. Oxidové transparentní keramiky mají lepší mechanické vlastnosti a také jsou chemicky stabilnější. Díky chemické stabilitě se také vyrábějí lépe než transparentní neoxidové keramiky, jako jsou například různé fluoridové keramiky nebo nitridové keramiky (AlON, Si₃N₄) [21].

2.1.2.1.1 Yttrito-hlinitý granát ($Y_3Al_5O_{12}$)

Yttrito hlinitý granát (dále YAG) je opticky izotropní keramika s kubickou krystalovou strukturou. Hlavní využití nachází transparentní YAG v pevnolátkových laserech díky jeho tepelné stálosti, chemické stabilitě a homogenním optickým vlastnostem [12].

Jedna z prvních zmínek o transparentním YAGu pochází z poloviny roku 1995. Objev transparentního YAGu a jeho aplikací v pevnolátkových laserech spustil vlnu výzkumu v odvětví transparentních keramik [12].

Jeden z významných procesů výroby této transparentní keramiky vychází z reakce v tuhé fázi. [22; 23; 24]. Ikesue a spol. tímto postupem jako první připravili z příslušných oxidů transparentní YAG a také YAG dopovaný neodymem [18]. Slinování probíhalo ve vakuové peci. Optické vlastnosti YAGu dosahovaly propustnosti 82% ve viditelném spektru [25]. Dlouhá prodleva na vysoké teplotě při slinování způsobí výrazný růst zrna. Připravená keramika touto metodou dosahovala střední velikosti zrna okolo 10 μm [26].

Při nástupu moderních technologií bylo využito zejména metody izostatického lisování za tepla pro konečnou fázi slinování. Li a spol. vakuově slinovali prášek YAG dopovaný neodymem a tetraethyl orthosilikátem (TEOS). Při využití metody izostatického lisování za tepla lze keramiku slinovat při nižších teplotách a dosáhnout tak výrazně menší velikosti zrn (jednotky mikrometrů). Keramika získaná tímto procesem dosahovala hodnot 81,2 % propustnosti ve viditelném spektru a díky menší velikosti zrn také lepších mechanických vlastností [27].

Metoda jiskrového slinování (Spark plasma sintering), která je pro některé keramiky alternativou pro metodu izostatického lisování za tepla se pro přípravu transparentního YAG často nepoužívá, a to kvůli kontaminaci keramiky uhlíkem z formy, ve které je prášek slinován. Tato kontaminace vede ke snížení optických vlastností [28; 29].

2.1.2.1.2 Oxid hlinitý (Al_2O_3)

Al_2O_3 v přírodní podobě známý jako korund je keramika s hexagonální krystalovou strukturou vykazující dvojlomnost. V minulosti byl vytvářen translucenční Al_2O_3 pomocí slinování při vysokých teplotách ($T \geq 1900$ °C). Kvůli vysoké teplotě byla velikost zrna několik desítek mikrometrů, což způsobovalo zhoršení mechanických vlastností. Dosažitelná propustnost světelného paprsku dosahovala maximálních hodnot menších než 10 % [11]. Translucenční Al_2O_3 byl využíván jako obalová schránka pro žhavicí medium lampy.

Při nástupu technologií, které umožňovaly slinovat keramické materiály při nižších teplotách za použití tlaku, bylo možné vyrobit transparentní Al_2O_3 s velikostí zrn v řádech mikronů nebo desetin mikronů. Díky tomu vytvořená keramika disponovala nejen transparentností, ale také dobrými mechanickými vlastnostmi, které našly uplatnění například u transparentních pancířů [30; 11].

Mezi prvními, kteří využili slinování za použití tlaku byl Mizuta. Připravený transparentní Al_2O_3 pomocí metody izostatického lisování za tepla dosahoval propustnosti 46% ve viditelném spektru. Pevnost v ohybu této keramiky dosahovala hodnot 600–800 MPa [31].

Optimalizací slinovacích parametrů, snížením velikosti částic počátečního prášku oxidu hlinitého a také zvýšením jeho čistoty, bylo možné dosáhnout snížení velikosti zrn na

nanometry a také hodnot propustnosti ve viditelném spektru pohybujících se okolo 70 %, jak pomocí metody izostatického lisování, tak elektrického jiskrového spékání [20; 32; 33].

2.1.2.1.3 Oxid hořečnatý (MgO)

MgO je keramika s kubickou krystalovou strukturou v přírodní podobě známá jako periklas. Tato keramika je široce zkoumána pro svůj potenciál, přičemž techniky podobné těm používaným pro Al_2O_3 jsou použitelné i pro výrobu transparentní keramiky z MgO. Ačkoliv má MgO kubickou krystalovou strukturu, příprava transparentní keramiky z tohoto typu oxidu je velmi náročná, a to zejména kvůli vysokým tlakům páry při vysokých teplotách, které ztěžují uzavírání pórů [18].

Mezi první pokusy vyrobení transparentního MgO patřil Ikegami a spol. Vyvinul vícestupňový proces zahrnující vakuové slinování, přičemž byl využit vysoce čistý prášek MgO nebo $\text{Mg}(\text{OH})$ a slinovací pomocné látky LiF. Přidáním halogenidů jako slinovacích pomocných látek, zejména iontů F, bylo zjištěno zlepšení slinovacích vlastností. Spoludopování Cl a F se ukázalo jako účinné pro zvýšení hustoty potřebné pro transparentní keramiku. Pro dosažení vysoké slinovatelnosti bylo klíčové optimalizovat parametry kalcinace a používat malé prekurzorové částice ($<0,15 \mu\text{m}$). Připravený MgO touto metodou dosahoval hodnot propustnosti menší než 10 % ([34]).

Při využití metody izostatického lisování za tepla nebo elektrického jiskrového spékání lze dále podpořit proces slinování. Oproti ostatním keramikám je u MgO využito relativně nízkého tlaku pro vyrobení transparentní keramiky ($\sigma >100 \text{ MPa}$).

Lze také využít slinovací pomocnou látku jako je například LiF [35]. Například Jiang a spol. vyrobili transparentní keramiku z nanoprášku MgO s LiF, který sloužil jako slinovací pomocná látka. Při tomto procesu slinování byl na vzorek vyvinut tlak 30 MPa při maximální teplotě 900 °C. Takto připravená keramika dosahovala propustnosti 85% pro světlo vlnových délek 3 až 5 μm . [36]

2.1.2.1.4 Hořečnatý spinel (MgAl_2O_4)

Hořečnatý spinel (dále jen spinel) má jedny z nejlepších mechanických vlastností v porovnání s ostatními transparentními keramikami. Díky tomu je tento spinel velmi žádan ve výzkumu zabývajícím se vojenskými technologiemi, například pro ochranu optik, oken vozidel, letadel a infračervených senzorů pro ponorky. Dále je tento oxid využíván v laserových technologiích [18].

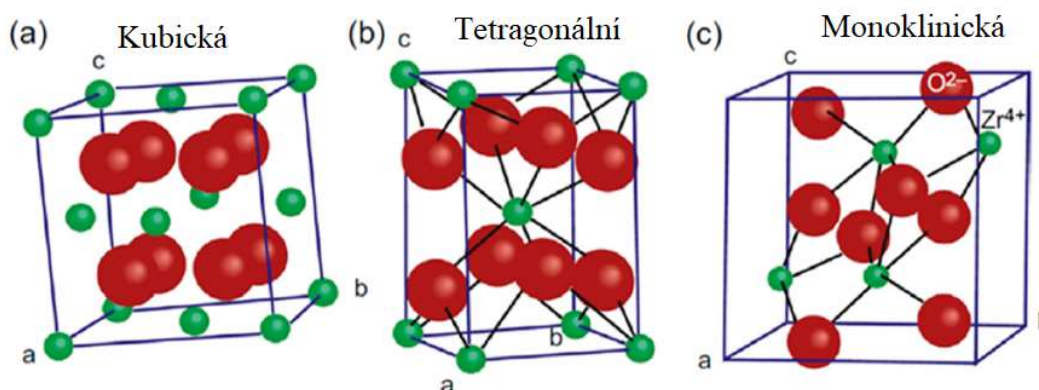
První pokusy pro vyrobení transparentního spinelu pochází z roku 1974, kdy bylo využito vakuového slinování a velmi jemného prášku (70 nm) s pomocnou slinovací látkou CaO. Takto vyrobená keramika však byla ve viditelném světle maximálně translucentní. Podobně jako u MgO slinování tohoto spinelu komplikují vysoké tlaky pár při vysokých teplotách, které ztěžují proces slinování [37].

Později pro uplatnění v průmyslové praxi bylo využito metody lisování za tepla, izostatického lisování za tepla, nebo jiskrového plazmového slinování a také slinovacích pomocných látek, zejména LiF, CaO, nebo B_2O_3 . Vyrobené keramiky dosahovaly hodnot propustnosti blížíící se teoretickému maximu (87% přímočaré propustnosti pro monokrystal hořečnatého spinelu) [38; 39; 40].

2.1.2.1.5 Oxid zirkoničitý (ZrO₂), dopování oxidem titaničitým (TiO₂)

Čistý ZrO₂, v minerální podobě známý jako baddeleyit, patří mezi polymorfní materiály. Může se vyskytovat ve 3 různých mřížkových uspořádáních. Při teplotách vyšších než 2370 °C je stabilní fáze kubická, od teplot 2370 °C až 1170 °C fáze tetragonální a při nižších teplotách fáze monoklinická viz. Obr 2. Při přeměně fáze tetragonální na fázi monoklinickou dochází k objemové expanzi až o 4 %. Tato objemová expanze ztěžuje využití čistého ZrO₂, proto je ve většině případů nutná stabilizace do fáze tetragonální nebo kubické pomocí různých dopujících prvků.

Nejčastěji využívaný dopant pro stabilizaci tetragonální či kubické fáze je oxid yttritý (Y₂O₃), dále lze využít například oxid vápenatý (CaO) nebo oxid ceričitý CeO₂ [41; 42].



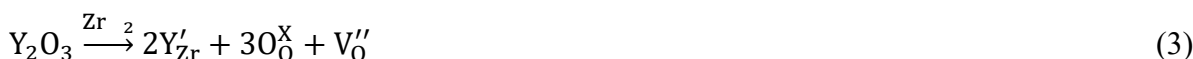
Obr. 2 mřížkové uspořádání ZrO₂ a) kubické b) tetragonální c) monoklinické [43]

Komerčně využívané prášky s obsahem Y₂O₃ okolo 2 až 6 mol.% stabilizují fázi tetragonální a prášky s vyšším obsahem Y₂O₃ zpravidla stabilizují fázi kubickou [14; 44].

Stabilizovaný nebo částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý do tetragonální fáze je využíván díky svým mechanickým vlastnostem, zejména lomové houževnatosti, která patří mezi největší u keramických materiálů (7–13 MPa·m^{1/2}) [17].

Pomocí fázové transformace martenzitického typu, respektive přeměny tetragonální fáze na monoklinickou fázi, ke které dochází při působení tlaku na částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý, dochází k zvyšování objemu v oblasti iniciace trhliny. Zvýšení objemu má za následek působení tlaku na trhlínu, který způsobí zvýšení potřebné energie na další expanzi trhliny nebo její uzavření. Lomové houževnatosti, společně s ostatními mechanickými vlastnostmi, lze využít například v biomedicině, automobilovém a vesmírném průmyslu [44].

Plně stabilizovaný ZrO₂ (fully stabilized zirconia – FSZ) je často využíván jako pevný elektrolyt. Díky kubické fluoritové struktuře a dopováním Y₂O₃ vznikají v mřížce oxidové vakance. Kationty Zr⁴⁺ jsou nahrazeny kationy Y³⁺. Jelikož má yttrium méně valenčních elektronů než Zr, vytváří se pro zachování neutrálního náboje po nahrazení dvou kationů Y jedna oxidová vakance. Tuto interakci lze zapsat pomocí Kroger-Vink notace následovně [44].



Díky volnému pohybu těchto oxidových vakancí přes ostatní vakanční místa je plně stabilizovaný ZrO₂ využíván v teplotních oxidových sondách [41].

Kubický ZrO_2 má vysoký index lomu ($n = 2,2$), který lze v transparentní podobě využít například k miniaturizaci optických systému [41].

Mezi prvními výzkumy zaměřenými na výrobu translucenční/transparentní keramiky z ZrO_2 bylo využito metody lisování za tepla (Hot press), ale také klasického konvenčního slinování. Při prvních pokusech bylo využito různých dopantů (CaO , Y_2O_3 , Er , ...), u kterých byly zjišťovány mechanismy ovlivňující stabilizaci této keramiky. První připravené keramiky byly stabilizovány jak do tetragonální, tak kubické fáze, s hodnotami propustnosti ve viditelném spektru okolo 10 % [12].

První transparentní keramika z ZrO_2 byla připravena stabilizací do kubické mřížky pomocí 8 mol. % Y_2O_3 a využití metody izostatického lisování za tepla (Tsukama a spol.). Tato keramika dosahovala teoretických hodnot propustnosti. Bylo zjištěno, že slinutí, které probíhá před procesem izostatického lisování za tepla, má výrazný vliv na konečné optické vlastnosti. Distribuce zbytkové uzavřené pórovitosti v keramice je při nižších předslinovacích teplotách ($T < 1400$ °C) výhodnější. Póry se častěji nacházely na hranicích zrn a následný proces izostatického lisování za tepla byl efektivnější pro jejich eliminaci, velikost zrna se pohybovala od 3 do 20 μm [45].

Pro vytvoření jemnější mikrostruktury s velikostí zrna v řádech nanometrů lze využít metodu elektrického jiskrového spékání a velmi krátkých slinovacích cyklů dlouhých několik minut [17; 28]

Dopování oxidem titaničitým

Oxid titaničitý (TiO_2) lze využít jako pomocnou slinovací látku u různých druhů keramik. TiO_2 podporuje při vyšších koncentracích růst zrn a tak napomáhá dosažení vyšších hodnot konečné relativní hustoty po slinovacím procesu [46].

V literatuře je zkoumaná možnost využití TiO_2 v ZrO_2 pro zlepšení mechanických a vodivých vlastností tetragonálního nebo kubického ZrO_2 [45; 47]. V systému ZrO_2 stabilizovaném Y_2O_3 napomáhá Y_2O_3 k lepšímu rozpouštění TiO_2 v ZrO_2 . U kubického ZrO_2 dochází se zvyšováním obsahu TiO_2 k nárůstu lomové houževnatosti. Lomová houževnatost pro kubický ZrO_2 je přibližně $1,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, ale při přidání 10 hm.% TiO_2 se hodnota lomové houževnatosti může zvýšit až na $3,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Toto zvýšení je způsobeno změnou mechanismu lomu z transkrystalického na interkrystalický. Změna mechanismu lomu je způsobena zvýšeným obsahem malých tetragonálních zrn, které se nacházejí okolo velkých kubických zrn. K propagaci trhliny se tak musí vynaložit více energie kvůli vyhýbání se tetragonálním tvrdým zrnům. Malá tetragonální zrna jsou dvojlomná a mají za následek snížení optických vlastností [48].

TiO_2 rozpuštěný v tetragonálním ZrO_2 snižuje teplotu pro fázovou transformaci z tetragonální na monoklinickou fázi, napomáhá společně s Y_2O_3 ke stabilizaci tetragonální fáze, ale destabilizuje fázi kubickou. Rozpustnost TiO_2 v tetragonálním ZrO_2 je přibližně 13,8 mol.% při teplotě 1300°C a 16 mol.% při teplotě 1500°C [49].

První využití TiO_2 při výrobě transparentního kubického ZrO_2 bylo publikováno v roce 1986 (Tsukama, Tosoh CORP.) ZrO_2 stabilizován Y_2O_3 do kubické fáze a dopován TiO_2 dosahoval hodnot propustnosti 65% [45].

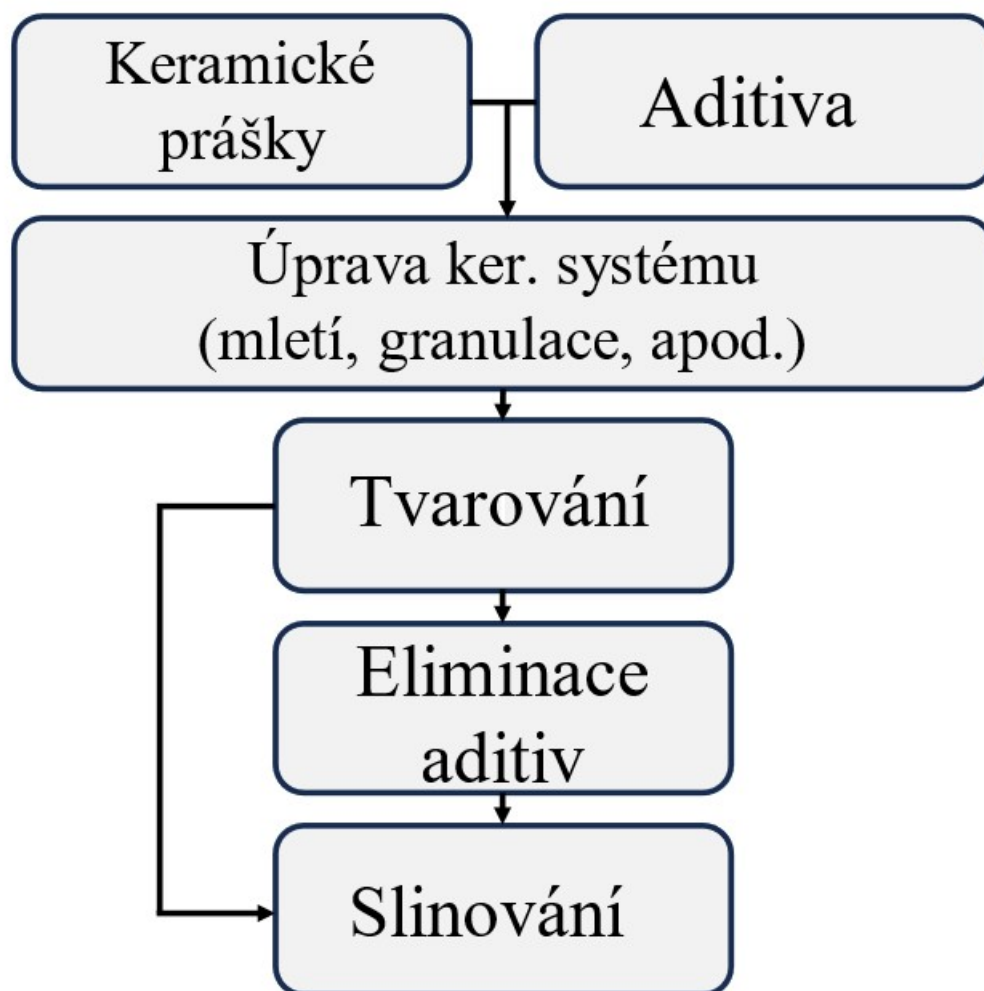
Později s využitím metody izostatického lisování za tepla byl připraven transparentní ZrO_2 stabilizovaný 8 mol.% Y_2O_3 a dopovaný 10 mol.% TiO_2 s hodnotami přímočaré propustnosti 79 %, neboli hodnotě pro monokrystal $Y_2O_3-ZrO_2$ [45].

V experimentální části byl kubický ZrO_2 dopován TiO_2 za účelem získání luminiscenčních vlastností, a proto bylo využito mnohem menšího množství (0,1 – 0,5 at.% TiO_2).

2.2 Specifika přípravy transparentních keramických materiálů

2.2.1 Keramický prášek

Přípravou keramického prášku a jeho vytvarováním vyrobíme keramický polotovar (green body). Pomocí předpřípravy keramického prášku, jako je například zpracování pomocí mletí prášku, granulací, tvorbou suspenzí apod., vytváříme vhodnější podmínky pro následné technologie tvarování. Důležitými faktory pro výběr správného postupu přípravy keramického polotovaru jsou velikost a tvar požadovaného polotovaru, rozměrová stálost při výrobě, možnost přidání aditiv a způsob zhutnění do požadované hustoty. Průběh výroby znázorňuje schéma na Obr. 3 [5].



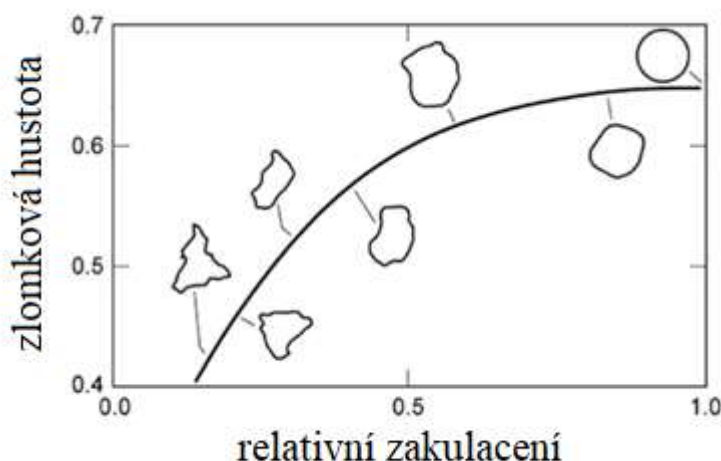
Obr. 3 Schéma výroby keramického výrobku

Čistota, tvar, velikost a povrch keramického prášku jsou základní charakteristiky, které ovlivňují tvorbu keramických suspenzí, případně keramického polotovaru. Množství nečistot

v keramickém prášku je klíčovým faktorem pro zajištění kvality jak keramického polotovaru, tak konečného výrobku zejména pro transparentní keramický materiál. Nečistoty mohou způsobovat vznik sekundárních fází, způsobujících rozptyl světelného paprsku na hranicích zrn, a tak snižovat transparentní vlastnosti keramiky. Keramický prášek bez nečistot je proto nezbytný pro dosažení optimálních vlastností transparentního keramického materiálu [5].

Pro dosažení výsledné jemnozrné struktury je potřeba, aby byly částice v původním prášku co nejmenší, nejlépe v nanoměřítku. Jemnozrná struktura je nezbytná pro výrobu transparentní keramiky pro materiály s dvojlomným chováním na hranicích zrn. Není však výhodné, aby byly všechny částice stejně velké, ale měly určitou distribuci poloměru velikosti částic. [5].

Se zvyšující se distribuční křivkou velikosti poloměru částic, ale také s malým poměrem mezi malou částicí a velkou částicí roste maximální objem, který tyto částice mohou zaplnit a také se zlepšují reologické vlastnosti při tvorbě suspenzí. Naopak s různorodostí tvaru částic se možná hustota zaplnění snižuje viz Obr. 4 [5].



Obr. 4 Efekt změny tvaru pro stejně velké částice na zlomkovou hustotu [50]

Pro tvorbu suspenzí a reakcí s přídavnými prvky jsou důležité chemické vlastnosti a také fyzikální vlastnosti týkající se povrchu keramických částic, například náboj na keramických částicích nebo velikost povrchu částic, který se nejčastěji udává jako specifický povrch (specific surface area), neboli velikost povrchu částic na jednotku hmotnosti, kde nejčastější jednotkou je m^2/g [51; 5].

2.2.2 Dopování

Dopant může být definován jako atom, který původně není součástí krystalové struktury materiálu. Může být záměrně zaveden zpravidla v malém množství jako nečistota k modifikaci vlastností zkoumaného materiálu. V případě dopování substitucí v mřížce může mít dopantový atom odlišný počet valenčních atomů než atom, který nahrazuje, což umožňuje vytváření dalších energetických hladin a modifikaci vlastností materiálu. Typ dopantu a jeho umístění v základní struktuře dopovaného materiálu (substituční a intersticiální defekty, mezery atd.) může v průběhu zachytávání elektronů, anebo děr na povrchu, nebo při přenosu náboje vyvolat různé účinky. Tímto způsobem má povaha dopantů velký vliv na vlastnosti a charakteristiky vzniklého dopovaného materiálu [52].

Dopováním lze stabilizovat vysokoteplotní fáze. U polymorfních keramik jako je například ZrO_2 je dopování (nejčastěji Y_2O_3) nezbytnou součástí pro stabilizaci vysokoteplotní kubické fáze, u které nedochází ke dvojlomnému chování na hranicích zrn [17].

Dopování lze provést při úpravě keramického prášku, kdy je přidán dopant k základnímu keramickému prášku při procesu homogenizace pomocí mlecího zařízení (otěrové mletí) nebo smícháním prášků před procesem slinování. Dopování prášku lze provést například: vyrobením suspenze s přesně daným chemickým složením a následným vyrobením granulátu pomocí sušení rozprašováním (spray drying), srážením roztoků při řízení pH nebo využití metody sol-gel syntézy a různé pevnolátkové reakce. Speciální metodou pro polovodičové systémy je tzv. plynové imerzní laserové dopování (angl. Gas immersion laser doping), kdy je pomocí laseru natavován keramický podklad (nejčastěji křemík) v atmosféře bohaté na dopující prvek, který při natavení a následné rekrystalizaci podkladu difunduje do materiálu [53].

2.2.3 Tvarování

Při tvarování keramického prášku je hlavním cílem dosáhnout polotovaru o homogenní hustotě v celém objemu s požadovaným tvarem, s minimálním počtem defektů a také s minimálními nároky na obrábění výsledného výrobku po slinovacím procesu. Při zvýšené nehomogenitě může v následujících procesech probíhat k segregacím a nehomogennímu slinování, které může mít za následek vytvoření neodstranitelných residuálních porů a znemožnit transparentci keramického materiálu [54].

Tvarování keramického prášku lze rozdělit na metody využívající samotný prášek, neboli metody suchého tvarování (Dry shaping), prášek v suspenzi nízkomolekulárních pojiv, neboli metody mokrého tvarování (Wet shaping) a za využití pojiv a aditiv, neboli metody plastického tvarování (Plastic shaping) [5; 54].

V experimentální části byly využity metody suchého tvarování a mokrého tvarování.

2.2.3.1 Metody suchého tvarování (Dry shaping)

2.2.3.1.1 Jednoosé lisování (UP - Uniaxial pressing)

Při jednoosém lisování je prášek vložen do formy, na kterou je následně vyvíjen tlak pomocí pístu. Tento proces vede k zhutnění prášku. Pomocí jednoosého lisování lze rychle vyrobit jednoduché tvary nejčastěji deskového tvaru. Hlavní nevýhodou této metody je nehomogenní uspořádání prášku, způsobenou třením prášku na hranicích s formou. Nehomogenita polotovaru může následně vést k různé rychlosti zhutnění v materiálu při slinování, což může vést k vytvoření trhlin ve finálním výrobku. Pro zlepšení uniformity uspořádání prášku lze využít lepší konstrukce lisu, respektive aplikovat tlak rovnoměrněji z více směrů za využití dvojčinného lisu (double-acting press), kdy je prášek stlačován vrchním i spodním pístem nebo využít izostatické lisování [54].

2.2.3.1.2 Izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic press)

Při izostatickém lisování dochází k působení hydrostatického tlaku na prášek rovnoměrně ze všech stran. Prášek nebo například předlisované vzorky z jednoosého lisování jsou umístěny do pryžové formy. Existují dvě různé konstrukce. Pryžová forma může být vyjmutelná (Wet-bag isostatic pressing) nebo součástí lisu (Dry-bag isostatic pressing). Metoda Dry-bag je jednodušší na automatizaci oproti konstrukci s vyjmutelnou formou. Pryžová forma je těsně

2.2.3.2 Metody mokrého tvarování (Wet shaping)

Při mokrému tvarování je využíváno suspenze prášku, rozpouštědla a nízkomolekulárního disperzantu, který má za úkol snížit síly působící mezi částicemi a umožnit tak výrobu stabilní suspenze s dispergovanými částicemi prášku [57].

Pro moderní pokročilé keramické výrobky je obvyklé, aby se průměr keramických částic pohyboval značně pod 1 μm . Kvůli této skutečnosti mají na kvalitu suspenze významný vliv mezičásticové síly viz. rovnice (4) [58].

$$V_{\text{celková}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{el}} + V_{\text{ster}} + V_{\text{struk}} \quad (4)$$

kde

$V_{\text{celková}}$ je celková síla působící mezi částicemi,

V_{vdW} je van der Waalsova síla,

V_{el} je elektrostatická síla,

V_{ster} je stérická síla,

V_{struk} je strukturní síla.

Van der Waalsova síla je vždy přitažlivá mezi stejnými částicemi. Tato síla je závislá na dielektrickém potenciálu částic v suspenzi a kapalném mediu. Pro kulové částice se stejnou velikostí lze tuto sílu vyjádřit pomocí rovnice (5) [58].

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{\left(\frac{2a+h}{a}\right)^2 - 4} + \frac{2}{\left(\frac{2a+h}{a}\right)^2} + \ln \frac{\left(\frac{2a+h}{a}\right)^2 - 4}{\left(\frac{2a+h}{a}\right)^2} \right) \quad (5)$$

kde

A je Hamakerova konstanta,

a je poloměr částic,

h je minimální vzdálenost mezi povrchy částic.

Elektrostatická síla působí mezi stejně nabitými povrchy částic odpudivou silou. Na povrchu částic se vytvoří iontová dvojvrstva. Výsledkem interakce těchto dvojvrstev dochází k odpuzování stejně nabitých částic, viz Obr. 6. Pro kulovité částice stejné velikosti lze elektrostatickou sílu vyjádřit pomocí rovnice (6) [54].

$$V_{\text{elect}} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\psi_0^2\ln[1 + \exp(-\kappa h)], \quad (6)$$

kde

ϵ_r je dielektrická konstanta rozpouštědla,

ϵ_0 je permitivita vakua,

ψ_0 je povrchový potenciál,

$1/\kappa$ je Debye-Hückelova délka.

Sterická síla je další z možných odpudivých sil pro částice, kterými lze stabilizovat koloidní roztok. Organická část v koloidním roztoku (nejčastěji polymerní) obalí částice. Pokud je tloušťka polymeru dostatečně tlustá a zhutněná, zabrání působící vdW síle přitáhnout částice k sobě.

Strukturní síly vznikají díky různému uspořádání částic v koloidní suspenzi. Jsou ovlivněny koncentrací částic, jejich velikostí a tvarem a také v jakém mediu se tyto částice nacházejí. Obecně lze tyto síly popsat pomocí Langevinovy rovnice nebo také Schmolukovského rovnici (GSmE) [59; 60]. Nedávné teoretické a experimentální výsledky ukazují, že strukturní síla má stejný původ jako síla depletační [61; 62; 63].

Depletační síly působí jako efektivní přitažlivé mechanismy v koloidních systémech [58]. V bezprostředním okolí velkých primárních koloidních částic se typicky vyskytují menší částice, označované jako depletanty, které mohou být reprezentovány polymery, polyelektrolyty nebo menšími koloidními částicemi. Tyto menší částice mají zásadní význam pro procesy flokulace či stabilizace primárních částic. Díky jevům, jako je sterické vyloučení a elektrostatické odpuzování, se depletanty nemohou volně pohybovat v těsné blízkosti povrchů primárních koloidních částic. To vede k vytvoření negativního koncentračního gradientu depletantů, který se zmenšuje směrem od povrchu velkých částic. V důsledku tohoto rozložení se v systému rozvíjí tendence k vyrovnání koncentrace depletantů, což vyvolává osmotický tlak. Osmotický tlak pak podporuje vzájemné přibližování se velkých primárních částic, což může vést k jejich agregaci. Agregace zvyšuje celkový objem, v němž se depletanty mohou vyskytovat a tím zvyšuje stabilitu celého koloidního systému [59; 58]. Pro nenabitě částice lze tuto sílu vyjádřit pomocí rovnice (7) [58]

$$V_{\text{dep}}(\lambda) = 0$$

pro $h > 2a_{\text{dep}}$

$$V_{\text{dep}}(\lambda) = \frac{a\phi_{\text{dep}}^2 kT}{10a_{\text{dep}}} \left(12 - 45 \frac{h - 2a_{\text{dep}}}{2a_{\text{dep}}} + 60 \left(\frac{h - 2a_{\text{dep}}}{2a_{\text{dep}}} \right)^2 - 30 \left(\frac{h - 2a_{\text{dep}}}{2a_{\text{dep}}} \right)^3 + 3 \left(\frac{h - 2a_{\text{dep}}}{2a_{\text{dep}}} \right)^5 \right)$$

pro $4a_{\text{dep}} > h \geq 2a_{\text{dep}}$

$$V_{\text{dep}}(\lambda) = -\frac{3a\phi_{\text{dep}}^{\square} kT}{2a_{\text{dep}}} + \frac{a\phi_{\text{dep}}^2 kT}{10a_{\text{dep}}} \left(12 - 45 \frac{h - 2a_{\text{dep}}}{2a_{\text{dep}}} + 60 \left(\frac{h - 2a_{\text{dep}}}{2a_{\text{dep}}} \right)^2 \right)$$

pro $h < 2a_{\text{dep}}$

(7)

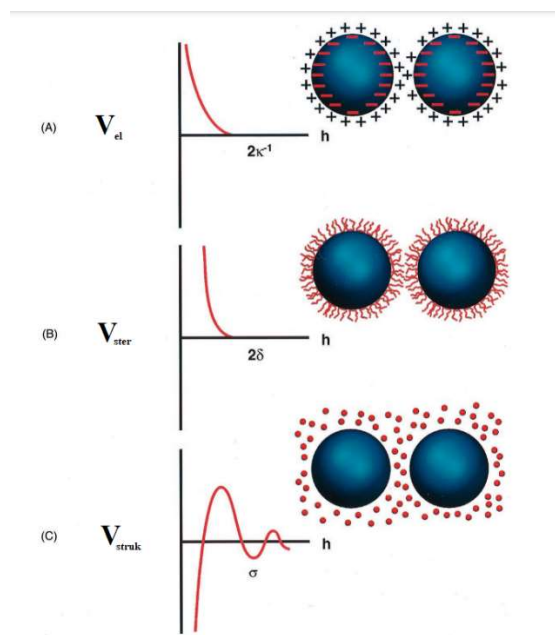
kde

$\phi_{\text{dep}}^{\square}$ je objemový zlomek depletantu v koloidním systému,

a_{dep} je poloměr částic depletantu,

T je teplota,

k boltzmanova konstanta.



Obr. 6 Schéma interakčního potenciálu (V) na proměnných specifické pro a) Elektrostatickou, (b) Sterickou, (c) Strukturní část potenciálu (κ^{-1} - Debye-Hückelova délka, δ - tloušťka adsorbované vrstvy, σ - poloměr depletantu) [58]

Metody mokrého tvarování lze rozdělit podle způsobu zpracování koloidní suspenze na:

Slip casting

Metody přímého lití (Direct casting methods)

Tape casting

V experimentální části byla využita metoda slip casting

Slip casting

Při této metodě je keramický prášek smíchán s vodou, popřípadě je přidán disperzant pro zabránění flokulace částic. Následně je tato břečka odlita nejčastěji do porézní formy nebo formy neporézní (pro tenké vzorky ze suspenze s vysokým stupněm plnění). Po odlití začíná působit mezi stěnou porézní formy a břečkou kapilární síla. Molekuly vody pronikají přes porozitu této formy, částice prášku jsou větší než póry formy a zůstávají na povrchu za vzniku tenké vrstvy. Díky tomu lze vyrobit tenkostěnný keramický polotovar s určitou mírou tvarových detailů [64].

Lití do forem závisí na správném vytvoření parametrů pro odlévání keramické hmoty. Rychlost lití, smršťování při sušení, pevnost v syrovém stavu a schopnost slinování jsou do značné míry ovlivněny složením keramické hmoty. Optimalizace některých z těchto parametrů často znamená negativní ovlivnění jiných. Proces lití do forem začíná správnou formulací a mícháním hmoty s vysokým obsahem pevných částic. Viskózní suspenze keramických částic jsou obtížné k míchání a homogenizaci. Často se používají kuličkové mlýny a vibrační mlýny. Přísady, které by mohly způsobit pění nebo se degradovat během

prvního míchání, se často přidávají do smíchané suspenze ve druhé, méně energeticky náročné fázi. Pokud se během mletí vytvoří vzduchové bubliny, jsou před procesem lití z hmoty odstraněny [64].

Jedním z hlavních hledisek je viskozita keramické hmoty, která musí být zvolena tak, aby hmota snadno vtékala do formy a vyplňovala detailní části odlitku. Typické viskozity hmoty se pohybují v rozmezí od 100 do 1000 mPa·s. Hmoty s vysokým obsahem pevných částic obsahují méně vody, kterou je třeba odstranit do formy, ale jsou také velmi viskózní a mohou být obtížně zpracovatelné. Proto většina hmot obsahuje 40–50 obj. % částic. Voda je nejběžnějším rozpouštědlem, avšak v případech, kdy mohou částice hydrolyzovat nebo gelovat (např. MgO, CaO) nebo vytvořit nežádoucí oxidovou vrstvu ve vodě, se používají jiná rozpouštědla, jako například alkohol [64].

2.2.4 Slinování

Slinovací proces je nezbytným a klíčovým procesem pro tvorbu transparentních keramik. Jedná se o zhutnění keramického polotovaru za působení tepelné energie, která nepřesahuje teplotu tavení. Tato metoda se nejčastěji využívá u materiálů, které se těžko zpracovávají v tavenině, například kvůli vysoké teplotě tavení [54; 65].

2.2.4.1 Termodynamika a mechanismy slinování

Při slinování dochází k termodynamickému procesu, kdy soustava tvořená pevnou fází (hranice zrn) a plyn (volný povrch částic), se snaží dostat do energeticky nejvýhodnějšího uspořádání. To se dá dosáhnout náhradou plynné fáze za fázi pevnou. Tato fáze má nižší Gibbsovu energii a díky tomu je termodynamicky výhodnější. Tento termodynamický proces lze vyjádřit pomocí součtu mezifázových energií rovnicí (8) [65]

$$\Delta(\gamma^{SG}S) = \Delta\gamma^{SG \rightarrow SS}S + \gamma^{SG}\Delta S, \quad (8)$$

kde

γ^{SG} je povrchová energie volného prášku (rozhraní pevné a plynné fáze (solid - gas)),

S je plocha vstupního prášku,

$\Delta\gamma^{SG \rightarrow SS}$ je změna povrchové energi při nahrazování rozhraní s-g rozhraní s-s (vznik hranic zrn),

ΔS je zmenšení plochy prášku způsobeného hrubnutím částic a zrn.

Při slinování dochází ke zhutňování a hrubnutí zrna, přičemž zhutňování je mechanismus, při kterém jsou za zvýšené teploty tvořeny tzv. krčky. Tyto krčky tvoří spojení mezi jednotlivými částicemi. Později ve slinovacím procesu dochází k růstu těchto krčků a přibližování částic k sobě, což způsobí zhutnění keramického materiálu [54].

Hrubnutí zrna je zvětšení průměrné velikosti zrna uvnitř keramického materiálu. Probíhá pomocí rekonfigurace atomů mezi zrny v keramickém materiálu. Velké zrna jsou energeticky výhodnější a rostou na úkor malých zrn v jejich okolí. Malá zrna v materiálu tímto způsobem zanikají [54].

Slinování práškových kompaktních těles s částicemi složitěho tvaru a různých velikostí nelze jednoduše popsat. Předpokládají-li se však koule stejné velikosti, může být slinování zobrazováno jako slinování mezi dvěma částicemi [65].

Základním mechanismem slinovacího procesu je přesun atomů a iontů. K přesunu může docházet v plynné fázi a následnou kondenzací, objemovou difúzí z hranic zrn nebo z povrchu, povrchovou difúzí a difúzí po hranicích zrn a také plastickým tokem. Některé z těchto mechanismů transportu materiálu přispívají k zhutnění a smršťování, zatímco jiné nikoliv. Vzdálenost mezi částicemi spojené krčem může být snížena pouze tokem materiálu skrz objem pomocí plastického toku nebo pomocí přesunu materiálu z hranic zrn prostřednictvím difúze. Když materiál přichází do krčku z povrchu částice, vzdálenost mezi částicemi se nesníží, ale velikost krčku se zvětší redistribucí materiálu. Proto je hranice zrn zdrojem transportu materiálu pro zhutnění a smršťování [65].

Samotný slinovací proces lze z pohledu zhutnění rozdělit na 3 fáze [54]:

V první fázi dochází k tvorbě krčku a zaujmutí energeticky nejméně náročného tvaru částic, nejčastěji kulovitěho tvaru. Po vytvoření krčků, začíná fáze otevřené pórovitosti. Slinující materiál obsahuje velké množství tubulárních pórů, které dosahují na povrch keramického materiálu. Následným růstem krčku a přibližováním částic zejména přes difúzní mechanismus z hranic zrn dochází k výraznému zhutnění a uzavírání zmenšujících se pórů. V třetí fázi slinování se tubulární póry uzavřely a vytvořily póry kulovitých tvarů. Pokud se zbylé póry nacházejí na hranicích zrn, lze je pomocí difúzních mechanismů zmenšit nebo eliminovat. Jakmile se tento pór nachází uvnitř zrna je jeho odstranění velmi obtížné [54; 65].

2.2.4.2 **Metody slinování**

Metody slinování lze rozdělit na ty, při kterých není použit tlak (angl. pressur-less sintering) a metody využívající tlak (angl. pressure-assisted sintering)

2.2.4.2.1 **Slinování bez použití tlaku**

Beztlaké slinování patří v základě k nejjednodušším způsobům slinování keramických výrobků. Hnací silou slinování je pouze ohřev přes topná média pece. Lze upravovat teplotu, rychlost ohřívání, ochlazování, výdrž na teplotě, popřípadě atmosféru, ve které bude vzorek slinován (dusík, argon, vakuum apod.). Speciálním druhem beztlakého slinování je mikrovlnné slinování. Při této metodě je materiál vložen do pole vytvářejícího mikrovlnné záření, které je následně využito k rychlému ohřátí materiálu. Při této metodě dochází k rovnoměrnějšímu ohřevu v celém objemu materiálu, lze slinovat materiál rychleji. Díky nižší aktivační energii lze slinovat keramiku při nižších teplotách [66].

Pro výrobu transparentních keramických materiálů je často zapotřebí další hnací síly pro vytvoření keramiky s dobrými optickými, ale také mechanickými vlastnostmi [14; 11].

Vakuové slinování

Vakuové slinování se týká procesů prováděných ve vakuovém zařízení s cílem dosáhnout lepších výsledků, než při slinování v kyslíkové atmosféře a atmosférickém tlaku.

Ve vakuovém prostředí je vytvářen tlakový rozdíl mezi keramikou a okolím, což napomáhá snižovat pórovitost keramiky, podporuje růst zrn a tím napomáhá k výrobě keramického materiálu s vyšší hustotou.

Vakuové slinování se typicky používá k výrobě transparentních granátů a keramických materiálů ze seskvi-oxidů vzácných zemin, včetně Y_2O_3 a Sc_2O_3 , ale také keramik jako je například Al_2O_3 , nebo ZrO_2 [54; 67]

2.2.4.2.2 **Slinování za použití tlaku**

Hnací sílu procesu slinování lze zvýšit aplikací tlaku na materiál během slinovacího procesu. Slinování za použití tlaku umožňuje dosažení vyššího stupně zhutnění materiálu, který by

jinak nebyl možný. Pomocí těchto metod je možné vytvořit transparentní keramické materiály s lepšími optickými i mechanickými vlastnostmi [54; 68; 31].

Využití tlaku při slinování je běžné především u moderních a technologicky významných keramických materiálů, jako jsou transparentní, dentální a polovodičové keramické materiály. Existuje několik metod slinování, které využívají tlak. Při aplikaci uniaxiálního tlaku na vzorek se používá metoda lisování za tepla (Hot Pressing), zatímco použití izostatického tlaku plynu se nazývá izostatické lisování za tepla (Hot Isostatic Pressing). Alternativní metodou je jiskrové plazmové slinování (Spark plasma sintering - SPS), které využívá stejnosměrný pulzní elektrický proud a jím vytvořeného Joulova tepla místo tradičního ohřevu [54]. V experimentální části bylo využito izostatického lisování za tepla (HIP).

Izostatické lisování za tepla (HIP – hot isostatic pressing)

Při izostatickém lisování za tepla je aplikován tlak na vzorek za použití inertního plynu (obvykle argonu), který umožňuje vysokotlaké izostatické slinování. Při této technice je možné provádět kompletní proces slinování, přičemž materiál může být buď slinován zcela pomocí této metody, nebo může být nejprve předslinut konvenční metodou a poté doslinován pomocí izostatického lisování za tepla [54].

Pro dosažení efektivního doslinování pomocí techniky HIP je zásadní, aby předslinutý keramický materiál neobsahoval póry, které by dosahovaly až na jeho povrch (tzv. otevřená porozita), ale spíše byly umístěny uvnitř materiálu (uzavřená porozita) [54].

Elektrické jiskrové spékání (SPS – Spark plasma sintering)

U metody elektrického jiskrového spékání je keramický prášek uzavřen v grafitové formě, která je umístěna mezi dvěma písty, přes které prochází stejnosměrný pulzní elektrický proud zahřívající keramický prášek uvnitř této formy, pomocí Jouleového tepla. Pomocí těchto dvou pístů lze na vzorek vyvíjet tlak a dále tak podpořit proces slinování. Díky tomu lze dosáhnout požadovaného slinutí za krátkou dobu a významně tak zamezit hrubnutí zrna. Ohřívání pomocí stejnosměrného pulzního elektrického proudu je homogenní, ale při využití uniaxiálního tlaku působícího na vzorek pomocí dvou pístů může vzniknout nehomogenita při zhutňování keramického prášku. Grafitová forma, do které se keramický prášek vkládá, s rostoucí teplotou vede lépe elektrický proud. Nevýhodou této formy je kontaminace keramického prášku uhlíkem. Této kontaminace se lze částečně zbavit vyžháním po procesu elektrického jiskrového spékání v konvenční slinovací peci [69].

2.2.5 Finální úprava

V průběhu slinovacího procesu může dojít ke znečištění keramického výrobku, vzniku zbytkového napětí z teplotního pnutí, nebo k vytvoření zvýšeného množství koncentrovaných oxidových vakancí. Tyto faktory mohou negativně ovlivnit optické, ale taky mechanické vlastnosti výsledného materiálu.

Jedním z možných řešení je zapojení žhání v kyslíkové atmosféře. To umožní snížení znečištění uhlíkem prostřednictvím difúze uhlíku z materiálu a následnou reakci s kyslíkem za vzniku CO₂. Tento proces je výhradně využíván po slinování metodou elektrického jiskrového spékání [69; 41]. Dále může dojít ke snížení lokalizovaných oxidových vakancí s uvězněnými elektrony, což může přispět ke zlepšení optických vlastností ZrO₂ [69; 41].

Pro zvýšení optických vlastností je možné keramický výrobek po slinování brousit a leštit, s cílem snížení nerovností povrchu, které jsou zdrojem rozptylu světelného záření. Pro tyto

účely jsou využívány diamantové suspenze s různou velikostí částic, které keramický materiál leští.

2.3 Charakterizace transparentních keramických materiálů

2.3.1 Optická propustnost (transparence) – teorie, možné metody měření, srovnání

Transparentní polykrystalické keramiky dosahují propustnosti světla maximálně 85 % v oblasti viditelného světla. Teoretická hodnota propustnosti světelného paprsku nemůže dosáhnout 100 % kvůli odrazu světla na obou površích materiálu [12]. Tento odraz lze vyjádřit rovnicemi (9) pro jeden povrch a rovnicí (10) pro oba povrchy.

$$R' = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad \text{odraz z jednoho povrchu,} \quad (9)$$

$$R = \frac{2R'}{1+R'} \quad \text{odraz z obou povrchů,} \quad (10)$$

kde

n_1 je index lomu prostředí,

n_2 je index lomu materiálu do kterého světelný paprsek proniká.

Následně lze pomocí této hodnoty spočítat teoretickou hodnotu propustnosti světla pro daný materiál rovnicí (11).

$$T = 1 - R \quad \text{Teoretická hodnota propustnosti} \quad (11)$$

Existuje několik možných způsobů kvantifikace optických vlastností, které se liší umístěním detektoru laserového záření v závislosti ke vzorku [12].

Měření přímočaré propustnosti (angl. Real in-line transmittance - RIT) je metoda preferovaná pro měření materiálu bez dvojlomného chování. Spočívá v namíření laserového paprsku na planparalelní vzorek o normou dané tloušťce vzorku a vzdálenosti od laseru. Pokud paprsek pronikne skrze testovaný vzorek bez značného rozptylu, je zachycen detektorem, který je umístěn v normou dané vzdálenosti. Výsledná intenzita zachycena detektorem světelného paprsku je dělena počáteční intenzitou. Jednotka tohoto měření se nazývá přímočará propustnost (angl. RIT (Real in – inline – transmittance) viz. Rov. (12) [12]. [70; 12].

$$\text{RIT} = \frac{I_2}{I_1}, \quad (12)$$

kde

I_1 je intenzita světelného paprsku vcházejícího do vzorku v přímém směru,

I_2 je intenzita světelného paprsku vycházejícího ze vzorku v přímém směru.

Celková přímá propustnost (angl. TFT [Total forward transmittance]) je spíše využívána pro měření materiálu s dvojlomným chováním. Vzorek je umístěn před sférický typ spektrometru, který dokáže zachytit rozptýlené světelné paprsky [12].

Pro některé materiály je také měřena hodnota celkového odraženého světla (angl. TR [Total reflectance]). Sférický detektor je umístěn před vzorek a je měřena míra odraženého světelného paprsku od povrchu vzorku [12].

2.3.2 Luminiscenční vlastnosti – typy vlastností, metody měření

Luminiscence je vyzařování světelného záření způsobené excitací elektronů ze základní energetické hladiny s vysokou energií. Elektron následně vyzáří energii ve formě světla o dané vlnové délce a vrátí se zpět do původního základního stavu [71].

Emise záření je ovlivněna nejen počtem aktivních center, ale i hostitelskou mřížkou, ve které jsou tyto aktivátory umístěny. Přijímané záření je absorbováno buď samotnou mřížkou, nebo aktivním centrem, a poté relaxuje do nižších energetických hladin v rámci vodivostního pásma. Z těchto aktivátorů je pak vyzařováno záření. Energie vyzařovaného záření je vždy nižší než energie záření přijímaného. Tento fenomén se označuje jako Stokesův posuv [71].

Podle délky uvolňované energie ve formě záření na [71]:

Fluorescence – délka emise $<10^{-8}$ s

Fosforescence – délka emise $>10^{-8}$ s

Podle zdroje energie, která tyto elektrony excituje lze rozdělit luminiscenci na [71] :

Chemiluminiscence: zdroj energie chemická reakce,

Bioluminiscence: zdroj energie chemická reakce v živém organismu,

Katodoluminiscence: zdroj energie svazek elektronů,

Elektroluminiscence: zdroj energie elektrické pole,

Fotoluminiscence: zdroj energie elektromagnetické záření,

Termoluminiscence: zdroj energie tepelné záření,

Sonoluminiscence: zdroj energie ultrazvukové vlny.

Měření luminiscence spočívá v excitaci materiálu a následného zachycení vyzářeného světla z materiálu dostatečně citlivým detektorem. Často je možné sledovat také průběh vyzáření a snižování intenzity vyzařovaného světla [72].

3 Shrnutí poznatků z předchozí práce

V diplomové práci Ing. Kučery, na kterou tato práce navazuje, byl připraven kubický ZrO_2 , dopovaný TiO_2 v koncentracích 0,1 at.%, 0,3 at% a 0,5. at.%. Vnášení dopantu bylo provedeno dvěma metodami pomocí míchání prášků a nasákání solu TiO_2 . Následně keramické prášky byly tvarovány pomocí uniaxiálního lisu, izostatického lisování, předslinuty do fáze uzavřené pórovitosti a izostaticky lisovány za tepla (1400 °C, 4 hod, 200 MPa) [73].

Optická propustnost

Po planparalelním vyleštění byla u těchto vzorků naměřena optická propustnost (při vlnové délce 632,8 nm) od 34,6 až 58,8 %. Vzorky připravené mícháním prášku dosahovaly větších hodnot optické propustnosti, než vzorky připravené pomocí sol-gel syntézy. Nejvyšších hodnot optické propustnosti (58,8 %) dosahoval vzorek připravený mícháním prášků s koncentrací TiO_2 0,3 at.% [73].

Luminiscenční vlastnosti

V této práci bylo zjištěno, že dopování TiO_2 posouvá absorpční maximum do oblasti větších vlnových délek (maximum při 320 nm, 3,87 eV při monitorovací vlnové délce 550 nm). Emisní spektra dopovaných vzorků vykazovaly široký emisní pás v rozmezí 400–800 nm s maximem při 545 nm (žlutá emise). Intenzita emise se po dopování TiO_2 výrazně zvýšila: 12krát u vzorků dopovaných mícháním prášků a až 23krát u vzorků dopovaných infiltrováním. U vzorků dopovaných nasákavostí měl nejvyšší intenzitu emise vzorek s 0,1 at.% TiO_2 a s rostoucím obsahem TiO_2 intenzita emise klesá. Naopak u vzorků dopovaných mícháním prášků intenzita emise roste s rostoucím obsahem TiO_2 , s maximální emisí u vzorků s 0,5 at.% TiO_2 [73].

4 Cíle práce

Předložená práce navazuje na výsledky předchozích prací provedených na našem pracovišti v rámci přípravy transparentních keramických materiálů.

Cílem práce je ověřit možnost přípravy transparentního oxidu zirkoničitého, dopovaného titanem, postupem dříve optimalizovaným pro přípravu dopované korundové keramiky, jehož podstatou je využití koloidního přístupu zaručujícího homogenní distribuci dopantu.

Dílčí cíle:

1. Ověřit vhodnost dostupných ZrO_2 prášků pro přípravu suspenzí s vysokým obsahem tuhé fáze (nad 40 obj.%).
2. Posoudit vliv způsobu tvarování (odlévání suspenze vs. sušení suspenze rozprašováním a následným tvarováním pomocí lisování) na finální vlastnosti keramiky (hustota, mikrostruktura, transparence, fotoluminiscenční vlastnosti).
3. Posoudit vliv slinovacích parametrů na finální vlastnosti keramiky.
4. Stanovit optimální obsah TiO_2 z hlediska dosažení nejvyšší intenzity fotoluminiscence.

5 Experimentální část

5.1 Použité materiály

Pro experimentální část přípravy transparentní keramiky byly zvoleny keramické prášky TZ-8YS (TOSOH Corp., Japonsko), TZ-8Y a TZ-8YSB. Hlavní složkou keramických prášků je ZrO_2 dopovaný 8 mol.% Y_2O_3 , viz Tabulka 2. Značka S symbolizuje menší měrný povrch částic, což umožňuje přípravu suspenzí s vyšším stupněm plnění. Prášek obsahuje zbytkové organické pojivo ($1 < \text{hm.}\%$) [74], které je potřebné odstranit žíháním, a to při $600\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny s rychlostí ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{hod}$.

Název	$\rho_{\text{teor.}}$ [g/cm ³]	Velikost částic (nm)	Měrný povrch [m ² ·g]	Y_2O_3 [hm.%]	HfO ₂ [hm.%]	Al ₂ O ₃ [hm.%]
TZ-8YSB	5,99	140	7±2	13,3±0,6	<5,0	≲ 0.1
TZ-8YS	5,99	40	7±2	13,3±0,6	<5,0	≲ 0.1
TZ-8Y	5,99	40	16±3	13,3±0,6	<5,0	≲ 0.1

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti a složení nanopráškového materiálu ZrO_2

5.2 Měření měrného povrchu prášku

Měření měrného povrchu bylo provedeno metodou pěti bodové BET analýzy na zařízení Autosorb iQ, Quantachrome (USA) pro prášek TZ-8YS před a po vyžhání.

5.3 Dopování keramického prášku nanopráškem TiO_2

Pro dosažení fotoluminiscenčních vlastností byl ZrO_2 prášek dopován nanopráškem TiO_2 . Vlastnosti prášku TiO_2 jsou uvedeny v Tabulce 3.

Byly vyrobeny vodní suspenze s dispergovanými částicemi pomocí disperzantu DARVAN a prášků ZrO_2 a TiO_2 . Množství byla vypočtena pro poměr 30g ZrO_2 a 0,1 at.%, 0,2 at.%, 0,3 at.% a 0,5 at.% TiO_2 vztaženo na ZrO_2 . Navážení TiO_2 bylo provedeno na váze ME104/M (METTLER TOREDO) s odečitatelností 0,1 mg. Po smíchání vody, disperzantu, ZrO_2 kuliček a následně nanoprášku TiO_2 a ZrO_2 byly suspenze míchány na válcích jeden den. Následně byly ze suspenzí odstraněny ZrO_2 kuličky a byly vyvakuovány pro odstranění bublinek vzduchu v suspenzích.

Tabulka 3 Vybrané vlastnosti nanoprášku TiO_2

Název	$\rho_{\text{teor.}}$ [g/cm ³]	Velikost částic (nm)	Měrný povrch [m ² ·g]	TiO_2 [hm. %]
TiO_2 Anatase	3,89	25	60±20	99,9

5.4 Tvarování

5.4.1 Odlévání suspenze

Připravené suspenze byly odlity do plastových forem, sušení probíhalo na vzduchu po dobu 3 dnů. Odlévání do plastových neporézních forem bylo použito z důvodu zamezení kontaminace odlitku, které je běžné při využití sádrových forem. Následně byly tyto odlitky vyjmuty z plastových forem a vyžihány (800 °C/1 hod.) pro zlepšení manipulační pevnosti.

5.4.2 Suché tvarování

5.4.2.1 Sušení suspenze

Pro sušení suspenze bylo využito sušení rozprašováním (Spray Drying, Büchi Mini Spray B-290) viz Obr. 7. Během procesu sušení se kapalně médium disperguje do jemných kapiček, které se následně suší ve válci pomocí proudu zahřátého plynu. Takto připravený prášek je složen z aglomerátu kulovitého tvaru, výhodného pro další tvarování suchými postupy. Homogenita distribuce dopantu z původní suspenze zůstává zachována.



Obr. 7 zařízení pro sušení rozprašováním (Büchi Mini Spray B-290)

5.4.2.2 Jednoosé lisování

Prášek vyrobený ze sušení pomocí rozprašování byl uniaxiálně lisován (BRIO Hranice, BSML 21) silou 2,3 kN (20 MPa) do forem o průměru 12 mm.

5.4.2.3 Izostatické lisování

Pro maximalizaci hustoty surového tělíska bylo provedeno izostatické dolisování. Tablety z jednoosého lisování byly umístěny do latexových forem, které byly následně vyvakuovány.

Vyvacuované latexové formy byly vloženy do stroje pro izostatické lisování (KIP 300 E, P/O/WEBER Laborpresstechnik, Německo), kde byl vyvinut tlak 700MPa po dobu 5 minut.

5.5 Předslinování do fáze uzavřené pórovitosti

Odlité vzorky a vzorky připravené pomocí sušení rozprašováním byly vloženy do konvenční muflové pece.

Cílem tohoto slinutí je dosáhnout otevřené pórovitosti menší než 0,1 obj%. pro přípravu na následující proces izostatického lisování za tepla.

Pro kubický ZrO₂ je fáze uzavřené pórovitosti dosáhnuta okolo hodnoty 93 % relativní hustoty [74]. Je nutné podotknout, že pro kubický ZrO₂ dopovaný TiO₂, se tato hodnota může mírně lišit.

Relativní hustota a obsah pórů byly zjištěny pomocí Archimedovy metody

(norma EN 623-2).

5.6 Izostatické slinování za tepla

Odlité vzorky a vzorky připravené pomocí sušení rozprašováním s podílem otevřené pórovitosti menší než 0,1 obj.% byly vloženy do zařízení (ABRA SHIRP 12/30-200-1000, Abra Sinter AG, Švýcarsko). Teplotní cyklus pro izostatické lisování za tepla byl následující: rychlost ohřevu 10 °C/min, 1400 °C po dobu 4 hodiny, chlazení rychlostí 20°C/min. V průběhu ohřevu byl zvyšován tlak argonu působící na vzorky až do dosažení maximální teploty, kdy dosahoval tlak plynu 200 MPa.

5.7 Finální úprava vzorků

Vzorky po izostatickém lisování za tepla byly leštěny na stroji Struers – TegraPol- 25 s hlavou Struers TegraForce- 5. Parametry broušení a leštění jsou uvedeny v Tabulce č. 5. Pro kvalitní vyhodnocení transparentnosti je nutné, aby vyleštěné vzorky byly planparalelní.

Tabulka 4 Parametry kroků broušení a leštění vzorků

Krok	Brusné a lešticí prostředky	Zrnitost (μm)	Otáčky (ot./min)	Přítlačná síla (N)	Čas (min)
1.	Kotouč MD-Piano 120 voda	120	300	30	dle potřeby
2.	Kotouč MD-Piano 220 voda	220	300	30	10
3.	Kotouč MD-Largo DiaPro Allegro-Largo	9	150	15	10
4.	Kotouč MD-Dac DiaPro Allegro-Largo	9	150	15	10
5.	Kotouč MD-Largo DiaPro-Dac3	3	150	15	10
6.	Kotouč MD-Dac DiaPro-Dac3	3	150	15	10
7.	Kotouč MD-Largo DiaPro-NapB1	1	150	15	10
8.	Kotouč MD-Dac DiaPro-NapB1	1	150	15	20

5.8 Měření luminiscenčních vlastností

Na vzorcích připravených odléváním a sušením rozprašováním byla prováděna měření fotoluminiscence. Excitační a emisní fotoluminiscence (PL) byly měřeny na spektrometru Flurolog FL3-21 (Horiba Jobin Yvon, France) vybavené detektorem PPD-900 (fotonásobič). Jako excitační zdroj byla použita xenonová lampa (450 W) Specifické excitační vlnové délky byly selektovány pomocí dvojitého monochromátoru. Na odfiltrování reflexí vyššího řádu mřížky monochromátoru, byly použity long-pass optické filtry (CGA360, FGL495S, Newport, Ltd. USA). Naměřená spektra byla korigována vzhledem na optiku a detekční systém spektrometru. Všechna měření byla provedena při laboratorní teplotě.

5.9 Vyhodnocení mikrostruktury vzorků



Před vyhodnocením mikrostruktury byly vzorky tepelně leptány v konvenční peci (1050 °C/1 hod). Následně bylo nutné na vzorky nanést 12 nm tlustou vrstvu grafitu.

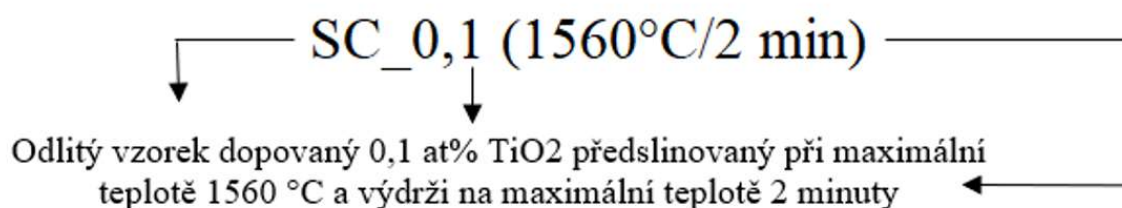
Následně byly vzorky vloženy do rastrovacího elektronového mikroskopu (FEI Veriou 460L (VERIOS) Thermo Fisher Scientific, United States). Ze získaných snímků byla vyhodnocena velikost zrn v programu ImageJ změřením celkově 150 zrn, ze tří snímků mikrostruktury při stejné velikosti pracovní vzdálenosti.

6 Výsledky a diskuse

Označení všech vzorků připravených v práci bylo zvoleno na základě způsobu přípravy viz. Tabulka 6. Příklad označení s vysvětlením je uveden na Obr. 8.

Tabulka 5 Legenda pro označení vzorků

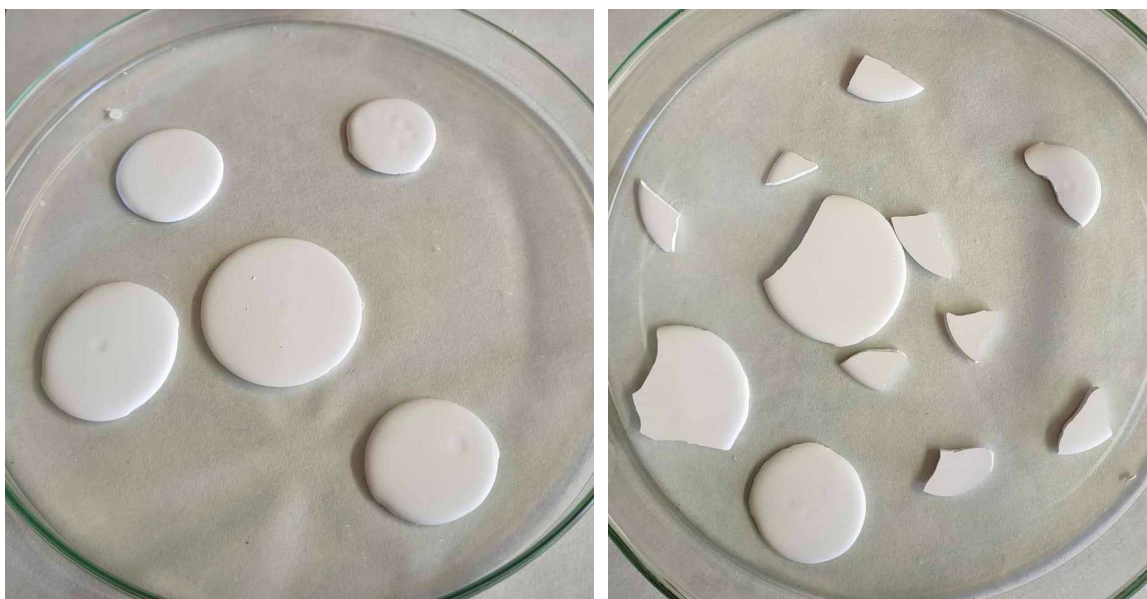
Název	Zkratka	Barva v grafu
Odlité vzorky (Slip Casted)	SC	
Sušení rozprašováním (Spray dried)	SD	



Obr. 8 Příklad značení

6.1 Příprava nedopovaných a dopovaných suspenzí pro odlévání do neporézní formy

V předběžných experimentech byly pro tvorbu keramické suspenze vhodné pro odlévání otestovány tři typy keramických prášků ZrO₂. Suspenze k odlití s vysokým stupněm plnění (nad 40 obj.%) bylo možné připravit pouze z prášku TZ-8YS. Suspenze z prášků TZ-8Y a TZ-8YSB nedosahovaly po přidání vypočítaného množství vody dostatečné tekutosti. Pro odlití těchto prášků muselo být přidáno do suspenze několik gramů vody navíc, což následně způsobilo rozsáhlé popraskání při vysušování odlitků, viz Obr 9.



Obr. 9 Odlitá suspenze z prášku TZ-8YS (vlevo) a TZ-8YSB (vpravo)

Rozdíl v reologickém chování suspenzí je v případě prášku TZ-8YSB pravděpodobně způsoben poměrně vysokým obsahem pojiva. V případě prášku TZ-8Y zase výrazně vyšším specifickým povrchem.

Pro ověření případného vlivu žíhání provedeného pro odstranění pojiva (600 °C/1 hodina) byl změřen specifický povrch prášku TZ-8YS v původním stavu a stavu po žíhání. Pro původní prášek byla naměřena hodnota 6,08 m²/g a pro prášek žíhaný 5,79 m²/g. Jde o snížení specifického povrchu o ca 5%, což značí, že vlivem žíhání došlo k dodatečnému vytvoření nebo zvětšení spojů mezi částicemi. Vzhledem k nízké velikosti částic (40 nm) je i původní hodnota specifického povrchu velmi nízká, tedy významnější zhoršení slinovacích vlastností prášku v důsledku kalcinace nebylo očekáváno. Což neznamená, že problematický nemůže být už původní stupeň agregace prášku.

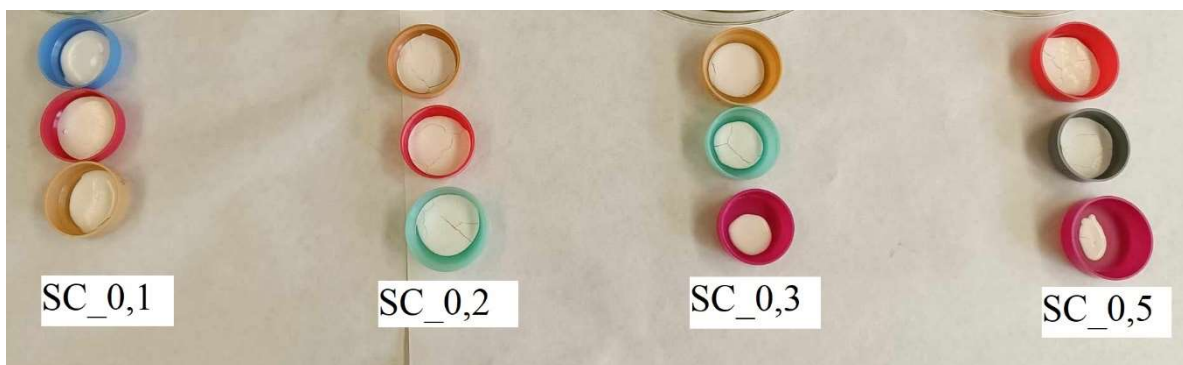
Na základě předběžných experimentů byl tedy prášek TZ-8YS zvolen jako nejvhodnější pro následující přípravu ZrO₂ dopovaného TiO₂.

Přidání TiO₂ do suspenze mělo za následek zvyšování její viskozity, které bylo výraznější s rostoucím množstvím TiO₂. Aby se zachovala viskozita vhodná k odlévání suspenze, bylo potřeba dodatečně přidat malé množství vody, viz. Tabulka 7. Objemové procento tuhé fáze tak postupně klesalo ze 45 % pro nedopovanou suspenzi na 40 % pro suspenzi s obsahem 0,5 % TiO₂. Poměrně významný vliv TiO₂ na viskozitu suspenze je způsoben velkým specifickým povrchem nanoprášku TiO₂. Negativní vliv zvyšujícího se přídatku dopantu se projevil i rozsáhlejším praskáním vzorků při sušení (Obr.10) a tedy i sníženou výtěžností vzorků použitelných pro slinování (Obr. 11).

Z důvodu snižování objemového procenta při zvyšování množství TiO₂ v suspenzi lze předpokládat, že prášek není vhodný pro vyšší koncentrace než 0,5 at.% TiO₂, kdy se objemové procento nachází na hraniční hodnotě 40 % viz Tabulka 7.

Tabulka 6 Hmotnosti látek v suspenzi

Suspenze	ZrO ₂ [g]	TiO ₂ [g]	Voda [g]	DARVAN [g]	kuličky [g]	ZrO ₂ /obj. %
0 at.% TiO ₂	30	0	5,7	0,9	60	45
0,1 at.% TiO ₂	30	0,0194	6	0,9	60	44
0,2 at.% TiO ₂	30	0,0389	6,2	0,9	60	43
0,3 at.% TiO ₂	30	0,0583	6,6	0,9	60	42
0,5 at.% TiO ₂	30	0,0972	7,2	0,9	60	40



Obr. 10 Množství odlité suspenze ve formách pro jednotlivé at.% TiO₂



Obr. 11 Výtěžnost odlévané suspenze pro jednotlivé množství at.% TiO₂

6.2 Příprava suspenzí pro sušení rozprašováním

Suspenze pro sušení rozprašováním byly připraveny stejným postupem jako suspenze pro odlévání. Stupeň plnění byl snížen na 35 obj.% na základě doporučení zkušeného pracovníka odpovědného za použitý přístroj.

6.3 Předslinutí do fáze uzavřené pórovitosti

Oba typy vzorků byly předslinuté volným slinováním v normální atmosféře. Hodnota relativních hustot vzorků před slinováním se pro oba způsoby přípravy výrazně lišila, viz Tabulka 8 a 9.

Tabulka 7 Relativní hustota SC vzorků před slinováním

Název	Relativní hustota [%]	s
SC_0,1	48,2	0,13
SC_0,2	49,0	0,18
SC_0,3	48,9	0,11
SC_0,5	49,5	0,36

Pozn. s je směrodatná odchylka získaná ze 3 měření relativní hustoty

Tabulka 8 Relativní hustoty vzorků SD následným jednoosým lisováním a izostatickým lisováním

Množství TiO ₂ [at.%]	Relativní hustota [%]	s
SD_0,1	61,8	0,12
SD_0,2	57,9	0,38
SD_0,3	56,5	0,26
SD_0,5	59,5	0,11

Pozn. s je směrodatná odchylka získaná ze 3 měření relativní hustoty

Relativní hustota odlévaných vzorků je ovlivněna především velikostí počátečních částic; obvykle roste se zvyšující se velikostí částic [75]. Dále závisí od objemového procenta pevné látky v suspenzi a množství přidaného disperzantu [64; 76].

V této studii byly použity relativně malé částice (ZrO₂ - 40 nm a TiO₂ - 25 nm). Malá velikost částic vede k vyšší pravděpodobnosti aglomerace, což může nepříznivě ovlivnit homogenitu a zhutnění keramického materiálu. Relativně nízká hodnota hustot odlévaných vzorků je zřejmě způsobena velikostí částic prášků, jistou roli může hrát i pravděpodobná aglomerace nanočástic, kterou lze usuzovat z nízkého specifického povrchu prášku.

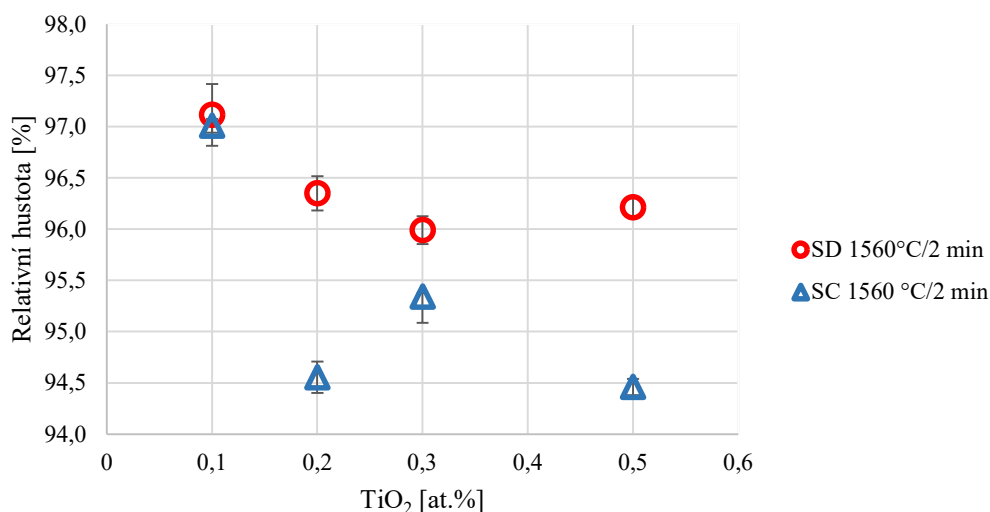
Výrazně vyšší hodnota (ca 10%) relativní hustoty lisovaných vzorků je pravděpodobně důsledkem použité metody sušení, kde vznikají kulovité aglomeráty, které vytvářejí uspořádanou strukturu a rovněž vlivem vysokého tlaku použitého při izostatickém lisování [76].

Pro dosažení uzavřené pórovitosti vzorků SC byly pro srovnání navrženy dva typy slinovacích režimů: krátký při teplotě 1560 °C/2 min a delší při teplotě 1300 °C/120 min. Hodnoty hustot po slinování jsou znázorněny v Obr. 12 a 13. Závislost relativní hustoty od obsahu TiO₂ poukazuje na významný vliv přítomnosti a množství TiO₂ na hustotu keramiky po slinování. S větším množstvím TiO₂ dosahovala keramika menších hodnot relativní hustoty, což je zřejmé hlavně u delšího režimu předslinutí, viz. Obr. 14.

Pro vzorky připravené z prášku získaného sušením, pomocí rozprašování (SD), byly využity podobné režimy, jako u vzorků odlévaných (SC). U krátkých režimů byla provedena optimalizace slinovacích teplot pro jednotlivé množství TiO₂ (Tabulka 10). V Tabulce jsou uvedeny hodnoty pro vzorky, které dosáhly otevřené pórovitosti, menší než 0,1 obj.%. Pro dlouhý režim byly vyzkoušeny 2 různé výdrže na teplotě 1300 °C, viz. Obr. 14.

Při porovnání vzorků SC a SD, které byly slinovány při teplotě 1560 °C po dobu 2 minut, je patrná fluktuace relativní hustoty u vzorků SC s obsahem 0,1 až 0,3 at.% TiO₂, viz. Obr.12. Nejprve relativní hustota výrazně klesá a poté mírně roste. V zásadě je možné říct, že přítomnost TiO₂ do obsahu 0,5 at.% zpomaluje slinování ZrO₂ a tento efekt roste s množstvím přidaného TiO₂. Jistá fluktuace hustot při krátkých režimech může být důsledkem drobných

nehomogenit teplotního pole v peci. Při dlouhých režimech jsou výsledky konzistentnější, což znamená, že příčina pravděpodobně není v samotných vzorcích.



Obr. 12 Graf závislosti relativních hustot na množství TiO₂ pro vzorky SD a SC předslinutých při teplotě 1560 °C/2 min

Podobné fluktuace jsou zřejmé i pro vzorky SD slinované krátkým režimem, viz Tabulka 10, kde při vyšších teplotách (obvykle vedoucích ke zvýšení hustoty) některé vzorky s totožným obsahem TiO₂ vykazovaly stejnou nebo nižší relativní hustotu.

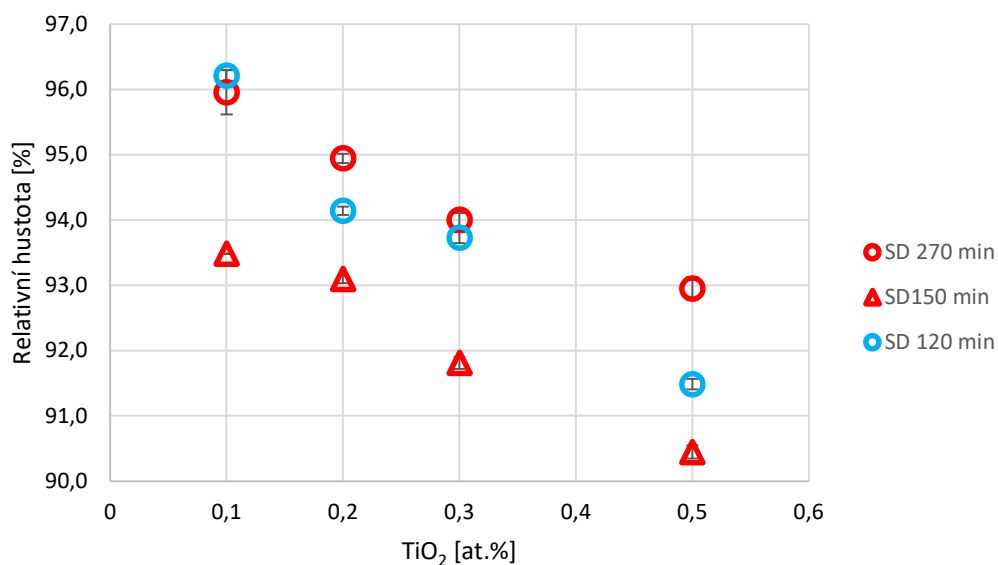
Tabulka 9 Relativní hustoty vzorků připravených pomocí sušení rozprašováním a následným slinováním do uzavřené pórovitosti

Název	Relativní hustota [%]	s
SD_0,1 (1550 °C 2 min)	96,5	0,05
SD_0,1 (1560 °C 2 min)	97,0	0,12
SD_0,1 (1565 °C 2 min)	96,8	0,08
SD_0,2 (1550 °C 2 min)	95,4	0,07
SD_0,2 (1560 °C 2 min)	96,4	0,01
SD_0,2 (1565 °C 2 min)	96,1	0,13
SD_0,2 (1570 °C 2 min)	95,4	0,01
SD_0,3 (1550 °C 2 min)	95,4	0,05
SD_0,3 (1560 °C 2 min)	96,2	0,25
SD_0,3 (1565 °C 2 min)	96,3	0,14
SD_0,3 (1570 °C 2 min)	96,0	0,04
SD_0,5 (1565 °C 2 min)	96,2	0,07
SD_0,5 (1570 °C 2 min)	95,2	0,08

Pozn. s je směrodatná odchylka získaná ze 3 měření relativní hustoty

U delšího teplotního režimu 1300 °C/ 120 minut docházelo jak u vzorků SC, tak SD, k poklesu relativní hustoty s rostoucím obsahem TiO₂, viz obr. 13. U dlouhého režimu si lze všimnout,

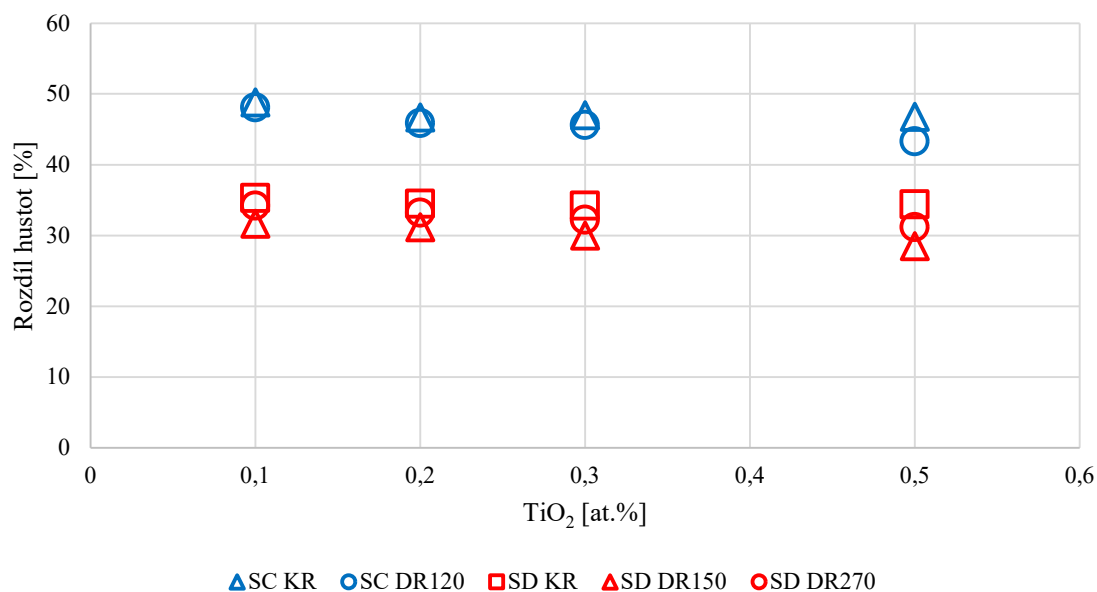
že vzorky SC slinovány nejkratší dobu (120 minut) dosahovaly podobných hodnot relativních hustot, jako vzorky SD slinovány nejdelší dobu (270 min) do hodnot 0,3 at% TiO₂.



Obr. 13 Graf závislosti relativní hustoty na množství TiO₂ pro vzorky SD předslinované při 1300 °C/ 270 a 150 minut a vzorky SC slinované při 1300 °C/120 min

Tento výsledek se může zdát kontroverzní vzhledem k hodnotám hustot, po slinování rychlým režimem, prezentovanými na Obr. 12, kde se zdá, že vzorky SD slinují lépe. Vysvětlení může poskytnout Obr. 14, znázorňující změnu hustoty v důsledku slinování při jednotlivých režimech (rozdíl mezi finální hustotou a hustotou po tvarování). Zde je zřejmé, že nárůst hustoty odlitých vzorků (SC) je při obou typech režimů podobný, stejně jako u vzorků z prášku sušeného rozprašováním (SD). K rozdílu v slinování dochází hlavně v důsledku

výrazně odlišných hustot po tvarování. Jistou roli může hrát i mikrostruktura vyhodnocena v následující kapitole.

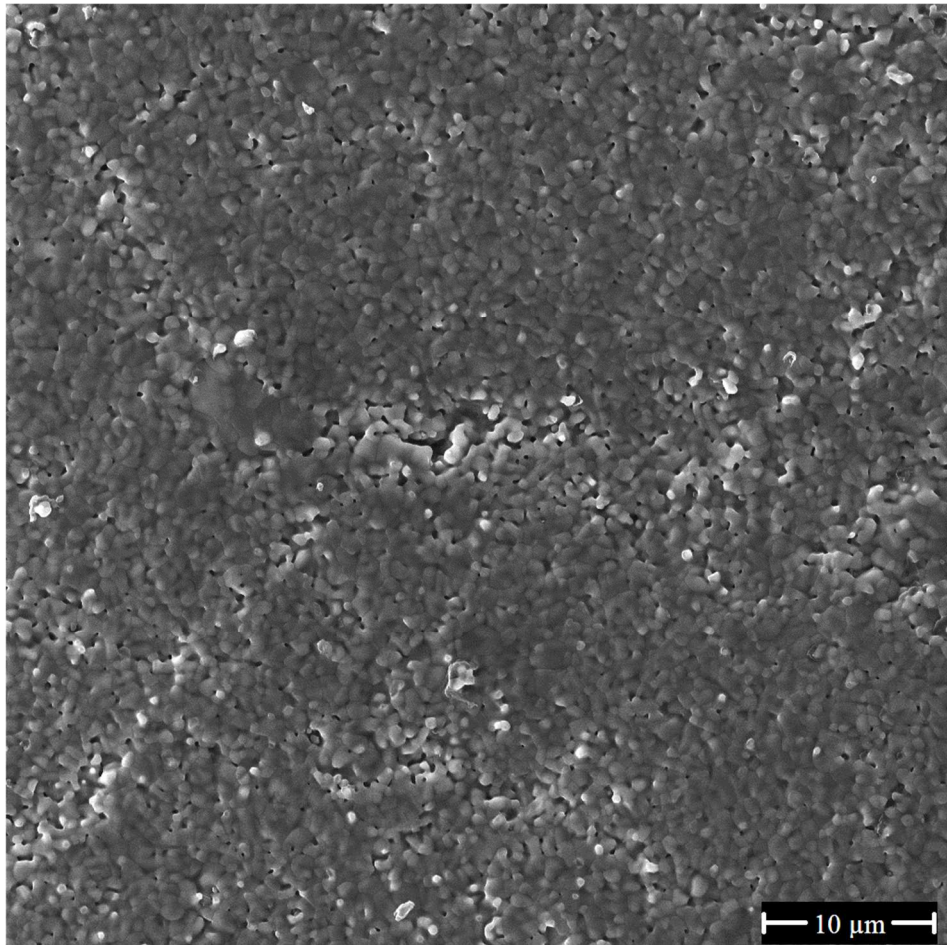


Obr. 14 Graf závislosti rozdílu hustot (Finální hustota – hustota po tvarování) na množství TiO₂ kde:
 SC KR – odlité vzorky slinované 1560°C/2 min, SC DR120 – odlité vzorky slinované při 1300 °C/120 min,
 SD KR – vzorky připravené pomocí sušení rozprašováním slinované při 1560 °C/2 min,
 SD DR150 – vzorky připravené pomocí sušení rozprašováním slinované při 1300 °C/150 min,
 SD DR270 – vzorky připravené pomocí sušení rozprašováním slinované při 1300 °C/270 min.

6.4 Mikrostruktura předslinutých vzorků

6.4.1 Odlité vzorky

Mikrostruktura odlévaných předslinutých vzorků byla relativně homogenní, bez viditelných aglomerovaných částic a větších defektů, viz Obr. 15.



Obr. 15 Mikrostruktura vzorku SC_0,3 slinutá při 1560 °C/2 min

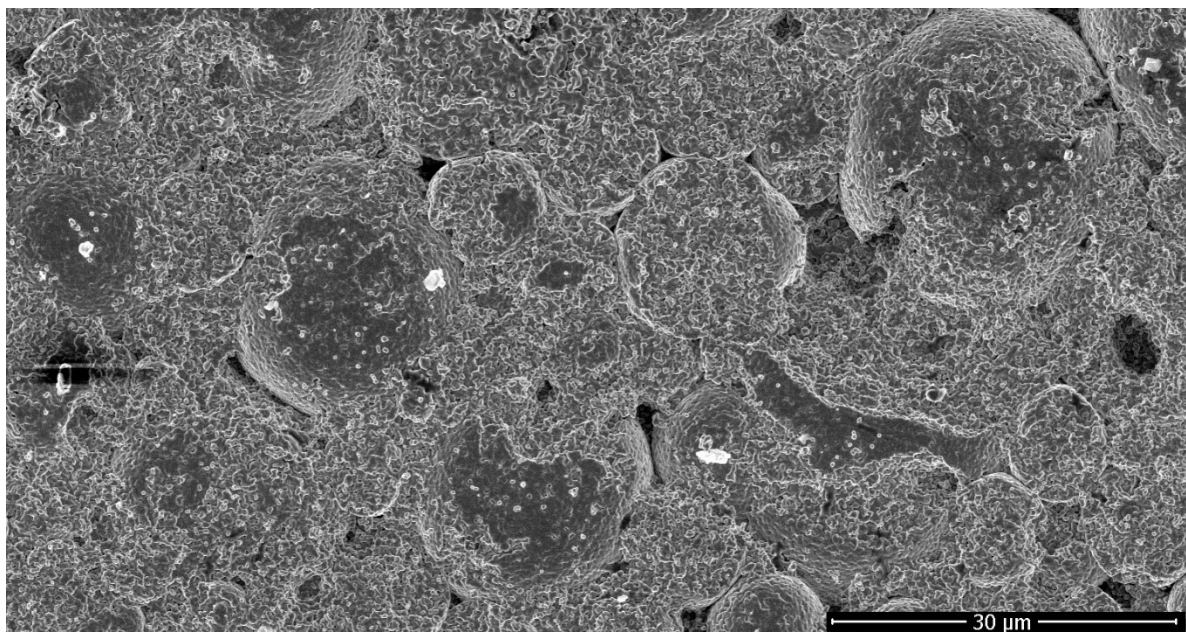
6.4.2 Vzorky připravené pomocí metody rozprašování

Mikrostruktura vzorků připravených pomocí metody rozprašování i po předslinutí obsahovala velké aglomerované částice v rozmezí 5 až 30 μm , viz Obr. 16. Agregáty velikostně odpovídají granulím získaným procesem sušení rozprašování. Tento předpoklad potvrzuje i fakt, že podobné aglomeráty nebyly přítomny v odlitých vzorcích. Lze tedy odůvodněně předpokládat, že jejich vznik je spojen se sušením suspenze pomocí rozprašování [77].

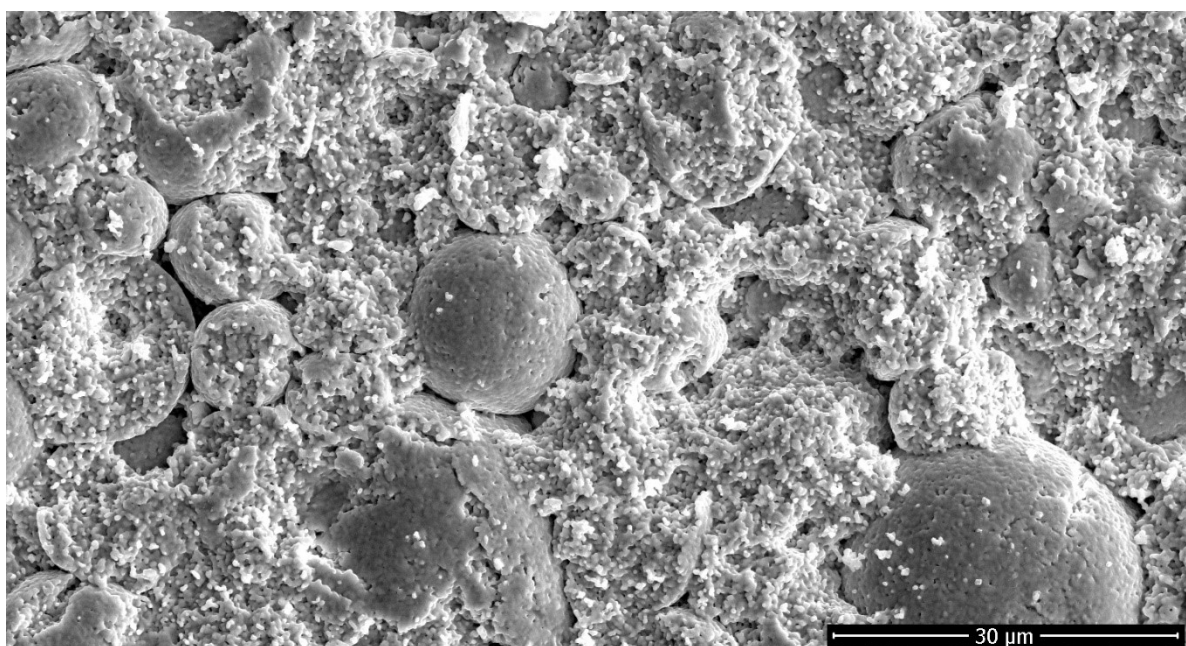
Na aglomerovaných částicích se nachází hutná krusta, viz Obr. 16. Přítomnost hutné krusty na granulátech může zabránit zborcení granul při lisování. Následně přítomnost těchto granul může negativně ovlivnit slinovací proces [78].

Tloušťka krusty je ovlivněna nastavitelnými parametry procesu sušení rozprašování, a proto je pro zlepšení mikrostruktury potřeba optimalizovat (zpomalit) proces sušení rozprašování pro použitou suspenzi [77]. Pomoci by mohla i kalcinace granulovaného prášku na teplotu, při které se pojivo (v tomto případě tak funguje použitý disperzant), rozkládá.

Mikrostruktura, která vykazuje typ vlastností uvedených na Obr. 16 a 17, není vhodná pro výrobu transparentního keramického materiálu. Materiál se dominantně slinuje v rámci granulovaných částic. Póry nacházející se mezi velkými aglomerovanými částicemi jsou velké a výrazně snižují pravděpodobnost pro úplné zhutnění. Dosažení transparence keramického materiálu je při takové mikrostruktuře nepravděpodobné.



Obr. 16 Mikrostruktura vzorku SD_0,1 slinuty při 1300 °C/ 270 min



Obr. 17 Mikrostruktura vzorku SD_0,1 slinuty při 1565 °C/ 2 min

6.5 Mikrostruktura vzorků po izostatickém lisování za tepla

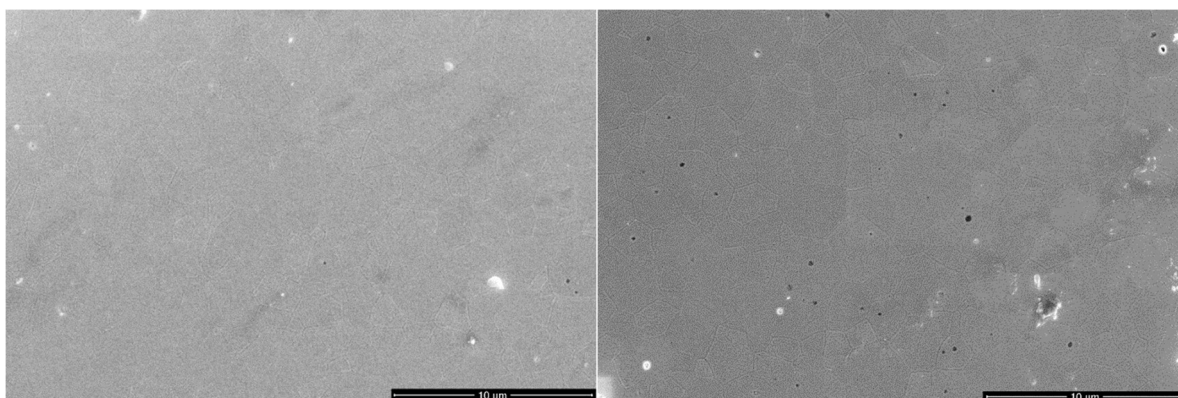
Všechny vzorky po izostatickém lisování (maximální teplota 1400°C, výdrž 4 hodiny a maximální tlak 200 MPa) vykazovaly zbytkovou pórovitost, která znemožňovala dosažení transparentnosti keramiky. Její charakter se však výrazně lišil v závislosti od použitého způsobu tvarování.

6.5.1 Odlité vzorky

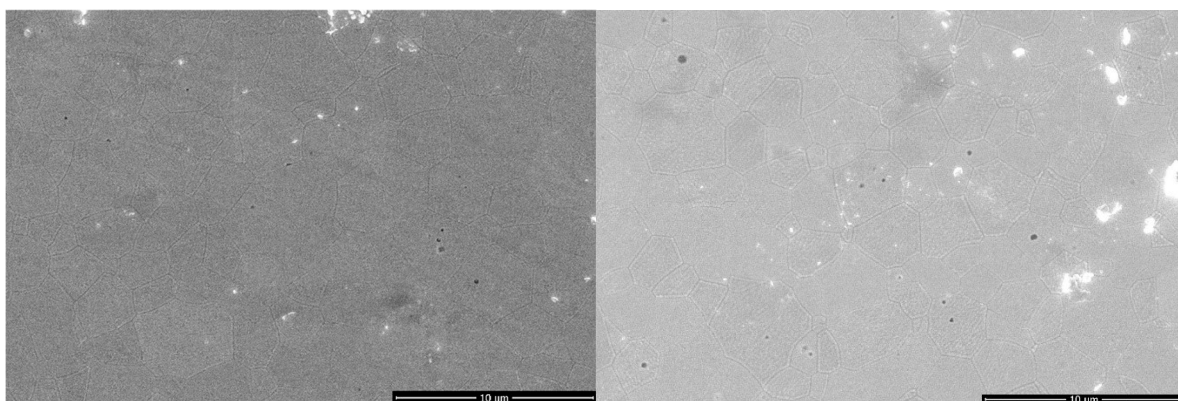
Na Obrázku 18,19 lze vidět porovnání mikrostruktury vybraných odlitých vzorků se stejným množstvím TiO₂ a různými režimy předslinutí (dlouhý - 1300 °C/120 min a krátký - 1560 °C/2 min). Použitím detektoru zpětně odražených elektronů bylo možné detekovat i póry

nacházející se pod povrchem sledovaného materiálu a přesněji vizualizovat množství reziduálních pórů v objemu materiálu, viz Obr. 20.

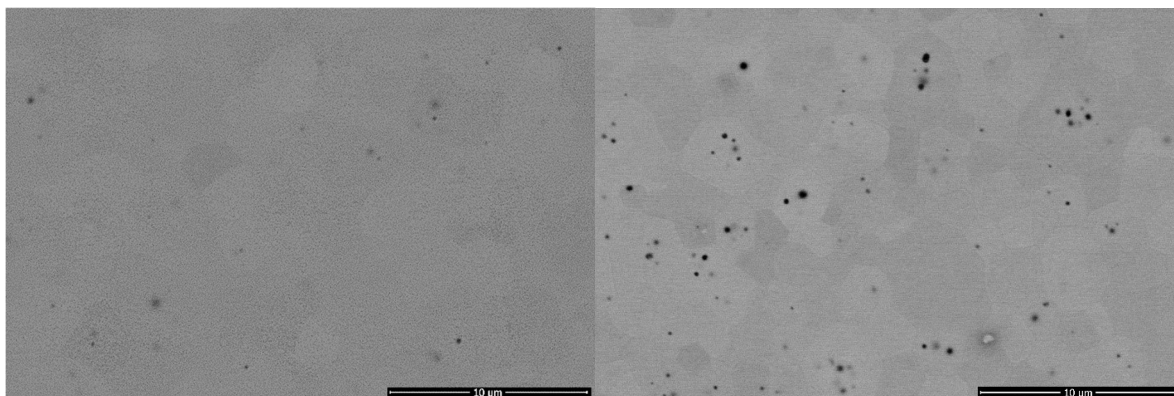
Mikrostruktura HIPované keramiky je v zásadě hutná. Malé množství pórů se nachází převážně uvnitř zrn. Tento typ pórů lze uzavřít jen velmi obtížně [45]. Vzorky předslinuté na nižší teplotě (1300 °C/120 min) obsahují menší množství pórů, než vzorky slinované při vyšší teplotě (1560 °C/2 min), což souhlasí se závěry Tsukami et al [45]. Zjistili, že množství pórů uvnitř zrna je převážně ovlivněno předslinovacími podmínkami, kdy při nízkých teplotách $T < 1400$ °C dochází k tvorbě pórů na hranicích zrn, při teplotách 1400-1600 °C dochází ke smíšené tvorbě pórů uvnitř zrn a na hranicích a následně při $T > 1600$ °C dochází k tvorbě pórů převážně uvnitř zrn.



Obr. 18 Mikrostruktura vzorků SC_0,1 předslinovaných při 1300°C/120 min (vlevo), předslinovaných při 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovaných za tepla při teplotě 1400° po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa



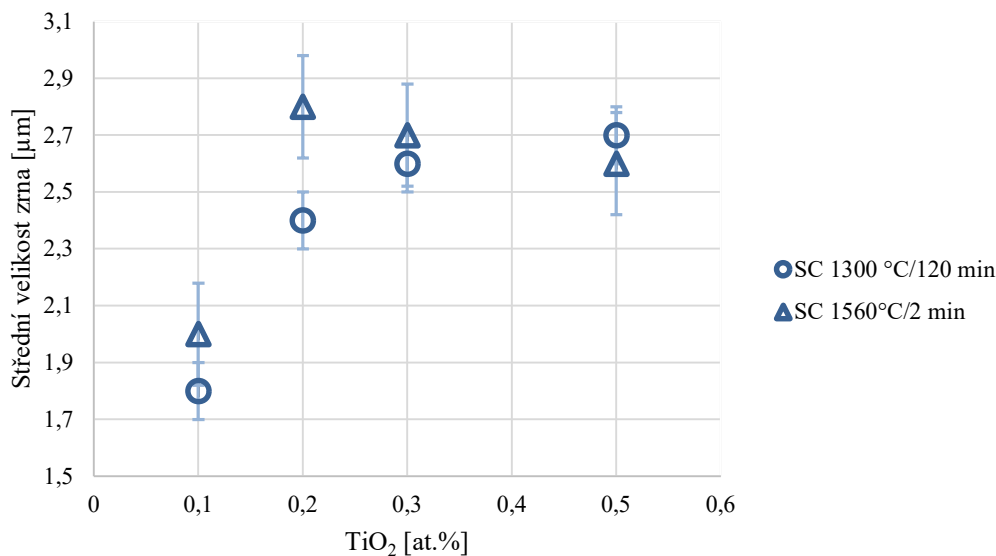
Obr. 19 Mikrostruktura vzorků SC_0,3 předslinovaných při 1300°C/120 min (vlevo), předslinovaných při 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovaných za tepla při teplotě 1400° po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa



Obr. 20 Mikrostruktura vzorků SC_0,3 1300°C/120 min (vlevo) a 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovaných za tepla při teplotě 1400° po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa, získaná pomocí detektoru zpětně odražených elektronů

S rostoucím obsahem TiO_2 roste střední velikost zrna, viz Obr. 21. Pro režim 1300 °C/120 minut dochází se zvyšujícím se obsahem TiO_2 k postupnému nárůstu velikosti zrn, u režimu 1560 °C/120 minut dochází ke skokovému nárůstu velikosti zrn s maximem do 0,2 at.% TiO_2 , při vyšším množství je v rámci směrodatné odchylky stejná. Při porovnání výsledků s literaturou bylo zjištěno, že pro propagaci růstu stačí množství TiO_2 menší než 1 hm.% [79]. Podle Hwanga a Chena je růst zrna řízen pohyblivostí hranic zrn během slinování, který závisí na difuzivitě dopantů a jejich koncentraci segregace na hranicích zrn. Tvrdí, že dopanty jako Ti, s menšími iontovými poloměry a menším efektivním nábojem, by mohly vést k vyšší difuzivitě a slabší segregaci, což by vedlo k vyšší pohyblivosti zrn a větší velikosti zrn [80].

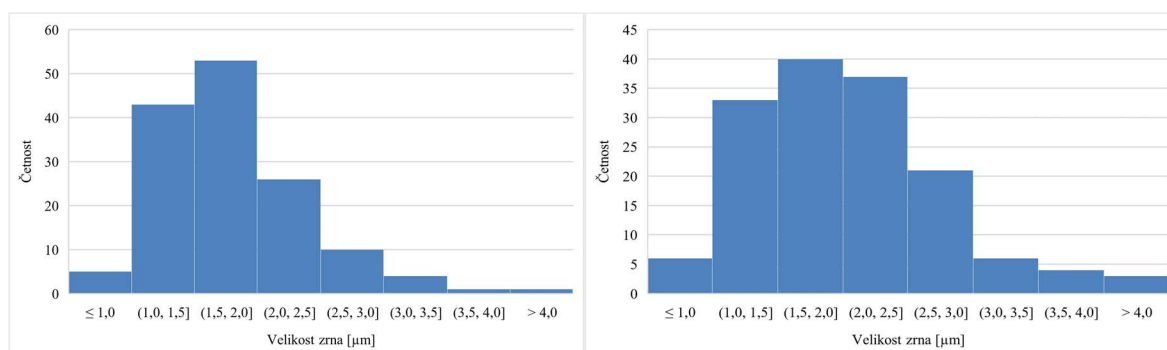
Tento výsledek je ale kontroverzní vzhledem k inhibujícímu efektu TiO_2 na zhutňování materiálu, který je popsán v předešlé kapitole. Dopant, zvyšující pohyblivost hranic zrn by měl mít urychlující vliv jak na růst zrn, tak na slinování. To znamená, že snížení hustot v důsledku narůstajícího obsahu TiO_2 není způsobeno vlivem titaničitých iontů na hranicích zrn, ale je ovlivněno působením TiO_2 na jiné úrovni. Zhoršení reologických vlastností suspenze, se zvyšujícím se přídatkem TiO_2 vyžadující větší přídavek vody do suspenze, může výrazně ovlivnit kvalitu a homogenitu materiálu po sušení (vznik větších pórů), což by bylo možné potvrdit porozimetrií.



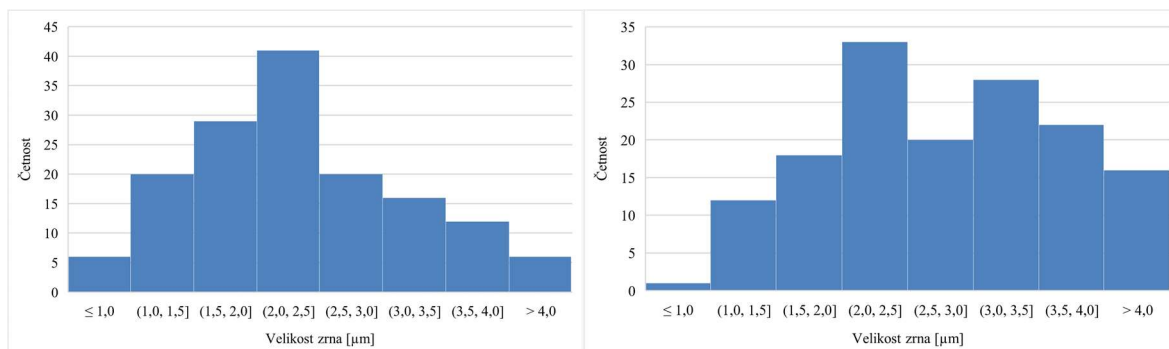
Obr. 21 Závislost střední velikosti zrna na koncentraci TiO₂ pro dva programy předslinování a následného izostaticky lisované za tepla při teplotě 1400° po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa,

Skokový nárůst průměrné velikosti zrna pro dlouhý režim v Obr. 21 je způsobený především použitou metodou pro stanovení této hodnoty. Při koncentraci TiO₂ nad 0,2 at.% dochází k většímu výskytu velkých zrn. Při náhodném vybrání 150 zrn pro měření, je daleko menší šance na změření abnormálně velkého zrna u mikrostruktury s 0,1 at.% TiO₂, zato u vyššího množství at.% TiO₂ se tato šance vzroste a dochází tak ke skokovému nárůstu. Proto pro vyhodnocení velikosti zrn mají lepší výpovědní hodnotu získané distribuční křivky, viz Obr. 22–25.

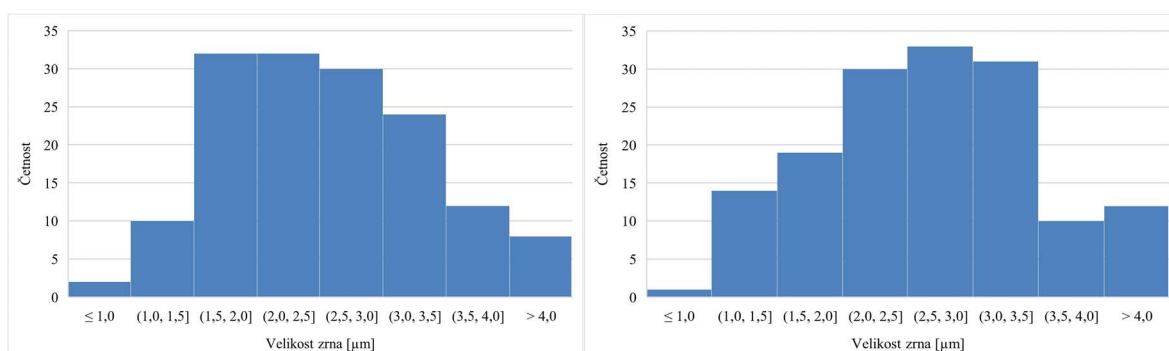
Grafy distribučních křivek velikosti zrn, vzorků SC (1300°C/120 min), obecně vykazují vyšší četnost menších zrn a postupný pokles četnosti pro větší velikosti zrn. Grafy vzorků SC (1560°C/2 min) ukazují více vrcholů v distribuci a větší variabilitu ve velikosti zrn. Rovnoměrná distribuce velikosti zrn vzorků umožňuje kompaktnější uspořádání zrn, díky které má keramika lepší predispozici pro vytvoření mikrostruktury s menším obj.% pórovitosti [81].



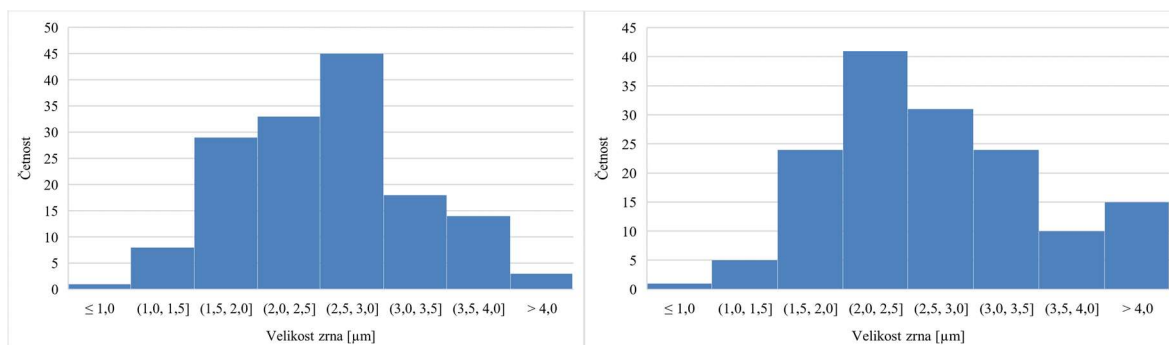
Obr. 22 Distribuční křivka velikosti zrn pro vzorky SC_0,1 předslinutý při 1300°C/120 min (vlevo) 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovaný při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa



Obr. 23 Distribuční křivka velikosti zrn pro vzorky SC_{0,2} předslinutý při 1300°C/120 min (vlevo) 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovány při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa



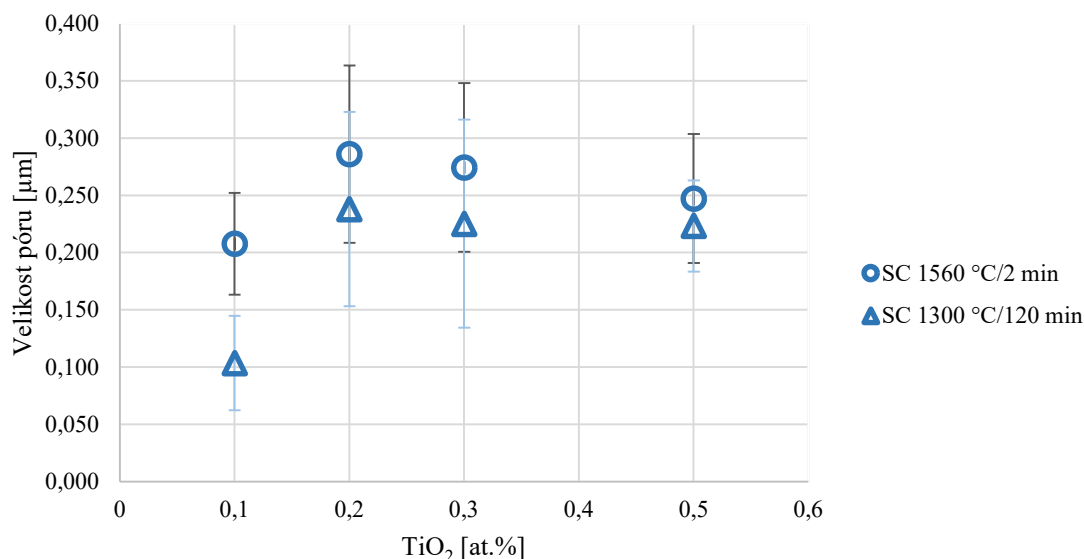
Obr. 24 Distribuční křivka velikosti zrn pro vzorky SC_{0,3} předslinutý při 1300°C/120 min (vlevo) 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovány při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa



Obr. 25 Distribuční křivka velikosti zrn pro vzorky SC_{0,5} předslinutý při 1300°C/120 min (vlevo) 1560°C/2 min (vpravo) a následně izostaticky lisovány při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa

Jak lze vidět z Obr. 26, velikost reziduálních pórů po izostatickém lisování za tepla byla vždy větší pro teplotní režim 1560 °C/2 min a také mírně rostla velikost pórů se zvyšujícím se obsahem TiO₂ u obou teplotních režimů. Velikost pórů ve vzorcích SC se pohybovala od 100 nm až po 300 nm. Takto velké póry výrazně snižují transparentní vlastnosti keramického materiálu. Tento závěr je podložen článkem od Zhanga, Morita a Yoshidy, kde byla popsána závislost propustnosti světelného paprsku na velikosti pórů. Póry o velikosti 40 nm jsou dostačující pro snížení přímočaré propustnosti paprsku o vlnové délce 400 nm z teoretických maximálních hodnot na hodnotu menší než 10 % při objemovém obsahu pórů 0,1%. Podobně

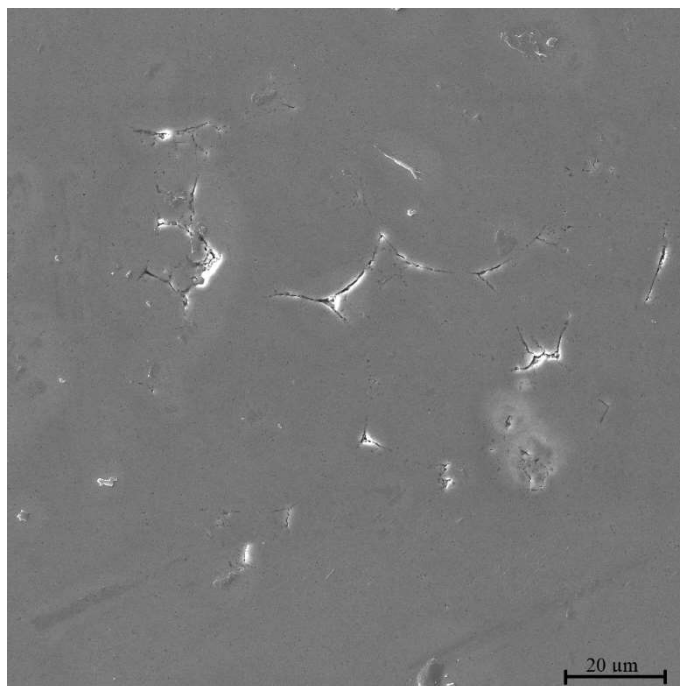
tomu tak je i u objemové závislosti, kdy přímočará propustnost světelného paprsku o vlnové délce 600 nm klesá na polovinu teoretické hodnoty při objemovém obsahu pórů 0,5 % (pro velikost pórů 30 nm) a klesá pod hodnoty 10 % při objemovém obsahu pórů větší než 1 % [15].



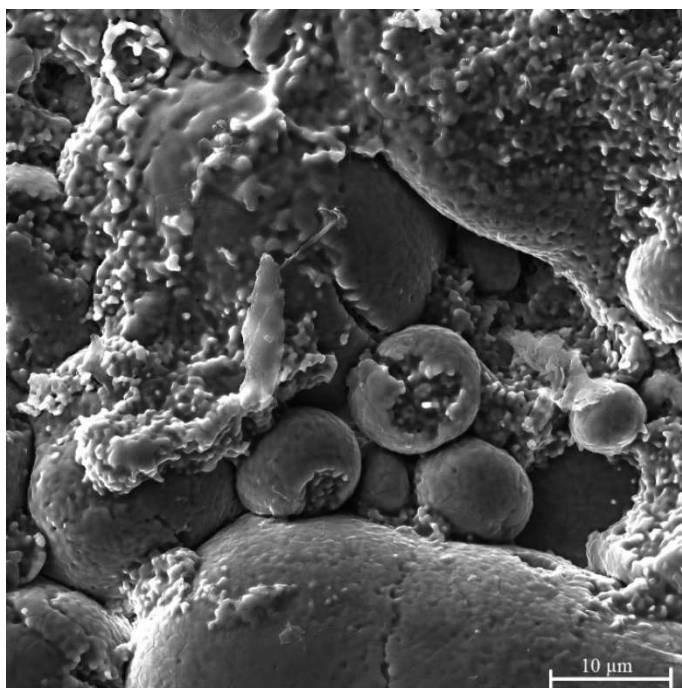
Obr. 26 Závislost průměrné velikosti pórů na množství TiO₂ pro dva programy předslinování a následného izostaticky lisované za tepla při teplotě 1400° po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa

6.5.2 Vzorky připravené z prášku sušeného rozprašováním

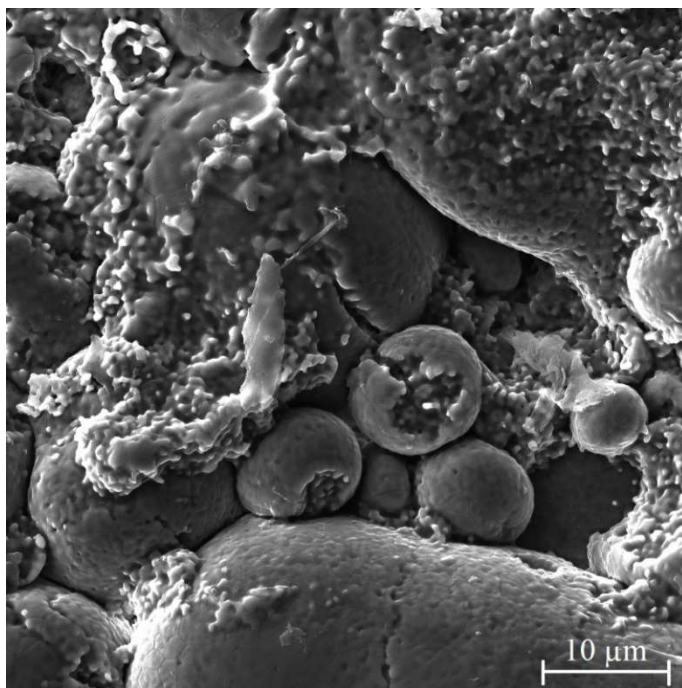
Mikrostruktura vzorků SD po izostatickém lisování za tepla (1400 maximální teplota, 4 hodiny výdrž a 200 MPa maximální tlak) obsahovala útvary velikostí podobné aglomerovaným částicím, viz Obr. 27. Po bližším prozkoumání struktury byly nalezeny aglomerované částice, viz Obr. 28, 29. Tyto aglomerované částice znemožňují vyrobení bezporezního keramického materiálu, který by mohl vykazovat transparentní vlastnosti.



Obr. 27 Mikrostruktura vzorků SD_0,2 předslinutého při 1300°C/120 min a následně izostaticky lisovaného při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa



Obr. 28 Aglomerované částice ve vzorku SD_0,2 předslinutého při 1560°C/2 min a následně izostaticky lisovaného při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa

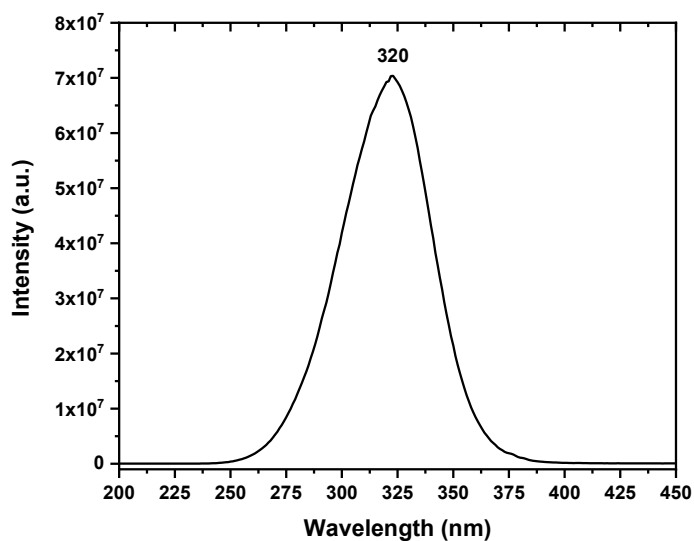


Obr. 29 Aglomerované částice ve vzorku SD_0,5 předslinutého při 1560°C/2 min a následně izostaticky lisovaného při teplotě 1400°C po dobu 4 hodin s maximálním tlakem 200 MPa

6.6 Luminiscenční vlastnosti

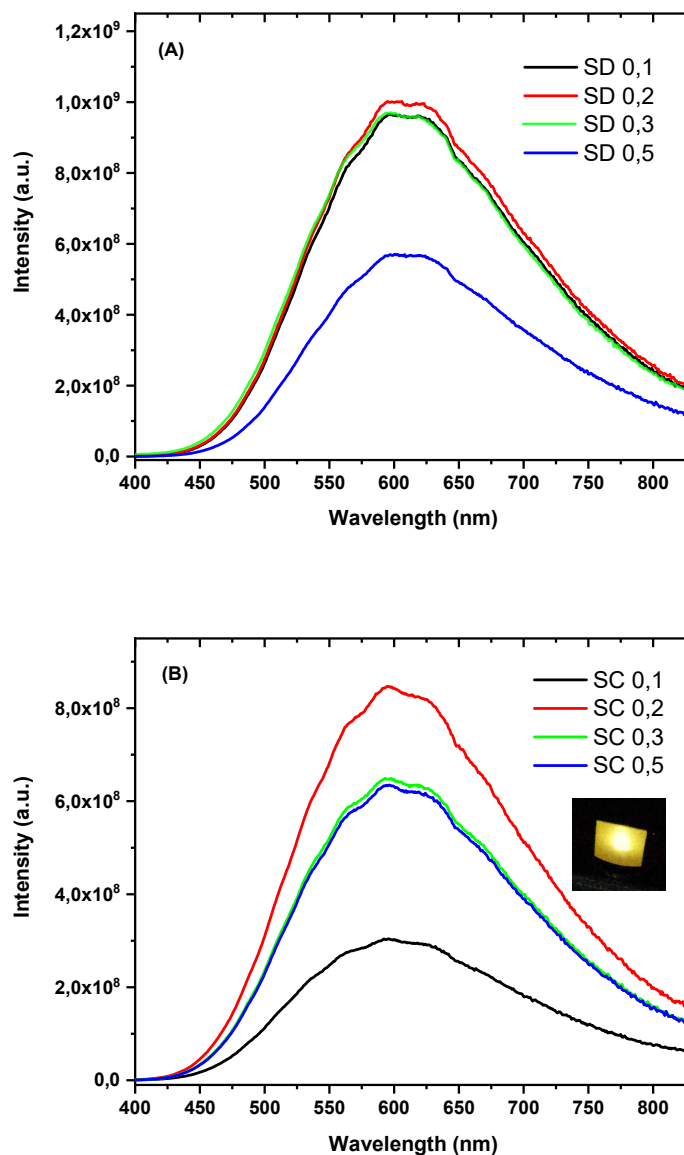
Excitační spektra Ti-dopovaného ZrO₂ keramiky vykazovaly při monitorování luminiscence ($\lambda_{\text{mon}} = 550 \text{ nm}$) široký absorpční pás v intervalu vlnových délek 250-400 nm, s maximem absorpce při 320 nm (3,87 eV). Tato vlnová délka byla proto zvolena pro excitaci všech studovaných Ti-dopovaných ZrO₂ vzorků.

Reprezentativní excitační spektrum pro vzorek s označením SD 0,2 je zobrazeno na Obr. 30. Emisní spektra zobrazená na Obr. 31 vykazují široký emisní pás v intervalu vlnových délek 400-850 nm s maximální emisí ~ 600 nm (žlutá emise, Obr. 31).



Obr. 30 Reprezentativní excitační spektrum vzorku SD 0,2 zaznamenané monitorováním emise při 550 nm.

Emise žlutého světla připravených vzorků je dokumentována fotografií vzorku s označením SC 0,2, v Obr. 31B. Maximální intenzita emise byla dosažena pro koncentraci 0,2 at.% TiO₂ v obou sériích připravených vzorků (Obr. 31A – vzorky SD; Obr. 31B – vzorky SC).



Obr. 31 Emisní spektra vzorků TiO₂-dopované ZrO₂ keramiky zaznamenané při excitaci vlnových délek 320 nm A) vzorek SD a B) vzorek SC. vložený Obr. zobrazuje emisi žlutého světla vzorku SC 0,2, excitované při 320 nm.

Podobná závislost od koncentrace TiO₂ v ZrO₂ byla pozorována v práci G.H. Pan a kol. [82]. Je potřebné poznamenat, že širokospektrální emise, profilem podobná námi studovaných vzorků, ale s velmi nízkou intenzitou emise vykazoval i vzorek ZrO₂ nedopovaného TiO₂, což je pravděpodobně způsobené přítomností iontů TiO₂ v prekurzorovém prášku ZrO₂, který často bývá znečištěný stopami titanu. Jak bylo publikováno v práci J.F. Sarvera [83], ultračistý ZrO₂, zbavený příměsí titanu, fotoluminiscenci nevykazoval. Pozorovaná fotoluminiscence (PL) připravených vzorků je pravděpodobně důsledkem nábojového

přechodu (charge-transfer) (CT) $Ti^{4+} - O^{2-}$, v rámci iontu Ti^{4+} přítomných v dopovaných vzorcích ZrO_2 [82]. Nelze také vyloučit příspěvek kyslíkových vakancí [84; 85], přičemž intenzita PL může být ovlivněna jejich koncentrací (počtem kyslíkových vakancí). Navíc je možné předpokládat výskyt Ti v rozdílných oxidačních stavech (Ti^{4+} vs. Ti^{3+}). Při substituci Ti^{3+} v mřížce ZrO_2 , dochází například při substituci 2 iontů Ti^{3+} za jeden Zr^{4+} k vytvoření 1 kyslíkové vakance z důvodu kompenzace náboje. To vede k vyšší koncentraci aniontových vakancí v Ti-dopovaném ZrO_2 než v čistém ZrO_2 , to následně může vést ke zvýšení intenzity PL emise. Ti^{3+} iont může také přispět k PL v důsledku d-d přechodů. Teoretické studie však poukazují na dominantní příspěvek CT přechodu $Ti^{4+} - O^{2-}$ k luminiscenci Ti-dopového ZrO_2 a ne kyslíkových vakancí, respektive d-d přechodu v rámci Ti^{3+} iontů [86].

6.7 Vyhodnocení optických vlastností izostaticky lisovaných vzorků za tepla

Žádný ze vzorků připraveného jednotlivými metodami nevykazoval známky dostatečné transparence pro provedení měření přímočaré propustnosti. U vzorků připravených odléváním byla vizuálně pozorována mírná translucence.

Odlité vzorky vykazovaly po izostatickém lisování za tepla nahnědlé zbarvení, viz. Obr. 32. Po vyžhání vzorků při teplotě 1050 °C po dobu 1 hodiny bylo zbarvení eliminováno, viz Obr. 33. Vzorky SC_0,1 a SC_0,3 vykazovaly vizuálně mírný náznak translucenosti, viz Obr. 34 a 35.

Nahnědlé zbarvení je podle práce Peucherta [41] způsobené slinováním v redukční atmosféře, které způsobí zvýšení oxidových vakancí. Zvýšení množství oxidových vakancí způsobí vyšší absorpci některých vlnových délek světelného paprsku, což se vizuálně projeví jako nahnědlé zbarvení a snížení transparence ve viditelném spektru [41].



Obr. 32 Vzorky SC s rostoucím obsahem TiO_2 (zleva od 0,1- 0,5 at.% TiO_2) s předslinovacím režimem 1300 °C/ 120 min (horní řada) a 1560 °C/2 min (dolní řada) s následným izostatickým lisováním za tepla při maximální teplotě 1400 °C, výdrž 4 hodiny a maximálním tlakem 200 MPa

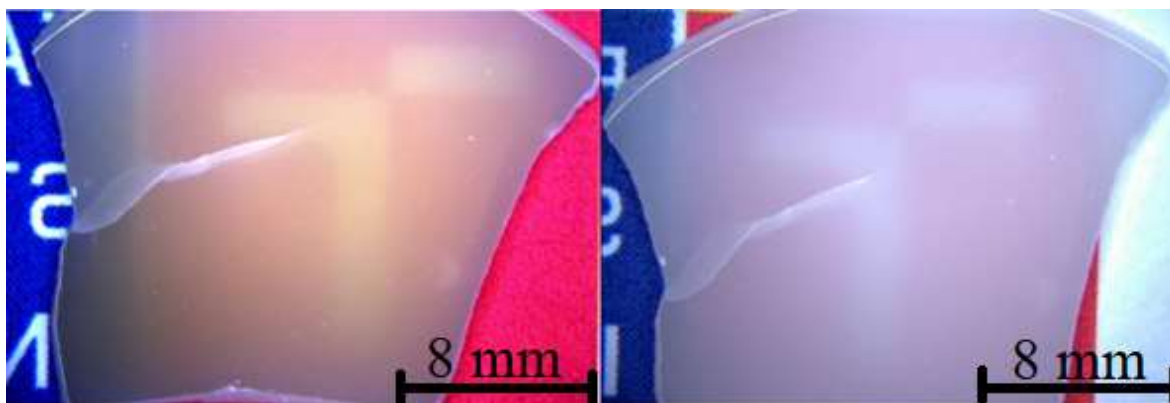
8.5 Use of automatic or semi-automatic image analysis for measurement

If it is required to apply automatic or semi-automatic image analysis, the image should be recorded in a format in which the resolution is comparable to that of ISO 1338. The following points are to be noted:

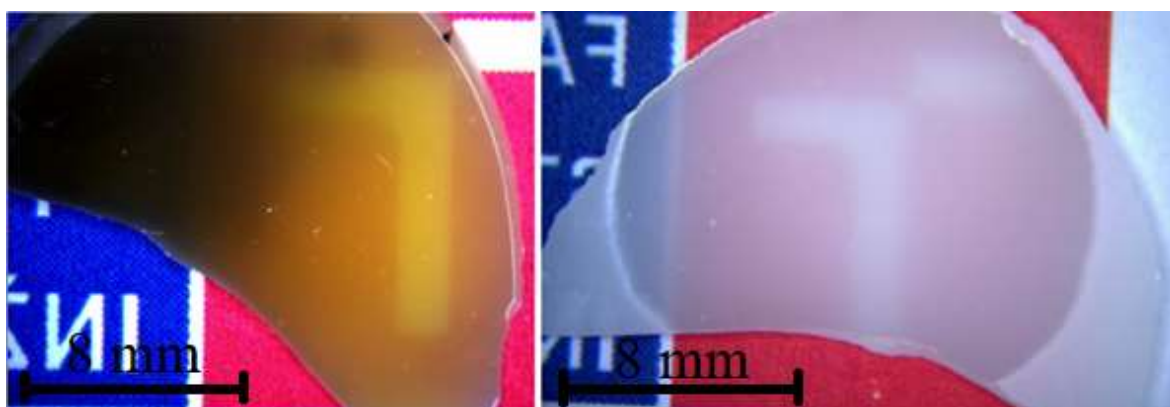
a) It must be taken that the contrast is such that a grain boundary is sufficiently identifiable. If the contrast is not sufficient, the image requires enhancement. The method used for this should be noted. The method used for image enhancement should be noted. The method used for image enhancement should be noted.

Methods A1 and A2, the image should be line-scanned in at least five

Obr. 33 Vzorky SC s rostoucím obsahem TiO_2 (zleva od 0,1- 0,5 at.% TiO_2 s předslinovacím režimem 1300 °C/ 120 min (horní řada) a 1560 °C/2 min (dolní řada) s následným izostatickým lisováním za tepla při maximální teplotě 1400 °C, výdrž 4 hodiny a maximálním tlakem 200 MPa a následně žháný při teplotě 1050 °C po dobu 1 hodiny.



Obr. 9 SC_0,1 (1300/120 min) před žháním (vlevo), po žhání (vpravo), tloušťka 1,1 mm



Obr. 10 SC_0,3 (1300/120 min) před žháním (vlevo), po žhání (vpravo), tloušťka 1,06 mm

6.8 Porovnání výsledků diplomové práce s předchozími závěry

Při porovnání výsledků s diplomovou prací Ing. Kučery, na kterou tato práce navazuje, lze vidět zásadní rozdíl v dosažených hodnotách transparence, kdy v práci Ing. Kučery dosahovala dopovaná keramika hodnot přímočaré propustnosti 34,6 až 58,8 %, kdežto v této práci nebyly připraveny transparentní vzorky. Rozdíl je pravděpodobně způsoben volbou východiskového prášku. Prášek TZ-8Y využíván v předešlé práci, má v porovnání s práškem využívaným v této práci výrazně vyšší specifický povrch (ca 16 m²·g oproti 5,79 m²·g) při stejné velikosti částic, což poukazuje na mnohem menší stupeň agregace částic, který se ukázal pro přípravu transparentních vzorků jako zásadní.

Emisní spektra vykazovala stejnou šířku emisního pásu (400 – 800 nm) a emitaci žlutého světla. Vyhodnocení vlivu množství TiO₂ na intenzitu fotoluminiscence v práci Ing. Kučery vykazovalo velké rozdíly v závislosti od způsobu přípravy a závěry neobsahovaly jednoznačné doporučení pro optimální obsah dopantu z hlediska fotoluminiscence. V předložené diplomové práci byla optimální koncentrace pro oba způsoby přípravy stejná, tudíž ji lze doporučit jako nejvhodnější pro dosažení nejvyšší intenzity fotoluminiscence.

7 Závěr

V předložené diplomové práci byla testována vhodnost použití různých typů prášků ZrO_2 (TZ-8YSB, TZ-8YS a TZ-8Y) pro přípravu suspenzí s vysokým obsahem tuhé fáze (nad 40 obj.%) dopované TiO_2 v rozmezí 0,1 až 0,5 at.%. Z důvodu nevhodného reologického chování suspenzí prášků TZ-8YSB a TZ-8Y nebyly tyto prášky shledány vhodnými pro přípravu suspenzí. Požadované parametry splnil jenom prášek TZ-8YS.

Dále bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem použitého TiO_2 s vysokým specifickým povrchem roste viskozita suspenze, a tedy i nutnost přidání vody pro její snížení. Negativní vliv přídavku TiO_2 se projevil sníženou hustotou odlévaných vzorků.

Byly srovnány dva různé způsoby tvarování (odlévání suspenze a sušení suspenze rozprašováním a následným lisováním) a jejich vliv na finální vlastnosti keramiky. Bylo zjištěno, že odlévané vzorky dosahovaly průměrně o 10 % nižší hodnoty relativní hustoty po tvarování ve srovnání se vzorky připravenými rozprašováním a následným lisováním.

Mikrostruktura předslinutých odlitých vzorků byla homogenní a bez významných aglomerovaných částic. Mikrostruktura vzorků připravených sušením rozprašováním obsahovala aglomerované částice o velikosti 5-30 μm vyrobeny při procesu sušení rozprašováním. Tyto aglomerované částice měly na povrchu hutnou krustu, kterou se nepodařilo při lisování rozdrtit. Aglomerované částice zůstaly ve struktuře keramiky i po izostatickém lisování za tepla, což vedlo ke vzniku velkého množství reziduálních pórů, které znemožnily dosažení optické propustnosti keramiky.

Pro odlité vzorky byly zkoumány dva typy předslinovacího režimu: dlouhý (1300 °C/120 minut) a krátký (1560 °C/2 minuty). Bylo zjištěno, že dlouhý teplotní režim je vhodnější, díky lepší distribuci pórů pro následné izostatické lisování za tepla, které umožňuje získat keramiku s nízkým obsahem reziduálních pórů. Jak u vzorků odlitých, tak u vzorků připravených sušením suspenze rozprašováním byl potvrzen inhibující vliv přídavku TiO_2 na zhutňování, zvyšující se s nárůstem množství TiO_2 . Příčinou však pravděpodobně není působení kationtů titanu na hranicích zrn, které by mělo zhutňování spíše urychlovat. Opačný efekt je možné připsat zhoršení reologických vlastností s rostoucím obsahem TiO_2 , snížení obsahu tuhé fáze v suspenzi a souvisejícím nehomogenitám, které pravděpodobně vznikaly při sušení.

Mikrostruktura odlitých vzorků s obsahem 0,1 a 0,3 at.% TiO_2 obsahovala jenom malé množství poměrně malých pórů, což se projevilo mírnou transluceností materiálu. Přítomnost agregátů ve vzorkách připravených ze suspenze sušené rozprašováním, mělo za následek nerovnoměrnou zbytkovou pórovitost způsobující opacitu vzorků. Problém však nebyl způsobem metodou samotnou. Je řešitelný následnou optimalizací sušení. Aktuálně tedy není možné rozhodnout o vhodnosti, resp. nevhodnosti této metody pro přípravu transparentní keramiky.

V práci byl potvrzen urychlující vliv TiO_2 na růst zrn ZrO_2 v sledovaném koncentračním rozsahu. Nárůst střední velikosti zrn se zvyšujícím se obsahem TiO_2 byl pozorován u obou testovaných slinovacích režimů. Současně se zvyšovala i velikost pórů. Dlouhý teplotní režim vedl k menším velikostem zrn a menší velikosti pórů než režim krátký.

Při měření fotoluminiscenčních vlastností odlitých vzorků a vzorků připravených sušením rozprašováním bylo zjištěno, že optimální obsah TiO_2 pro dosažení nejvyšší intenzity

fotoluminiscence byl jak pro odlité vzorky, tak pro vzorky připravené sušením rozprašováním 0,2 at.% TiO₂. Emisní spektra vykazovala široký pík v intervalu vlnových délek 400-850 nm s maximem při 600 nm (emise žlutého světla).

8 Použitá literatura

- [1] BROOK, R.J. Advanced Ceramic Materials: An Overview. online. In: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Elsevier, 1991, s. 1-8. ISBN 9780080347202. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50010-1>. [cit. 2024-05-01].
- [2] JONŠTA, Zdeněk. *Technické materiály II: učební text*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2574-8.
- [3] AYODE OTITOJU, Tunmise; UGOCHUKWU OKOYE, Patrick; CHEN, Guanting; LI, Yang; ONYEKA OKOYE, Martin et al. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020, roč. 85, s. 34-65. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>. [cit. 2024-05-09].
- [4] CERAMTEC. *Technical Ceramics from The Ceramic Experts*. online. In: . Dostupné z: <https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials>. [cit. 2024-05-08].
- [5] BOCH, Philippe a NIEPCE, Jean-Claude (ed.). *Ceramic Materials*. online. Wiley, 2007. ISBN 9781905209231. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470612415>. [cit. 2024-02-05].
- [6] SCHOENUNG, J.M. Structural Ceramics. online. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001, s. 8921-8926. ISBN 9780080431529. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01605-3>. [cit. 2024-05-04].
- [7] HANAGADAKAR, Manjunath a KULKARNI, Raviraj. Environmental impacts and benefits of ceramic coatings. online. In: *Advanced Ceramic Coatings*. Elsevier, 2023, s. 461-487. ISBN 9780323996594. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99659-4.00019-X>. [cit. 2024-05-03].
- [8] BHARADWAJ, S.R.; VARMA, S. a WANI, B.N. Electroceramics for Fuel Cells, Batteries and Sensors. online. In: *Functional Materials*. Elsevier, 2012, s. 639-674. ISBN 9780123851420. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00016-7>. [cit. 2024-05-06].
- [9] OVČAČÍKOVÁ, Hana a VLČEK, Josef. *Speciální keramické materiály*. První. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [10] GUL, Hashmat; KHAN, Maria a KHAN, Abdul. Bioceramics. online. In: *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. Elsevier, 2020, s. 53-83. ISBN 9780081028346. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102834-6.00003-3>. [cit. 2024-05-08].
- [11] GOLDSTEIN, Adrian; KRELL, Andreas a KLEEBE, A. Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016, roč. 99, č. 10, s. 3173-3197. ISSN 00027820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jace.14553>. [cit. 2022-01-24].

- [12] TSABIT, Ayman a YOON, Dang-Hyok. Review on transparent polycrystalline ceramics. online. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2022, roč. 59, č. 1, s. 1-24. ISSN 1229-7801. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s43207-021-00140-6>. [cit. 2024-04-30].
- [13] ADVANCED CERAMIC MATERIALS. *What is transparent Ceramic?*. online. In: ROSES, Lisa K. Preciseceramic. Dostupné z: <https://preciseceramic.com/blog/what-is-the-transparent-ceramic-material.html>. [cit. 2024-05-04].
- [14] WANG, S.F.; ZHANG, J.; LUO, D.W.; GU, F.; TANG, D.Y. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. online. *Progress in Solid State Chemistry*. 2013, roč. 41, č. 1-2, s. 20-54. ISSN 00796786. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>. [cit. 2022-02-08].
- [15] ZHANG, Haibin; KIM, Byung-Nam; MORITA, Koji; YOSHIDA, Hidehiro; LIM, Jae-Hyuk et al. Optical Properties and Microstructure of Nanocrystalline Cubic Zirconia Prepared by High-Pressure Spark Plasma Sintering. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, roč. 94, č. 9, s. 2981-2986. ISSN 00027820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04477.x>. [cit. 2022-02-19].
- [16] Research Fundamentals Optical Ceramics & Ceramic Processing. online. In: *StanfordEDU*. 2010. Dostupné z: <https://web.stanford.edu/group/scintillators/ceramicprocessing.html>. [cit. 2024-05-19].
- [17] CASOLCO, S.R.; XU, J. a GARAY, J.E. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. online. *Scripta Materialia*. 2008, roč. 58, č. 6, s. 516-519. ISSN 13596462. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.11.014>. [cit. 2022-05-07].
- [18] XIAO, Zhuohao; YU, Shijin; LI, Yueming; RUAN, Shuangchen; KONG, Ling et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. online. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020, roč. 139. ISSN 0927796X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>. [cit. 2024-05-04].
- [19] APETZ, Rolf a BRUGGEN, Michel. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, roč. 86, č. 3, s. 480-486. ISSN 00027820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>. [cit. 2022-02-19].
- [20] TRUNEC, Martin; MACA, Karel a CHMELIK, Radim. Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, roč. 35, č. 3, s. 1001-1009. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.041>. [cit. 2024-04-28].
- [21] GREDIN, P. a MORTIER, M. Optical Properties of Fluoride Transparent Ceramics. online. In: *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*. Elsevier, 2016, s. 65-87. ISBN 9780128016398. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00004-0>. [cit. 2024-05-04].
- [22] LI, Jing; CHEN, Qiang; YANG, Liling; FENG, Guoying; WU, Wenjuan et al. High Transmittance of Nd-Doped YAG Transparent Ceramics Prepared by Solid-State Reaction Method. online.

- Ferroelectrics*. 2010, roč. 411, č. 1, s. 62-68. ISSN 0015-0193. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.493081>. [cit. 2024-05-11].
- [23] ZHOU, Tianyuan; ZHANG, Le; WEI, Shuai; WANG, Lixi; YANG, Hao et al. MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, roč. 38, č. 2, s. 687-693. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.017>. [cit. 2024-05-11].
- [24] LI, Jiang; WU, Yusong; PAN, Yubai; LIU, Wenbin; ZHU, Yong et al. Solid-state-reactive fabrication of Cr,Nd: YAG transparent ceramics: the influence of raw material. online. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2008, roč. 116, č. 1352, s. 572-577. ISSN 1348-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.572>. [cit. 2024-05-11].
- [25] IKESUE, Akio; FURUSATO, Isao a KAMATA, Kiichiro. Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995, roč. 78, č. 1, s. 225-228. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08389.x>. [cit. 2024-05-11].
- [26] BELTRÁN BERNAL, Lina; CANBAZ, Ferda; DARWICHE, Salim; NUSS, Katja; FRIEDERICH, Niklaus et al. Optical fibers for endoscopic high-power Er: YAG laserosteotomy. online. *Journal of Biomedical Optics*. 2021, roč. 26, č. 09. ISSN 1083-3668. Dostupné z: <https://doi.org/10.1117/1.JBO.26.9.095002>. [cit. 2024-05-11].
- [27] LI, Shanshan; MA, Peng; ZHU, Xingwen; JIANG, Nan; IVANOV, Maxim et al. Post-treatment of nanopowders-derived Nd: YAG transparent ceramics by hot isostatic pressing. online. *Ceramics International*. 2017, roč. 43, č. 13, s. 10013-10019. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.015>. [cit. 2024-05-19].
- [28] LEI, Liwen; FU, Zhengyi; WANG, Hao; LEE, Soo a NIIHARA, Koichi. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering. online. *Ceramics International*. 2012, roč. 38, č. 1, s. 23-28. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.122>. [cit. 2022-02-20].
- [29] CHAIM, Rachman; KALINA, Michael a SHEN, James. Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, roč. 27, č. 11, s. 3331-3337. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.193>. [cit. 2024-05-11].
- [30] KRELL, Andreas; BLANK, Paul; MA, Hongwei; HUTZLER, Thomas; VAN BRUGGEN, Michel et al. Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, roč. 86, č. 1, s. 12-18. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03270.x>. [cit. 2024-04-28].
- [31] MIZUTA, Hiroyuki; ODA, Kiichi; SHIBASAKI, Yasuo; MAEDA, Masaki; MACHIDA, Michihide et al. Preparation of High-Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, roč. 75, č. 2, s. 469-473. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08203.x>. [cit. 2024-04-28].
- [32] NISHIYAMA, Norimasa; TANIGUCHI, Takashi; OHFUJI, Hiroaki; YOSHIDA, Kimiko; WAKAI, Fumihiko et al. Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7GPa and 800°C.

- online. *Scripta Materialia*. 2013, roč. 69, č. 5, s. 362-365. ISSN 13596462. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.017>. [cit. 2024-05-11].
- [33] GHANIZADEH, Shaghayegh; GRASSO, Salvatore; RAMANUJAM, Prabhu; VAIDHYANATHAN, Bala; BINNER, Jon et al. Improved transparency and hardness in α -alumina ceramics fabricated by high-pressure SPS of nanopowders. online. *Ceramics International*. 2017, roč. 43, č. 1, s. 275-281. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.150>. [cit. 2024-05-11].
- [34] IKEGAMI, TAKAYASU; MATSUDA, SHIN-ICHI a SUZUKI, HIROSHIGE. Effect of Halide Dopants on Fabrication of Transparent Polycrystalline MgO. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1974, roč. 57, č. 11, s. 507-507. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb11411.x>. [cit. 2024-05-04].
- [35] FANG, Yi; AGRAWAL, Dinesh; SKANDAN, Ganesh a JAIN, Mohit. Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders. online. *Materials Letters*. 2004, roč. 58, č. 5, s. 551-554. ISSN 0167577X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00560-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00560-3). [cit. 2024-05-04].
- [36] JIANG, Nan; XIE, Rong-jun; LIU, Qiang a LI, Jiang. Fabrication of sub-micrometer MgO transparent ceramics by spark plasma sintering. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, roč. 37, č. 15, s. 4947-4953. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.021>. [cit. 2024-05-04].
- [37] BRATTON, R. J. Translucent Sintered MgAl₂O₄. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1974, roč. 57, č. 7, s. 283-286. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10901.x>. [cit. 2024-05-04].
- [38] ESPOSITO, Laura; PIANCASTELLI, Andreana; MICELI, Patrizia a MARTELLI, Stefano. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl₂O₄) by hot pressing. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, roč. 35, č. 2, s. 651-661. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.005>. [cit. 2024-05-11].
- [39] GAJDOWSKI, Caroline; BÖHMLER, Judith; LORGUILLOUX, Yannick; LEMONNIER, Sébastien; D'ASTORG, Sophie et al. Influence of post-HIP temperature on microstructural and optical properties of pure MgAl₂O₄ spinel: From opaque to transparent ceramics. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, roč. 37, č. 16, s. 5347-5351. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.031>. [cit. 2024-05-11].
- [40] SHAHBAZI, H.; SHOKROLLAHI, H. a TATAEI, M. Gel-casting of transparent magnesium aluminate spinel ceramics fabricated by spark plasma sintering (SPS). online. *Ceramics International*. 2018, roč. 44, č. 5, s. 4955-4960. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.088>. [cit. 2024-05-11].
- [41] PEUCHERT, Ulrich; OKANO, Yoshio; MENKE, Yvonne; REICHEL, Steffen a IKESUE, Akio. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, roč. 29, č. 2, s. 283-291. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.028>. [cit. 2022-01-24].

- [42] ANSEMI-TAMBURINI, U.; WOOLMAN, J. N. a MUNIR, Z. A. Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering. online. *Advanced Functional Materials*. 2007, roč. 17, č. 16, s. 3267-3273. ISSN 1616301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600959>. [cit. 2022-02-20].
- [43] FARID, Saad B.H. Structure, microstructure, and properties of bioceramics. online. In: *Bioceramics: For Materials Science and Engineering*. Elsevier, 2019, s. 39-76. ISBN 9780081022337. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102233-7.00002-1>. [cit. 2024-04-08].
- [44] LAMNINI, Soukaina; PUGLIESE, Diego a BAINO, Francesco. Zirconia-Based Ceramics Reinforced by Carbon Nanotubes: A Review with Emphasis on Mechanical Properties. online. *Ceramics*. 2023, roč. 6, č. 3, s. 1705-1734. ISSN 2571-6131. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ceramics6030105>. [cit. 2024-04-08].
- [45] TSUKUMA, Koji; YAMASHITA, Isao a KUSUNOSE, Takafumi. Transparent 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (8Y) Ceramics. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, roč. 91, č. 3, s. 813-818. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02202.x>. [cit. 2022-01-24].
- [46] RADFORD, K. a BRATTON, R. Zirconia electrolyte cells. online. *Journal of Materials Science*. 1979, roč. 14, č. 1, s. 59-65. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF01028328>. [cit. 2024-05-11].
- [47] PYDA, W.; HABERKO, K.; BUĆKO, M.M. a FARYNA, M. A study on preparation of Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) in the TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ system. online. *Ceramics International*. 1992, roč. 18, č. 5, s. 321-326. ISSN 02728842. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(92\)90081-N](https://doi.org/10.1016/0272-8842(92)90081-N). [cit. 2024-05-11].
- [48] CHEN, Tiandan; TEKELI, Süleyman; DILLON, Robert a MECARTNEY, Martha. Phase stability, microstructural evolution and room temperature mechanical properties of TiO₂ doped 8mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ (8Y-CSZ). online. *Ceramics International*. 2008, roč. 34, č. 2, s. 365-370. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.10.015>. [cit. 2024-05-11].
- [49] BANNISTER, Michael a BARNES, Judith. Solubility of TiO₂ in ZrO₂. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1986, roč. 69, č. 11. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07373.x>. [cit. 2024-05-11].
- [50] HEANEY, D.F. Powders for metal injection molding (MIM). online. In: *Handbook of Metal Injection Molding*. Elsevier, 2012, s. 50-63. ISBN 9780857090669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9780857096234.1.50>. [cit. 2024-05-11].
- [51] GOLD, Victor (ed.). *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. online. 2nd ed. (the "Gold Book"). Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. Dostupné z: <https://doi.org/10.1351/goldbook>. [cit. 2024-02-14].
- [52] TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J.S. a SOUZA SIKORA, M. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials. online. In: *Nanostructures*. Elsevier, 2017, s. 53-103. ISBN

9780323497824. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00003-6>. [cit. 2024-05-11].
- [53] CAREY, P.G. a SIGMON, T.W. In-situ doping of silicon using the gas immersion laser doping (GILD) process. online. *Applied Surface Science*. 1989, roč. 43, č. 1-4, s. 325-332. ISSN 01694332. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90234-1](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90234-1). [cit. 2024-05-11].
- [54] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. online. CRC Press, 2017. ISBN 9781315274126. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781315274126>. [cit. 2022-04-17].
- [55] KALPAKJIAN, Serope. *Manufacturing engineering and technology*. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [56] BILANCETTI, Luca; PONCELET, Denis; LOISEL, Catherine; MAZZITELLI, Stefania a NASTRUZZI, Claudio. A Statistical Approach to Optimize the Spray Drying of Starch Particles: Application to Dry Powder Coating. online. *AAPS PharmSciTech*. 2010, roč. 11, č. 3, s. 1257-1267. ISSN 1530-9932. Dostupné z: <https://doi.org/10.1208/s12249-010-9492-y>. [cit. 2024-03-31].
- [57] LANGE, Fred F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1989, roč. 72, č. 1, s. 3-15. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb05945.x>. [cit. 2024-03-02].
- [58] LEWIS, Jennifer A. Colloidal Processing of Ceramics. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, roč. 83, č. 10, s. 2341-2359. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>. [cit. 2024-03-02].
- [59] NÄGELE, Gerhard; DHONT, Jan a VOIGTMANN, Thomas. Theory of Colloidal Suspension Structure, Dynamics, and Rheology. online. In: WAGNER, Norman J. a MEWIS, Jan (ed.); WAGNER, Norman; MEWIS, Jan. *Theory and Applications of Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press, 2021, s. 44-119. ISBN 9781108394826. Dostupné z: <https://doi.org/10.1017/9781108394826.003>. [cit. 2024-03-14].
- [60] MOONEN, J.; DE KRUIF, C. a VRIJ, A. Determination of the structure factor for concentrated silica dispersions using small angle x-ray scattering I. Simulation. online. *Colloid and Polymer Science*. 1988, roč. 266, č. 11, s. 1068-1076. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF01428819>. [cit. 2024-03-14].
- [61] ISRAELACHVILI, Jacob. Solvation forces and liquid structure, as probed by direct force measurements. online. *Accounts of Chemical Research*. 1987, roč. 20, č. 11, s. 415-421. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar00143a005>. [cit. 2024-03-16].
- [62] HORN, Roger G. Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, roč. 73, č. 5, s. 1117-1135. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05168.x>. [cit. 2024-03-16].
- [63] CHRISTENSON, Hugo K. Interactions between hydrocarbon surfaces in a nonpolar liquid: effect of surface properties on solvation forces. online. *The Journal of Physical Chemistry*. 1986, roč. 90, č. 1, s. 4-6. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/j100273a002>. [cit. 2024-03-16].

- [64] FRANCIS, Lorraine a ROBERTS, Christine. Dispersion and Solution Processes. online. In: *Materials Processing*. Elsevier, 2016, s. 415-512. ISBN 9780123851321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00006-9>. [cit. 2024-05-16].
- [65] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0750663855.
- [66] CHENG, Jiping; AGRAWAL, Dinesh; ZHANG, Yunjin a ROY, Rustum. Microwave sintering of transparent alumina. online. *Materials Letters*. 2002, roč. 56, č. 4, s. 587-592. ISSN 0167577X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00557-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00557-8). [cit. 2024-03-23].
- [67] WANG, S.F.; ZHANG, J.; LUO, D.W.; GU, F.; TANG, D.Y. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. online. *Progress in Solid State Chemistry*. 2013, roč. 41, č. 1-2, s. 20-54. ISSN 00796786. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>. [cit. 2024-05-16].
- [68] GRASSO, Salvatore; YOSHIDA, Hidehiro; PORWAL, Harshit; SAKKA, Yoshio a REECE, Mike. Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS. online. *Ceramics International*. 2013, roč. 39, č. 3, s. 3243-3248. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.012>. [cit. 2024-05-04].
- [69] TOKITA, Masao. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. online. In: *Handbook of Advanced Ceramics*. Elsevier, 2013, s. 1149-1177. ISBN 9780123854698. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>. [cit. 2022-05-18].
- [70] ORERA, Victor a MERINO, Rosa. Ceramics with photonic and optical applications. online. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2015, roč. 54, č. 1, s. 1-10. ISSN 03663175. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.02.002>. [cit. 2024-05-12].
- [71] MURTHY, K.V.R. a VIRK, Hardev. Luminescence Phenomena: An Introduction. online. *Defect and Diffusion Forum*. 2013, roč. 347, s. 1-34. ISSN 1662-9507. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1>. [cit. 2024-05-12].
- [72] GRIGORJEVA, L.; MILLERS, D.; SMITS, K.; GRABIS, J.; FIDELUS, J. et al. The luminescence of ZnO ceramics. online. *Radiation Measurements*. 2010, roč. 45, č. 3-6, s. 441-443. ISSN 13504487. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.03.012>. [cit. 2024-05-12].
- [73] KUČERA, Jan. *TRANSPARENTNÍ POLYKRISTALICKÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY S KUBICKOU STRUKTUROU*. DIPLOMOVÁ PRÁCE. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2022.
- [74] PRAJZLER, Vladimír; PRŮŠA, Stanislav a MACA, Karel. Rapid pressure-less sintering of fine grained zirconia ceramics: Explanation and elimination of a core-shell structure. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, roč. 39, č. 16, s. 5309-5319. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.053>. [cit. 2022-05-11].
- [75] NIGHTINGALE, Sharon April. *Sintering of yttria-doped zirconia ceramics in a microwave field*. Doctor of Philosophy thesis. Department of Materials Engineering: University of Wollongong, 1995.
- [76] SHAFEIEY, A.; ENAYATI, M.H. a AL-HAJI, A. The effect of slip casting parameters on the green density of MgAl₂O₄ spinel. online. *Ceramics International*. 2017, roč. 43, č. 8, s. 6069-6074.

ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.151>. [cit. 2024-05-22].

- [77] SANTOS, Daniel; MAURÍCIO, Ana; SENCADAS, Vitor; SANTOS, José; FERNANDES, Maria et al. Spray Drying: An Overview. online. In: PIGNATELLO, Rosario a MUSUMECI, Teresa (ed.); PIGNATELLO, Rosario; MUSUMECI, Teresa. *Biomaterials - Physics and Chemistry - New Edition*. InTech, 2018. ISBN 978-1-78923-064-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72247>. [cit. 2024-05-23].
- [78] STUNDA-ZUJEVA, Agnese; IRBE, Zilgma a BERZINA-CIMDINA, Liga. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review. online. *Ceramics International*. 2017, roč. 43, č. 15, s. 11543-11551. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.023>. [cit. 2024-05-24].
- [79] TEKELI, Süleyman; CHEN, Tiandan; NAGAYAMA, Hitoshi; SAKUMA, Taketo a MECARTNEY, Martha. High-temperature deformation behaviour of TiO₂-doped 8mol.% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (8Y-CSZ) under tension and compression. online. *Ceramics International*. 2007, roč. 33, č. 5, s. 869-874. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.01.014>. [cit. 2024-05-23].
- [80] HWANG, Shyh-Lung a CHEN, I-Wei. Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, roč. 73, č. 11, s. 3269-3277. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06449.x>. [cit. 2024-05-23].
- [81] SHAHMIRI, R.; STANDARD, O.; HART, J.; BAHMANROKH, G.; YIN, Y. et al. Critical effects of thermal processing conditions on grain size and microstructure of dental Y-TZP during layering and glazing. online. *Journal of Materials Science*. 2023, roč. 58, č. 9, s. 3854-3878. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08227-7>. [cit. 2024-05-24].
- [82] PAN, Guo-Hui; ZHANG, Liangliang; WU, Huajun; QU, Xuesong; WU, Hao et al. On the luminescence of Ti 4+ and Eu 3+ in monoclinic ZrO₂: high performance optical thermometry derived from energy transfer. online. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020, roč. 8, č. 13, s. 4518-4533. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9TC06992E>. [cit. 2024-05-22].
- [83] SARVER, J.F. Preparation and luminescent properties of Ti-activated zirconia. In: *Journal of the Electrochemical Society* 113. 1966, s. 124-128.
- [84] WANG, Ting-Shun; WANG, Guang-Fu; QIU, Meng-Lin; CHENG, Wei; ZHANG, Jin-Fu et al. The origin of the 500 nm luminescence band related to oxygen vacancies in ZrO₂. online. *Journal of Luminescence*. 2021, roč. 237. ISSN 00222313. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118133>. [cit. 2024-05-22].
- [85] NIKIFOROV, S.V.; MENSHENINA, A.A. a KONEV, S.F. The influence of intrinsic and impurity defects on the luminescent properties of zirconia. online. *Journal of Luminescence*. 2019, roč. 212, s. 219-226. ISSN 00222313. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.062>. [cit. 2024-05-22].

[86] LAFARGUE-DIT-HAURET, William; SCHIRA, Romain; LATOUCHE, Camille a JOBIC, Stéphane. Theoretical Calculations Meet Experiment to Explain the Luminescence Properties and the Presence of Defects in m -ZrO 2. online. *Chemistry of Materials*. 2021, roč. 33, č. 8, s. 2984-2992. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00590>. [cit. 2024-05-22].