



# 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

## VLIV NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMY NA ZLEPŠENÍ KERAMICKÉ TECHNOLOGIE

INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA ON ENHANCED CERAMIC PROCESSING

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Rolek

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Ondřej Rolek</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Václav Pouchlý, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2016/17

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

### **Vliv nízkoteplotní plazmy na zlepšení keramické technologie**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Aktivace povrchu různých typů materiálů pomocí atmosférické nízkoteplotní plazmy zvyšuje povrchovou energii prostřednictvím navázání funkčních polárních skupin a radikálů na povrch. Jak ukazují některé práce, lze takto aktivovat i povrch pokročilých keramických materiálů včetně samotného keramického prášku. Pokud je takto povrch keramického prášku aktivován a rozdispergován ve vhodném prostředí, dochází ke změně pH a zvětšení stability dané suspenze. Tento jev tak může mít pozitivní vliv na výslednou mikrostrukturu keramického polotovaru a tedy i výsledného keramického tělesa.

#### **Cíle diplomové práce:**

- příprava rešerše na téma plazmové aktivace různých materiálů,
- provedení experimentů plazmové aktivace keramických prášků.

#### **Seznam literatury:**

FRIDMAN, A. A. Plasma Chemistry; Cambridge University Press, 2008.

SZALAY, Z. Surface modification of powder materials by dielectric barrier discharges, Ph.D. Thesis, Comenius University in Bratislava, 2013.

BOULOS, M. I. IEEE Transactions on Plasma Science. 1991, vol. 19, pp. 1078.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce obsahuje literární rešerši na téma základních tvarovacích metod keramických materiálů se zaměřením na metodu suspenzního lití. Dále je v rešerši popsána stabilizace keramických suspenzí, sušení keramických polotovarů a jejich následné slinování. Součástí této práce je také popis plazmové technologie, včetně technologie DCBD (Diffuse Coplanar Barrier Discharge). V rámci experimentální části této práce byl prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  opracován technologií DCBD. Z takto připraveného prášku bylo metodou suspenzního lití připraveno green body, které bylo následně slinuto jednostupňovým a dvoustupňovým slinováním. V rámci práce jsou podrobně popsány metody přípravy keramických vzorků a jejich hodnocení. Vyhodnocené experimenty prokázaly, že plazmová technologie má pozitivní vliv na úpravu keramického prášku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Byly připraveny keramické vzorky z oxidu hlinitého o vysoké relativní hustotě (>99%) a nízké hodnotě velikosti zrna (<0,4  $\mu\text{m}$ ).

### **Klíčová slova**

suspenzní lití, oxid hlinitý, mikrostruktura, plazma

## **ABSTRACT**

This masters's thesis contains literary research about basic shaping methods of ceramic materials concerning the slip casting method. In addition, stabilization of ceramic slips, drying of ceramic green bodies and their subsequent sintering are described. This thesis also includes a description of plasma technology, including DCBD (Diffuse Coplanar Barrier Discharge) technology. In experimental part of this thesis the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder was treated with DCBD technology. From the prepared powder, the green body was prepared by the slip casting method, which was subsequently sintered by one-step and two-step sintering. The thesis describes the methods of preparation of ceramic samples and their evaluation. Evaluated experiments have shown that plasma technology has a positive effect on the treatment of ceramic powder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Alumina ceramic samples of high relative density (> 99%) and low grain size (<0.4  $\mu\text{m}$ ) were prepared.

### **Keywords**

slip casting, alumina, microstructure, plasma

ROLEK, O. *Vliv nízkoteplotní plazmy na zlepšení keramické technologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Václav Pouchlý, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Vliv nízkoteplotní plazmy na zlepšení keramické technologie** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, které jsou součástí této práce.

.....  
Datum

.....  
Ondřej Rolek

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu své diplomové práce Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D. za pomoc při zpracování této práce. Také bych rád poděkoval Ing. Drahomíře Janové, prof. Ing. Martinu Truncovi, Dr. za vstřícnost při prováděných experimentech a své přítelkyni Daně Levíčkové za podporu během celého studia.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Cíle práce</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>3</b>
3.1	Oxidová keramika .....	3
3.1.1	Keramika na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	3
3.1.2	Keramika na bázi $\text{ZrO}_2$ .....	4
3.2	Tvarování keramického polotovaru .....	5
3.2.1	Suspenzní lití .....	7
3.3	Stabilizace suspenzí .....	8
3.3.1	Elektrostatická stabilizace .....	8
3.3.2	Stérická stabilizace .....	11
3.3.3	Elektrostérická stabilizace .....	12
3.4	Sušení a odstraňování pojiva keramických polotovarů .....	13
3.5	Slinování .....	14
3.5.1	Hnací síla slinování .....	15
3.5.2	Fickovy zákony .....	17
3.5.3	Mechanismy slinování .....	18
3.5.4	Fáze slinovacího procesu .....	18
3.6	Plazmová technologie .....	20
3.6.1	Vysokoteplotní plazma .....	21
3.6.2	Nízkoteplotní plazma .....	23
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>26</b>
4.1	Použité materiály .....	26
4.2	Příprava keramických vzorků .....	27
4.2.1	Příprava práškového materiálu .....	27
4.2.2	Příprava keramické suspenze .....	27
4.2.3	Příprava nasákové formy .....	28
4.2.4	Proces odlévání suspenze, sušení .....	28
4.2.5	Slinování .....	29
4.3	Metody hodnocení vzorků .....	32
4.3.1	Rtuťová porozimetrie .....	32
4.3.2	Sedimentační testy .....	32
4.3.3	Měření zeta potenciálu .....	34
4.3.4	Měření hustoty .....	34
4.3.5	Příprava vzorku pro pozorování mikrostruktury .....	35
4.3.6	Hodnocení mikrostruktury .....	36
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze</b> .....	<b>38</b>
5.1	Vyhodnocení sedimentačních testů .....	38
5.2	Vyhodnocení měření zeta potenciálu .....	39
5.3	Porozita green body .....	41
5.4	Slinování keramických polotovarů .....	43
5.4.1	Jednostupňové slinování .....	43
5.4.2	Dvoustupňové slinování .....	44
5.5	Vyhodnocení mikrostruktury .....	45
<b>6</b>	<b>Závěry</b> .....	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>Použitá literatura</b> .....	<b>54</b>

# 1 ÚVOD

Již pravěcí lidé používali pro stavby svých obydlí hlínu. Hlína, přesněji řečeno jíla, byla také jedním z prvních materiálů používaných pro výrobu keramických těles. Dle některých autorů [1] je nejstarším dochovaným keramickým předmětem Věstonická Venuše, jejíž staří se odhaduje přibližně na 26 000 let. Při vykopávkách se dodnes nalézají mimo jiné hrnčířské kruhy či pozůstatky keramických pecí. Z toho lze usoudit, že využití keramických materiálů bylo vždy nedílnou součástí lidské kultury. Výroba tradiční keramiky se zachovala i dodnes v podobě sanitárních zařízení, nádobí, váz apod. Postupným získáváním znalostí a vývoji nových technologií, převážně na poli fyziky a chemie, začalo docházet k rozvoji pokročilé keramiky. Výzkum těchto materiálů se specializuje na budoucí využití. Jedná se například o tepelné štíty raketoplánů, topné elementy, kloubní náhrady, řezné nástroje a mnoho dalších.

Pro keramický materiál není zavedena jednotná definice. Dle [2] je keramika definována jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené (nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu). Za keramiku se rovněž považují kompozity složené zcela nebo z podstatné části z výše definovaných materiálů. Podle této široké definice zahrnuje keramika i takové materiály jako je sklo, sklokeramika, keramické a uhlíkové vrstvy a povlaky, keramické monokrystaly, keramické kompozity.

Pokročilá keramika se v dnešní době nejčastěji připravuje z keramických prášků, které se následně za zvýšené teploty procesem slinování spojují a vytváří celistvá tělesa. Správně zvolený práškový materiál je nezbytný pro zajištění bezchybné funkčnosti keramické součásti. Volba může mimo jiné zahrnovat výběr typu prášku nebo jeho chemickou čistotu. Keramické prášky mohou být dále mlety, přesývány pro zajištění jednotné velikosti částic nebo vystaveny chemickým či fyzikálním vlivům.

Jednou z moderních možností úpravy keramických prášků je jejich vystavení účinkům plazmy. Plazma se již dnes využívá pro úpravy povrchů, leptání, povlakování součástí a v mnoha dalších aplikacích je pro své unikátní vlastnosti zcela nenahraditelné. Keramické částice, které jsou vystaveny účinkům plazmy získávají elektrický náboj (obvykle záporný). Vlivem působením elektrostatických Coulombových sil dochází k jejich vzájemnému odpuzování. Tato skutečnost by mohla najít uplatnění v přípravě stabilních koloidních systémů bez nutnosti užití chemických stabilizátorů. [3]

Z důvodu působení horké plazmy by mohlo docházet k částečnému slinutí práškových materiálů. Tomu se dá zabránit použitím studené plazmy. Jednou z moderních technologií využívajících studenou plazmu je i DCBD (Diffuse Coplanar Barrier Discharge). Technologie DCBD pracuje za atmosférických podmínek, tudíž je velmi šetrná k životnímu prostředí a z ekonomického hlediska velmi výhodná. [3]

Výhody a nedostatky vystavení oxidu hlinitého studené plazmě, včetně provedených optimalizací přípravy keramických těles jsou součástí této diplomové práce.

## 2 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této práce je ověřit vliv působení studené plazmy technologií DCBD na keramickou technologii. Pro přípravu keramických vzorků bude použita průmyslově vhodná, tedy mokrá cesta tvarování keramických součástí.

Pro splnění tohoto hlavního cíle je nutné dosáhnout dílčích cílů:

- Sepsat rešerši na téma suspenzního lití, stabilizaci suspenzí a slinování.
- Experimentálně ověřit stabilitu vytvořených keramických suspenzí.
- Popsat závislost výsledné mikrostruktury keramických těles na jejich výsledné relativní hustotě.



## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Oxidová keramika

Pod pojmem *oxidová keramika* rozumíme obvykle keramiku s mikrostrukturou tvořenou převážně jednoduchými oxidy. Tyto keramiky jsou používány jak pro konstrukční, tak pro funkční aplikace. [4]

#### 3.1.1 Keramika na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3$

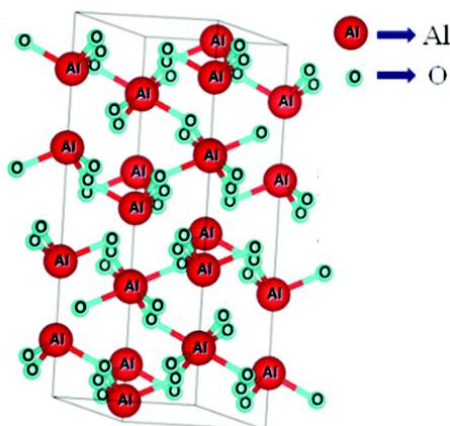
Oxid hlinitý je polymorfní materiál, který se vyskytuje v sedmi modifikacích. Fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se vyznačuje větší stabilitou a menším smrštěním během slinování než ostatní fáze.

Oxid hlinitý je vyráběn Bayerovým procesem především z Bauxitu, což je směs gibbsitu ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), boehmitu ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) a diasporu ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ) s nečistotami oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ), oxidu železitého ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ). Jednodušším a energeticky méně náročným procesem je přímá těžba přírodního korundu, který se však nevyskytuje v takové míře jako bauxit. [5]

Většina komerčních prášků, používaných pro výrobu pokročilých keramických součástí, obsahuje fázi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pro fázovou transformaci  $\alpha \rightarrow \gamma$  se využívá procesu kalcinace (nad  $1200^\circ\text{C}$ ). Pro zrychlení fázové transformace se do reakce přidává bor nebo fluor. [6]

Před samotnou kalcinací se z důvodu přítomnosti velkých sférických aglomerátů oxidu hlinitého provádí mletí, nejčastěji ocelovými kuličkami. Z důvodu kontaminace železem (z ocelových kuliček) je nutno do procesu přípravy vhodného keramického prášku zahrnout i několikanásobné čištění v kyselině chlorovodíkové a sedimentaci. Jedná se tedy o časově i technologicky náročný proces, který je škodlivý životnímu prostředí. [6]

Struktura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  je zobrazena na *obr. 1*. Struktura je často zakreslena pomocí hexagonálního systému. Oxidové atomy se nachází v uzlových bodech mřížky a tvoří „lešení“. Atomy hliníku pak zabírají  $2/3$  octahedrálních intersticiálních poloh. I přesto, že se pro popis směrů využívá čtyřindexové Millerovi-Bravaisovi notace je symetrie trojčetná, nikoliv šestičetná.



Obr. 1: Struktura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7]

Oxid hlinitý má výbornou chemickou odolnost a stabilitu až do teploty tavení (2050 °C), tvrdost za zvýšených teplot a nízkou tepelnou vodivost. Mechanické vlastnosti jsou též v porovnání s ostatními typy keramik dobré (tab. 1). [8]

V závislosti na slinovacím procesu lze získat různé mikrostruktury s rozdílnými mechanickými vlastnostmi. Slinovací teploty se pohybují od 1200 °C (pro nanometrickou velikost prášku) do 1600 °C pro komerčně nejčastěji používaný prášek o mikrometrické velikosti zrn. [8]

Oxid hlinitý má relativně malou houževnatost, ale má i vysokou tvrdost a pevnost. Z tohoto důvodu nabývají na významu kompozity založené na oxidu hlinitém. Mezi nejvýznamnější patří oxid hlinitý zpevněný whiskery z karbidu křemíku a dále ZTA (oxid hlinitý zpevněný oxidem zirkoničitým). [8][9]

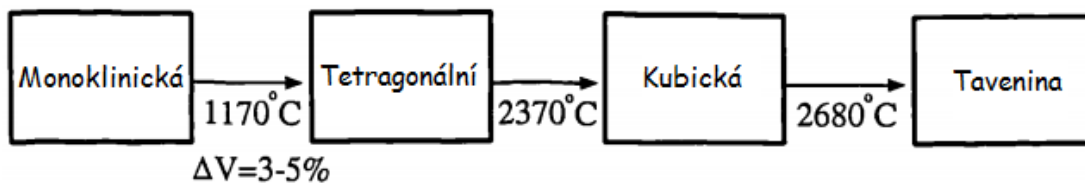
Tab. 1: Charakteristické hodnoty vlastností v závislosti na obsahu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]

	symbol	< 90%	92 – 96%	99%	> 99%
Hustota	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	> 3,2	3,4 - 3,8	3,5 – 3,9	3,75 – 3,98
Pevnost (4 -b.o.)	$\sigma_{4BO}$ [MPa]	> 200	230 - 400	280 - 400	300 - 580
Weibullův modul	m [-]	10 - 15	10 - 15	10 - 15	10 - 15
Modul pružnosti	E [GPa]	> 200	220 - 340	220 - 350	300 - 380
Tvrdost	HV	1200 - 1500	1200 - 1500	1200 - 1500	1200 - 1500
Lomová houževnatost	$K_{IC}$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	3,5 – 4,5	4 – 4,2	4 – 4,2	4 – 5,5
Teplotní roztažnost	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	6 - 8	6 - 8	6 - 8	7 - 8,5
Poissonův poměr	$\mu$ [-]	0,21 - 0,27	0,21 - 0,27	0,21 - 0,27	0,21 - 0,27

### 3.1.2 Keramika na bázi ZrO<sub>2</sub>

Oxid zirkoničitý byl objeven v roce 1892 jako hlavní složka baddeleyitu. Má vynikající ohnivzdornost (teplota tavení je 2680 °C), dobré optické vlastnosti, excelentní chemickou a korozní odolnost, odolnost proti opotřebení a nízkou tepelnou vodivost. Uplatnění nachází při výrobě bioimplantátů, kuchyňských nožů, tlakových ventilů, částí ložisek, součástí pro chemický a důlní průmysl apod. [8]

Oxid zirkoničitý je polymorfní materiál, který se vyskytuje ve třech fázích: monoklinické, tetragonální a kubické. Existence čtvrté fáze, ortorombické, byla také potvrzena, nicméně tato fáze existuje pouze za vysokého tlaku. [10]



Obr. 2: Polymorfni přeměna  $ZrO_2$  [10]

Jak již bylo zmíněno,  $ZrO_2$  je polymorfni materiál. Jeho strukturni přeměny probíhají za konstantních teplot a při přechodu z monoklinické na tetragonální strukturu probíhají i změny objemu, viz obr. 2. Velké změny objemu ( $\Delta V = 3-5\%$ ), způsobené transformačním procesem na teplotě  $1170^\circ C$ , znemožňují použití čistého  $ZrO_2$  jako konstrukčního materiálu. Velká změna objemu zapříčiňuje vznik deformací a často vede i k destrukci součástí. Z tohoto důvodu se využívá stabilizace vhodným dopantem (např.  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ , a dalších). Tyto oxidy jsou rozpustné v tuhém roztoku  $ZrO_2$ . Zvolením vhodného množství dopantů lze získat kubickou nebo tetragonální strukturu za pokojové teploty. Stabilizace může být buď částečná nebo úplná. Charakteristické mechanické vlastnosti částečně stabilizovaného  $ZrO_2$  jsou uvedeny v tab. 2. [10]

Tab. 2: Charakteristické hodnoty vlastností  $ZrO_2$  částečně stabilizovaného 2.5–3.5 hm.%  $MgO$ , 3.0–4.5 hm.%  $CaO$  nebo 5–10 hm.%, tzn. > 3 mol.%,  $Y_2O_3$ . [8]

	symbol	Částečně stabilizovaný $ZrO_2$
Hustota	$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	5 – 6
Pevnost (4 -b.o.)	$\sigma_{4BO}$ [MPa]	500 – 1000
Modul pružnosti	E [GPa]	200 – 210
Tvrdost	HV	1100 – 1250
Lomová houževnatost	$K_{IC}$ [ $MPa \cdot m^{1/2}$ ]	5,8 – 10,5
Teplotní roztažnost	$\alpha$ [ $10^{-6}K^{-1}$ ]	10 – 12,5

### 3.2 Tvarování keramického polotovaru

Tvarování keramických polotovarů zahrnuje řadu tvarovacích metod. Obecně lze tyto metody rozdělit do čtyř skupin:

- Plastické metody
- Tvarování bez forem
- Suché tvarování
- Mokré tvarování

## **Plastické metody**

Tvarování plastickými metodami vyžaduje přípravu tvarovací směsi. Ta se skládá z keramického prášku a aditiv, které jsou pod působícím tlakem deformovatelné. Aditiva tvoří 25–50 obj. % celé směsi. [1]

Hlavním problémem technologií založených na plastických metodách je nutnost následného odstranění přítomných aditiv. Během procesu sušení dochází často k smrštění keramických těles a k tvorbě defektů. Správně provedené odstranění aditiv a optimalizovaný sušící proces jsou nezbytné k zabránění vzniku těchto defektů. [1]

Hlavními metodami plastického tvarování se pro svou celosvětovou rozšířenost staly vytlačování (extruze) a injekční vstřikování. Využívá se i méně rozšířený proces kalandrování. Plastickými metodami se vyrábí například  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kryty sodíkových výbojek, katalyzátory automobilů, lopatky turbín a další. [11]

## **Tvarování bez forem**

Tvarování bez forem, tzv. „3D tisk“, je relativně nový přístup tvarování keramických součástí. Existuje několik rozličných způsobů 3D tisku založených na společném principu; počítač přímo řídí tvarovací proces vytvořený v systémech CAD bez potřeby tvarovacích forem. Některými, v praxi využívanými, způsoby tvarování bez forem jsou stereolitografie (SLA) nebo fused deposition modelling (FDM). [11]

Tvarování bez forem je vhodné k výrobě tvarově složitých součástí, u kterých se nepočítá s velkoobjemovou výrobou. Uplatnění těchto technologií může být nalezeno v kosmickém průmyslu nebo prototypové výrobě.

## **Suché tvarování**

Princip metody suchého tvarování spočívá v nasypání keramického prášku, samotného nebo slabě obohaceného o aditiva a maziva, do tvarovací formy. Na tuto formu je následně lisem vyvíjen jednoosý nebo isostatický tlak. Forma může být případně vystavena i ohřevu. V případě jednoosého lisování jsou výsledkem keramické součásti jednoduchých tvarů. Součásti složitějších tvarů jsou tvarovány izostatickým lisem, u kterého je na druhou stranu obtížné dodržet rozměrovou přesnost.

Suché tvarování se vyznačuje jednoduchostí lisovacího systému a nízkými počátečními i provozními náklady. Z toho důvodu je jedním z nejrozšířenějších způsobů formování keramiky. Produkční rychlosti závisí na tvaru a velikosti formovaného objektu. Velké objekty, jako jsou mlecí kola, se vyrábí rychlostí 1-15 kusů za minutu, menší objekty, kterými jsou například pečební kroužky nebo trysky několik set za minutu a ty nejmenší objekty jako jsou izolátory, nosiče čipů či rezné nástroje i v rychlostech několik tisíc za minutu. [11]

## Mokrý tvarování

Tvarování mokrou cestou spočívá v přípravě keramických suspenzí. Tyto suspenze se nejčastěji skládají z keramického prášku rozdispergovaného ve vhodném kapalném médiu (voda, ketony, alkoholy, a další). Pro zajištění požadovaných reologických vlastností keramických suspenzí se v praxi nejčastěji používají aditiva, např. stabilizátory a bindery.

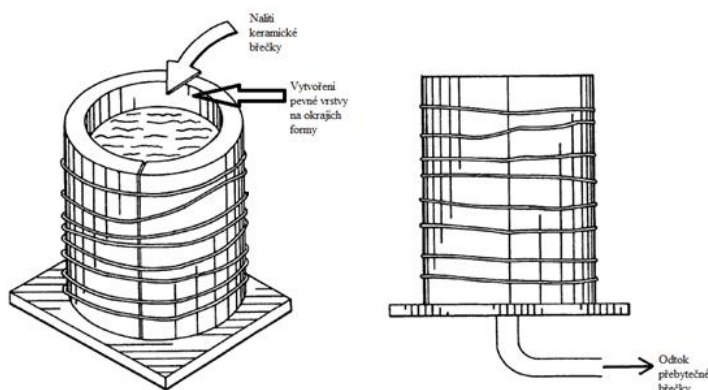
Mokrý tvarování má oproti jiným tvarovacím technikám řadu výhod. Případně zglomerované keramické částice se mohou užitím vhodných metod rozbít (např. ultrazvuk nebo kulový mlýn) a tím zajistit lepší homogenitu keramických součástí. Výhodou je i příprava keramických těles složitějších tvarů. Z ekonomického hlediska je mokré tvarování oproti jiným tvarovacím metodám často znatelně levnější. Nevýhodou je naopak nutnost správného vysušení odlitých těles, při kterém může neoptimalizovaný proces způsobit vznik trhlin a také dodatečná potřeba odstranit bindery před samotným slinovacím procesem.

Příkladem mokrého tvarování je gelcasting, který je vhodný k výrobě turbínových rotorů, keramických kroužků, ozubených kol, trysek atd. Další metodou je lití s přímou koagulací nebo suspenzní lití. [12] [13]

### 3.2.1 Suspenzní lití

Technologie suspenzního lití neboli slip casting využívá vlastností pórovitých, nejčastěji sádrových, forem. V praxi se suspenzní lití provádí dvěma způsoby; drain castingem nebo solid castingem. V případě drain castingu je pórovitá forma naplněna keramickou břečkou. Působením kapilárních sil pórovitá forma dochází k odvodnění a tvorbě souvislé vrstvy na stěně formy. Přebytná břečka se po vytvoření dostatečně silného filmu následně vylije. To je hlavní rozdíl oproti solid castingu, kde keramická břečka zůstane až do úplného vyschnutí. Znárodnění metody suspenzního lití je na obr. 3. Další modifikací suspenzního lití je využití odstředivých sil nebo elektroforetické depozice (EPD). [14] [15]

Metoda suspenzní lití se pro svou jednoduchost, a s tím i spojenou relativní levnost, uplatnila ve výrobě součástí složitějších tvarů a v tradičním hrnčířském průmyslu je přijatelnou metodou pro tvorbu hrnků, džbánů a figurek. Pro sanitární účely se osvědčila v produkci umyvadel, záchodů a van, v technických oborech pak pro výrobu keramických kelímků nebo plynových turbín. [14]



Obr. 3: Schématické znázornění suspenzního lití [16]

## Tape casting

Jednou z možných modifikací suspenzního lití je i metoda tape casting (doctor blade). Je vhodná pro kontinuální výrobu. Technologie spočívá ve využití pohybující se podložky, která nemusí být nutně pórovitá. Při lití keramické břechky na pohybující se podložku vzniká za pomoci hradítka vrstva definované tloušťky. Během následného sušení se pak těkavé složky v suspenzi vypaří. Tloušťka vrstvy se pohybuje od 0,1 do 2 mm. Tato metoda se osvědčila při výrobě integrovaných obvodů nebo vícevrstevých kondenzátorů. [17]

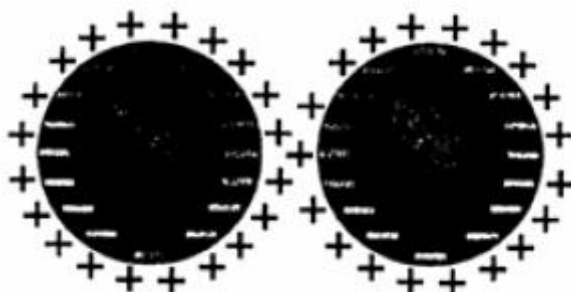
## 3.3 Stabilizace suspenzí

Stabilizací suspenze se rozumí zabránění rozdispergovaných keramických částic se sobě přibližovat a následně aglomerovat. Aglomeraci keramických částic způsobují Van der Waalovy síly, které při koloidních velikostech keramických částic (alespoň jeden z rozměrů je  $10^{-3} - 1 \mu\text{m}$ ) již silně ovlivňují jejich chování. Shluky keramických částic (aglomeráty) způsobují ve struktuře suspenze heterogenitu. Disperze a flokulace (koagulace) keramických částic v kapalném médiu jsou silně ovlivňovány elektrickým potenciálem na povrchu částic, adsorbovanými ionty a distribucí iontů v kapalině obklopující tyto částice. Pro rozdispergování flokulovaných částic často stačí pouhé protřepání suspenze, díky vratnosti děje. Koagulace je nevratná. K zabránění koagulaci částic se obvykle využívá tří přístupů. [18]

1. elektrostatická stabilizace
2. stérická stabilizace
3. elektrostérická stabilizace

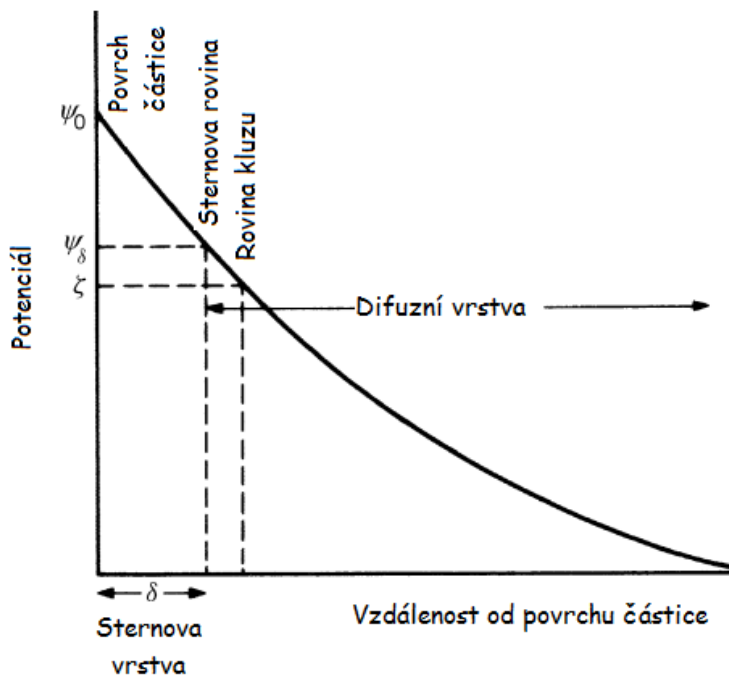
### 3.3.1 Elektrostatická stabilizace

Princip elektrostatické stabilizace je znázorněn na *obr. 4*. Většina částic při kontaktu s polárním médiem (např. voda) získá povrchový elektrický náboj. Ionty opačného náboje „protionty“ média jsou přitahovány k povrchu částic a ionty stejného náboje „koionty“ jsou od povrchu částic odpuzovány. Tento proces, spolu s promíchávacím termálním pohybem částic, známým jako Brownův pohyb, způsobuje vznik elektrické dvojvrstvy. Tato dvojvrstva se tedy skládá z povrchového náboje a oblasti difuzního typu, kde dochází k neutralizaci přebytečných protiontů a koiontů v médiu. [19]



*Obr. 4: Princip elektrostatického odpuzování [18]*

Pro účely pojednávané věci je elektrická dvojvrstva prezentována Sternovým modelem, viz *obr. 5*. Na obrázku je dvojvrstva rozdělena na dvě části, oddělené tzv. Sternovou rovinou. Sternova rovina se nachází přibližně ve vzdálenosti jednoho poloměru hydratovaného iontu od povrchu částice. Elektrický potenciál se mění od povrchu částice  $\psi_0$  do  $\psi_\delta$  (Sternův potenciál) a poté klesá až do nuly v difuzní oblasti. Chování v potenciálu difuzní vrstvě je popsáno Gouyho-Chapmanovou teorií. [19]

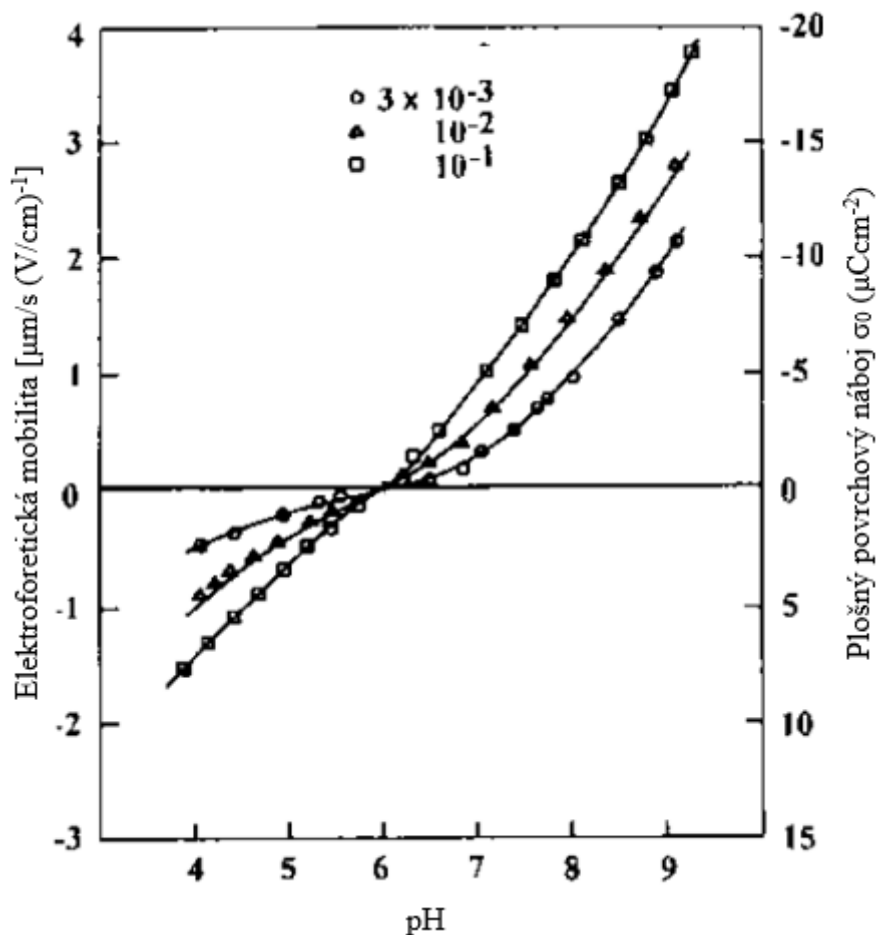


*Obr. 5: Sternův model [19]*

Hodnotu potenciálu  $\psi_\delta$  lze získat z elektrokinetických měření, například pomocí elektroforézy. Měření vychází ze skutečnosti vzájemné interakce elektricky nabitých částic a působení elektrického externího pole. Nabité částice se z důvodu snížení potenciální energie posouvají k opačně nabitě elektrodě. Při svém přesunu jsou stále obklopeny tenkou vrstvou kapaliny (médium). Hydrodynamická hranice oddělující pohybující se molekuly kapaliny a ty statické se nazývá rovinou kluzu. Potenciál na této rovině se nazývá zeta potenciálem,  $\zeta$  který je také znázorněn na *obr. 5*. [19]

### **Význam zeta potenciálu, $\zeta$**

Jak již bylo popsáno v předchozím odstavci, zeta potenciál představuje elektrokinetický pohyb částice obalené médium skrz suspenzi. Hodnota zeta potenciálu je velmi blízká hodnotě Sternova potenciálu. Zeta potenciál je závislý na tvaru povrchu částice a rozložení náboje po tomto povrchu, ovšem není závislý na velikosti částice. Dle *obr. 6*, který popisuje závislost elektroforetické mobility na změně pH lze usoudit, že i zeta potenciál, který je úměrný této mobilitě se se změnou pH také mění. [20]



Obr. 6: Závislost plošného povrchového náboje a elektroforetické mobility na pH pro  $\text{TiO}_2$  ve vodném roztoku dusičnanu draselného [20]

V oxidických sloučeninách, které jsou rozpuštěny v roztoku, se hodnoty zeta potenciálů nachází v intervalu +100 až - 100 mV. Tento potenciál hraje důležitou roli ve stabilitě koloidních suspenzí. Suspenze, které jsou připravené na hodnotu pH, která je blízko tzv. isoelektrického bodu (IEB) mohou poměrně snadno flokulovat. To je způsobeno tím, že odpudivé síly nemusí být dostatečně silné k překonání Van der Waalsových přitažlivých sil. Čím dáleji se suspenze nachází od IEB, tím lze očekávat pomalejší vznik flokulí. V praxi se tedy nejčastěji připravují suspenze, jejichž hodnota zeta potenciálu koresponduje s „nejrovinnější“ částí křivky, viz obr. 6. Tedy pro měření  $\text{TiO}_2$  je vhodné volit hodnotu pH menší než 5 nebo větší než 7. Některé hodnoty IEB jsou vypsány v tab. 3. [20]

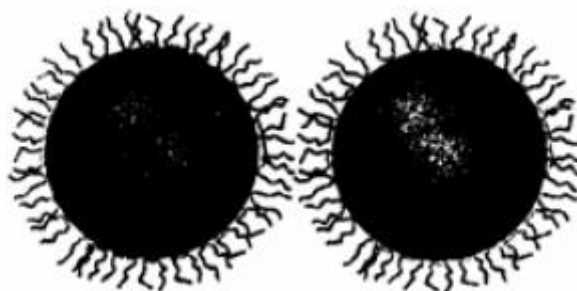


Tab. 3: Příklady hodnot isoelektrických bodů [20]

Material	Nominal composition	IEP
Quartz	SiO <sub>2</sub>	2–3
Soda-lime-silica glass	1.0Na <sub>2</sub> O·0.6CaO·3.7SiO <sub>2</sub>	2–3
Potassium feldspar	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	3–5
Zirconia	ZrO <sub>2</sub>	4–6
Tin oxide	SnO <sub>2</sub>	4–6
Titania	TiO <sub>2</sub>	4–6
Bariun titanate	BaTiO <sub>3</sub>	5–6
Kaolin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5–7
Mullite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	6–8
Ceria	CeO <sub>2</sub>	6–7
Chromium oxide	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6–7
Hydroxyapatite	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	7–8
Haematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8–9
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8–9
Zinc oxide	ZnO	9
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub>	9–10
Nickel oxide	NiO	10–11
Magnesia	MgO	12

### 3.3.2 Stérická stabilizace

Namísto elektrického náboje na povrchu částic, může být pro stabilizaci suspenzí s výhodou použita adsorbce polymerních povlaků. Každá částice je obalena rozpuštěnými polymerními molekulami. Při vzájemném přiblížení dvou takto obalených částic dochází k částečnému překrytí těchto polymerních obálek, a tedy k lokálnímu zvýšení polymerní koncentrace. To vede ke vzniku osmotického tlaku, který způsobuje přemístění média (např. vody) právě do této oblasti. Tímto způsobem dochází k opětovnému oddělení částic. Schéma stabilizace je ve zjednodušené podobě znázorněno na obr. 7. [21]



Obr. 7: Schéma stérické stabilizace [18]


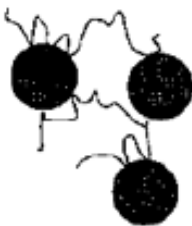


V oblasti vzájemného překrývání polymerních obálek dochází navíc k zafixování polymerních řetězců, a tedy zabránění jejich konformačních pohybů. To vede ke zvýšení entropie systému, což také zesiluje následný odpuzovací účinek. [21]

Stérická stabilizace je v mnoha ohledech výhodnější než stabilizace elektrostatická. Zatímco stabilita disperzního systému, která je zajištěna pouze elektrickou dvojrůstvou může být snadno narušena i malými změnami ve složení disperzního prostředí, zvláště pokud jde o množství elektrolytů, jsou vodné stéricky stabilizované disperze k přítomnosti elektrolytů poměrně necitlivé, protože se rozměry neionogenních řetězců s koncentrací elektrolytů mění velmi málo. [22] [23]

Stérická stabilizace je stejně účinná jak ve vodném, tak v organickém prostředí, při nízkých i vysokých koncentracích disperzního podílu. Flokulace, k níž může docházet u stéricky stabilizovaných disperzí je, na rozdíl od koagulace elektrostaticky stabilizovaných disperzí, často vratná. Při ochlazení na teplotu tuhnutí a opětovném ohřátí se u elektrostaticky stabilizovaných disperzí často vyvolá jejich koagulace, zatímco disperze stéricky stabilizované tyto změny dobře snášejí, což je důležité např. u barev a laků. [22] [23]

### 3.3.3 Elektrostérická stabilizace

Koloidní systémy mohou také být stabilizovány elektrostéricky. Tato stabilizace zahrnuje kombinaci elektrostatického odpuzování a stérického odpuzování, viz *obr. 8*. Elektrostérická stabilizace vyžaduje přítomnost jak adsorbovaného polymeru, tak i existenci odpudivé elektrické dvojrůstvy. Tento typ stabilizace se nejčastěji využívá u vodných suspenzí. Běžným způsobem získání elektrostéricky stabilizované vodní suspenze je využití tzv. polyelektrolytu. To jsou polymery, které mají ve svém řetězci alespoň jednu ionizovatelnou skupinu (např. karboxylovou nebo sulfonovou kyselinu). Tato reaktivní skupina se rozkládá za vzniku elektrostaticky nabitého polymeru (homopolymeru nebo kopolymeru). Polyelektrolyty jsou široce využívány pro průmyslovou přípravu vysoce koncentrovaných keramických suspenzí (>50 obj. %). [20] [18]

	Odpuzování	Přitahování
Adsorbující polymer	 <p>Stérická stabilizace</p>	 <p>Můstková flokulace</p>
Neadsorbuující polymer	 <p>Vyčerpáná stabilizace</p>	 <p>Vyčerpáná flokulace</p>

*Obr. 8: Souhrn nejdůležitějších jevů objevujících se při stabilizaci suspenzí s nenabitými polymerními řetězci [20]*

Při nižších koncentracích adsorbovaných polyelektrolytů může dojít k flokulaci částic. To je způsobeno možnou neutralizací dvou vzájemně nabitých polyelektrolytů. Také může dojít ke vzniku můstkové flokulace, což znamená, že se nabitý homopolymer adsorbuje na sousední částici. Při vyšších koncentracích adsorbovaného polyelektrolytu roste stabilita suspenze, a to z důvodu existence odpuzivých sil působících na velkou vzdálenost. Elektrostatické odpuzování převládá u větších mezičásticových vzdáleností, zatímco stérické odpuzování spíše u kratších vzdáleností. Efekt vzájemného odpuzování částic může být také zesílen volbou správného pH suspenze. [20]

### **3.4 Sušení a odstraňování pojiva keramických polotovarů**

Vytvarované těleso, například metodou suspenzního lití, musí před fází slinování projít dalšími technologickými operacemi, jako je sušení nebo odstranění organických přísad. Toto těleso je označováno jako green body. Pokud neslinitý polotovar obsahuje po formovacím procesu příliš mnoho kapaliny (nejčastěji vody) nebo jiných nevhodných přísad, může při působení tepla, a s tím spojeného výparu kapaliny z objemu tělesa dojít k vytvoření trhlin. V extrémních případech, v důsledku působení sil vzniklých objemovou expanzí plynu, pak může dojít i k popraskání, a tedy k znehodnocení tělesa.

Proces sušení je obecně popisován jako odstraňování kapaliny z pevné fáze pomocí výparu. Působením proudění teplého vzduchu směrem k vlhkému tělesu dochází k jeho vysušování a vzniku par, které proudí ve směru zpětném. Sušené těleso je tvořeno póry, kterými během procesu proudí vlhkost, v důsledku čehož pak dochází k postupnému smršťování celého objektu. [20] [24]

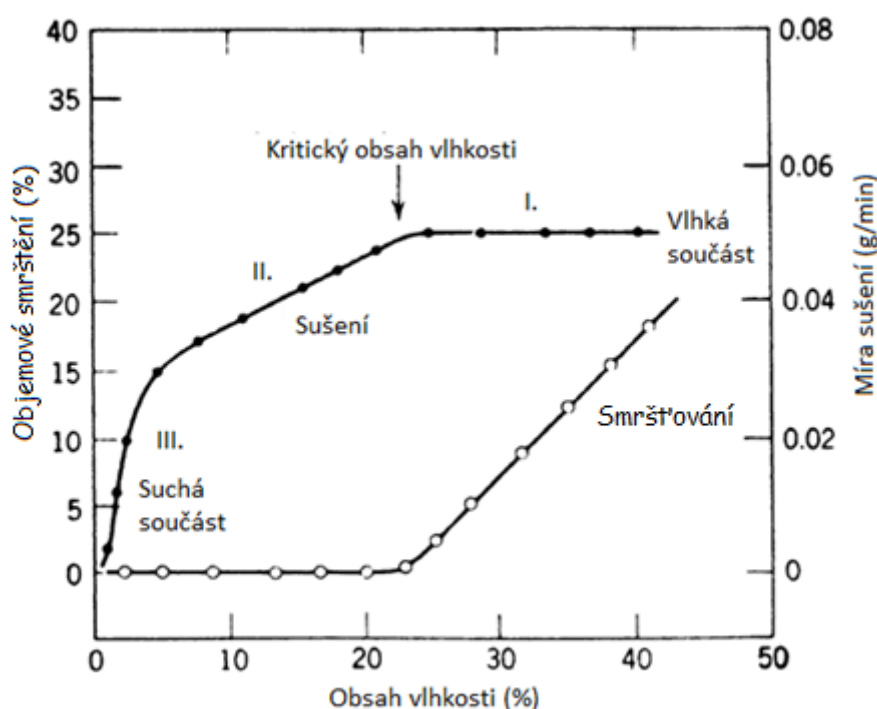
Odstranění pojiva se nejčastěji provádí ohřevem green body na teplotu nižší, než je slinovací teplota, cca  $200 \div 800$  °C. Tohoto ohřevu se dá dosáhnout několika způsoby, např. mikrovlnným a nejčastěji termálním. Pro výrobu kvalitních součástí bez zbytkových kontaminantů (zbytky uhlíku) a strukturálních chyb (praskliny a dutiny) je nezbytné, aby byl tento proces správně optimalizovaný. [20] [25]

Během sušení a odstraňování pojiv může docházet ke vzniku vnitřních napjatostí. Toto napětí může vést k praskání, problémům s rozměrovou kontrolou a růstu mikrostrukturálních chyb. Vznik vnitřních napjatostí úzce souvisí s existencí tlakových gradientů v kapalině, proudící z vnitřku součásti a snažící se zaplnit prázdna místa vzniklá vypařením kapaliny blízko povrchu. Dalším ovlivňujícím faktorem jsou teplotní gradienty vznikající během zahřívání nebo ochlazování. V případě odstraňování pojiva ze silnějších vzorků může být příkrý teplotní gradient omezujícím výrobním krokem. Součásti vytvořené pomocí metody suspenzního lití nebo injekčního vstřikování obsahují z pravidla velké množství pojiv. Cílem získání tělesa, mající co nejvhodnější výsledné vlastnosti, je tedy proces sušení a odstraňování pojiva provádět z ekonomického a časového hlediska co nejvyšší, ale stále bezpečnou rychlostí. [20]

**Proces sušení se dá rozdělit do tří etap:**

- I. Etapa konstantní rychlosti sušení
- II. Etapa poklesu rychlosti sušení 1
- III. Etapa poklesu rychlosti sušení 2.

Toto rozdělení vychází z *obr. 9*, na kterém je vyjádřena závislost objemového smrštění a rychlosti sušení v závislosti na obsahu vnitřní vlhkosti měřeného vzorku. Množství vlhkosti ve vzorku je často vyjádřeno jako podíl vlhkého a vysušeného vzorku, viz rovnice (1).



*Obr. 9: Graf popisující tři stádia sušení [20]*

$$\text{Obsah vlhkosti} = \frac{(\text{Vlhká hmotnost} - \text{suchá hmotnost}) \times 100\%}{\text{suchá hmotnost}} \quad (1)$$

### 3.5 Slinování

Slinování je procesní technika používaná k získání součástí požadované hustoty z kovových nebo keramických prášků aplikováním tepelné energie. V průběhu slinování se výrazně mění relativní hustota tělesa, mění se jeho objem a výrazně roste pevnost a tvrdost materiálu. Vhodným způsobem slinování lze dosáhnout i velmi zajímavých vlastností keramiky, jako například transparentnosti, kontrolovatelné porozity a dalších vlastností. [26] [27] [28]

Během procesu slinování dochází ke snižování Gibbsovy energie systému. Zakřivení volného povrchu a popř. použitý tlak tvoří hnací sílu slinování. Aby slinovací proces proběhl v přiměřeném čase, je nutné brát do úvahy také kinetiku přesunu hmoty. V krystalických keramikách se transport hmoty uskutečňuje převážně difuzí atomů nebo iontů. Stupeň difuze závisí na typu a koncentraci mřížkových a bodových poruch v tuhé látce, proto je důležité porozumění struktury keramických materiálů. Je nutné taky rozumět klíčovým proměnným v procesu slinování, jako jsou teplota, okolní atmosféra a použitá aditiva. [29]

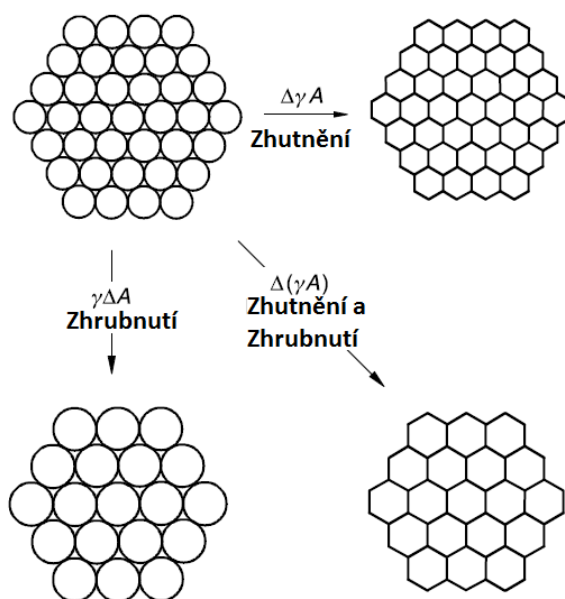
### 3.5.1 Hnací síla slinování

Slinování je proces, který je hnaný snížením Gibbsovy energie systému. Velikost této energie je závislá na velikosti fázového rozhraní tuhá fáze – plynná fáze, v případě této práce tedy rozhraní keramická částice – vzduch. Během slinování dochází k přechodu na energeticky výhodnější fázové rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze, tedy fázové rozhraní keramická částice – keramická částice. Tím vznikají hranice zrn. Změnu  $\Delta$  celkové energie lze vyjádřit vztahem (2): [27] [28] [29]

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A, \quad (2)$$

kde  $\gamma A$  je celková energie rozhraní,  
 $\gamma$  je povrchové napětí,  
 $A$  je plocha povrchu částic.

Změna povrchového napětí  $\Delta\gamma$  je způsobena uzavíráním pórů a změna plochy povrchu částic  $\Delta A$  je způsobena růstem částic (*obr. 10*). [27]



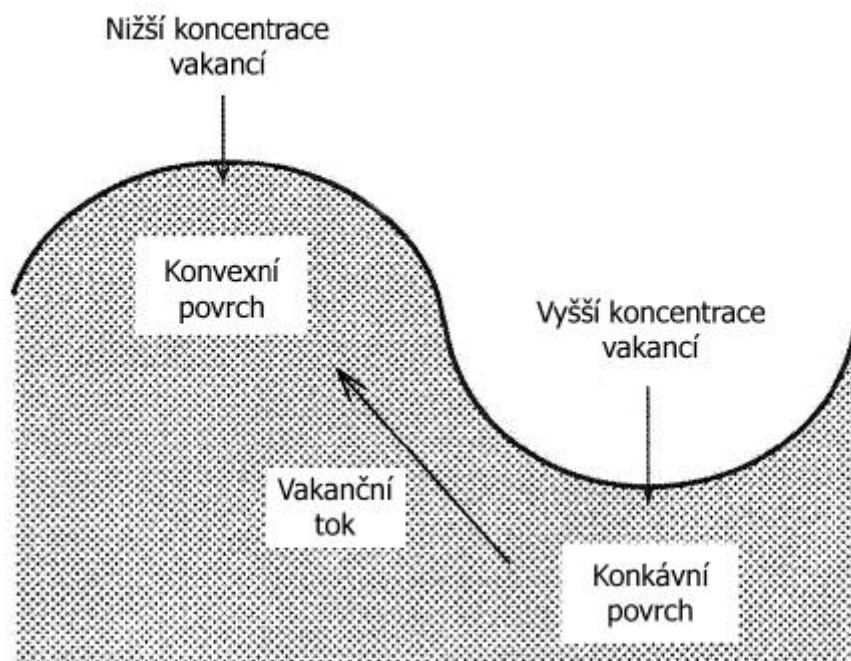
Obr. 10: Procesy probíhající během slinování [26]

S klesající velikostí keramických částic roste jejich specifický povrch a slinování probíhá rychleji. Povrchová energie částic keramického materiálu je závislá na zakřivení povrchu. Se zmenšujícím se poloměrem se zvyšuje podíl plochy povrchu na jednotku objemu a roste chemický potenciál atomů pod povrchem. Se zakřivením povrchu se zvyšuje i napětí v povrchové vrstvě definované Laplaceovou rovnicí (3): [29]

$$\sigma = \gamma_{\sigma} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3)$$

kde  $\sigma$  je napětí v povrchové vrstvě,  
 $\gamma_{\sigma}$  je měrná povrchová energie,  
 $r_1$  a  $r_2$  jsou poloměry zakřivení povrchu.

V případě hutných kulových částic o stejném poloměru ( $r_1 = r_2$ ) se vztah redukuje na  $\sigma = 2\gamma/r$ . Při slinování reálných materiálů, viz *obr. 11*, se vyskytují konkávní a konvexní plochy rozdílných poloměrů křivosti. Právě existence těchto ploch má za následek vznik rozdílných koncentrací vakancí. Dle [20] vede tato skutečnost k vytvoření vakančního toku, jehož cílem je vyrovnat množství vakancí, tedy dát vakance do rovnováhy. Tímto způsobem dochází k přesunu hmoty z konvexního povrchu do konkávního.



*Obr. 11: Schéma znázorňující přesun vakancí mezi konkávním a konvexním povrchem [29]*

Na tuto problematiku lze nahlížet i z druhého pohledu. Pod konkávním povrchem působí tahová napětí, zatímco povrch konvexní je zatížen napětím tlakovým. Velikost napětí závisí na poloměru křivosti (rovnice (4)). Reorganizace částic v těchto površích během slinování má z následků eliminaci tahových a tlakových napětí. Tím opět dochází ke snížení celkové energie systému. [29]

### 3.5.2 Fickovy zákony

Difuze je tepelně aktivovaný proces, který probíhá ve všech skupenstvích hmoty. V pevných látkách je difuze jediným možným způsobem přesunu hmoty. Během difuze dochází k přesunu atomů, iontů, nebo vakancí z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací tak, aby došlo k vyrovnání koncentračního gradientu. Pro popis difúzních procesů slouží Fickovy zákony.

#### 1. Fickův zákon

1. Fickův zákon popisuje difúzní proces v případě, že se koncentrační gradient nemění v čase. Matematicky je vyjádřen rovnicí (4):

$$J = -D\nabla c, \quad (4)$$

kde  $J$  je difúzní tok,

$D$  je koeficient difuze (difuzivita),

$\nabla c$  je gradient koncentrace.

#### 2. Fickův zákon

2. Fickův zákon popisuje difúzní proces v případě, že se koncentrační gradient v čase mění. Matematicky je vyjádřen rovnicí (5). Uvedený vztah platí pouze v případě, že koeficient difuze  $D$  má konstantní hodnotu. Tedy není závislý na poloze (není závislý na změně koncentrace):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (5)$$

kde  $t$  je čas,

$x, y, z$  jsou souřadnice vyjádřené kartézskou soustavou.

Intenzita difuze je výrazně závislá na teplotě. Teplotní faktor je vyjádřen právě koeficientem difuze  $D$ , který se dá vyjádřit v Arrheniovském typu rovnice (6):

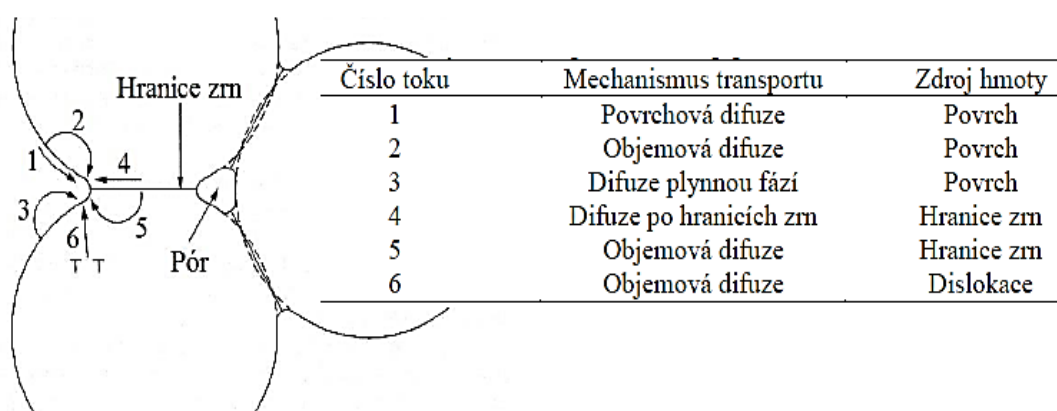
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right), \quad (6)$$

kde  $D_0$  je hodnota maximálního difúzního koeficientu při nekonečně vysoké teplotě,

$E_A$  je aktivační energie,  
 $R$  je univerzální plynová konstanta,  
 $T$  je absolutní teplota.

### 3.5.3 Mechanismy slinování

Během procesu slinování se uplatňuje několik typů difuze současně, viz *obr. 12*. Jak je patrné z obrázku, v případě tří právě slinovaných částic se uplatňuje minimálně šest mechanismů přenosu hmoty. Všechny ovšem vedou ke vzniku vazeb v oblasti krčků a následnému růstu krčků. Pouze některé mechanismy ovšem vedou ke smrštění tělesa a zvýšení relativní hustoty. Během slinování se dominantně uplatní právě ten mechanismu, který má nejmenší aktivační energii. [20]



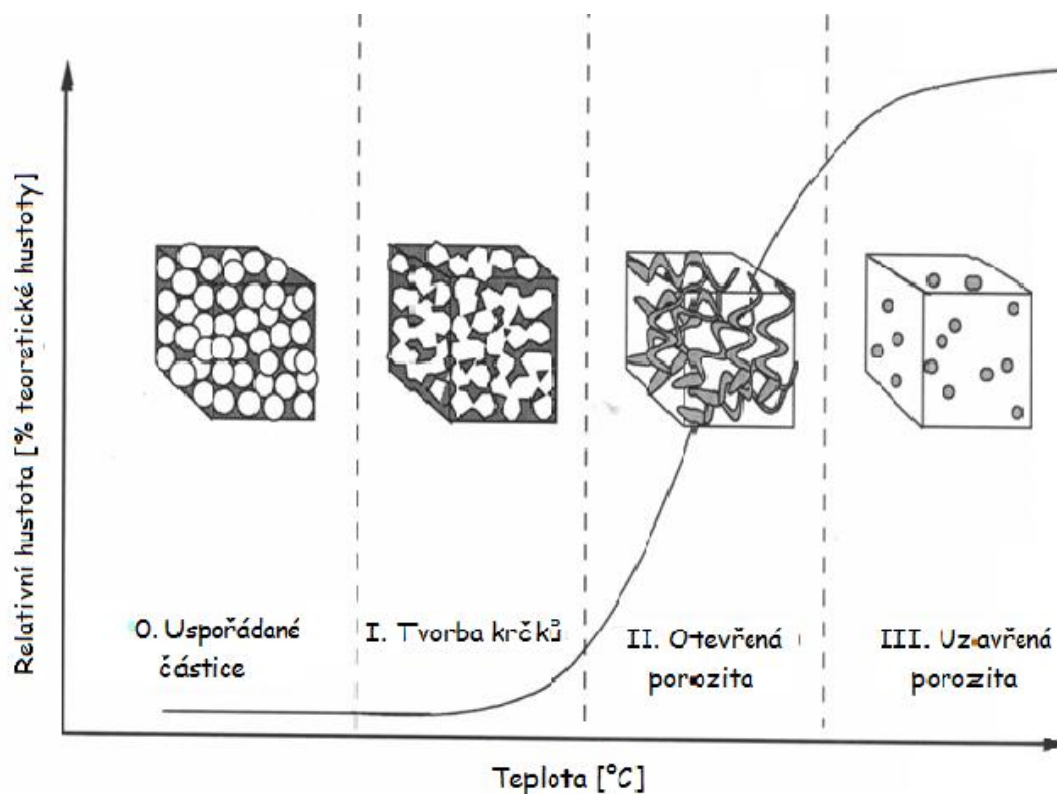
*Obr. 12: Znárodnění smerů toků při slinování: 1 – povrchová difuze, 2, 5, 6 – difuze mřížkou (objemová), 3 – difuze plynnou fází, 4 – difuze po hranicích zrn [20]*

### 3.5.4 Fáze slinovacího procesu

Fáze slinovacího procesu lze rozdělit do čtyř stádií (*obr. 13*): [30]

0. Stádium uspořádaných částic
- I. Stádium tvorby kčků
- II. Stádium otevřené porozity
- III. Stádium uzavřené porozity

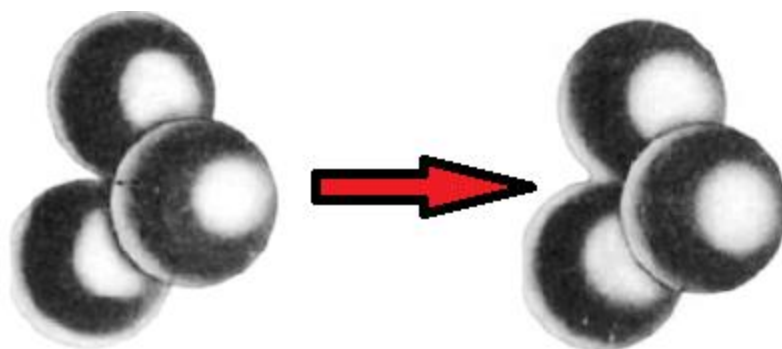




Obr. 13: Fáze slinovacího procesu [30]

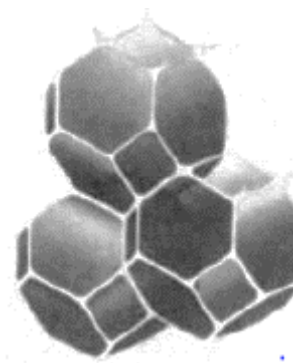
Za nulté stádium slinování je považován okamžik, při kterém dochází k prvnímu kontaktu částic vlivem elastické deformace v reakci na snížení povrchové energie rozhraní. [20]

V prvním stádiu dochází k poměrně rychlému růstu krčků vlivem difuze, transportu plynných par, plastickému nebo viskóznímu toku. V této fázi se také původní velké rozdíly zakřivených povrchů zmenšují. To je doprovázeno smrštěním (zhušťováním). V práškovém systému, který je tvořen kulatými částicemi, lze toto stádium znázornit (viz. obr 14). Předpokládá se, že fáze tvorby krčků končí v okamžiku, kdy se poloměr krčku rovná 0,4-0,5 hodnoty poloměru částic. V práškovém systému s původní teoretickou hustotou 50-60 % t.d. to odpovídá lineárnímu smrštění 3-5 % nebo také nárůstu relativní hustoty až do hodnoty 65 % t.d. [20]



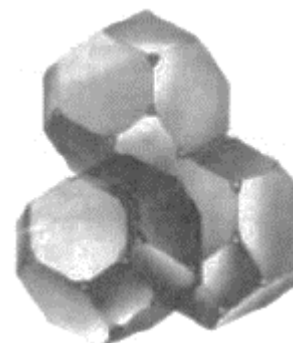
Obr. 14: Tvorba krčků v systému tvořeném třemi sférickými částicemi [20]

Fáze otevřené porozity začíná v okamžiku, kdy póry dosáhnou svého rovnovážného tvaru. Ten je určen povrchovým a mezifázovým napětím. Model, který tuto fázi popisuje je často označován jako špagetový. Póry, které jsou spojitě, se nachází po hranicích zrn, jak je znázorněno na *obr. 15*. Zhušťování je zajištěno zmenšováním průměru pórů (tedy jejich nejmenšího rozměru). V konečném důsledku pak dochází ke ztrátě stability póru, tedy k jejich zaškrčení a ztrátě spojitosti. [20]



*Obr. 15: Fáze otevřené porozity těsně před zaškrčením spojitých pórů. Zrna mají tvar tetrakaidocaedronu (komolý octaedron) [20]*

Mikrostruktura se v poslední fázi uzavřené porozity může vyvinout mnoha způsoby. Nejjednodušší model popisuje začátek této fáze jako okamžik, kdy dochází k zaškrcování spojitých pórů, a tedy k jejich odizolování (viz *obr. 16*). Předpokládá se, že se zaškrčené póry nepřetržitě dále smršťují až do bodu, kdy současně všechny vymizí. Vyjma některých případů je ovšem v reálné situaci obtížné získat keramická tělesa, která by dosáhla 100 % t.d. [20]



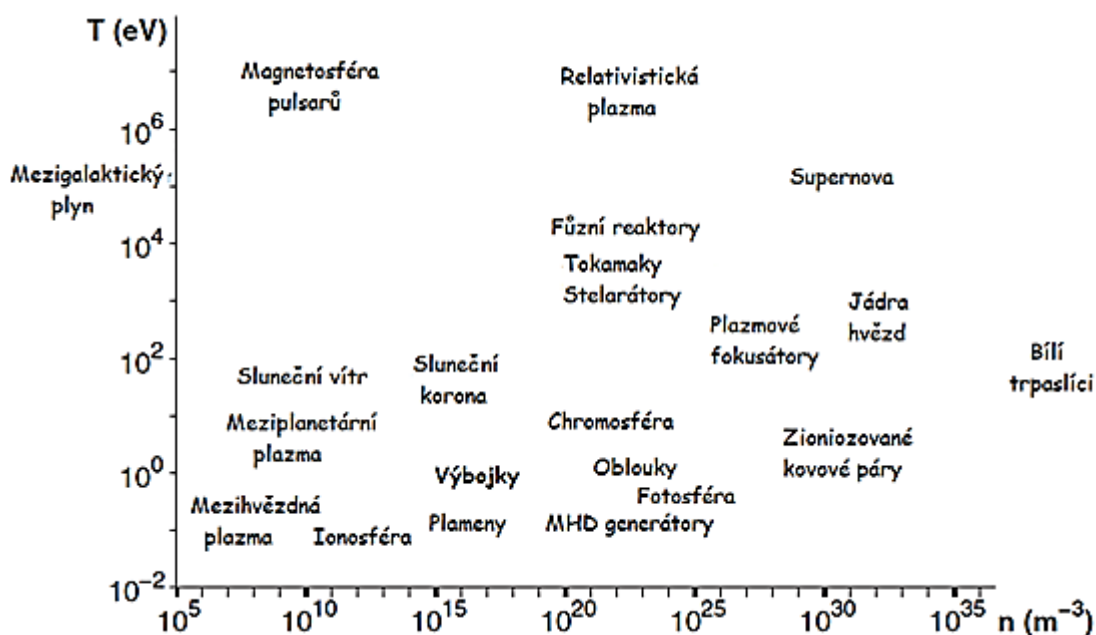
*Obr. 16: Finální fáze (fáze uzavřené) porozity, ve které již neexistují póry [20]*

### **3.6 Plazmová technologie**

Plazma je ionizovaný plyn, sestávající se z volných elektronů, iontů a atomů nebo molekul. Je charakterizováno svým kolektivním chováním. Plazma je tvořeno mnohočásticovými shluky; nabitě částice jsou spárovány svými vlastními elektrickými a magnetickými poli. [31]

Většina hmoty ve vesmíru je právě v plazmatickém stavu (až 99%). Plazmou jsou tvořeny například hvězdy, jakou je i Slunce. Stejně tak se plazma nachází i na Zemi, kde existuje ve formě blesků, zářivek, obloukových lamp, plazmových trysek a plazmových hořáků. [31]

Přírodní plazma, stejně jako synteticky lidmi vyrobené plazma, se liší v mnoha parametrech. Jedná se především o teplotu, množství nabitých částic v jednotce objemu (hustotu), síly vlastního magnetického pole a dalších. Některé oblasti, ve kterých je možné nalézt plazmu, jsou pro názornost vyznačeny na obr. 17. [31]



Obr. 17: Diagram typické přírodní plazmy a lidmi vytvořené plazmy. Závislost teploty  $T$  [eV] a hustoty částic  $n$  [ $m^{-3}$ ]. Pozn.  $1 \text{ eV} = 11\,605,4 \text{ K}$  [31]

Jedním z možných způsobů rozdělení plazmy je dělení dle teploty:

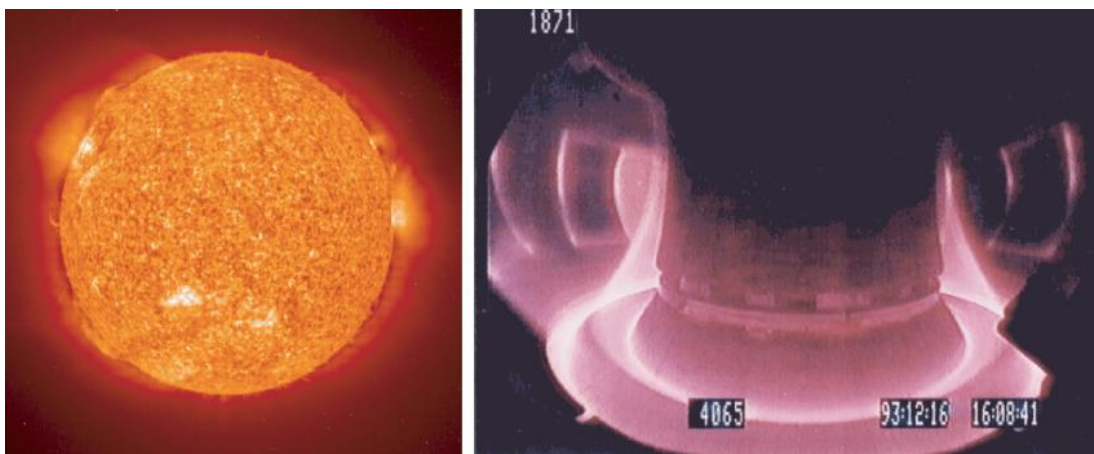
1. Vysokoteplotní plazma (plazma v rovnovážném stavu)
2. Nízkoteplotní plazma (plazma v nerovnovážném stavu)

### 3.6.1 Vysokoteplotní plazma

Vysokoteplotním plazmatem se rozumí plazma, které je plně ionizováno, tedy ve kterém už téměř neexistují neutrální atomy. Skládá se tedy z iontů, elektronů a malého množství neutrálních částic. Všechny tyto částice mají stejnou teplotu (resp. kinetickou energii). Tento stav nastává při teplotách kolem  $T = 10^5 \text{ K}$ . [32][33]

V případě, že se jedná o plazma, které je tvořené pouze atomy vodíku, dodatečným dodáváním energie může vzrůstat pouze teplota. U plazmatu těžších prvků se však dodávaná energie spotřebuje na vícenásobnou ionizaci, tedy na odtrhávání dalších

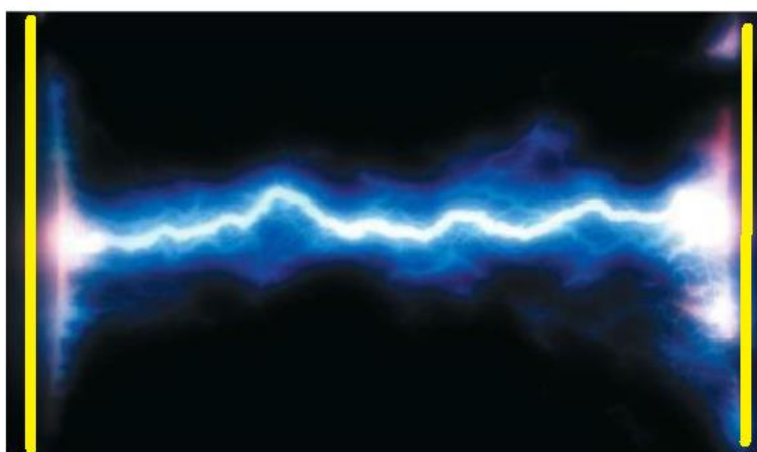
elektronů. U plazmatu těžkých prvků jsou zcela „oholena“ jádra až při teplotách kolem  $T = 10^6$  K a teprve při teplotách kolem  $T = 10^7$  K mají jádra takové kinetické energie, že jsou schopna při vzájemných srážkách překonat odpuzivé síly souhlasných elektrických nábojů, přiblížit se na krátkou vzdálenost až na dosah působnosti jaderných sil  $d = 10^{-15}$  m a vyvolat fúzní jaderné reakce. Takovéto plazma se nachází v nitrech hvězd. Při teplotách kolem  $T = 10^{11}$  K, kterých může být krátkodobě dosaženo snad jen při výbuchu supernovy, jsou jádra zcela rozbita; v takovém plazmatu mohou být přítomna pouze volná jádra vodíku, tedy protony a volné elektrony. Na *obr. 18* je vyobrazeno vysokoteplotní přírodní plazma ve formě Slunce a syntetické plazma generováno uvnitř tokamaku. [32]



*Obr. 18: Vysokoteplotní plazma zformované gravitačním působením (vlevo) a elektromagnetickým polem (vpravo) [31]*

Vysokoteplotní plazma (pro  $T > 10^4$  K) se vyznačuje vysokou elektrickou vodivostí. To je dáno velkým množstvím volných nosičů náboje a velmi nízkými srážkami částic. Zionizovaná částice uvnitř zmíněného tokamaku se může přesunout i o 20 km, než dojde ke srážce s další částicí. [31]

Nejpoužívanějším zdrojem vysokoteplotní plazmy pro technické účely je obloukový výboj (arc discharge), *obr.19*. Základ tvoří dvě elektrody, nabitě na rozdílný potenciál. Výboj je charakteristický vysokými protékajícími proudy a napětími v desítkách voltů. Produktem takového výboje je pak velké množství tepelné energie. Oblouky jsou v praxi často používány s ne statickým, ale s protékajícím médiem. Na tomto principu jsou založeny plazmové trysky nebo hořáky. [31]



Katoda

Anoda

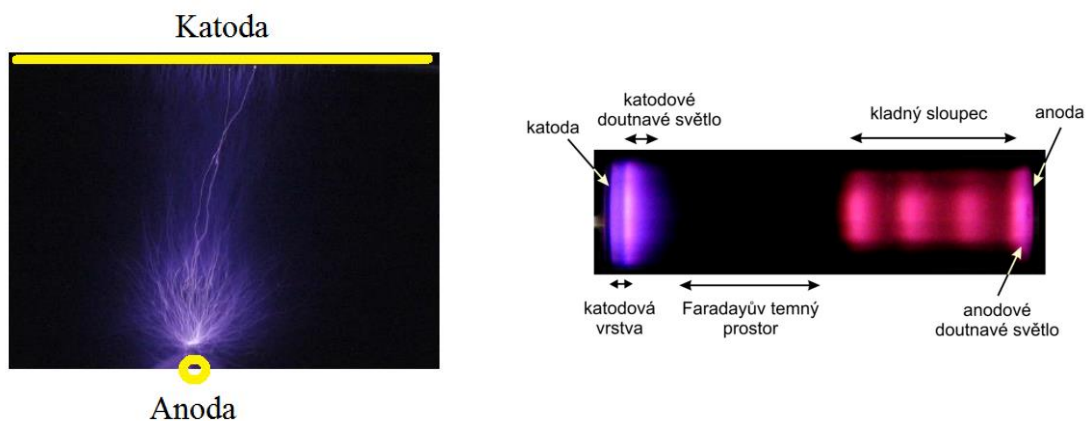
*Obr. 19: Příklad obloukového výboje mezi elektrodami nabitými na rozdílný potenciál [33]*

### 3.6.2 Nízkoteplotní plazma

Nízkoteplotní plazma se skládá stejně jako vysokoteplotní plazma z elektronů, iontů a neutrálních částic. Elektrony v tomto případě mají mnohonásobně vyšší teplotu než ostatní částice. Většina plazmatické hmoty je ovšem tvořena chladnějšími ionty a ostatními částicemi. Díky této skutečnosti může nízkoteplotní plazma existovat i za pokojové teploty. [33] [34]

Ionizační a chemické procesy jsou tedy v nízkoteplotní plazmě určeny teplotou elektronů, nikoliv celkovou teplotou ionizovaného plynu. Tento druh plazmy je možné generovat při různých tlacích plynu, od jednotek Paskalů po desítky Atmosfér. Tlak plynu, potřebný ke vzniku výboje mezi elektrodami (tedy plazmy), závisí na konfiguraci elektrod (např. rozdílné tvary elektrod) a zdroji energie. [34]

Technologie vzniku nízkoteplotní plazmy je podobná té vysokoteplotní. Základem jsou tedy dvě elektrody. Mezi těmito elektrodami se nalézá vhodně zvolené medium, např. vzduch, vzácné plyny, dusík a další. Po zapnutí elektrického generátoru roste rozdíl potenciálu mezi elektrodami. Po dosažení určitého napětí dojde ke vzniku výboje. Tento výboj je charakteristický vysokým napětím, ale nízkými protékajícími proudy. Nejčastějšími zdroji nízkoteplotní plazmy jsou korónový výboj (corona discharge) a doutnavý výboj (glow discharge), viz *obr. 20*. Korónový výboj vzniká nejčastěji v případě, že je jedna elektroda bodová a druhá plošná. [33] [34]



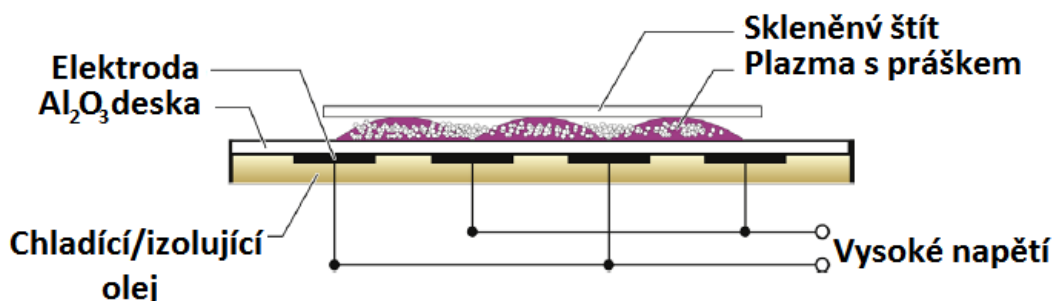
Obr. 20: Příklad nízkoteplotní plazmy vzniklé pomocí korónového výboje (vlevo) [33] a doutnavého výboje (vpravo) [35]

### Využití plazmy pro keramické technologie

Plazmová technologie se vyvíjí i v oblastech povrchových úprav. Povrchy materiálů (plasty, keramika, kovy), které jsou vystaveny vysokoenergetickým plazmovým částicím, dokáží část energie z příchozích částic přijmout a absorbovat. Tím se mohou změnit jejich vlastnosti, zejména pak schopnost tvořit vazby. Plazmou ošetřené povrchy tedy často dokáží snázejí přilnout i k povrchům, ke kterým by za normálních podmínek nepřilnuly. Schopnost plazmové aktivace povrchů vychází ze schopnosti aktivace jednotlivých částic, které tyto povrchy tvoří. Plazmou ošetřené keramické prášky by mohly oproti neošetřeným práškům vykazovat rozdílné chování, ať už na fyzikální či chemické úrovni. To by mohlo vést ke změně příprav některých keramických součástí, u kterých ovlivnění chování keramických prášků jinými cestami jeví jako problematické. [3]

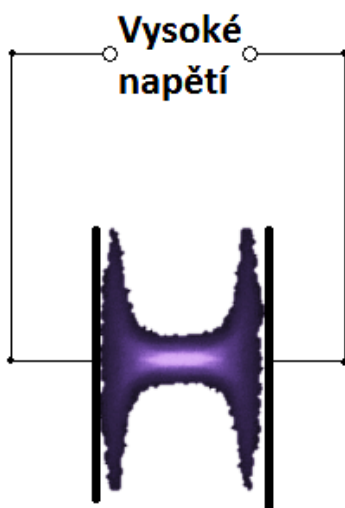
### Diffuse Coplanar Barrier Discharge (DCBD)

Jednou z technologií, která využívá principu vzniku nízkoteplotní plazmy je technologie DCBD (někdy také označovaná jako DCBSD – diffuse coplanar barrier surface discharge). Schéma zařízení DCBD je zakresleno na obr. 21.



Obr. 21: Schéma systému DCBD pro práškovou technologii. Pro zjednodušení je zakresleno pouze malé množství elektrod [3]

Základ technologie tvoří opět dvě elektrody, nabíjeny na rozdílné potenciály. Tyto elektrody jsou chlazeny olejovým médiem. Povrch, který zakrývá tyto elektrody bývá nejčastěji vyroben z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Systém elektrod je napájen sinusoidálním vysokým napětím (o amplitudách desítek kV). Při překročení ionizačního napětí se mezi elektrodami vytváří elektrický výboj ve tvaru písmene H, viz *obr. 22*. Při vložení práškového materiálu do ionizovaného plynu dochází k samovolnému odfoukávání prášku vlivem ionizačních větrů. Z toho důvodu bývá prášek často chráněn dodatečným štítem. Existence tohoto štítu navíc zajišťuje větší uniformitu výboje. [3] [36]



*Obr. 22: Znárodnění výboje ve tvaru H ve vzdušné atmosféře*

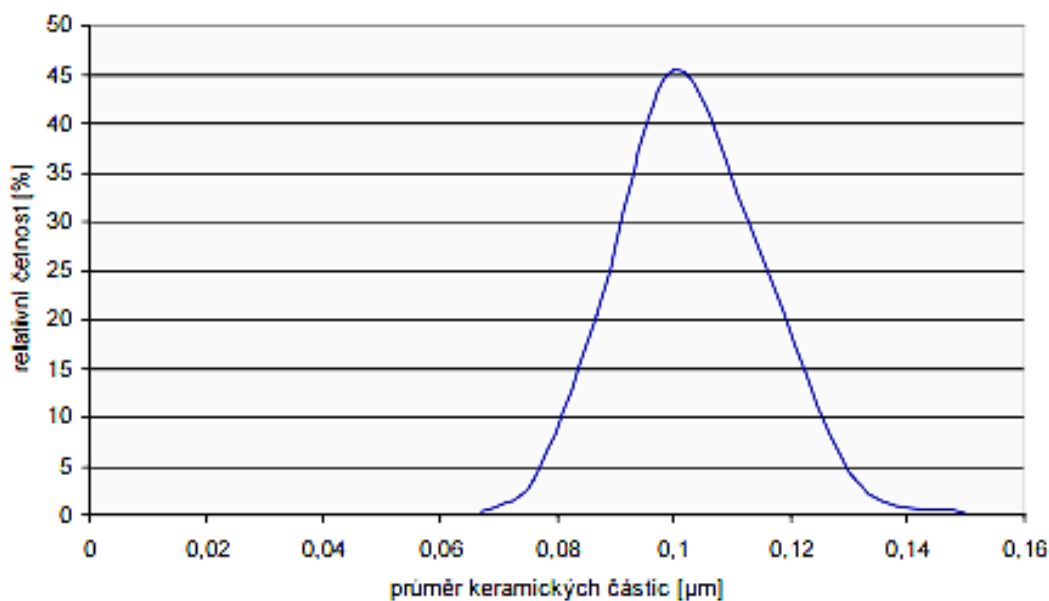
Výhodou použití systému DCBD oproti jiným (např. APGD – Atmospheric-pressure glow discharge) je relativní jednoduchost a robustnost zařízení a možnost pracovat s velkým množstvím ionizovatelných pracovních plynů. [36]



## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité materiály

Pro přípravu keramických těles byl použit keramický prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Taimicron TM-DAR (dále jen TAI) od japonského výrobce TAIMEI CHEMICALS. Prášek byl odebrán vždy ze stejné výrobní série (LOT: 10 419). Čistota prášku je  $> 99,99\%$  a měrný povrch prášku je  $14,50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Na obr. 23 je znázorněn graf, který popisuje distribuci velikostí částic tohoto prášku.



Obr. 23: Průměrné zastoupení velikosti keramických částic v prášku [18]

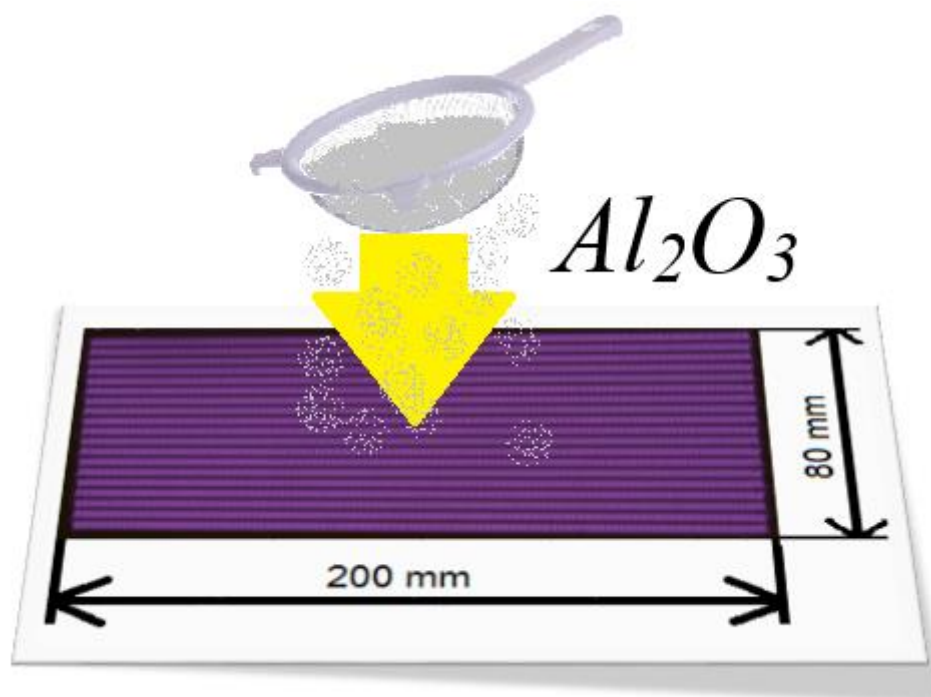
Z grafu je patrné, že velikosti keramických částic se pohybují v rozmezí od cca 70 nm do cca 150 nm. Výpočtem byla zjištěna hodnota  $D_{50}$ , tedy velikost keramické částice odpovídající 50 % kumulativní četnosti;  $D_{50} = 94,3 \text{ nm}$  [18]



## 4.2 Příprava keramických vzorků

### 4.2.1 Příprava práškového materiálu

Keramický prášek TAI byl přes jemné sítko rovnoměrně rozsypan na reakční plochu DCBD elektrod, PřF MU, Brno, viz *obr. 24*. 15 kHz elektrický generátor, který napájí zařízení produkující studenou plazmu, byl dle [37] nastaven na výkon 400 W a následně zapnut po dobu 45 s. Během této doby byl keramický prášek vystaven účinkům studené plazmy a tím krátkodobě aktivován. Z důvodu malého množství keramického prášku, které lze na reakční plochu nasypat (cca 0,5 g), byl tento postup několikrát opakován. Z důvodu možné krátkodobé stability (viz [37]) musel být aktivovaný prášek týž den zpracován a použit k přípravě keramických suspenzí.



*Obr. 24: Ukázka plně pokryté reakční plochy výbojem studené plazmy*

### 4.2.2 Příprava keramické suspenze

Pro přípravu keramických polotovarů byly připraveny tři typy suspenzí, viz *tab. 4*. Na analytických vahách bylo odváženo do laboratorního skla, o objemu 150 ml, 14 g deionizované vody. Poté bylo postupně přidáno 33 g  $Al_2O_3$ , případně i 0,7 g Darvanu (Vanderbilt minerals). Darvan se přidává z důvodu elektrostérické stabilizace suspenze. Množství poměr keramického prášku a vody byl zvolen s ohledem na měnící se viskózní vlastnosti vzniklé suspenze. Cílem bylo získání keramických suspenzí s co největším množstvím prášku na hmotnostní jednotku vody, které by ještě bylo možné efektivně rozmíchat. Zvolené množství Darvanu bylo určeno dle literatury [38]. Pro správně rozmíchání a homogenizaci vzniklých suspenzí bylo po dobu 2 minut použito ultrazvukového míchání (ultrazvuková sonda UW 2200, Badelin Electronic, Německo).

Tab. 4: Složení keramických suspenzí pro lití na nasákovou formu

Název suspenze	Neaktivovaná	Neaktivovaná s disperzantem	Plazmou aktivovaná
Označení	N1	ND1	A1
Množství $Al_2O_3$ [g]	33,01	33,02	33,00
Množství deionizované vody [g]	14,01	13,99	14,01
Množství disperzantu [g]	-	0,70	-
obj. % $Al_2O_3$ [%]	37,23	37,26	37,22

### 4.2.3 Příprava nasákové formy

Násákovou formou se rozumí porézní struktura deskovitého tvaru, která má schopnost absorbovat vodu, která je součástí každé námi vytvořené suspenze. Proces výroby nasákové formy spočíval v odvážení vhodné množství kombinace práškového materiálu, sádry a cementu, viz tab. 5. Poměr záměsově vody byl volen podle návodu výrobce. Poměr sádry a cementu byl zvolen s ohledem na získání formy s co nejlepšími vlastnostmi pro odlévání suspenzí na bázi oxidu hlinitého [39]. Namíchaná směs byla odlita do tvaru čtverce na desku ze smrkového dřeva, přičemž boční stěny byly ohraničeny deskami z překližky a k horní stěně byl ponechán volný přístup vzduchu. Nasáková forma vytvořená tímto způsobem byla následně ponechána vyschnout za pokojové teploty a vlhkosti.

Tab. 5: Složení nasákové formy

Označení formy	komponenta	hmotnost [g]	Hm. %
Sádra/cement	cement	25,02	3,05
95/5	sádra	475,95	57,97
	voda	320,00	38,98

### 4.2.4 Proces odlévání suspenze, sušení

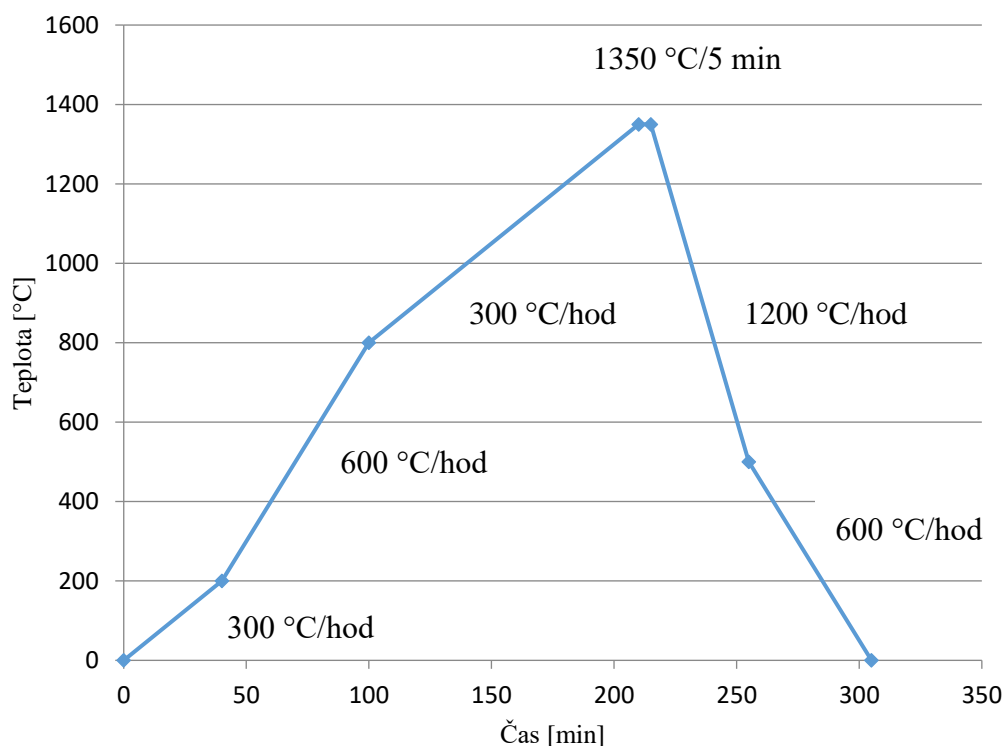
Na nasákovou formu byl pomocí pistole na tavné lepidlo připevněn odměrný válec o průměru  $\varnothing 10$  mm. Tento válec byl z vnitřní strany, z důvodu pozdějšího snadnějšího vyjmutí green body, vymazán separátorem High vakuum grease firmy Dow Corning.

Připravené keramické suspenze byly následně odlity do odměrného válce a ponechány po dobu 24 hodin schnout za pokojových podmínek.

Po ukončení sušení byly pomocí brusného papíru odstarněny zbytky formy přichycené na spodní straně válcového green body. To bylo provedeno z důvodu zabránění možné kontaminace sádrou či cementem. [39]

#### 4.2.5 Slinování

Připravené green body bylo rozřezáno pomocí ruční pilky na menší kusy o hmotnosti cca 1 g, které byly slinovány různými teplotními cykly v peci HT 07/18, Nabertherm, Německo. Bylo použito jednostupňové konvenční slinování, se slinovacím programem lišícím se u jednotlivých vzorků v maximální dosažené teplotě a časové prodlevě na této teplotě. Příklad použitého teplotního programu je uveden na *obr. 25*. Od pokojové teploty do teploty 200°C byla zvolena rychlost ohřevu 300°C za hodinu, od 200°C do 800°C rychlost 600°C za hodinu, od 800°C do 1350°C rychlost 300°C za hodinu, následovala výdrž na teplotě po dobu 5 minut. Z teploty 1350°C do teploty 500°C byla zvolena rychlost chladnutí 1200°C za hodinu a z teploty 500°C do teploty pokojové rychlost 600°C za hodinu.



*Obr. 25: Teplotní program jednostupňového slinování  $Al_2O_3$  vzorků*

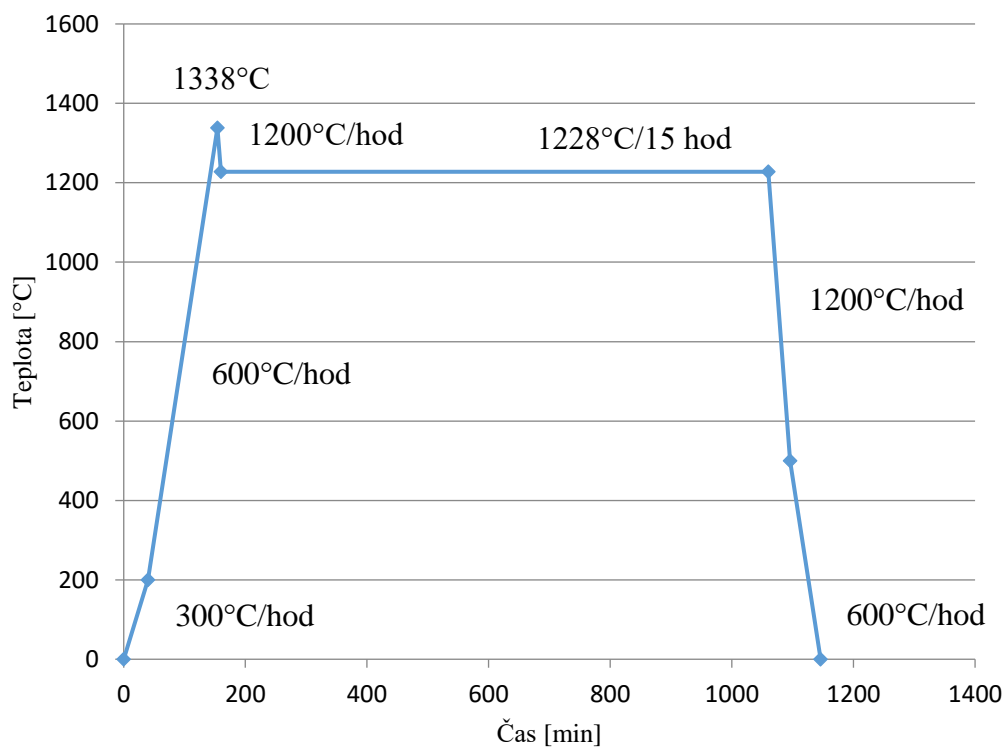
Z vysušených N1, ND1 a A1 suspenzí byly tedy připraveny vzorky, jež se dále vyhodnocovali příslušnými metodami, uvedenými v této práci. Výčet použitých teplotních cyklů jednostupňového slinování je uveden v *tab. 6*.

Tab. 6:  $Al_2O_3$  vzorky připravené jednostupňovým slinováním z vysušených suspenzí A1, N1 a ND1.

Typ	Teplota [°C]	Čas [min]	Označení	
A1	1350	5	A 1350/5	
		20	A 1350/20	
	1355	5	A 1355/5	
		20	A 1355/20	
	1360	5	A 1360/5	
		20	A 1360/20	
	1365	5	A 1365/5	
		20	A 1365/20	
	1370	5	A 1370/5	
		20	A 1370/20	
	N1	1350	5	N 1350/5
			20	N 1350/20
1355		5	N 1355/5	
		20	N 1355/20	
1360		5	N 1360/5	
		20	N 1360/20	
1365		5	N 1365/5	
		20	N 1365/20	
1370		5	N 1370/5	
		20	N 1370/20	
ND1		1350	5	ND 1350/5
			20	ND 1350/20
	1355	5	ND 1355/5	
		20	ND 1355/20	
	1360	5	ND 1360/5	
		20	ND 1360/20	
	1365	5	ND 1365/5	
		20	ND 1365/20	
	1370	5	ND 1370/5	
		20	ND 1370/20	

Dále pak bylo provedeno několik experimentů dvoustupňového slinování. Jeden z použitých teplotních programů je uveden na obr. 26. Maximální dosažená teplota byla držena na konstantních 1338 °C a měněna byla pouze 15hodinová teplotní prodleva druhého slinovacího kroku. Teploty rychlosti ohřevu a chladnutí byly zvoleny dle předchozích zkušeností [40]. Od pokojové teploty do teploty 200°C byla zvolena rychlost ohřevu 300°C za hodinu, od 200°C do 1338°C rychlost 600°C za hodinu. Po dosažení této teploty byly keramické vzorky okamžitě chlazeny na teplotu 1228°C rychlostí chladnutí 1200°C za hodinu. Tato teplota byla držena na konstantní hodnotě po dobu 15 hodin. Z teploty 1228°C do teploty 500°C byla zvolena rychlost chladnutí

1200°C za hodinu a z teploty 500°C do pokojové teploty rychlost chladnutí 600°C za hodinu.



Obr. 26: Teplotní program dvoustupňového slinování  $Al_2O_3$  vzorků

Z vysušených N1, ND1 a A1 suspenzí byly tedy opět připraveny vzorky, jež se dále vyhodnocovali příslušnými metodami, uvedenými v této práci. Vzorky připravené dvoustupňovým slinováním jsou uvedeny v tab. 7.

Tab. 7:  $Al_2O_3$  vzorky připravené dvoustupňovým slinováním z vysušených suspenzí A1, N1 a ND1.

Typ	Teplota 1. stupně slinování [°C]	Teplota 2. stupně slinování [°C]	Čas [hod]	Označení
A1	1338	1228	15	A 1228
	1338	1238	15	A 1238
	1338	1248	15	A 1248
N1	1338	1228	15	N 1228
	1338	1238	15	N 1238
	1338	1248	15	N 1248
ND1	1338	1228	15	ND 1228
	1338	1238	15	ND 1238
	1338	1248	15	ND 1248

## 4.3 Metody hodnocení vzorků

### 4.3.1 Rtuťová porozimetrie

Metodou rtuťové porozimetrie byla stanovena porozita u všech tří green body z A1, N1 a ND1. Vzorky byly vloženy do porozimetru a zality rtuťí. Rtuť vzorky z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nesmáčí. Do pórů ve vzorcích vnikne pouze za působení vnějšího tlaku. Tento tlak musí být tím větší, čím užší póry mají být zaplněny. Kvantitativně vyjádřený a upravený příslušný vztah Washburnovou rovnicí (7):

$$R_p = \frac{-2\gamma \cdot \cos \varphi}{p}, \quad (7)$$

kde  $R_p$  je poloměr póru kruhového průřezu,  
 $\gamma$  je povrchové napětí rtuti v póru,  
 $\varphi$  je úhel smáčení stěn póru rtuťí,  
 $p$  je celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do pórů.

Měření bylo provedeno na přístroji Pascal 440, Porotec, Německo, *obr. 27*.



*Obr. 27: Rtuťový porozimetr Pascal 440, Porotec, Německo*

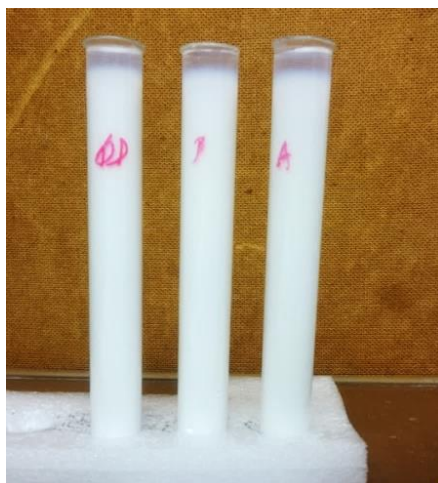
### 4.3.2 Sedimentační testy

Pro určení stability suspenzí byly provedeny sedimentační testy. Suspenze byly připraveny o nižších koncentracích prášku, viz *tab. 8*, než tomu bylo v případě suspenzí určených k odlévání na nasákovou formu. Nižší koncentrace byly použity z důvodu pozdějšího snadnějšího a prokazatelnějšího vyhodnocení testu.

Tab. 8: Složení keramických suspenzí pro účely sedimentačních testů

Název suspenze	Neaktivovaná 2	Neaktivovaná s disperzantem 2	Plazmou aktivovaná 2
Označení	N2	ND2	A2
Množství $Al_2O_3$ [g]	2,01	1,99	2,00
Množství deionizované vody [g]	34,99	35,07	34,99
Množství disperzantu [g]	-	0,25	-
obj. % $Al_2O_3$ [%]	1,43	1,4	1,42

Připravené suspenze byly rozmíchávány ultrazvukovou sondou UW 2200 firmy Badelin Electronic, Německo po dobu 1 minuty a výkonu 660 W.



Obr. 28: Keramické suspenze podrobeny sedimentační zkoušce

Kádinky se suspenzí byly z důvodu nežádoucího zabránění výparu vody zalepeny parafilmovým filmem a ponechány po dobu 168 hodin (7 dní) sedimentovat účinkem působení gravitačních sil (obr. 28). Následně byla směrem od hladiny změřena hloubka odsedimentované suspenze a poté pomocí pipety odebráno 0,75 ml suspenze. Získané množství bylo následně v samostatných petriho miskách sušeno v sušárně po dobu 24 hodin. Vysušená sedlina byla poté zvážena na analytických vahách Mettler Toledo ME104 s přesností 0,1 mg.

### 4.3.3 Měření zeta potenciálu

Pro účely měření zeta potenciálu byly vytvořeny dva typy suspenzí, jejichž základní složkou byl neopracovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který byl vystavený účinkům studené plazmy. Složení suspenzí je uvedeno v *tab. 9*. U připravených suspenzí bylo následně sníženo jejich pH pomocí 1 mol roztoku  $\text{HNO}_3$  na přibližnou hodnotu pH 3,5.

*Tab. 9: Složení keramických suspenzí pro účely měření zeta potenciálu*

Název suspenze	Neaktivovaná 3	Plazmou aktivovaná 3
Označení	N3	A3
Množství $\text{Al}_2\text{O}_3$ [g]	29,70	29,71
Množství deionizované vody [g]	292,51	292,51
Množství disperzantu [g]	-	-
obj. % $\text{Al}_2\text{O}_3$ [%]	2,49	2,49

Připravené suspenze byly rozmíchávány na magnetických míchačích po dobu 24 hodin. Samotné měření zeta potenciálu bylo provedeno na přístroji Zeto-APS, Matec, USA (*obr. 29*). Zeta potenciál byl měřen při vzrůstající hodnotě pH. Pro zvýšení pH byl do zásaditých suspenzí přikapáván 25-29 % roztok  $\text{NH}_3$  (amoniak).



*Obr. 29: Přístroj Zeto-APS, Matec, USA pro měření zeta potenciálu*

### 4.3.4 Měření hustoty

Relativní hustota vzorků byla měřena Archimedovou metodou dle normy ČSN EN 993-1 [41] na analytických vahách Mettler Toledo XSE204. Vzorky byly nejprve ponechány pod infralampou při teplotě 110 °C po dobu 1 hodiny. Následně byla zvážena jejich hmotnost,  $m_s$ . Následně byly vzorky vloženy pod hladinu do density kitu, byla u nich zvážena hmotnost  $m_m$  a zapsána aktuální teplota. Použitá destilovaná voda mění svoji hustotu s měnící se teplotou dle empirického vztahu (8) [41]:



$$\rho_{H_2O} = \left( \frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \right) + 0,9984, \quad (8)$$

kde  $\rho_{H_2O}$  je hustota vody,

$T_{H_2O}$  je teplota vody.

Na závěr byla pomocí rovnice (9) byla určena relativní hustota vzorků [41]:

$$\rho_{rel} = \frac{m_s}{m_s - m_m} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100, \quad (9)$$

kde  $\rho_{rel}$  je relativní hustota vzorků,

$m_s$  je suchá hmotnost,

$m_m$  je mokrá hmotnost,

$\rho_{teor}$  je relativní hmotnost (v případě  $Al_2O_3$   $\rho_{teor} = 3,99 \text{ g/cm}^3$ ).

#### 4.3.5 Příprava vzorku pro pozorování mikrostruktury

##### ***Řezání***

Slinuté vzorky byly pro pozorování mikrostruktury rozřezány na diamantové kotoučové řezače Accutom-50 firmy Struers.

##### ***Zalévání do polystyrenu***

Rozřezané vzorky byly zataveny do polystyrenu (PS) z důvodu budoucího upnutí do brousícího a leštícího zařízení. Vzorky byly jednou ze svých ploch vzniklých řezáním položeny na Petriho misku a ohrazeny hliníkovým válcem o požadovaném vnitřním průměru. Následně byly zasypány granulemi PS a vloženy do sušárny. V té se vlivem působící teploty (215 °C) PS granule roztavily. Po vyndání ze sušárny a vystavení pokojové teplotě, tekutý PS zatvrdl. Následně byly zatavené vzorky vyndány z hliníkového válce a zbaveny ořepů a ostrých hran na brusném kotouči.

##### ***Broušení a leštění***

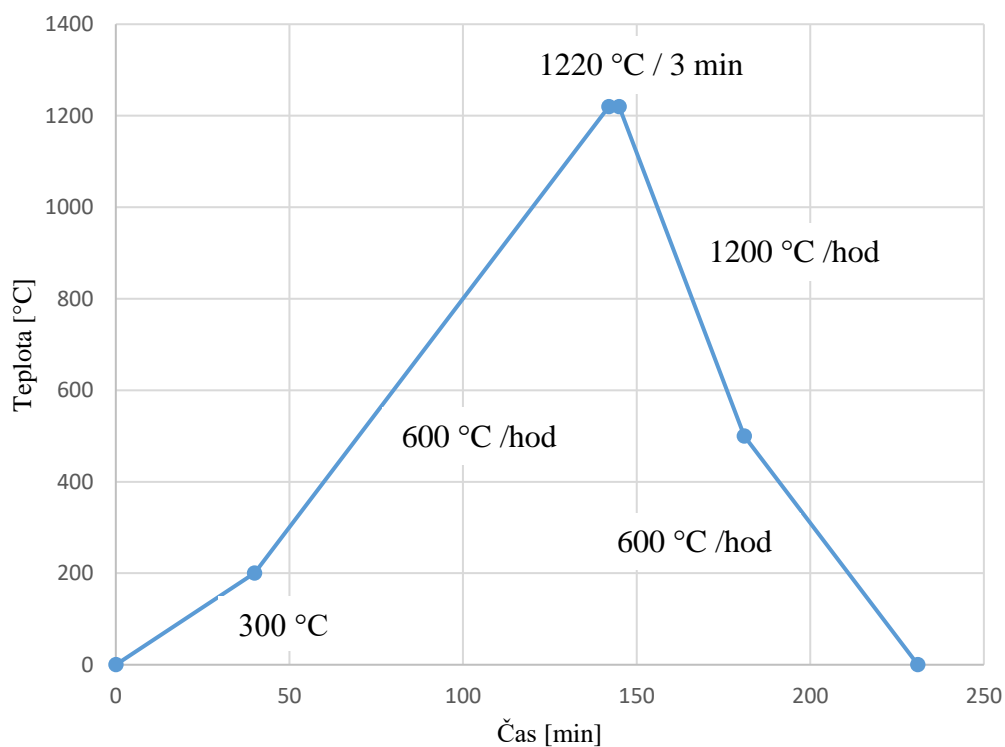
Vzorky zalité do PS byly broušeny a leštěny na stroji Struers TegraPol-25 se semiautomatickou hlavou. Brusné a leštící podmínky byly nastaveny *dle tab. 10*.

Tab. 10: Fáze broušení a následného leštění

<i>Krok</i>	<i>Brusné a lešticí prostředky</i>	<i>Zrnitost [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	<i>Otáčky [ot./min]</i>	<i>Přítláčná síla [N]</i>	<i>Čas [min]</i>
<i>1</i>	<i>Kotouč MD-Piano 120</i>  <i>Voda</i>	<i>120</i>	<i>300</i>	<i>30</i>	<i>dle potřeby</i>
<i>2</i>	<i>Kotouč MD-Largo</i>  <i>suspenze DiaPro Allegro Largo</i>	<i>9</i>	<i>150</i>	<i>30</i>	<i>5</i>
<i>3</i>	<i>Plátno MD-Dac</i>  <i>suspenze DiaPro NapB</i>	<i>3</i>	<i>150</i>	<i>15</i>	<i>3</i>
<i>4</i>	<i>Plátno MD-Dac</i>  <i>suspenze DiaPro NapB</i>	<i>1</i>	<i>150</i>	<i>15</i>	<i>5</i>

#### 4.3.6 Hodnocení mikrostruktury

Vybroušené a vyleštěné vzorky byly vloženy do sušárny a vystaveny působení teploty 215 °C. Po změknutí PS byly vypreparovány. Z důvodu odstranění zbytkového PS, který zůstal přilepený na vzorcích, byly vzorky vloženy do xylenu a vystaveny účinkům ultrazvuku. Následně pak byly opláchnuty deionizovanou vodou. Pro pozdější měření velikosti zrn byly vzorky vloženy do HT 07/18 firmy Nabertherm, Německo a tepelně leptány dle teplotního programu na *obr. 30*.



Obr. 30: Teplotní program tepelného leptání  $Al_2O_3$  vzorků

Naleptané vzorky byly pro skenovací elektronový mikroskop (SEM) umístěny do kovového držáku. Z důvodu špatné elektrické vodivosti  $Al_2O_3$  vzorků byla okolo hran vzorků nanesena koloidní diamantová suspenze

Mikrostruktura byla pozorována na skenovacím elektronovém mikroskopu Phillips XL30, Nizozemsko.

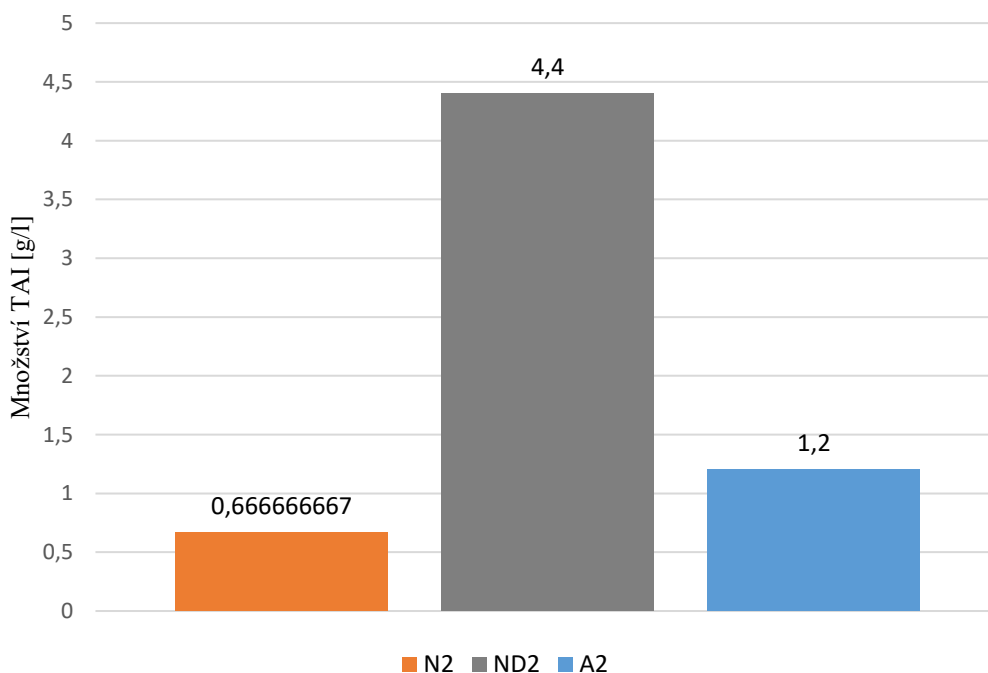
Velikost zrn byla určena lineární průsečíkovou metodou dle normy ČSN EN 623-3. [42]

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Vyhodnocení sedimentačních testů

Po odměření velikosti sloupce odsedimentované části použitých suspenzí bylo zjištěno následující: odsedimentovaná část měřila v případě N2 10 mm, ND2 9 mm a A2 10 mm. Z měření vyplývá, že dlouhodobému sedimentování relativně nejlépe odolává suspenze, která byla elektrostéricky stabilizovaná Darvanem. Dle S.Manjula a kol [45] má přidání Darvanu do keramické suspenze pozitivní vliv na odolávání dlouhodobým sedimentačním procesům. Tento závěr se nám podařilo potvrdit. Identický výsledek v případě suspenzí N2 a A2 přisuzují skutečnosti, že plazmová aktivace keramického prášku je pouze krátkodobá a její efekt tedy v případě dlouhodobého testu vymizel. Přesnost této metody byla ale za daných podmínek velice malá.

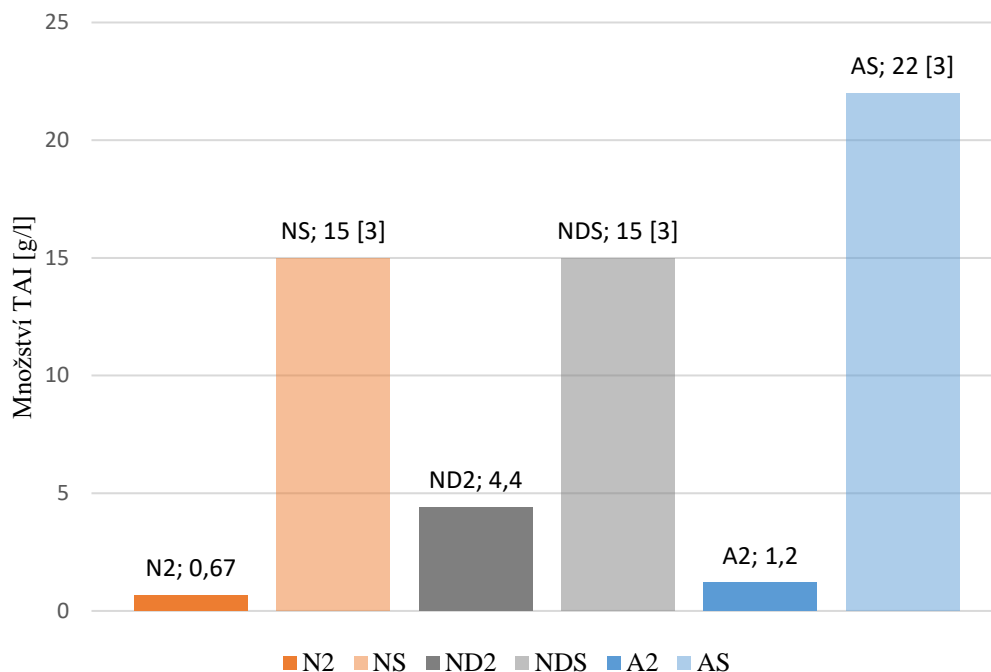
Hmotnost sedimentu byla v případě N2 0,5 mg, ND2 3,3 mg a A2 0,9 mg. Výsledky byly pro přehlednost zaneseny do grafu na obr. 31. Ze sedimentačních testů lze vyvodit, že nejméně sedimentovala suspenze stabilizovaná Darvanem. Suspenze, která obsahovala plazmou ovlivněný prášek TAI prokázala větší sedimentační odolnost než suspenze, která obsahovala TAI plazmou neovlivněný.



Obr. 31: Hmotnostní podíl  $Al_2O_3$  získaný z odsedimentované části suspenze

Sedimentační testy na prášku TAI byly prováděny také Z. Szalay a kol. [3]. Jejich výsledky byly porovnány s našimi a vyneseny do grafu na obr. 32. Značení NS odpovídá nestabilizované vodné suspenzi prášku TAI, NDS vodné suspenzi prášku TAI stabilizované Darvanem a AS vodné suspenzi prášku TAI ovlivněného studenou plazmou. Výsledné hodnoty jsou velmi rozdílné. To může být způsobeno délkou sedimentačních testů. Sedimentační testy byly v případě [3] prováděny po dobu 24 hodin.

V případě krátkodobé sedimentace (24 hodin) má plazmová aktivace TAI pozitivní vliv na stabilitu suspenze. V případě dlouhodobé sedimentace (168 hodin) efekt plazmové aktivace vyprchá a process sedimentace suspenzí začne probíhat ve větší míře.



Obr. 32: Hmotnostní podíl  $Al_2O_3$  získaný z odsedimentované části suspenze. Naše výsledky v porovnání s [3]. Značení NS odpovídá nestabilizované vodné suspenzi prášku TAI, NDS vodné suspenzi prášku TAI stabilizované Darvanem a AS vodné suspenzi prášku TAI ovlivněného studenou plazmou. [3]

Z důvodu relativně nízké rozlišitelnosti metod hodnocení sedimentačních testů, nelze z těchto testů vyvodit žádné jednoznačné závěry. Uvedené výsledky mohou posloužit jako základ případného dalšího zkoumání sedimentačních testů.

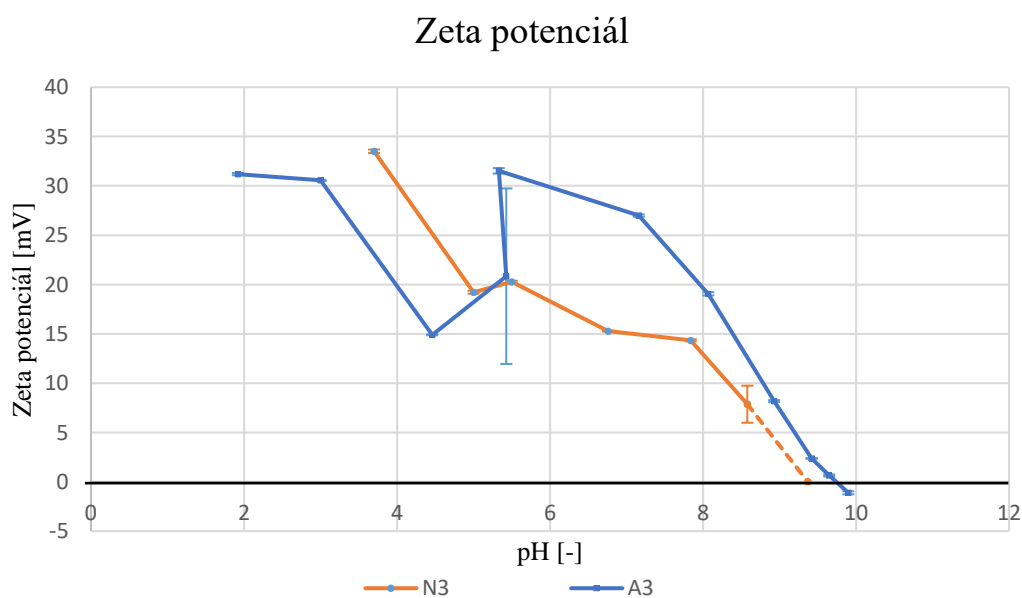
## 5.2 Vyhodnocení měření zeta potenciálu

Výsledky měření zeta potenciálu jsou zapsány v tab. 11 a graficky znázorněny na obr. 33. Dle [43] je velikost zeta potenciálu  $\zeta > +30$  mV hodnotou, která má za následek existenci velmi stabilních suspenzí. V praxi je ovšem i hodnota  $\zeta > +25$  mV udávána jako velmi dobrá. Z měření vyplývá, že keramická  $Al_2O_3$  suspenze jejíž prášek byl předem vystaven účinkům studené plazmy, je stabilnější v daleko širších oblastech pH než je tomu u suspenzí připravených bez dodatečných stabilizačních přísad. Rozpuštění TAI ve vodě má za následek změnu pH čisté vody. V případě rozpuštění plazmou neovlivněného TAI ve vodě (2,5 obj. %) je pH suspenze 5,7. V případě rozpuštění plazmou ovlivněného TAI ve vodě (2,5 obj. %) je pH 3,9. Plazmová úprava  $Al_2O_3$  prášku má tedy v případě užití ve vodných suspenzích výrazný vliv na výsledné pH. Tento závěr potvrzují i výsledky měření Z. Szalay a kol [3]. Oblast stability plazmou aktivovaného TAI rozpuštěného ve vodné byla stanovena v

rozmezí pH 2–3,5 a 5–7,5, oproti nestabilizovanému TAI, kde je oblast stability jen v rozmezí pH 3,7–4,5.

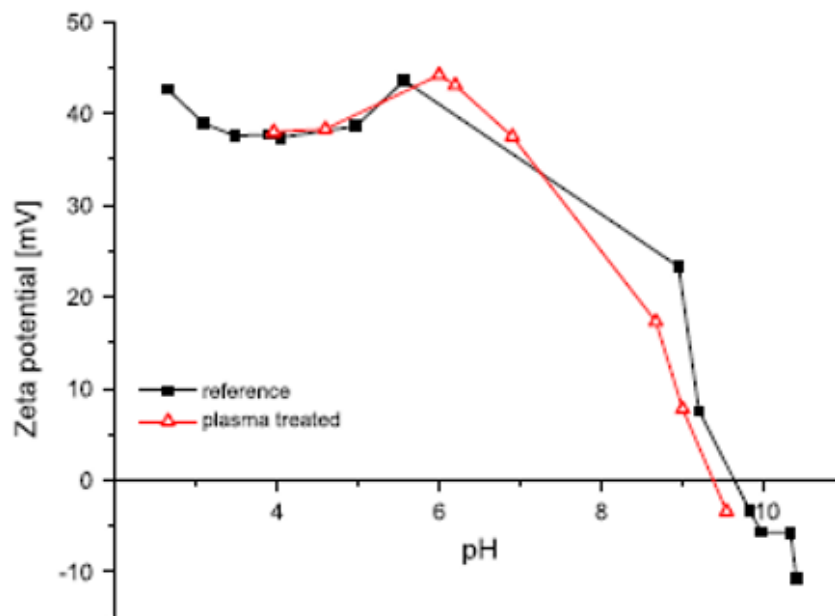
Tab 11: Výsledky měření zeta potenciálů

Typ	pH [-]	$\zeta$ [mV]	s/n
N3	3,70	33,51	0,18/3
	5,00	19,22	0,15/2
	5,50	20,27	0,11/3
	6,76	15,27	0,05/3
	7,84	14,34	0,11/3
	8,58	7,87	1,88/4
A3	1,92	31,19	0,11/3
	3,00	30,55	0,06/3
	4,46	14,90	0,04/3
	5,33	31,52	0,28/3
	5,43	20,85	8,90/6
	7,16	26,99	0,12/3
	8,07	19,05	0,16/3
	8,93	8,18	0,10/3
	9,42	2,37	0,00/3
	9,65	0,64	0,10/3
	9,90	-1,11	0,16/3



Obr. 33: Grafické znázornění měření zeta potenciálu u nestabilizovaných a plazmaticky aktivovaných TAI suspenzí

Výsledné měření zeta potenciálu nám ovšem oproti [3] vyšlo velmi rozdílné (*obr. 34*). To může být způsobeno jinými podmínkami měření. Zejména se jedná o rozdílné množství objemového podílu keramického prášku TAI a jinými použitými chemikáliemi pro úpravu pH. Měření zeta potenciálu suspenzí je náchylné na přítomnost iontů a jejich množství, které se liší v případě užití rozdílných chemikálií.



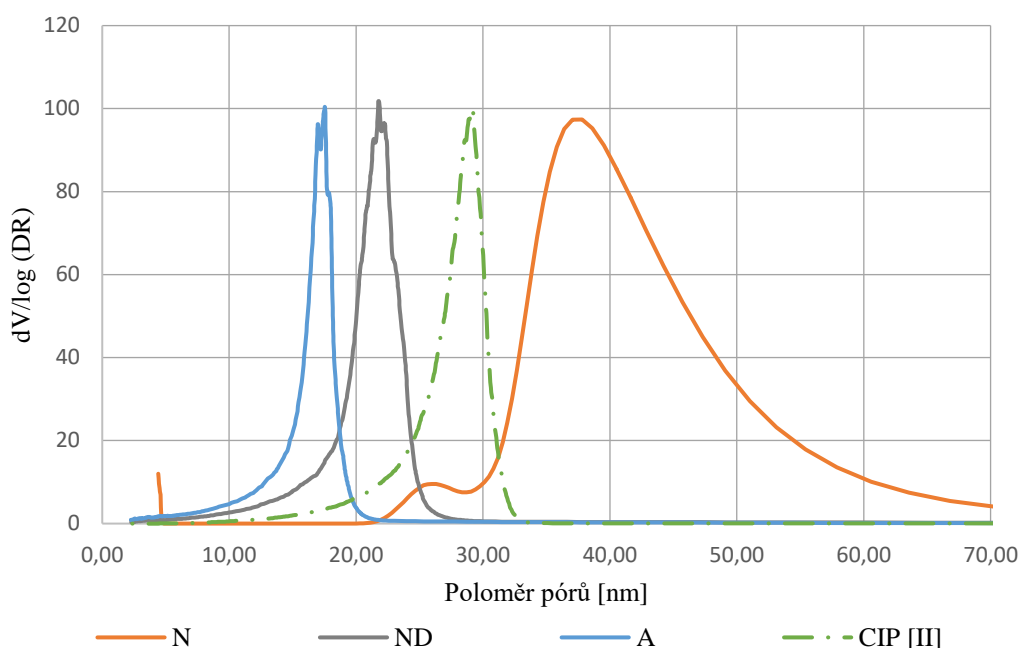
*Obr. 34: Křivky zeta potenciálu pro plazmou ovlivněný prášek TAI (červená křivka) a pro plazmou nevlivněný prášek TAI (černá křivka) ve vodné suspenzi [3]*

Vystavení  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramického prášku účinkům studené plazmy a jeho následné rozpuštění ve vodné suspenzi nemá výrazný vliv na změnu IEB (izoelektrický bod). Námi zjištěné výsledné hodnoty IEB jsou v rozmezí pH 9-10. Stejných výsledků bylo dosaženo i v případě [3]. Dle [20] se IEB nachází u hodnoty pH 9, což je v souladu s nejistotou měření.

### 5.3 Porozita green body

Green body vzniklé z plazmy aktivovaných, neaktivovaných a neaktivovaných darvanem stabilizovaných prášků bylo podrobena měření rtuťové porozimetrie. Výsledky porozimetrie jsou znázorněny na *obr. 35*. Z vykresleného grafu vyplývá, že green body vzniklé z N1 má nejčastější zastoupení velikostí pórů v intervalu 20-80 nm a nejčastější velikost pórů je  $D_{stř} = 36$  nm. Křivka vykazuje náznaky bimodálního charakteru. N1 green body má tedy z porovnávaných, dle očekávání, nejhorší distribuci pórů. Distribuční křivka je podstatně širší, než je tomu v ostatních případech. Ve struktuře lze tedy očekávat jak existenci velmi malých pórů, tak i existenci velkých pórů. To je dáno tím, že distribuční křivka po dosažení maxima neklesá strmě k nule, ale pouze se k nule téměř asymptoticky blíží. Tato nehomogenita rozložení pórů v green body zvyšuje pravděpodobnost vzniku slinutých keramických těles nevhodných mechanických vlastností.

## Porozimetrie A1, N1, ND1



Obr. 35: Distribuce velikosti pórů green body ze suspenzí A1, N1 a ND1

Green body připravené z ND1 má nejčastější zastoupení velikostí pórů v intervalu 5-30 nm. Nejčastější velikost pórů je  $D_{stř} = 21,8$  nm. Z porozimetrického měření vyplývá, že green body vzniklé metodou suspenzního lití má lepší distribuci pórů než je tomu v případě tělesa vzniklého technologií CIP [44]. Podmínkou je ovšem správná stabilizace keramické suspenze. Nestabilizovaná suspenze (N1) má oproti CIPu podstatně horší distribuci pórů.

Green body vzniklé z A1 má nejčastější zastoupení velikosti pórů v intervalu 5-25 nm. Nejčastější velikost pórů je  $D_{stř} = 17,6$  nm. Výsledná distribuční křivka má tedy v porovnání s ostatními sledovanými vzorky nejlepší charakter. Aktivace keramického prášku TAI studenou plazmou má tedy v případě suspenzního lití pozitivní vliv na výslednou pórovitost green body.

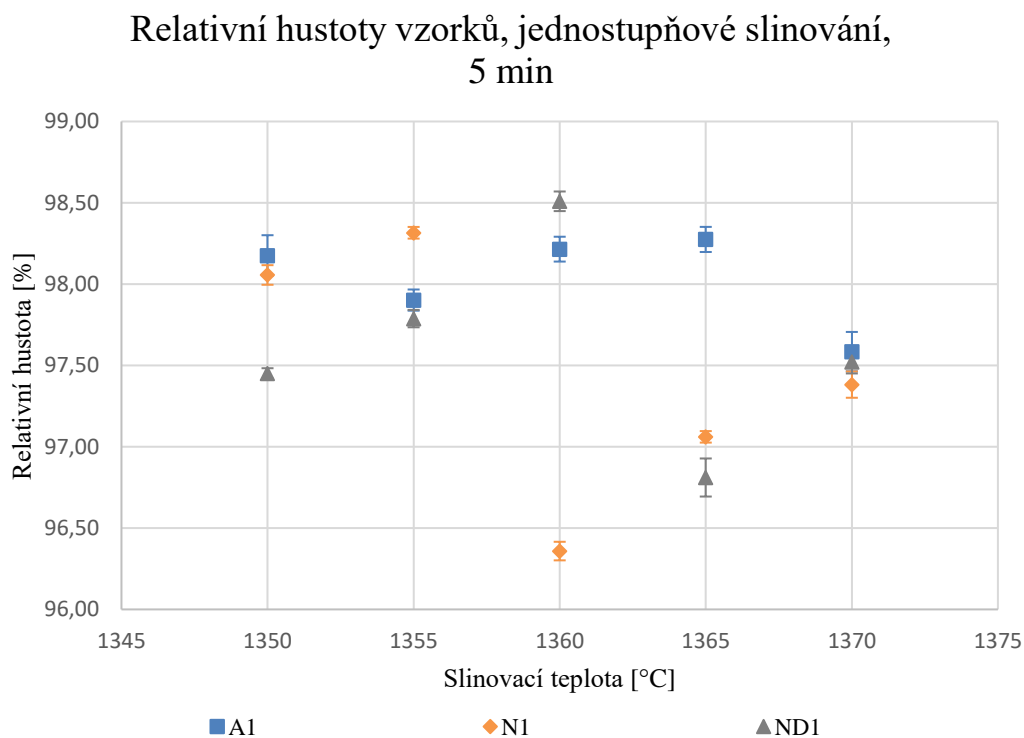
Pro srovnání bylo do grafu uvedeno i green body vzniklé technologií CIP (metoda suchého tvarování). Toto green body má nejčastější zastoupení velikostí pórů v intervalu 10-35 nm. Nejčastější velikost pórů je  $D_{stř} = 28$  nm. Pro tvarování izostatickým lisováním byl opět použit keramický prášek TAI (ovšem jiné výrobní série LOT). [44]



## 5.4 Slinování keramických polotovarů

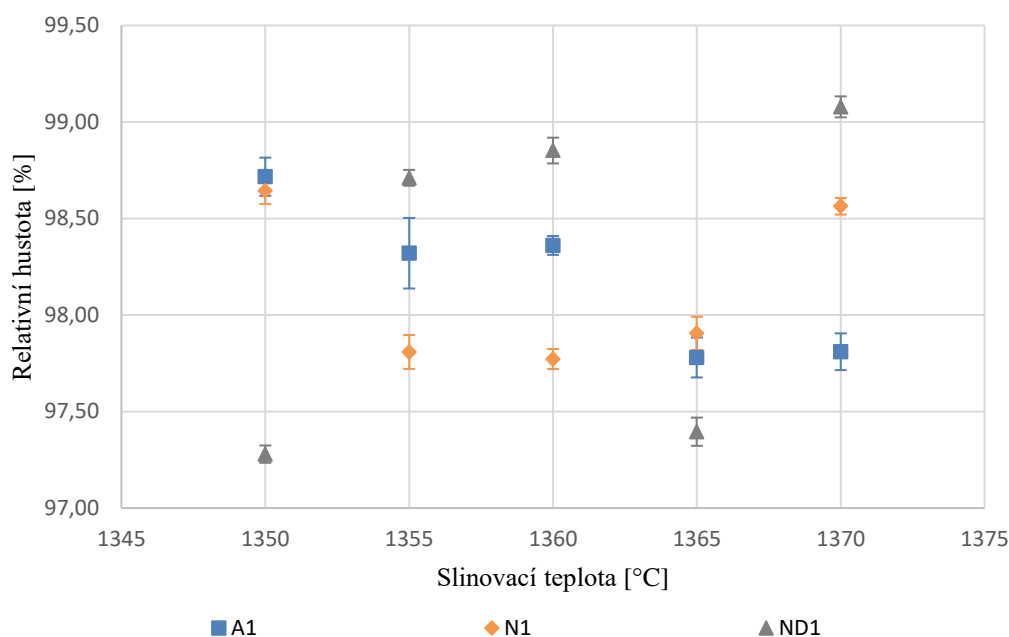
### 5.4.1 Jednostupňové slinování

Pro přehlednost a vzájemné porovnání byly výsledky z měření hustoty vzorků po slinutí zaneseny do bodových grafů na *obr. 36* a *obr. 37*. Měřeny byly vzorky slinované v rozmezích teplot 1350–1370 °C s výdrží na teplotách 5 a 20 minut. Z měření ve většině případů vyplývá, že vzorky, které byly slinovány za stejné teploty, mají při delší časové výdrži na této teplotě vyšší relativní hustotu. To je v souladu s obecnou teorií slinování. Slinuté vzorky, které obsahovaly plazmou aktivované částice prášku mají obdobné hodnoty relativních hustot jako vzorky ostatní. Z toho vyplývá, že vystavení  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramického prášku účinkům studené plazmy nemá zásadní vliv na výslednou relativní hustotu jednostupňově slinutých vzorků.



*Obr. 36: Graf změřených relativních hustot jednostupňově slinutých keramických vzorků, slinovaných po dobu 5 minut*

### Relativní hustoty vzorků, jednostupňové slinování, 20 min

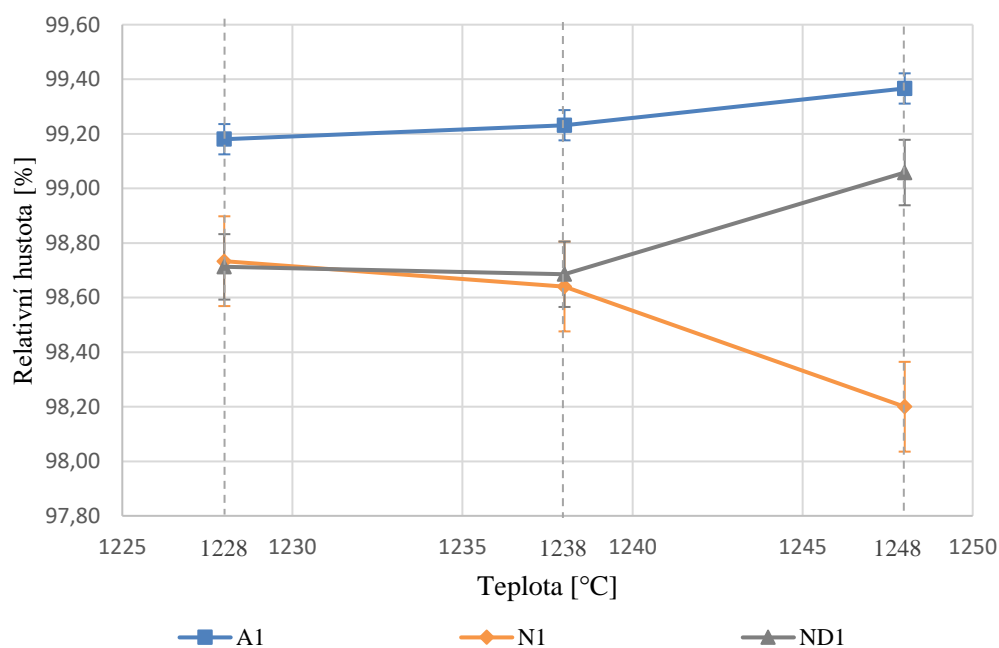


Obr. 37: Graf změřených relativních hustot jednostupňově slinutých keramických vzorků, slinovaných po dobu 20 minut

#### 5.4.2 Dvoustupňové slinování

Pro přehlednost a vzájemné porovnání byly výsledky z měření hustoty vzorků po slinutí zaneseny do bodového grafu s rovnými spojnicemi ukázaného na obr. 38. Z obr. 38 vyplývá, že relativní hustota vzorků A1 a ND1 roste se zvyšující se teplotou slinování. To je opět v souladu s obecnou teorií slinování. Klesající trend relativních hustot vzorků N1 může být způsoben tím, že se green body vyznačuje širokou velikostní distribucí pórů (viz. kapitola 5.3 Porozita green body). Hypotéza je následující: Malé póry zanikají na úkor růstu velkých pórů. V případě delšího setrvání ( $t > 15$  hodin) na teplotě slinování druhého stupně by postupně zanikaly i póry velké. Slinuté vzorky, které obsahovaly plazmou aktivované částice prášku mají během dvoustupňového slinování podstatně vyšší relativní hustoty než vzorky ostatní. Jejich relativní hustota je  $\rho_{REL} > 99\%$ .

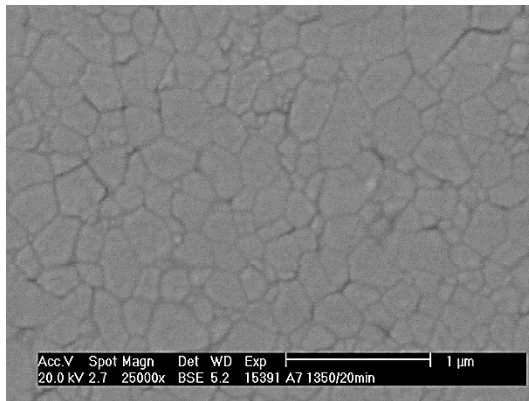
## Relativní hustoty, dvoustupňové slinování



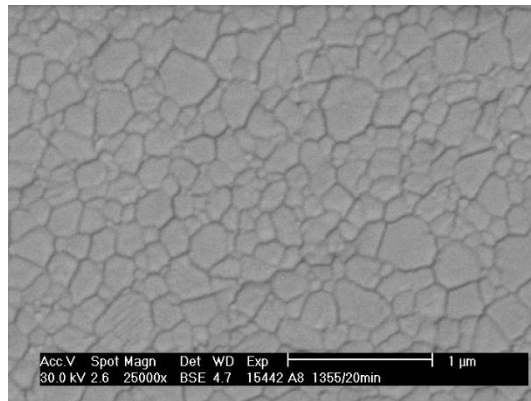
Obr. 38: Graf změřených relativních hustot dvoustupňově slinutých keramických vzorků. Slinování proběhlo při různých teplotách a různých dobách výdrže na těchto teplotách

### 5.5 Vyhodnocení mikrostruktury

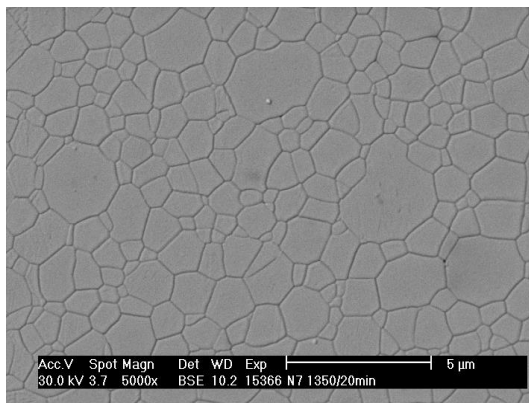
Příklady měřených struktur jednostupňově slinutých vzorků jsou vyobrazeny na obr. 39 až 44. Vyobrazené struktury byly vybrány v závislosti na nejvyšších dosažených relativních hustotách slinutých těles. Velikost zrn byla měřena na keramických tělesech slinutých jednokrokovým i dvoustupňovým slinováním. Příklady měřených struktur dvoustupňově slinutých vzorků jsou vyobrazeny na obr. 45 až 50. Výběr vzorků byl opět volen s ohledem na výsledné relativní hustoty. Mikrostruktura keramických vzorků vzniklých z plazmově ošetřeného prášku se vyznačuje vyšší homogenitou (malá směrodatná odchylka od střední velikosti zrna), než je tomu u vzorků ostatních. Tento výsledek pravděpodobně souvisí s lépe připraveným green body (viz kapitola 5.3 Porozita green body). Porozimetrické měření green body zjísilo, že nejlepší distribuci pórů obsahují vzorky vzniklé z plazmou ovlivněného TAI. Tato skutečnost má tedy za následek vznik slinutých keramických vzorků o vysoké mikrostrukturní homogenitě.



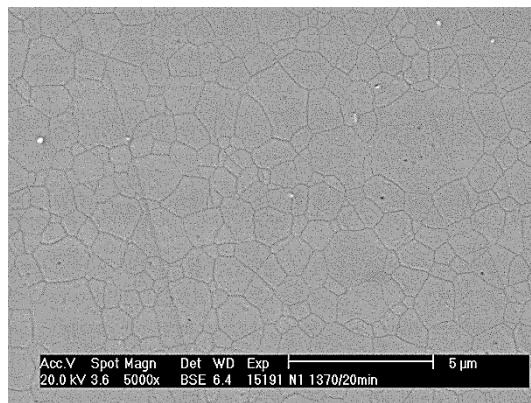
*Obr. 39: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1350/20,  $D_{stř} = 0,29 \pm 0,03 \mu\text{m}$*



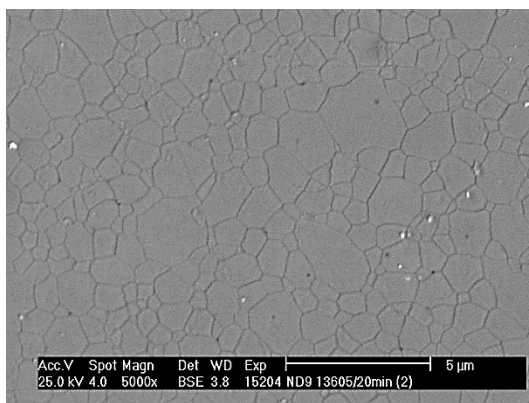
*Obr. 40: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1355/20,  $D_{stř} = 0,23 \pm 0,02 \mu\text{m}$*



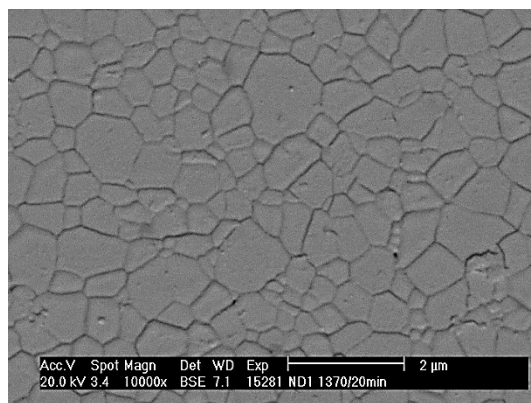
*Obr. 41: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1350/20,  $D_{stř} = 1,20 \pm 0,23 \mu\text{m}$*



*Obr. 42: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1370/20,  $D_{stř} = 1,29 \pm 0,15 \mu\text{m}$*

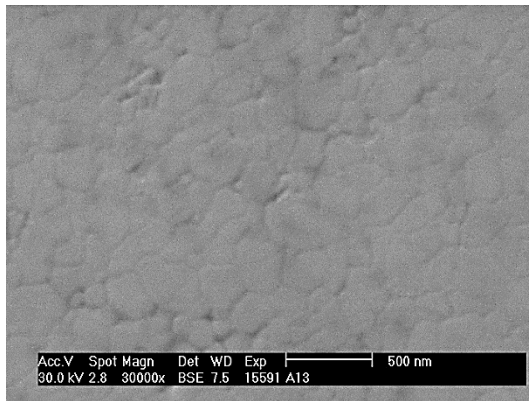


*Obr. 43: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1365/20,  $D_{stř} = 1,49 \pm 0,48 \mu\text{m}$*

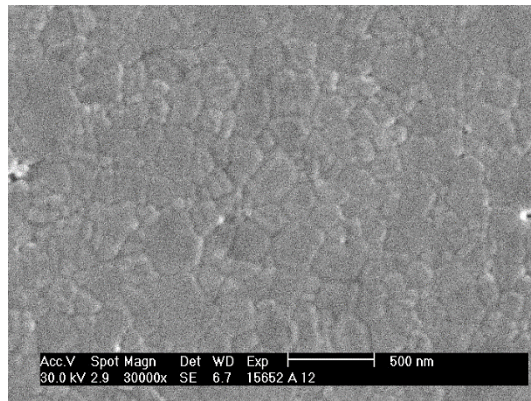


*Obr. 44: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1370/20,  $D_{stř} = 0,72 \pm 0,12 \mu\text{m}$*

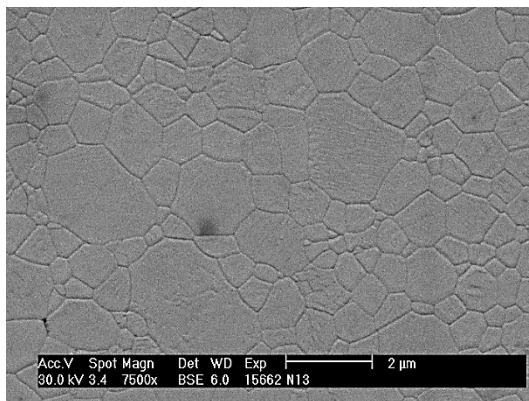




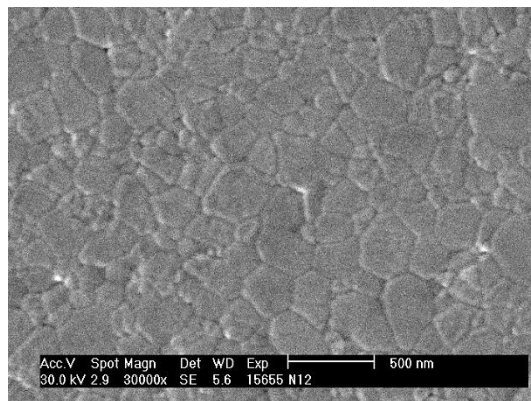
*Obr. 45: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1248,  $D_{stř} = 0,17 \pm 0,04 \mu\text{m}$*



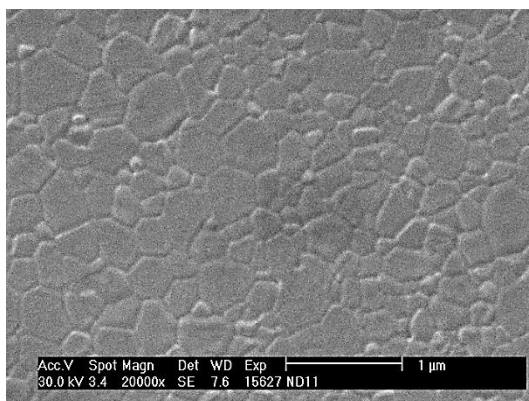
*Obr. 46: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1238,  $D_{stř} = 0,19 \pm 0,04 \mu\text{m}$*



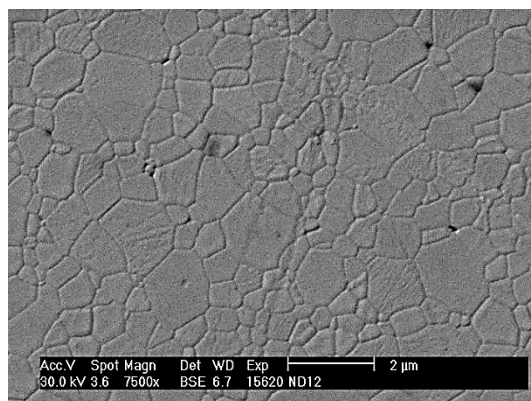
*Obr. 47: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1248,  $D_{stř} = 1,15 \pm 0,31 \mu\text{m}$*



*Obr. 48: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1238,  $D_{stř} = 0,26 \pm 0,07 \mu\text{m}$*



*Obr. 49: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1228,  $D_{stř} = 0,37 \pm 0,09 \mu\text{m}$*



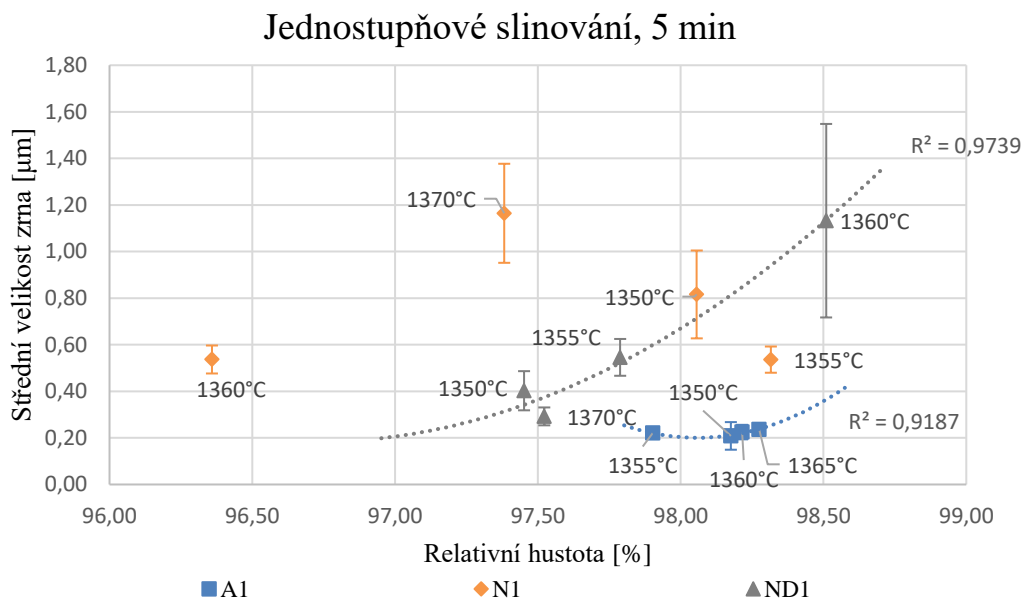
*Obr. 50: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1238,  $D_{stř} = 0,99 \pm 0,25 \mu\text{m}$*

Tab. 12: Vzorky TAI, jejich relativní hustota a střední velikost zrna, včetně odchylek od měření

Typ	Označení	$\rho_{rel}$ [%]	s/n [%]	Dstř [ $\mu\text{m}$ ]	s/n [ $\mu\text{m}$ ]
A1	A 1350/5	98,18	0,13/2	0,21	0,06/3
	A 1350/20	98,72	0,10/2	0,29	0,03/5
	A 1355/5	97,90	0,07/2	0,22	0,02/5
	A 1355/20	98,32	0,18/2	0,23	0,02/5
	A 1360/5	98,22	0,08/2	0,22	0,03/5
	A 1360/20	98,36	0,05/2	0,32	0,03/5
	A 1365/5	98,27	0,08/2	0,24	0,02/5
	A 1365/20	97,78	0,10/3	0,32	0,05/6
	A 1370/5	97,58	0,12/2	-	-
	A 1370/20	97,81	0,10/2	0,26	0,3/5
	A 1228	99,18	0,04/2	0,22	0,05/5
	A 1238	99,23	0,08/2	0,19	0,04/5
	A 1248	99,37	0,06/2	0,17	0,04/5
	N1	N 1350/5	98,06	0,06/2	0,82
N 1350/20		98,64	0,07/2	1,2	0,23/10
N 1355/5		98,32	0,04/2	0,54	0,06/6
N 1355/20		97,81	0,09/2	0,34	0,07/6
N 1360/5		96,36	0,06/2	0,54	0,06/5
N 1360/20		97,77	0,05/2	0,27	0,03/5
N 1365/5		97,06	0,04/2	-	-
N 1365/20		97,91	0,09/2	0,2	0,04/10
N 1370/5		97,38	0,08/2	1,16	0,21/5
N 1370/20		98,56	0,04/2	1,29	0,15/5
N 1228		98,73	0,04/2	0,68	0,16/5
N 1238		98,64	0,11/2	0,26	0,07/5
N 1248		98,20	0,07/2	1,15	0,31/5
ND1		ND 1350/5	97,45	0,03/2	0,4
	ND 1350/20	97,28	0,04/2	1,16	0,38/4
	ND 1355/5	97,79	0,05/3	0,55	0,08/5
	ND 1355/20	98,71	0,04/2	1,11	0,13/5
	ND 1360/5	98,51	0,06/2	1,13	0,42/6
	ND 1360/20	98,85	0,07/2	1,21	0,22/10
	ND 1365/5	96,81	0,12/2	-	-
	ND 1365/20	97,40	0,07/2	1,49	0,48/5
	ND 1370/5	97,52	0,07/3	0,29	0,04/5
	ND 1370/20	99,08	0,05/3	0,72	0,12/5
	ND 1228	98,71	0,04/2	0,37	0,09/5
	ND 1238	98,69	0,11/2	0,99	0,25/5
	ND 1248	99,06	0,04/2	0,9	0,21/5

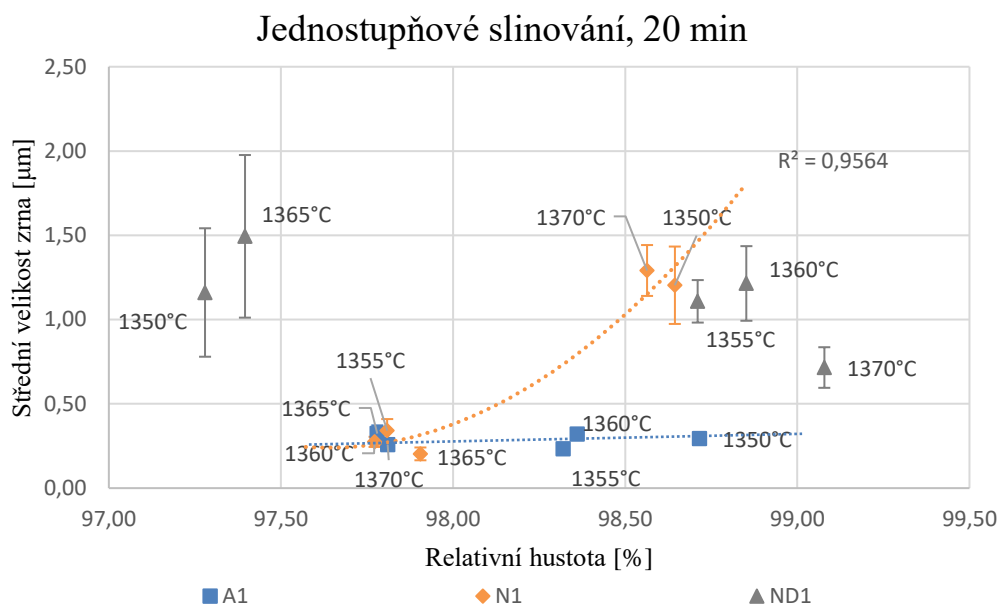
Pro tvorbu následujících grafů (obr. 51 až obr. 53) byla použita data obsažená v tab. 12. V tab. 12 je  $\rho_{rel}$  relativní hustota [%],  $s$  směrodatná odchylka,  $D_{stř}$  střední velikost zrna [ $\mu\text{m}$ ] a  $n$  počet měření.

V grafu na obr. 51 jsou do souvislosti dány hodnoty středních velikostí zrn a hodnoty relativních hustot keramických jednostupňově slinutých vzorků s výdrží na teplotě 5 minut. Vzorky N1 pro teploty 1360°C a 1370°C pravděpodobně obsahovaly defekt nebo byly vystaveny působení příliš vysoké teploty, jež vedlo k hrubnutí zrna.



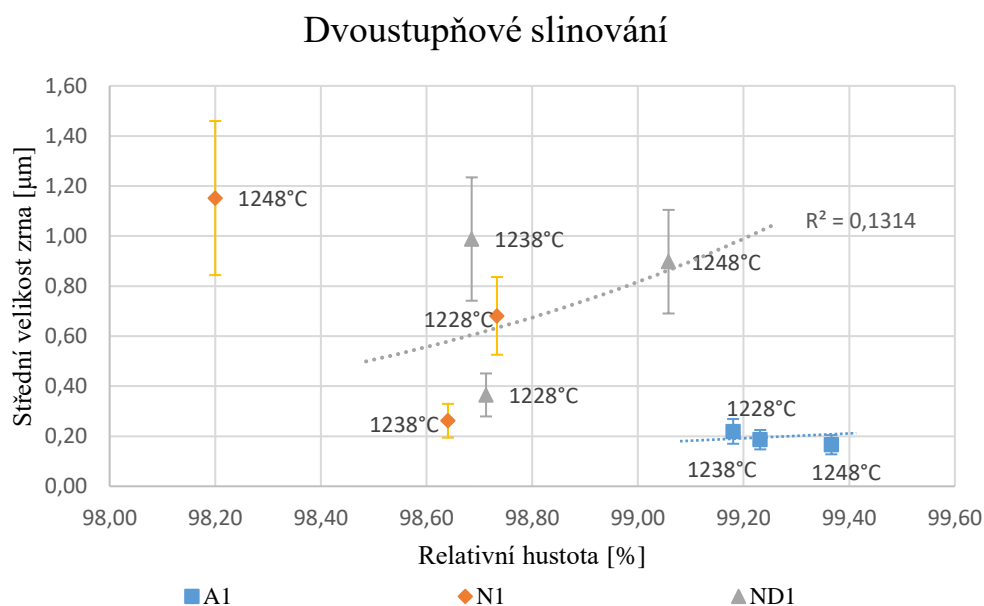
Obr. 51: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků jednostupňového slinování, s výdrží na slinovací teplotě 5 minut

V grafu na obr. 52 jsou do souvislosti dány hodnoty středních velikostí zrn a hodnoty relativních hustot keramických jednostupňově slinutých vzorků s výdrží na teplotě 20 minut. Vzorky ND1 pro teploty 1350°C a 1365°C pravděpodobně obsahovaly defekt nebo byly vystaveny působení příliš vysoké teploty, jež vedlo k hrubnutí zrna.



Obr. 52: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků jednostupňového slinování, s výdrží na slinovací teplotě 20 minut

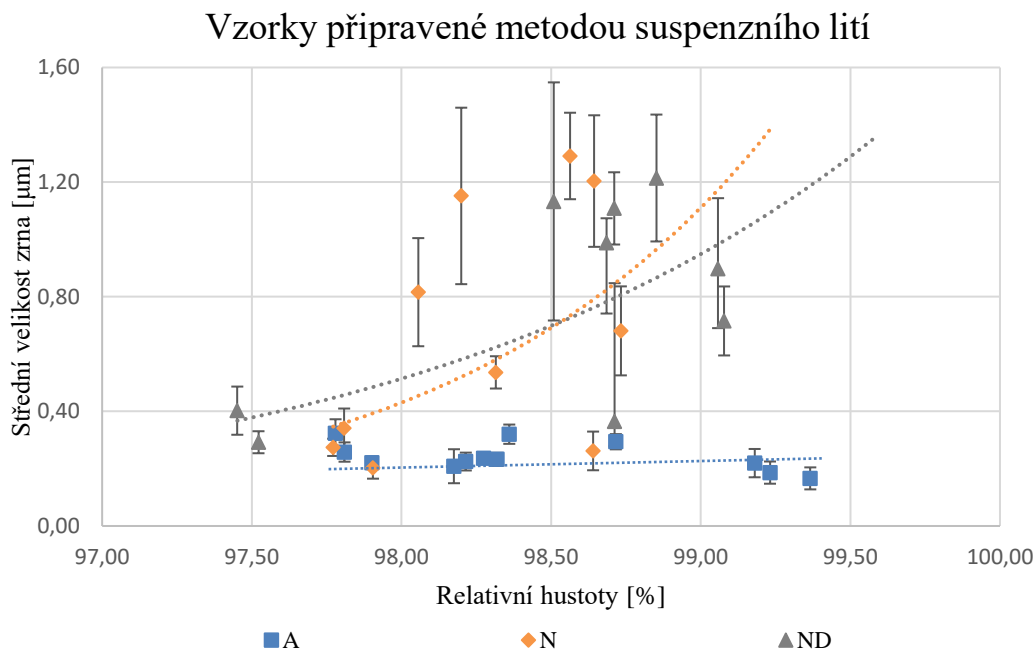
V grafu na obr. 53 jsou do souvislosti dány hodnoty středních velikostí zrn a hodnoty relativních hustot keramických dvoustupňově slinutých vzorků.



Obr. 53: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků dvoustupňového slinování

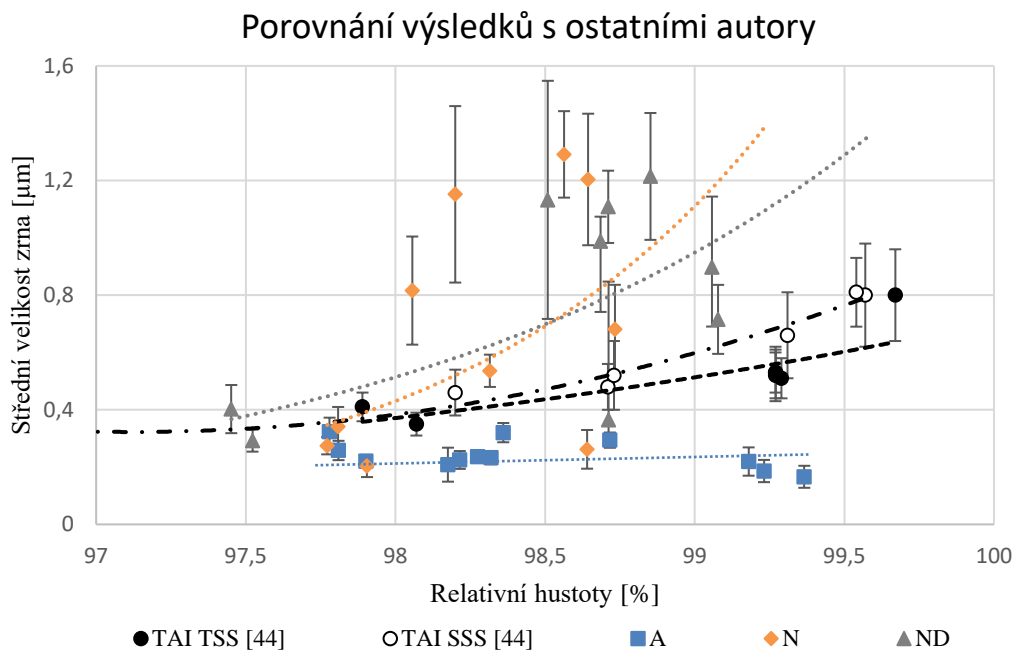


V grafu na *obr. 54* jsou do souvislosti dány hodnoty středních velikostí zrn a hodnoty relativních hustot všech keramických slinutých vzorků.



*Obr. 54: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě všech připravených vzorků metodou suspenzního lití*

Graf znázorněný na *obr. 55* byl vytvořen pomocí dat z *tab. 11* a dat z [44]. Graf dává do souvislosti relativní hustoty a střední velikosti zrna. Vzorky připravené autory [44] pomocí technologie CIP vykazují lepší vlastnosti než vzorky N1 a ND1, připravené suspenzním litím. V případě přípravy vzorků suspenzním litím z plazmou ovlivněného TAI (suspenze A1) se v obou případech, jak v jednostupňovém tak dvoustupňovém slinování, podařilo získat výsledné jemnozrnější struktury, než tomu bylo v článku [44]. Označení vzorku TAI TSS značí použití prášku TAI slinutého dvoustupňovým slinováním a TAI SSS značí použití prášku TAI slinutého jednostupňovým slinováním.



Obr. 55: Graf popisující střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků připravených technologií CIP [44] a metodou suspenzního lití

## 6 ZÁVĚRY

Závěry této práce lze shrnout do následujících bodů:

- Sedimentační testy jednoznačně nepotvrdily a ani nevyvrátily zlepšení stability suspenzí obsahující plazmou ovlivněný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášek.
- Měření Zeta potenciálu suspenze obsahující plazmou ovlivněný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prokázalo, že oproti suspenzi obsahující plazmou neovlivněný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  došlo ke zvýšení stability v širších oblastech pH.
- Green body vytvořené metodou suspenzního lití vykazuje v případě plazmou ovlivněného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lepší distribuci pórů, než je tomu v případě green body získaného z Darvanem stabilizovaných  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzí.
- Jednostupňové i dvoustupňové slinování prokázalo, že výsledné mikrostruktury keramických těles jsou v případě použití plazmou ovlivněného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lepší než v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzí nestabilizovaných, či stabilizovaných Darvanem.
- S porovnáním s ostatními autory bylo zjištěno, že v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vede kombinované využití plazmové technologie a suspenzního lití oproti technologii CIP ke vzniku keramických těles lepších vlastností.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] RICHERSON, David W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis, 2006. Materials engineering (Taylor & Francis), 29. ISBN 1574446932..
- [2] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-7204-283-1.
- [3] SZALAY, Zsolt, Katarína BODIŠOVÁ, Helena PÁLKOVÁ, Peter ŠVANČÁREK, Pavol D'URINA, Jozef RÁHEL', Anna ZAHORANOVÁ a Dušan GALUSEK. Atmospheric pressure air plasma treated alumina powder for ceramic sintering. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(8), 12737-12743 [cit. 2017-05-22]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.124. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214006762>
- [4] *Vysoká škola chemicko technologická v Praze* [online]. 2010 [cit. 2010-05-7]. Oxidická keramika. Dostupné z WWW: <[http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic\\_Technology/SM-Lect-8-C.pdf](http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-C.pdf)>.
- [5] KACHLÍK, Martin. *Příprava Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramiky se zvýšenými mechanickými vlastnostmi*. Brno, 2010. 49 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [6] YIN, Qingrui., Binghe. ZHU a Huarong. ZENG. *Microstructure, property and processing of functional ceramics*. Berlin: Springer Verlag, 2009. ISBN 7502445714.
- [7] GANGWAR, Jitendra, Bipin Kumar GUPTA, Surya Kant TRIPATHI a Avanish Kumar SRIVASTAVA. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale* [online]. 2015, **7**(32), 13313-13344 [cit. 2017-05-22]. DOI: 10.1039/C5NR02369F. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR02369F>
- [8] SLABAKOVA, L. *Šíření trhlin skloněných k rozhraní keramických laminátů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 73 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.
- [9] SHEN, James Zhijian. a Tomáš. KOSMAČ. *Advanced ceramics for dentistry*. Waltham, MA: Elsevier/BH, 2014. ISBN 978-0-12-394619-5.
- [10] G. CAIN, Markys. *Zirconia Toughened Ceramics*. University of Warwick, Department of Physics, 1990.
- [11] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, c2013. ISBN 9781461435228.
- [12] GUO, Xu. *Gel casting of high strength ceramics* [online]. Göteborg, Sweden, 2011 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/151581.pdf>. Diplomová práce. Chalmers University of Technology.



- [13] GHOSAL, Sarbajit, Abbas EMAMI-NAEINI, Ywh-Pyng HARN, Barry S. DRASKOVICH a John P. POLLINGER. A Physical Model for the Drying of Gelcast Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1999, **82**(3), 513-520 [cit. 2017-05-22]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01795.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01795.x>
- [14] CARTER, C a M NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, c2013, xxxiii, 766 s. ISBN 9781461435228.
- [15] RING, Terry A. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego: Academic Press, c1996, xxii, 961 p. ISBN 0125889305.
- [16] MOON, Haksung. *Slip-casting method of fabricating zirconia blanks for milling into dental appliances* [patent]. 12/290,089, US 2009/0115084 A1. Uděleno 7. 5. 2009. Dostupné z: [http://www.faqs.org/patents/imgfull/20090115084\\_06](http://www.faqs.org/patents/imgfull/20090115084_06)
- [17] CALLISTER, William D a David G RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. /. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, c2010, xxiii, 885, [82] p. ISBN 0470419970.
- [18] VESELÝ, J. *Příprava pokročilé keramiky metodou gelového lití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 38 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.
- [19] J. F. RICHARDSON a J. H. HARKER WITH J. R. BACKHURST. *Coulson & Richardson's chemical engineering*. 5TH ED. United States: BUTTERWORTH-HEINEMANN (MA/PA), 2002. ISBN 0750644451.
- [20] RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2nd ed. New York: M. Dekker, c2003. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 23. ISBN 0824709888.
- [21] *Wetting and Dispersing Additives* [online]. 1. Wesel: Altana, 2016 [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: <https://ebooks.byk.com/en/wetting-and-dispersing>
- [22] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-x.
- [23] SHI, Jingyu. *Steric Stabilization*. The Ohio State University, 2002.
- [24] RING, Terry A. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego: Academic Press, c1996, xxii, 961 p. ISBN 0125889305.
- [25] *Debinding processes - physical and chemical conclusions and their practical realisations*. Riedhammer GmbH [online]. 2016, **1**, 21 [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: [http://www.riedhammer.de/System/00/01/42/14224/633776345920000000\\_1.pdf](http://www.riedhammer.de/System/00/01/42/14224/633776345920000000_1.pdf)
- [26] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6385-5.

- [27] HRUBÝ, J. *Slinování pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 42 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr..
- [28] POUCHLÝ, Václav. *Slinování pokročilých keramických materiálů s využitím vysokoteplotní dilatometrie*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009, 43 s. Vedoucí práce Prof. RNDr. Karel Maca, Dr
- [29] PRŮDEK, M. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 47 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr..
- [30] MAYO, M.J. *Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles*. *International Material Reviews*, 1996, vol. 41, no.3.
- [31] *Plasma Physics* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005 [cit. 2017-03-13]. ISBN 3-540-25274-6.
- [32] *Světlo: Plazma je všude kolem nás*. 2001, 2. Dostupné také z: <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/plazma-je-vsude-kolem-nas--16959>
- [33] D. DOYLE, Jake. *Evaluation of a non-thermal plasma generator for plasma-assisted combustion in an oil burner*. Colorado State University, 2013.
- [34] NĚMCOVÁ, L. *Study of Plasma - Liquid Interactions*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, 2013. 104 p.. Supervisor Assoc. Prof. RNDr. František Krčma, Ph.D..
- [35] *Aldebaran bulletin* [online]. 2012, 10(42) [cit. 2017-03-13]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_42\\_pla.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_42_pla.php)
- [36] ŠIMOR, Marcel, Jozef RÁHEL', Pavel VOJTEK, Mirko ČERNÁK a Antonín BRABLEC. Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. *Applied Physics Letters* [online]. 2002, 81(15), 2716-2718 [cit. 2017-03-13]. DOI: 10.1063/1.1513185. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1513185>
- [37] KELAR, Jakub. *Měření parametrů DCSBD výboje*. Masarykova univerzita, 2013. Bakalářská práce.
- [38] MANJULA, S., S. Mahesh KUMAR, A. M. RAICHUR, G. M. MADHU, R. SURESH a M. A. Lourdu Anthony RAJ. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. *Cerâmica* [online]. 2005, 51(318), 121-127 [cit. 2017-04-24]. DOI: 10.1590/S0366-69132005000200009. ISSN 0366-6913. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132005000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=en)
- [39] ROLEK, O. *Modifikace mikrostruktury keramiky z oxidu hlinitého pro balistické testování*. Brno 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jakub Roleček.

- [40] BODIŠOVÁ, K.; GALUSEK, D.; ŠVANCÁREK, P.; POUCHLÝ, V.; MACA, K. Grain growth suppression in alumina via doping and two- step sintering. *Ceramics International*, 2015, roč. 41, č. 9, s. 11975-11983. ISSN: 0272-8842.
- [41] ČSN EN 993-1: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti. Český normalizační institut, 1996
- [42] ČSN EN 623-3. Speciální technická keramika - Monolitická keramika - Všeobecné a strukturální vlastnosti - Část 3: Stanovení velikosti zrn. Praha: Český normalizační institut, 2007
- [43] RIDDICK, Thomas M. *Zeta-Meter Manual: Zeter Meter, Inc.* New York, 1968.
- [44] MACA, Karel, Vaclav POUCHLY a Pavel ZALUD. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2010, **30**(2), 583-589 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221909003173>
- [45] MANJULA, S., S. Mahesh KUMAR, A. M. RAICHUR, G. M. MADHU, R. SURESH a M. A. Lourdu Anthony RAJ. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. *Cerâmica* [online]. 2005, **51**(318), 121-127 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1590/S0366-69132005000200009. ISSN 0366-6913. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132005000200009&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000200009&lng=en&tlng=en)



## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Jednotka	Popis
APGD	[-]	Atmospheric-pressure glow discharge
CAD	[-]	Computer assisted diagnosis
DCBD	[-]	Diffuse coplanar barrier discharge
DCBSD	[-]	Diffuse coplanar barrier surface discharge
EPD	[-]	Elektroforetická depozice
FDM	[-]	Fused deposition modeling
hm. %	[%]	Hmotnostní procenta
IEB	[-]	Isoelektrický bod
obj. %	[%]	Objemová procenta
PS	[-]	Polystyren
SLA	[-]	Stereolytografie
t.d.	[%]	Teoretická hustota
TAI	[-]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Taimicron TM-DAR
ZTA	[-]	Oxid hlinitý zpevněný oxidem zirkoničitým

Symbol	Jednotka	Popis
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Hustota
$\sigma_{4BO}$	[Pa]	Pevnost (čtyřbodový ohyb)
m	[-]	Weibullův modul
E	[Pa]	Modul pružnosti
HV	[-]	Tvrдость
K <sub>IC</sub>	[Pa·m <sup>1/2</sup> ]	Lomová houževnatost
$\mu$	[-]	Poissonův poměr
$\varphi$	[rad]	Úhel smáčení

Symbol	Jednotka	Popis
$\alpha$	[K <sup>-1</sup> ]	Koeficient teplotní roztažnosti
$\Delta V$	[m <sup>3</sup> ; %]	Změna objemu
$\sigma_0$	[ $\mu\text{Cm}^{-2}$ ]	Plošný povrchový náboj
pH	[-]	Vodíkový exponent
$\zeta$	[V]	Zeta potenciál
$\psi_0$	[V]	Potenciál na povrchu částice
$\psi_\delta$	[V]	Sternův potenciál
$\gamma A$	[J]	Celková energie rozhraní
$\gamma$	[J/m <sup>2</sup> ]	Povrchové napětí
A	[m <sup>2</sup> ]	Plocha povrchu částic
$\sigma$	[Pa]	Napětí v povrchové vrstvě
$\gamma_\sigma$	[N/m]	Měrná povrchová energie
$r_1, r_2$	[m]	Poloměr zakřivení povrchu
J	[t <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	Difuzní tok (počet částic, které projdou jednotkou plochy)
D	[m <sup>2</sup> /s]	Koeficient difuze
$\nabla c$	[mol·m <sup>-4</sup> ]	Gradient koncentrace
t	[s]	Čas
x,y,z	[m]	Vzdálenost od počátku kartézské soustavy souřadnic
D <sub>0</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	Hodnota maximálního koeficientu difuze
E <sub>A</sub>	[J]	Aktivační energie
R	[J·K·mol <sup>-1</sup> ]	Univerzální plynová konstanta
T	[K]	Absolutní teplota
D <sub>50</sub>	[m]	Velikost částic odpovídající 50 % kumulativní četnosti
R <sub>P</sub>	[m]	Poloměr póru kruhového průřezu

<b>Symbol</b>	<b>Jednotka</b>	<b>Popis</b>
$D_{stř}$	[m]	Střední velikost zrna
$m_m$	[kg]	hmotnost vzorku ponořeného do kapaliny
$m_s$	[kg]	hmotnost vysušeného vzorku
$n$	[-]	Počet měření
$p$	[Pa]	Celkový tlak rtuti
$s$	[/]	Směrodatná odchylka
$\rho$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	hustota
$\rho_{H_2O}$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	hustota vody
$\rho_{rel}$	[%]	relativní hustota
$\rho_{teor}$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	teoretická hustota
$\varphi$	[rad]	Úhel smáčení

## SEZNAM TABULEK

---

- Tab. 1: Charakteristické hodnoty vlastností v závislosti na obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Charakteristické hodnoty vlastností  $\text{ZrO}_2$  částečně stabilizovaného 2.5–3.5
- Tab. 2: hm.% MgO, 3.0–4.5 hm.% CaO nebo 5–10 hm.%, tzn. > 3 mol.%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$
- Tab. 3: Příklady hodnot isoelektrických bodů
- Tab. 4: Složení keramických suspenzí pro lití na nasákavou formu
- Tab. 5: Složení nasákavé formy  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzorky připravené jednostupňovým slinováním z vysušených suspenzí
- Tab. 6: A1, N1 a ND1.  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzorky připravené dvoustupňovým slinováním z vysušených suspenzí
- Tab. 7: A1, N1 a ND1.
- Tab. 8: Složení keramických suspenzí pro účely sedimentačních testů
- Tab. 9: Složení keramických suspenzí pro účely měření zeta potenciálu
- Tab. 10: Fáze broušení a následného leštění
- Tab. 11: Výsledky měření zeta potenciálů  
Vzorky TAI, jejich relativní hustota a střední velikost zrna, včetně odchylek
- Tab. 12: od měření
-

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ

---

- Obr. 1: Struktura  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Obr. 2: Polymorfni přeměna  $\text{ZrO}_2$
- Obr. 3: Schématické znázornění suspenzního lití
- Obr. 4: Princip elektrostatického odpuzování
- Obr. 5: Sternův model
- Obr. 6: Závislost plošného povrchového náboje a elektroforetické mobility na pH pro  $\text{TiO}_2$  ve vodném roztoku dusičnanu draselného
- Obr. 7: Schéma stérické stabilizace
- Obr. 8: Souhrn nejdůležitějších jevů objevujících se při stabilizaci suspenzí s nenabitými polymerními řetězci
- Obr. 9: Graf popisující tři stádia sušení
- Obr. 10: Procesy probíhající během slinování
- Obr. 11: Schéma znázorňující přesun vakancí mezi konkávním a konvexním povrchem
- Obr. 12: Znázornění smerů toků při slinování: 1 – povrchová difuze, 2, 5, 6 – difuze mřížkou (objemová), 3 – difuze plynnou fází, 4 – difuze po hranicích zrn
- Obr. 13: Fáze slinovacího procesu
- Obr. 14: Tvorba krčků v systému tvořeném třemi sférickými částicemi
- Obr. 15: Fáze otevřené porozity těsně před zaškrcením spojitých pórů. Zrna mají tvar tetrakaidocaedronu (komolý octaedron)
- Obr. 16: Finální fáze (fáze uzavřené) porozity, ve které již neexistují póry
- Obr. 17: Diagram typické přírodní plazmy a lidmi vytvořené plazmy. Závislost teploty  $T$  [eV] a hustoty částic  $n$  [ $\text{m}^{-3}$ ]. Pozn.  $1 \text{ eV} = 11\,605,4 \text{ K}$
- Obr. 18: Vysokoteplotní plazma zformované gravitačním působením (vlevo) a elektromagnetickým polem (vpravo)
- Obr. 19: Příklad obloukového výboje mezi elektrodami nabitými na rozdílný potenciál
- Obr. 20: Příklad nízkoteplotní plazmy vzniklé pomocí korónového výboje (vlevo) [33] a doutnavého výboje (vpravo)
- Obr. 21: Schéma systému DCBD pro práškovou technologii. Pro zjednodušení je zakresleno pouze malé množství elektrod
- Obr. 22: Znázornění výboje ve tvaru H ve vzdušné atmosféře
- Obr. 23: Průměrné zastoupení velikosti keramických částic v prášku
- Obr. 24: Ukázka plně pokryté reakční plochy výbojem studené plazmy
- Obr. 25: Teplotní program jednokrokového slinování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzorků
- Obr. 26: Teplotní program dvoustupňového slinování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzorků
- Obr. 27: Rtuťový porozimetr Pascal 440, Porotec, Německo
- Obr. 28: Keramické suspenze podrobeny sedimentační zkoušce
- Obr. 29: Přístroj Zeto-APS, Matec, USA pro měření zeta potenciálu
- Obr. 30: Teplotní program tepelného leptání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzorků
- Obr. 31: Hmotnostní podíl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  získaný z odsedimentované části suspenze
- Obr. 32: Hmotnostní podíl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  získaný z odsedimentované části suspenze. Naše výsledky v porovnání s [3]. Značení NS odpovídá nestabilizované vodné

suspenzi prášku TAI, NDS vodné suspenzi prášku TAI stabilizované Darvanem a AS vodné suspenzi prášku TAI ovlivněného studenou plazmou.

- Obr. 33: Grafické znázornění měření zeta potenciálu u nestabilizovaných a plazmaticky aktivovaných TAI suspenzí
- Obr. 34: Křivky zeta potenciálu pro plazmou ovlivněný prášek TAI (červená křivka) a pro plazmou nevlivněný prášek TAI (černá křivka) ve vodné suspenzi
- Obr. 35: Distribuce velikosti pórů green body ze suspenzí A1, N1 a ND1
- Obr. 36: Graf změřených relativních hustot jednostupňově slinutých keramických vzorků, slinovaných po dobu 5 minut
- Obr. 37: Graf změřených relativních hustot jednostupňově slinutých keramických vzorků, slinovaných po dobu 20 minut
- Obr. 38: Graf změřených relativních hustot dvoustupňově slinutých keramických vzorků. Slinování proběhlo při různých teplotách a různých dobách výdrže na těchto teplotách
- Obr. 39: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1350/20, Dstř =  $0,29 \pm 0,03 \mu\text{m}$
- Obr. 40: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1355/20, Dstř =  $0,23 \pm 0,02 \mu\text{m}$
- Obr. 41: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1350/20, Dstř =  $1,20 \pm 0,23 \mu\text{m}$
- Obr. 42: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1370/20, Dstř =  $1,29 \pm 0,15 \mu\text{m}$
- Obr. 43: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1365/20, Dstř =  $1,49 \pm 0,48 \mu\text{m}$
- Obr. 44: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1370/20, Dstř =  $0,72 \pm 0,12 \mu\text{m}$
- Obr. 45: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1248, Dstř =  $0,17 \pm 0,04 \mu\text{m}$
- Obr. 46: Mikrostruktura slinutého vzorku A 1238, Dstř =  $0,19 \pm 0,04 \mu\text{m}$
- Obr. 47: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1248, Dstř =  $1,15 \pm 0,31 \mu\text{m}$
- Obr. 48: Mikrostruktura slinutého vzorku N 1238, Dstř =  $0,26 \pm 0,07 \mu\text{m}$
- Obr. 49: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1228, Dstř =  $0,37 \pm 0,09 \mu\text{m}$
- Obr. 50: Mikrostruktura slinutého vzorku ND 1238, Dstř =  $0,99 \pm 0,25 \mu\text{m}$
- Obr. 51: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků jednostupňového slinování, s výdrží na slinovací teplotě 5 minut
- Obr. 52: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků jednostupňového slinování, s výdrží na slinovací teplotě 20 minut
- Obr. 53: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků dvoustupňového slinování
- Obr. 54: Střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě všech připravených vzorků metodou suspenzního lití
- Obr. 55: Graf popisující střední velikost zrna v závislosti na relativní hustotě vzorků připravených technologií CIP [44] a metodou suspenzního lití
-