

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**  
**Ústav materiálových věd a inženýrství**

**STUDIUM SLINOVÁNÍ NANOČÁSTICOVÝCH KERAMICKÝCH  
MATERIÁLŮ**

**Teze disertační práce**

**STUDY OF SINTERING OF NANOCERAMIC MATERIALS**

**Ph.D. Thesis**

**Ing. Petr Dobšák**

**Brno 2010**



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**  
**Ústav materiálových věd a inženýrství**

**STUDIUM SLINOVÁNÍ NANOČÁSTICOVÝCH KERAMICKÝCH  
MATERIÁLŮ**

**Teze disertační práce**

**STUDY OF SINTERING OF NANOCERAMIC MATERIALS**

**Ph.D. Thesis**

**Ing. Petr Dobšák**

Obor:

**Fyzikální a materiálové inženýrství**

Školitel:

**Prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.**

Školitel – specialista

**Doc. RNDr. Karel Maca, Dr.**

Oponenti:

.....  
.....

Datum státní doktorské zkoušky:

.....

Datum odevzdání práce:

.....

Datum obhajoby:

.....

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, slinování, nanokeramika, mikrostruktura keramického polotovaru, distribuce velikosti pórů

## **KEY WORDS**

Alumina, zirconia, sintering, nanoceramics, green body microstructure, pore size distribution

## **MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE:**

Areálová knihovna FSI VUT v Brně, Technická 2896/2, Brno

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b>	<b>4</b>
<b>2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY</b>	<b>4</b>
2.1 Slinování v tuhé fázi	4
2.2 Kinetika slinování	5
2.3 Specifika procesu přípravy nanokeramik	6
<b>3 CÍL PRÁCE</b>	<b>7</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>7</b>
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>8</b>
5.1 Vlastnosti keramických práškových materiálů	8
5.2 Vliv fázového složení na slinování $ZrO_2$	9
5.3 Vliv velikosti částic na kinetiku slinování	9
5.3.1 Vliv velikosti částic na kinetiku slinování $ZrO_2+3mol\% Y_2O_3$	9
5.3.2 Vliv velikosti částic na kinetiku slinování $Al_2O_3$	10
5.4 Vliv mikrostruktury green body na slinování	10
5.5 Vývoj pórů během slinování	10
5.6 Kinetika slinování nanočásticového $ZrO_2$	11
5.7 Struktura nanozrnného $ZrO_2$	11
<b>6 ZÁVĚR</b>	<b>13</b>
<b>ODKAZY</b>	<b>14</b>
<b>PUBLIKACE</b>	<b>16</b>
<b>CITACE (SCI)</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>19</b>
<b>CURRICULLUM VITAE</b>	<b>20</b>

# 1 ÚVOD

Výzkum keramických materiálů a jejich aplikací je v současnosti významně zaměřen do oblasti nanostrukturních keramik. Za nanostrukturní je obecně považován materiál, v jehož struktuře je obsažena alespoň jedna fáze, jejíž alespoň jeden charakteristický rozměr je menší než sto nanometrů [1]. V oblasti nanokeramických materiálů je v současné době řešena jak problematika syntézy prášků, tak i jejich konsolidace, tvarování a následného slinování [1]. Slinovací proces nanočásticových keramik vykazuje, ve srovnání s mikročásticovými pokročilými keramickými materiály, jistá specifika, např. nižší slinovací teploty [2]. Kinetika slinování nanokrystalických materiálů dosud nebyla popsána speciálními modely, ani nebyla ověřena platnost modelů odvozených pro materiály s částicemi většími o řád a více.

## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### 2.1 SLINOVÁNÍ V TUHÉ FÁZI

Hnací silou slinování je energie volného povrchu částic [3]. Proces slinování, stejně jako všechny nevratné děje, je vždy provázen poklesem Gibbsovy energie systému [4]. Ke snižování Gibbsovy energie tuhé soustavy dochází redukcí fázového rozhraní tuhá fáze – plyn přechodem na energeticky výhodnější fázové rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze. Tento děj vede ke vzniku hranic zrn. Povrchová energie částic anorganického materiálu je závislá na zakřivení povrchu [5]. Se zakřivením povrchu se zvyšuje i napětí v povrchové vrstvě. Velikost napětí závisí nepřímo úměrně na poloměru křivosti rozhraní. Plocha konvexního povrchu a tedy i napětí v povrchové vrstvě mohou být sníženy redukcí objemu pod povrchem realizovanou tokem vakancí. Koncentrace vakancí pod konvexním povrchem je nižší než je tomu pod rovinným povrchem, a naopak pod povrchem konkávním je koncentrace vakancí, opět ve srovnání s rovinným povrchem, vyšší. [6]. Díky tomuto koncentračnímu spádu dochází k toku vakancí z oblasti konkávní do oblasti konvexní, resp. k toku atomů opačným směrem. K tomuto jevu dochází prostřednictvím difuze. Difuzní procesy jsou proto nejefektivnějšími mechanismy slinování krystalických látek v tuhé fázi [3]. Pohyb difundujících částic (atomů, iontů, molekul) je řízen koncentračním gradientem. Difuze v tuhých látkách je urychlena díky přítomnosti strukturních defektů v krystalu [4]. Vznik defektů v krystalové struktuře je vyvolán strukturní nedokonalostí (atomy v krystalové mřížce nejsou uspořádány zcela pravidelně) a odchylkami v chemickém složení určeném valencí atomů [4]. V případě jednofázových anorganických systémů o vysoké čistotě - pokročilých polykrystalických keramik - podíl vakancí v krystalu výrazně převažuje nad podílem ostatních typů bodových poruch a difuze v těchto materiálech tedy probíhá především pohybem vakancí. Hlavními směry transportu hmoty jsou definovány základní mechanismy difuzního procesu v tuhých látkách: difuze mřížkou (objemová difuze), povrchová difuze, difuze po hranicích zrn a difuze plynou fází (vypařování – kondenzace).

Výše zmíněné typy difuze, uplatňující se v tuhých látkách, je možné znázornit na základním geometrickém modelu dvou nebo tří kulových částic, které jsou ve vzájemném kontaktu. Provázáním čtyř možných mechanismů transportu hmoty s možnými zdroji atomů nebo iontů lze určit šest základních cest difuzního toku atomů uplatňujících se v průběhu slinování [5].

Tok hmoty jakoukoli z těchto „cest“ směřuje do oblasti kontaktu dvou sousedních částic a vede vždy ke snížení energie soustavy částic anorganického materiálu. Zásadní rozdíl spočívá v tom, že transport materiálu z povrchu částice (ať už povrchovou difuzí, difuzí mřížkou, či vypařováním a kondenzací) pouze mění geometrii pórů, ale nesnižuje vzdálenost mezi středy částic. Tyto procesy tedy nezpůsobují snížení objemu pórů v materiálu (zhuštění), ani smrštění tělesa. K eliminaci pórů a smršťování vedou pouze děje transportující hmotu do oblasti vznikajícího krčku z oblasti hranic zrn.

Slinování probíhá díky transportu částic hmoty – atomů a iontů. K tomu, aby mohlo docházet k přesunům těchto částic, jsou důležité dva faktory. Prvním je slinovací napětí (hnací síla slinovacího procesu), jež bylo zmíněno dříve. Druhým faktorem je mobilita atomů a iontů [4].

Slinování probíhá rychleji při vyšších teplotách díky vyššímu počtu aktivních atomů s energií dostatečnou pro překonání bariéry mezi rovnovážnými polohami a vyššímu počtu neobsazených uzlových bodů krystalové mřížky. Difuze a slinování jsou tedy tepelně aktivované procesy. Míra této teplotní závislosti je dána aktivační energií difuze  $Q$  jejíž hodnota se u keramických materiálů pohybuje v širokém rozsahu od deseti až po několik stovek kJ/mol [1].

## 2.2 KINETIKA SLINOVÁNÍ

Proces slinování, přestože jde o kontinuální děj, nelze popsat jediným adekvátním modelem postihujícím všechny veličiny, které jej ovlivňují. Obvykle se slinovací proces dělí do tří fází. Každé z těchto fází je přiřazen zjednodušený geometrický model typické mikrostruktury.

Počáteční fáze je charakteristická vznikem a rychlým růstem krčků mezi částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu. Propojení částic prostřednictvím krčků zvyšuje mechanickou pevnost keramických polotovarů, ale vede pouze k malým zhutněním. Této fázi slinování proto odpovídá malé lineární smrštění (3-5 %). Poté, co poloměr plochy průřezu krčků propojujících jednotlivé částice dosáhne hodnot 40-50 % poloměru částic, se začíná uplatňovat odlišný geometrický model uspořádání mikrostruktury, platný pro druhou fázi slinování.

Mikrostrukturu keramického materiálu ve druhé fázi slinování, tzv. fáze otevřené pórovitosti, lze přirovnat k houbě, obsahující síť otevřených tubulárních pórů ústících na povrch tělesa [1]. V této fázi slinování dochází ke zhutnění až na 90 % teoretické hustoty - t.h. (hustota daná mřížkovým parametrem [4, 5]). V ideálním případě otevřené tubulární póry smršťují ve svém průměru, ale nemění se jejich délka [7, 8]. V momentu, kdy poměr průměru a délky póru dosáhne kritické velikosti [1] dochází ke kolapsu válcových pórů [10], vzniku izolovaných kulových pórů a přechodu soustavy do třetí fáze slinování.

Ve třetí fázi slinování, tzv. fázi uzavřené pórovitosti (kdy se relativní hustota pohybuje od asi 90% výše [4]), mikrostruktura otevřené pórovitosti zaniká a materiál obsahuje pouze uzavřené póry. K zanikání uzavřených pórů dochází především difuzním tokem po hranicích zrn. Přestože tento třífázový model byl popsán na hrubozrnných keramických systémech, všechny slinovací experimenty dosud provedené v oblasti nanokrystalických keramik [1, 2, 9] nasvědčují tomu, že tento model je platný i pro nanokeramické materiály.

První matematické modely kinetiky slinování byly vytvořeny už na konci čtyřicátých let dvacátého století pro popis počáteční fáze slinování. Byly postaveny na jednoduchém geometrickém modelu dvou hutných kulových částic ve vzájemném kontaktu. Lze říci obecně, že všechny dosud publikované modely kinetiky slinování jsou založeny na představě zjednodušeného modelu geometrie mikrostruktury keramického materiálu. Většina modelů pro první fázi slinování vychází z idealizovaného uspořádání dvou hutných kulových částic, které jsou ve vzájemném kontaktu. S druhou fází slinování je obvykle spojována geometrie síťové válcových pórů, které se navzájem neprotínají a ústí na povrch slinovaného tělesa [10-14]. Ve fázi třetí se kinetika slinování nejčastěji odvozuje z hodnot středních velikostí zrn a pórů. Co se týká distribuce velikostí částic keramiky v surovém tělese, obvykle se předpokládá, že je unimodální, tzn. že obsahuje pouze částice stejného průměru [9]. Výjimečně se objevují pokusy o popis uspořádání dvou či vícemodálního [15]. I v těchto případech však dochází k výraznému zjednodušení, protože pro tyto kinetické modely platí předpoklad lineárního uspořádání částic [15], což znamená, že je zcela zanedbáno vzájemné ovlivňování částic v prostoru. Nejsložitější z modelů slinovacího procesu uvažují plošné uspořádání monomodálních částic [4]. Takovéto modely jsou ale již natolik složité, že je nutné řešit je numericky. Všechna tato zjednodušení jsou užívána z důvodu snadnějšího řešení kinetických rovnic, popisujících velice komplexní slinovací děj. Skutečná mikrostruktura keramického materiálu se od uvedených zjednodušení výrazně liší. Částice v keramických

prášcích jsou nepravidelné mnohostěny [16, 17], obvykle s širokou distribucí velikostí [18]. Velice výrazně ovlivňuje slinovací proces vedle tvaru částic také jejich uspořádání v keramickém polotovaru.

### 2.3 VLIV MIKROSTRUKTURY NA PROCES SLINOVÁNÍ

Popsat jednoznačně mikrostrukturu reálného keramického tělesa nelze, protože není možné popsat tvar a velikost všech pórů a zrn, která je obklopují [19, 20, 21]. Byla popsána závislost povrchového napětí a difuzního toku materiálu na zakřivení povrchu. Tyto dva jevy jsou základními principy, jimiž se řídí změny geometrie mikrostruktury keramických látek, ke kterým dochází během slinování [22]. Zakřivení fázového rozhraní v průběhu slinování je určeno dihedralním úhlem  $\psi$ , a koordinačním číslem daného zrna, či póru [23, 24]. Koordinační číslo póru udává počet částic, se kterými je daný pór v kontaktu a které tvoří jeho „povrch“ [6]. Kingery a Francois zavedli pojem tzv. kritického koordinačního čísla  $R_c$  [4]. Pouze póry, jejichž koordinační číslo je nižší než kritické, jsou termodynamicky nestabilní a budou v průběhu slinování zanikat [25]. K zaniknutí stabilního póru s koordinačním číslem vyšším než je kritické, může dojít díky růstu zrn, který je souběžným dějem slinovacího procesu [6]. V okamžiku, kdy hodnoty koordinačních čísel velkých pórů splňují relaci  $R < R_c$ , póry se stávají nestabilními a mohou zaniknout. Z mikrostrukturního hlediska je tedy pro průběh procesu slinování velice důležitá distribuce velikosti pórů obsažených v materiálu ve srovnání s velikostí částic [24, 26, 27].

Keramické prášky s částicemi o velikosti v řádu jednotek  $\mu\text{m}$  a menšími mají tendenci tvořit shluky, zejména působením van der Waalsových sil [1]. Tyto shluky se nazývají agregáty (pevně vázané) nebo aglomeráty (vázané slaběji). Tendence tvořit takovéto substrukturní jednotky je tím silnější, čím menší jsou keramické částice. Agregáty a aglomeráty způsobují vznik dvou typů pórů v mikrostruktuře surového tělesa [6]. Jsou to jednak malé póry s nízkými koordinačními čísly nacházející se uvnitř hutně uspořádaných shluků (agregátů, aglomerátů), k jejichž zániku dochází v prvních dvou fázích slinování. Druhým typem pórů jsou meziaglomerátové póry, které jsou ve srovnání s póry uvnitř aglomerátů řádově větší, s vysokým koordinačním číslem [28]. Takovéto póry přechází až do konečné fáze slinovacího procesu a zanikají až poté, co se v důsledku růstu zrn uvnitř aglomerátu dostane jejich koordinační číslo pod kritickou hodnotu  $R_c$ . Meziaglomerátové póry a tím i samotný proces aglomerace je tedy limitujícím faktorem získání hutné jemnozrné struktury beztlakým slinováním [29].

Jedním z důležitých parametrů mikrostruktury je velikost částic. Už v roce 1950 publikoval Herring svůj „měřítkový zákon“ [30], který popisuje vliv velikosti částic na kinetiku slinování. Z Herringova zákona plyne, že čím menší jsou částice, tím kratší je doba potřebná ke slinutí při dané teplotě. U slinování v pevné fázi, kde se uplatňuje zejména difuze je vliv velikosti částic velmi významný. Herringova zákona lze využít k identifikaci typu difuze, kterým dochází za daných podmínek k transportu hmoty během slinování. Za určitých předpokladů lze Herringova zákona využít i k odhadu slinovacích teplot v závislosti na velikosti částic.

### 2.4 SPECIFIKA PROCESU PŘÍPRAVY NANOKERAMIK

Jak bylo popsáno v předchozí kapitole, proces slinování je obvykle dělen do tří fází. Z dosud publikovaných výsledků je patrné, že toto dělení, odvozené pro materiály s velikostí částic v řádu desítek mikrometrů a větší, platí i pro nanokeramické materiály. Slinování nanočásticových keramik však vykazuje jistá specifika [1]. Předpokládá se, že díky malým rozměrům částic, rychlé povrchové difuzi a zbytkovým napětím [31] by v nanokrystalických materiálech mohlo docházet v první fázi slinování k procesu přeuspořádání zrn rotací a pokluzy podél hranic zrn [32]. Tento jev by umožňoval dosažení rovnoměrnějšího uspořádání částic ve struktuře slinovaného tělesa.

Nanometrové částice ve vzájemném kontaktu jsou ve srovnání s mikrometrovými výrazněji ovlivňovány orientací krystalové mřížky. Bylo zjištěno, že krčky mezi nanometrovými částicemi



vznikají nejdříve v oblastech krystalograficky vhodně orientovaných ploch povrchu zrn, které jsou ve vzájemném kontaktu [33].

Nanočásticové keramické práškové materiály jsou unikátní velice nízkou aktivační energií slinování. Např. aktivační energie povrchové difuze nanočásticového  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pohybuje okolo  $230 \text{ kJ mol}^{-1}$  [34], zatímco pro konvenční  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obvykle uvádí aktivační energie povrchové difuze okolo  $540 \text{ kJ mol}^{-1}$  [34] (hodnoty publikované různými autory se od sebe mírně liší).

Dalším faktorem charakteristickým pro nanočásticové materiály je vysoká hnací síla slinování ve srovnání s konvenčními keramickými prášky s hrubší strukturou [1, 35]. Pro  $\gamma \approx 1 \text{ J m}^{-2}$  je slinovací napětí v mikrostruktuře surového tělesa s póry o střední velikosti  $1 \mu\text{m}$  rovno  $\sigma = 2 \text{ MPa}$ , zatímco pro póry o velikosti  $5 \text{ nm}$  odpovídá hodnotě  $\sigma = 400 \text{ MPa}$  [1]. To je důvodem platnosti teorie, že nanokeramické materiály je možné slinovat za výrazně nižších teplot než je tomu běžné u keramik mikrometrových.

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem dizertační práce bylo studium kinetiky slinovacího procesu nanočásticových keramických materiálů na bázi oxidu zirkoničitého a oxidu hlinitého a srovnání získaných výsledků s keramikou vycházející ze submikročásticových keramických práškových materiálů. Řešení tohoto cíle bylo prováděno v pěti krocích :

- A) Stanovení vlivu fázového složení na slinování oxidu zirkoničitého
- B) Vliv velikosti částic na kinetiku slinování oxidu zirkoničitého a oxidu hlinitého
- C) Studium vlivu mikrostruktury keramického polotovaru (green body) na slinovací proces oxidu zirkoničitého a oxidu hlinitého
- D) Vývoj mikrostruktury keramiky na bázi oxidu zirkoničitého během slinování
- E) Ověření platnosti vybraných modelů popisujících kinetiku slinování mikrometrového oxidu zirkoničitého pro keramiky vycházející z nanočástic

### 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### *Materiály*

Pro přípravu keramických polotovarů, tzv. „green bodies“ bylo použito oxidu hlinitého tří různých typů (A(Rey), A(TM-DAR), A(NA)35) a celkem deseti typů komerčně dostupných i na našem pracovišti syntetizovaných práškových materiálů na bázi oxidu zirkoničitého které se lišily obsahem stabilizujícího oxidu ytritého. Materiál Z-0Y(NA) byl bez stabilizace  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , materiály B248 a B262 obsahovaly 1,5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , materiály TZ-3YB, Z-3Y(NP), Z-3Y(NA), B222, B247 a B261 byly dopovány 3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Materiál Z-8Y(NA) byl stabilizován 8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Keramické prášky, připravené na našem pracovišti (B222, B247, B248, B261a B262), byly připraveny sol - gel syntézou z roztoků propanolátu zirkoničitého a dusičnanu ytritého. Získaný produkt byl několikrát promyt destilovanou vodou až bylo pH neutrální. Po vysušení na  $100^\circ\text{C}$  byla amorfní prášková sraženina převedena na krystalickou fázi kalcinací ve vzdušné atmosféře v peci při teplotě  $450^\circ\text{C}$  po dobu 5h. Prášky B222, B247, B248 byly dále atritorově mlety v izopropanolu po dobu 24 hodin a poté volně vysušeny na vzduchu.

#### *Příprava experimentálních vzorků*

Keramické prášky byly tvarovány metodou izostatického lisování. Keramický prášek byl vsypán do latexové formy o průměru  $40 \text{ mm}$  v sypné výšce  $5 - 8 \text{ mm}$ . Forma byla uzavřena a vakuována rotační vývěvou po dobu cca 5 minut. Po vložení do tlakové komory izostatického lisu byl autokláv tlakován na příslušný tlak. Pro lisování jednotlivých prášků bylo použito různých tlaků od  $50 \text{ MPa}$  do  $1000 \text{ MPa}$ .

Vzorky lisované tlaky 500, 700 a 1000 MPa byly nejprve lisovány tlakem 300 MPa. Takto získané výlisky byly poté vloženy do nové, menší latexové formy, znovu vakuovány a dolisovány příslušným vyšším tlakem. Vylisovaná tělesa byla rozřezána na hranoly o rozměrech cca 4x4x15 mm.

### ***Slinování***

Pro stanovení kinetických křivek slinovacího procesu bylo použito vysokoteplotního dilatometru (L70/1700, Linseis) s vertikálním měřicím systémem z oxidu hlinitého, umístěným ve vzdušné atmosféře. Vzorek byl ve vertikální poloze vložen do měřicího systému a zatížen přítlačnou silou 200 mN. Slinování probíhalo vždy ve vzdušné atmosféře režimem s konstantní rychlostí ohřevu +5°C/min na požadovanou teplotu (až do 1500°C). Na konečné teplotě pak byla zařazena příslušná prodleva. Pro stanovení vývoje mikrostruktury byl proveden experiment sekvenčního slinování v superkanthalové peci se vzdušnou atmosférou. Vzorky byly postupně slinovány ohřevem +5°C/min na teploty 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C, TZ-3YB pak i na vyšší teploty 1300, 1400 a 1500°C. Ochlazování probíhalo rychlostí 20°C/min do cca 600°C, pak volně.

### ***Metody hodnocení***

Měrný povrch prášků (SSA – „Specific Surface Area“) byl stanoven odsorbí dusíku, metodou BET (Chembet-3000, Quantachrome). Z hodnot měrného povrchu byla stanovena střední velikost částic, za předpokladu jejich kulového tvaru. Fázové složení prášků bylo určeno RTG-difrakcí (X'pert, Philips). Relativní hustota vzorků před slinováním i po slinování byla stanovena na základě Archimedova zákona (EN 623-2). Distribuce velikostí pórů keramických polotovarů byla stanovena rtuťovou porozimetrií (Pascal 440, Thermo Finnigan). Hodnoty velikostí pórů jednotlivých keramických polotovarů byly stanoveny jako průměry pórů s největší četností (MFPD – „most frequent pore diameter“), jejichž hodnoty byly odečítány v místech lokálních maxim křivek distribucí velikostí pórů.

Závislosti relativní hustoty na teplotě a čase  $\rho_{rel} = f(t, T)$  při slinování byly určeny ze smrštění  $\varepsilon = f(t, T)$  zaznamenávaného dilatometrem a z naměřené konečné relativní hustoty vzorků po slinutí. Při tomto převodu byla od naměřených hodnot smrštění odečítána dilatace vzorku zjištěná z křivky chladnutí slinutého vzorku a byla korigována i případná anizotropie slinování.

Mikrostruktura prášků, polotovarů po lisování i slinuté keramiky byla pozorována elektronovým rastrovacím mikroskopem (XL 30, Philips). Hodnocení mikrostruktury bylo prováděno obrazovou analýzou (software Atlas, Tescan).

## **5 VÝSLEDKY A DISKUZE**

### **5.1 VLASTNOSTI KERAMICKÝCH PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ**

Velikost částic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramických práškových materiálů se pohybovala od 30 nm (A(NA)35) do 240 nm (A(Rey)). Prášky A(Rey) a A(TM-DAR) se submikrometrickými částicemi byly tvořeny fází alfa, nanočásticový A(NA)35 byl tvořen směsí fází alfa a gama. Tvar volných částic materiálu A(TM-DAR) se jevil jako přibližně kulový, materiál obsahoval shluky o velikosti 5 – 25 μm. V materiálu A(Rey) byly patrné volné částice nepravidelného tvaru s širší distribucí velikostí ve srovnání s A(TM-DAR). Materiál A(Rey) byl téměř bez aglomerátů. Práškový keramický materiál označený A(NA)35 měl ve srovnání s předchozími dvěma typy materiálů poměrně malý podíl volných částic o velikosti odpovídající měrnému povrchu. Většina částic byla vázána ve shlucích o velikostech od cca 200 nm až do cca 5 μm. V tomto prášku se také vyskytovaly částice výrazně nepravidelného tvaru a velikosti značně převyšující střední velikost určenou z BET.

Velikost částic ZrO<sub>2</sub> keramických práškových materiálů se pohybovala od 8 nm (B261) do 62 až 67 nm (TZ-3YB, Z-3Y(NA)). V ZrO<sub>2</sub> prášcích se vyskytovala monoklinická (M), tetragonální (T)

a kubická fáze (C). Jejich zastoupení v jednotlivých materiálech bylo úměrné obsahu  $Y_2O_3$  v materiálu. Z morfologie  $ZrO_2$  keramických práškových materiálů bylo patrné, že částice měly přibližně kulový charakter. Jednotlivé typy  $ZrO_2$  vykazovaly různou míru aglomerace. V materiálu Z-0Y(NA) byly obsaženy shluky nepravidelných tvarů o velikosti od cca 0,5  $\mu m$  až do cca 70  $\mu m$ . Materiál Z-3Y(NA) obsahoval pravidelné aglomeráty o velikosti okolo 20  $\mu m$  s užší distribucí velikostí ve srovnání s Z-0Y(NA). Obdobnou morfologii jako Z-3Y(NA) měl i materiál Z-8Y(NA), pouze aglomeráty byly menší, jejich velikost se pohybovala okolo 10  $\mu m$  a měly méně pravidelný tvar. Nejméně aglomerovaný byl materiál TZ-3YB se střední velikostí částic (62 nm) a materiál B261, jehož částice byly nejmenší (8 nm).

## 5.2 VLIV FÁZOVÉHO SLOŽENÍ NA SLINOVÁNÍ $ZrO_2$

V dostupných zdrojích odborné literatury problematika vlivu fázového složení na slinování oxidu zirkoničitého dosud nebyla řešena. Experimenty byly provedeny s keramickými práškovými materiály s monoklinickou (Z-0Y (0 mol %  $Y_2O_3$ )), tetragonální (Z-3Y (3 mol %  $Y_2O_3$ )) a kubickou (Z-8Y (8 mol %  $Y_2O_3$ )) krystalovou strukturou. Jako kritérium pro porovnání vlivu obsahu dopujícího  $Y_2O_3$  (a tedy fázového složení) na slinování byla stanovena relativní hustota vzorků dosažená po slinutí při 1100°C/4h. Relativní hustoty vzorků nedopovaného  $ZrO_2$  nabývaly hodnot v rozsahu 75,1 až 93,7 % t.h. (t.h. = 5,82 g/cm<sup>3</sup> [4]). Oxid zirkoničitý s 1,5 mol %  $Y_2O_3$  dosahoval konečných relativních hustot mezi 84,3 a 99,5 % t.h. (t.h. = 6,12 g/cm<sup>3</sup> [4]). Tetragonální  $ZrO_2$  s 3 mol %  $Y_2O_3$  byl slinut na hustoty v rozmezí 57,3 až 99,8 % t.h. (t.h. = 6,08 g/cm<sup>3</sup> [4]). Relativní hustoty vzorků připravených slinováním kubického oxidu zirkoničitého (t.h. = 5,99 g/cm<sup>3</sup> [4]) stabilizovaného 8 mol % oxidu ytritého nabývaly hodnot 65,6 až 91,8 % t.h. Jednotlivé soubory byly považovány za nezávislé výběry ze spojitých rozdělení a byly navzájem statisticky srovnávány. Protože v literatuře není charakterizována distribuční funkce rozdělení relativních hustot, bylo pro testování totožnosti jednotlivých výběrů použito analýzy rozptylu neparametrickým Kruskal - Wallisovým testem. Na základě výsledků analýzy provedené pomocí programu Statistica 6.0 nebylo možné hypotézu o totožnosti souborů zamítnout na hladině pravděpodobnosti 95 %. Soubory tedy nemohly být považovány za rozdílné, vliv fázového složení na relativní hustotu oxidu zirkoničitého nebyl prokázán. Lze říci, že pokud je proces slinování oxidu zirkoničitého nějakým způsobem ovlivněn jeho fázovým složením, je jeho vliv překryt jinými faktory, které slinování ovlivňují daleko výrazněji. Při studiu těchto určujících faktorů (velikost částic, počáteční hustota a mikrostruktura keramických polotovarů) [36-39] byl proto případný vliv fázového složení zanedbán a v některých případech byly srovnávány materiály s různým obsahem oxidu ytritého.

## 5.3 VLIV VELIKOSTI ČÁSTIC NA KINETIKU SLINOVÁNÍ

Vliv velikosti keramických částic na slinovací proces byl hodnocen na tetragonálním oxidu zirkoničitém (stabilizovaném 3% oxidu ytritého) a na oxidu hlinitém. Jako srovnávací kritérium byla zvolena teplota maximální rychlosti slinování, které je dosahováno ve druhé fázi slinování (v oblasti otevřené pórovitosti).

### 5.3.1 Vliv velikosti částic na kinetiku slinování $ZrO_2+3mol\%Y_2O_3$

Byla srovnávána kinetika slinování submikrometrového ( $d = 62$  nm) a nanokrystalického ( $d = 8$  nm) oxidu zirkoničitého stabilizovaného 3 mol %  $Y_2O_3$  s obdobnou relativní hustotou keramického polotovaru (41 - 42 % t.h.). Maximální rychlost slinování submikrozmrného vzorku TZ-3YB nastala při teplotě 1282°C. Teplota maximální rychlosti slinování nanozmrného vzorku B261 byla odečtena ze slinovací křivky a byla rovna 1029°C, tzn. byla o 253°C nižší ve srovnání s teplotou maximální rychlosti slinování mikročásticového TZ-3YB.

### 5.3.2 Vliv velikosti částic na kinetiku slinování $\text{Al}_2\text{O}_3$

Byl studován slinováním tří typů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s různou střední velikostí částic od 30 do 240 nm. Podle teorie o vlivu velikosti částic [5, 30, 40 - 43] a v souladu s výsledky získanými na  $\text{ZrO}_2$  bylo předpokládáno, že materiál A(NA)35 s částicemi se střední velikostí 30 nm bude slinovat při nejnižší teplotě a že s rostoucí velikostí částic se budou zvyšovat i teploty slinování. Tomuto předpokladu ale odpovídaly pouze slinovací křivky vzorků A(Rey) a A(TM-DAR), na rozdíl od nanočásticového A(NA)35 jehož slinovací teplota byla o více jak  $100^\circ\text{C}$  vyšší ve srovnání s A(TM-DAR), přestože A(NA)35 měl asi třetinovou velikost částic. Důvodem byl pravděpodobně různý stupeň aglomerace keramických práškových materiálů, což bylo potvrzeno SEM analýzou mikrostruktury keramických polotovarů a morfologie keramických práškových materiálů. Z uvedených výsledků je zřejmé, že jednoznačný vztah mezi velikostí částic a slinovací teplotou existuje jen pro omezenou skupinu materiálů (v našem případě to bylo  $\text{ZrO}_2$  s kulovými a neaglomerovanými částicemi), v reálné praxi je nutno kromě velikosti částic uvažovat i uspořádání částic v keramickém polotovaru.

## 5.4 VLIV MIKROSTRUKTURY GREEN BODY NA SLINOVÁNÍ

V této části disertační práce byla pozornost zaměřena na vliv mikrostruktury keramického polotovaru na slinování. Bylo provedeno slinování keramických těles obdobné výchozí relativní hustoty připravených izostatickým lisováním tří typů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášků stejného výrobce (NanoAmorph), které měly obdobnou velikost částic. Tím byl omezen faktor vlivu velikosti částic a rozdílné relativní hustoty na slinovací teplotu. Z výsledků bylo zřejmé, že s klesající střední a maximální velikostí pórů klesala teplota počátku slinování a rostla konečná hustota slinuté keramiky, připravené z částic obdobné velikosti. Důležitým parametrem popisujícím kinetiku slinování se ukázal být podíl střední velikosti póru a střední velikosti částic. Čím nižší byla tato hodnota pro materiály s obdobnou velikostí částic, tím nižší byla jejich slinovací teplota a tím vyšší byla dosažená konečná hustota.

## 5.5 VÝVOJ PÓRŮ BĚHEM SLINOVÁNÍ

Vývoj porozity keramického materiálu během slinování byl studován na dvou typech  $\text{ZrO}_2$ . Submikročástečkový TZ-3YB byl slinován postupně při teplotách  $600$  až  $1300^\circ\text{C}$  a byla zjišťována jeho relativní hustota a distribuce velikostí pórů. Bylo zjištěno, že střední velikost pórů vzrůstala z  $19,3$  nm (keramický polotovar) na  $21,9$  nm ( $600^\circ\text{C}$ ) a  $24,6$  nm ( $1100^\circ\text{C}$ ). Poté se začala střední velikost pórů zmenšovat až na hodnoty blízké nule při slinovací teplotě  $1500^\circ\text{C}$ , kdy bylo dosaženo  $99,8\%$  t.h. Bylo zjištěno, že proces růstu pórů nanočásticového oxidu zirkoničitého byl výraznější, než tomu bylo v případě submikrometrového oxidu zirkoničitého. Velikost meziaglomerátových pórů  $d_{p2}$  se až do teploty  $600^\circ\text{C}$  neměnila, zatímco velikost intraaglomerátových pórů  $d_{p1}$  a relativní hustota mírně narůstaly až do začátku první fáze slinování, kdy se nárůst velikostí pórů  $d_{p1}$  i  $d_{p2}$  výrazně zvyšoval a od teploty  $700^\circ\text{C}$  narůstal s přibližně konstantní směrnici až do teploty  $900^\circ\text{C}$ . Tady se rychlost růstu intraaglomerátového  $d_{p1}$  mírně snížila, zatímco  $d_{p2}$  rostl se stále stejnou směrnici. Změna směrnice nárůstu poloměru  $d_{p1}$  by mohla být vysvětlena tím, že koordinační číslo pórů se s rostoucí teplotou snižovalo v důsledku růstu zrn a póry se mohly stávat nestabilními a začínat se zmenšovat. Je zajímavé, že výchozí poměr  $d_{p1}/d$  odpovídající struktuře keramického polotovaru Z-0Y byl mnohem menší než u polotovaru TZ-3YB a póry  $d_{p1}$  ve výlisku Z-0Y měly tedy menší koordinační číslo než tomu bylo u TZ-3YB, přesto rostly daleko výrazněji. Ke zpomalení nárůstu poměru velikosti pórů a průměru zrna docházelo u Z-0Y při teplotě  $800^\circ\text{C}$  a to jak pro intraaglomerátové ( $d_{p1}$ ) tak pro interaglomerátové ( $d_{p2}$ ) póry.

## 5.6 KINETIKA SLINOVÁNÍ NANOČÁSTICOVÉHO ZrO<sub>2</sub>

Cílem následující části bylo zjistit, zda tyto rozdílně slinující vzorky podléhají stejným mechanismům slinování, vyjádřeným teoretickými modely. Vzorek TZ-3YB během nárůstu teploty neměnil svou hustotu až do teplot okolo 980°C, kdy se začínaly tvořit krčky mezi částicemi (první fáze slinování) a docházelo k jejich postupnému růstu a přechodu do druhé fáze slinování (cca 1150°C). Třetí fáze uzavřené pórovitostí nebyla zřejmá z teplotní závislosti zhutňování, byla rozeznatelná pouze na časové závislosti zhutňování v průběhu slinování. Obdobně i v případě B261 byla třetí fáze slinování v grafu teplotní závislosti skryta do čtyřhodinové prodlevy na 1100°C. Pokud srovnáme první fáze slinování B261 a TZ-3YB, je vidět že nanočásticový ZrO<sub>2</sub> má první fázi slinování rozloženou do širokého teplotního pásu (cca 300 až 930°C), zatímco křivka kinetiky slinování mikročásticového TZ-3YB vykazuje v první fázi slinování poměrně ostrou změnu směrnice na krátkém teplotním úseku (980°C až 1150°C). Důvodem smršťování nanočásticového B261 již při nízkých teplotách by mohly být dva jevy. Prvním možným důvodem je délková změna v důsledku desorbce molekul plynu a par adsorbovaných na povrchu keramických částic [21]. Protože submikročásticový TZ-3YB má několikanásobně menší měrný povrch ve srovnání s B261, je na jeho povrchu adsorbováno menší množství adsorbentů, jejichž desorbce se projeví menší změnou délky vzorku (bereme-li v úvahu adsorbci dusíku N<sub>2</sub> s molekulou o velikosti 0,36 nm [4] a předpokládáme-li vytvoření monomolekulární vrstvy N<sub>2</sub> na povrchu keramických částic oxidu zirkoničitého, potom desorbci vyvolané smrštění by bylo 4,3 % v případě nanočásticového B261 s velikostí částic  $d = 8$  nm a pouze 0,6 % v případě TZ-3YB s částicemi o velikosti  $d = 62$  nm). Druhé možné vysvětlení smrštění nanomateriálu při nízkých teplotách vychází z hypotézy „nulté“ fáze slinování [1]. Důsledkem velké křivosti povrchu nanometrických částic je vysoká hnací energie slinovacího procesu. Difuze proto může začít probíhat u nanokeramik při výrazně nižších teplotách, než je tomu v případě mikročásticových materiálů. Především v místech kontaktu krystalograficky vhodně orientovaných nanočástic [44 - 47] může docházet k tvorbě primárních krčků, případně pokluzům částic či jejich vzájemné rotaci. Všechny tyto jevy mohou v důsledku způsobit zvýšení relativní hustoty (smršťování) nanočásticových vzorků už za relativně nízkých teplot. Tento proces bývá někdy nazýván „nultou“ fází slinování nanočásticových materiálů [1]. Výsledné smrštění B261 mezi teplotami 300 až 930 °C je pravděpodobně způsobeno kombinací procesů desorbce plynů a tvorby vazeb (krčků) mezi nanometrovými částicemi.

## 5.7 STRUKTURA NANOZRNNÉHO ZrO<sub>2</sub>

V úvodu byl pojem nanokeramický materiál vymezen jako nekovový anorganický materiál s polykrystalickou (popř. kompozitní) strukturou obsahující strukturální jednotky (zrna), jejichž alespoň jeden rozměr je menší než 100 nm [1]. V rámci této dizertační práce se podařilo připravit objemovou keramiku na bázi oxidu zirkoničitého, která splnila tuto podmínku a byla tedy nanokrystalická. Z nanočásticového B261, který byl lisován tlakem 300MPa, byla slinováním při 1100°C po dobu 4h připravena objemová nanometrová keramika s vysokou relativní hustotou 98,9 % t.h. při střední velikosti zrn 65 nm je jasně patrná nanozrnná struktura tohoto vzorku bez patrných pórů. Stejný materiál byl ve spolupráci s Fraunhoferovým Institutem (Dresden, SRN) izostaticky lisován vysokým tlakem 1000 MPa, s cílem dosáhnout hutnějšího a rovnoměrnějšího uspořádání částic a tím i snížení velikosti pórů v keramickém polotovaru. Velikost pórů s maximální četností vzorku lisovaného tlakem 300 MPa byla 6,9 nm. Lisováním tlakem 1000 MPa byla hodnota velikosti pórů s maximální četností snížena až pod nejmenší měřitelnou hodnotu rtuťového porozimetru (3,6 nm). Z naměřené části distribuční křivky materiálu B261 lisovaného tlakem 1000 MPa byl za předpokladu obdobného tvaru distribučních křivek pórů vzorků lisovaných tlaky 300 a 1000 MPa odhadnut průměr póru s maximální četností na asi 3 nm. Vysokým lisovacím tlakem byly tedy z mikrostruktury keramického polotovaru odstraněny

největší póry, což se, v souladu s výsledky uvedenými v kap. 5.4, projevilo na křivkách kinetiky slinování. Zatímco vzorek lisovaný 300 MPa měl při dosažení teploty 1100°C relativní hustotu 82 % t.h., vzorek lisovaný 1000 MPa měl při stejné teplotě (v tomtéž čase) relativní hustotu 98,2 % t.h. Poměrně vysoké relativní hustoty (99,4 % t.h.) vzorku lisovaného tlakem 1000 MPa by podle slinovací křivky bylo dosaženo na teplotě 1100°C při prodlevě kratší než 1h, což by mohlo vést ke snížení velikosti zrn v konečné struktuře na úkor pouze minimálního snížení konečné relativní hustoty o 0,2 % ve srovnání se vzorkem slinovaným na teplotě 1100°C po dobu 4h, jehož zrna měla velikost 65 nm. U materiálu lisovaného tlakem 300 MPa by stejné zkrácení doby prodlevy na teplotě 1100°C vedlo pravděpodobně také k získání menších zrn, ale snížení konečné relativní hustoty by bylo 11x větší (2,2 % ) ve srovnání s materiálem lisovaným tlakem 1000 MPa. Další výzkum v této oblasti by bylo vhodné zaměřit na optimalizaci teplotního profilu s ohledem na konečnou velikost zrn.

## 6 ZÁVĚR

V dizertační práci bylo studováno slinování nanočásticového a submikročástečového oxidu zirkoničitého a oxidu hlinitého. Ze získaných výsledků vyplývají tyto závěry:

Fázové složení oxidu zirkoničitého, jehož rozdílnost u jednotlivých vzorků byla zajištěna použitím různého obsahu stabilizujícího oxidu yttritího od 0 do 8 mol %, nemělo rozhodující vliv na slinování nanočásticového a submikročástečového oxidu zirkoničitého.

Z Herringova měřítkového zákona byl odvozen vztah pro výpočet slinovacích teplot materiálů s odlišnou velikostí částic. Odvozený vztah dobře popisoval relaci mezi velikostí částic a slinovací teplotou submikročástečového a nanočásticového oxidu zirkoničitého, jejichž částice měly přibližně kulový tvar a byly slabě aglomerované. U oxidu hlinitého nebyly vypočtené teploty v dobré shodě s experimentem. Především pro nanočásticový oxid hlinitý byla skutečná teplota slinování výrazně vyšší než teplota určená výpočtem. Důvodem byla silná aglomerace keramického práškového materiálů a také nepravidelnost tvaru částic.

Rozhodující vliv na kinetiku slinování měla mikrostruktura slinovaných polotovarů. S klesajícím poměrem velikostí pórů k velikosti částic klesala slinovací teplota a rostla konečná hustota keramických materiálů (s obdobnou velikostí částic výchozího keramického polotovaru). S rostoucí velikostí pórů ve výchozím polotovaru rostla slinovací teplota. Ze získaných výsledků vyplynula důležitost eliminace stabilních pórů s vysokými koordinačními čísly při přípravě keramických polotovarů.

Pro slinování submikročástečového a nanočásticového oxidu zirkoničitého byl platný stejný model kinetiky slinování. Aktivační energie nanočásticového oxidu zirkoničitého byla méně než poloviční ve srovnání se submikročástečovým oxidem zirkoničitým. Pro slinování nanočásticového oxidu zirkoničitého byla charakteristická tzv. „nultá“ fáze slinování. Bylo zjištěno, že procesy uplatňující se v „nulté“ fázi slinování jsou tepelně aktivované a byla určena jejich aktivační energie.

V průběhu slinování submikrometrického oxidu zirkoničitého docházelo v oblasti otevřené porozity k malému počátečnímu nárůstu střední velikosti pórů (1,3 násobku původní velikosti). Při slinování nanočásticového oxidu zirkoničitého byl proces růstu pórů v počátečních fázích slinování daleko výraznější (5,5 násobek původní velikosti). Na vyšším nárůstu střední velikosti pórů nanočásticového oxidu zirkoničitého se kromě preferenčního slinování aglomerátů podílel pravděpodobně také přeuspořádací proces v nulté fázi slinování.

V rámci této dizertační práce byla vyvinuta technologie přípravy objemové keramiky na bázi oxidu zirkoničitého s vysokou hustotou (99,6 % t.h.) a nanometrovou velikostí zrn (65 nm).

## ODKAZY

- [1] M.J. Mayo: Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles: *Int. Materials Reviews* 41 [3] 85-115 (1996)
- [2] W.Zheng, L.Gao, L.Gui, J.Guo: Sintering Kinetics of  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder, *Ceram. Int.*, 25 (1999) 723-726
- [3] H.E. Exner: Principles of Single Phase Sintering, *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*, Tel-Aviv, Israel, 1979
- [4] M.N. Rahaman: *Ceramic Processing and Sintering*: Marcel Dekker, Inc., 1995
- [5] W.D. Kingery, K.H. Bowen, R.H. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, Second Edition: John Wiley & Sons. Inc., 1976
- [6] F.F. Lange, B.I. Davis: Sinterability of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders: The Role of Pore Coordination Number Distribution: *Advances in Ceramics*
- [7] T. Ikegami, Y. Moriyoshi: Intermediate Stage Sintering of Homogenously Packed Compact: *J.Am.Ceram.Soc.*, 67 [3] 174-178 (1984)
- [8] T.K. Gupta: Instability of Cylindrical Voids in Alumina: *J.Am.Ceram.Soc.*, 61 [5,6] 191-197 (1978)
- [9] P.L. Chen, I.W. Chen: Sintering of Fine Oxide Powders II, Sintering Mechanisms: *J.Am.Ceram.Soc.*, 80 [3] 637-645 (1997)
- [10] L.V. Cordon, W.E. Martinsen: Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a dc Glow Discharge: *Nature Phys. Sci.*, 241, 86-87 (1973)
- [11] W. Jost: *Diffusion in solids, Liquids, Gases*: 3. edition, pp.489-535, Academic Press, New York (1960)
- [12] D.L. Johnson: Ultra Rapid Sintering: *Materials Science Research*, 16 243-252 (1983)
- [13] A.W. Searcy: Theory for Sintering in Temperature Gradients: Role of Long -Range Mass Transport: *J.Am.Ceram.Soc.*, 70 [3] C61-C62 (1987)
- [14] J. Wang, R. Raj: Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia and Titania: *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 [5] 1172-1175 (1990)
- [15] R.L. Coble: Effect of Particle-Size Distribution in Initial Stage of Sintering, *J.Am.Ceram.Soc.*, 56 [9] 461-466 (1973)
- [16] G.Q. Lu: Evolution of the Pore Structure of a Ceramic Powder Compact During Sintering: *J. of Materials Processing Technology*, 59 297-302 (1996)
- [17] Y. Zhou, M.A.Rahaman: Effect of Redox Reaction on the Sintering Behavior of Cerium Oxide: *Acta Mater.*, 45 [9] 3635-3639 (1997)
- [18] M.A.C.G. Van de Graaf, J.H.H. Ter Maat, A.J. Burggraaf: Microstructure and Sintering Kinetics of Highly Reactive ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics: *J. Mat. Sci.*, 20 1407-1418 (1985)
- [19] A. Roosen, H. Hausner: Sintering kinetics of ZrO<sub>2</sub> Powders: *Advances in ceramics*
- [20] D.L.Johnson, I.B.Cutler: Diffusion sintering I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compact: *J.Am.Ceram.Soc.*, 46 [11] 541-545 (1963)
- [21] D.L.Johnson, I.B.Cutler: Diffusion sintering II, Initial Sintering Kinetics of Alumina: *J.Am.Ceram.Soc.*, 46 [11] 545-550 (1963)
- [22] Y. Moriyoshi, W. Komatsu: Kinetics of Initial Sintering with Grain Growth: *J.Am.Ceram.Soc.*, 53 [12] 671-675 (1970)
- [23] J. Zhao, M.P.Harmer: Effect of Pore Distibution on Microstructure Development: II, First and Second Generation Pores: *J.Am.Ceram.Soc.* 71 [7] 530-539 (1988)
- [24] F.F. Lange: Sinterability of Agglomerated Powders: *J.Am.Ceram.Soc.*, 67 [2] 83-89 (1984)
- [25] E.B. Salmovich, F.F. Lange: Densification of Large Pores I, Experiments: *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 [9] 2498-2508 (1992)



- [26] D.M Liu, W.J. Tseng: Influence of Solid Loading on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Ceramic Injection Mouldings: *J.Mat. Sci.*, 32 6475-6481 (1997)
- [27] J. Kanters, U. Eisele, J. Rodel: Effect of Initial Grain Size on Sintering Trajectories: *Acta Mater.*, 48 1239-1246 (2000)
- [28] J. Zhao, M.P.Harmer: Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores: *J.Am.Ceram.Soc.*, 71 [2] 113-120 (1988)
- [29] F.S. Shiau, T.T. Fang, T.H. Leu: Effect of Particle Size Distribution on the Microstructural Evolution in the Intermediate Stage of Sintering: *J.Am.Ceram.Soc.*, 80 [2] 280-296 (1997)
- [30] C. Herring: Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena: *J. of Applied Physics*, 21 301-303 (1950)
- [31] B. Kellett, F.F. Lange: Stress Induced by Differential Sintering in Powder Compacts: *J.Am.Ceram.Soc.*, 67 [5] 369-371 (1984)
- [32] O.J. Whittemore, J.A. Varela: Initial Sintering of ZnO: , *J.Am.Ceram.Soc.*, (Nov. 1981)
- [33] A. Roosen, H.K. Bowen: Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders: *J.Am.Ceram.Soc.*, 71 [11] 970-977 (1988)
- [34] R.M. German: *Sintering Theory and Practice*: John Wiley & Sons. Inc., 1996
- [35] J.S. Raut, R.B. Bhagat, K.A. Fichthorn: Sintering of Aluminum Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study: *NanoStructured Mat.*, 10 (1998) 837-851
- [36] Y. Estrin, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman: Thermodynamic Effects on The Kinetics of Vacancy-Generating Processes: *Acta Mater.*, 47 3541-3549 (1999)
- [37] J.L. Shi: Thermodynamics and Densification Kinetics in Solid-State Sintering of Ceramics: *J.Mat. Res.*, 14 (1999) 1398-1408
- [38] T. Ikegami: Early-Stage Sintering in a Powder Compact of Polyhedral Particles I. Models: *Ceram. Int.*, 25 1999 415-524
- [39] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real: Kinetics of the Initial Stage of Sintering from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment: *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [4] 763-68 (2002)
- [40] T. Ikegami, Y. Kitami, M. Tsutsumi: Early Stage Sintering in a Powder Compact of Polyhedral Particles II. Experimental Analysis with a Highly Sinterable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *Ceram. Int.*, 25 (1999) 731-738
- [41] H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara: Effects of Additives on the Densification and Microstructural Development of Low-Grade Alumina Powders: *J.Mat. Processing Technology*, 62 (1996) 108-115
- [42] W. Zeng, L. Gao, L. Gui, J. Guo: Sintering Kinetics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder: *Ceram. Int.*, 25 (1999) 723-726
- [43] V.J. García, C.H. Schilling: Ultrasonic Velocity and Reduction of Surface Area During Solid-State Sintering: *Mat. Sci. Eng.*, A265 (1999) 42-49
- [44] M. Subbanna, P.C. Kapur, Pradip, S.G. Malghan: Population Balance Model for Solid State Sintering I: Pore Shrinkage and Densification: *Ceram. Int.*, 27 (2001) 57-62
- [45] S. Sivakukumar, M. Subbanna, S.S. Sahay, V. Ramakrishnan, P.C. Kapur, Pradip, S.G. Malghan: Population Balance Model for Solid State Sintering II. Grain Growth: *Ceram. Int.*, 27 (2001) 63-71
- [46] J. E. Burke: Role of Grain Boundaries in Sintering: *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 [3] 80-85 (1957)
- [47] F.F. Lange, B.J. Kellett: Thermodynamics of Densification: II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification: *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [5] 735-41 (1989)

## PUBLIKACE

- 1) Dobšák P.: Vliv úpravy částic na vlastnosti keramiky na bázi oxidu zirkoničitého: sborník konference „Materiálové vědy na prahu 3. Milénia, FSI VUT, Brno (1999)
- 2) Dobšák P.: Preparing of Porous Alumina Ceramics: sborník konference Junior Euromat '00, Laussane, Švýcarsko, (2000)
- 3) Trunec M., Dobšák P., Cihlář J.: Effect of powder treatment on injection moulded zirconia ceramics: Journal of the European Ceramic Society, **20** [7] 859-866 (2000)
- 4) Maca K., Dobšák P., Boccaccini A.R.: Fabrication of graded porous ceramics using alumina-carbon powder mixtures: Ceramics International, **27**: [5] 577-584 (2001)
- 5) Trunec, M., Maca, K., Dobšák, P.: Shaping and Sintering of Advanced Nanocrystalline Ceramics, In: Nano'02 (Eds.: J.Švejcar, P.Šandera), p. 253-256, Repronis, 2002 (ISBN 80-7204-258-0)
- 6) Dobšák P., Maca K., Trunec M.: Sintering of alumina and zirconia nanoceramics, In: 5th Students` Meeting, School of Ceramics (eds. Srđić V. V., Ranogajec J.) p. 38-39, University of Novi Sad, Novi Sad, 2003 (ISBN 86-80995-46-0)
- 7) M. Trunec, K. Maca, P. Dobšák: Compacting and sintering of bulk zirconia and ceria nanoceramics, In: Proceedings of Tenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (Ed. D. Hui) p. 735-36, New Orleanse, 2003.
- 8) Maca K., Trunec M., Dobšák P., Švejcar J.: Sintering of bulk zirconia nanoceramics, Rev Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 183-86
- 9) Maca K, Trunec M., Dobšák P.: Bulk Zirconia Nanoceramics Prepared by Cold Isostatic Pressing and Pressureless Sintering: Rev.Adv.Mater.Sci. 10 (2005) 84-88

## CITACE (SCI)

1. Cruz HS, Spino J, Grathwohl G: Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> ceramics with idealized macropores: JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY Volume: 28 Issue: 9 Pages: 1783-1791 Published: 2008
2. Lu K: Sintering of nanoceramics: INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS Volume: 53 Issue: 1 Pages: 21-38 Published: JAN 2008
3. Mazaheri M, Zahedi AM, Sadrnezhaad SK: Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth: JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY Volume: 91 Issue: 1 Pages: 56-63 Published: JAN 2008
4. Nettleship I, Chen T: Characterization of heterogeneous microstructure evolution in ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during isothermal sintering: JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY Volume: 90 Issue: 12 Pages: 3793-3799 Published: DEC 2007
5. Chen CL, Shen Q, Li JG, et al: Fabrication of porous zirconia ceramics with density gradient: RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING Volume: 36 Pages: 553-556 Supplement: Suppl. 1 Published: AUG 2007
6. Yu PC, Li QF, Fuh JYH, et al.: Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding: JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY Volume: 192 Special Issue: Sp. Iss. SI Pages: 312-318 Published: OCT 1 2007

7. Xu L, Lee HK: Zirconia hollow fiber: Preparation, characterization, and microextraction application: ANALYTICAL CHEMISTRY Volume: 79 Issue: 14 Pages: 5241-5248  
Published: JUL 15 2007
8. Gyger LS, Kulkarni P, Bruck HA, et al.: Replamineform Inspired Bone Structures (RIBS) using multi-piece molds and advanced ceramic gelcasting technology: MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-BIOMIMETIC AND SUPRAMOLECULAR SYSTEMS  
Volume: 27 Issue: 4 Pages: 646-653 Published: MAY 2007
9. Lee BT, Kang IC, Gain AK, et al: Fabrication of pore-gradient Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintered bodies by fibrous monolithic process: JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY  
Volume: 26 Issue: 16 Pages: 3525-3530 Published: 2006
10. Gain AK, Song HY, Lee BT: Microstructure and mechanical properties of porous yttria stabilized zirconia ceramic using poly methyl methacrylate powder: SCRIPTA MATERIALIA Volume: 54 Issue: 12 Pages: 2081-2085 Published: JUN 2006
11. Gain AK, Lee BT: Microstructure control of continuously porous t-ZrO<sub>2</sub> bodies fabricated by multi-pass extrusion process: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING  
Volume: 419 Issue: 1-2 Pages: 269-275 Published: MAR 15 2006
12. Trunec M, Cihlar J, Diethelm S, et al.: Tubular La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>3-delta</sub> perovskite membranes, part I: Preparation and properties: JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY Volume: 89 Issue: 3 Pages: 949-954 Published: MAR 2006
13. Hanemann T: Influence of dispersants on the flow behaviour of unsaturated polyester-alumina composites: COMPOSITES PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING Volume: 37 Issue: 5 Pages: 735-741 Published: 2006
14. Liu Y, Liu ML: Creation of porous ceria by sublimation of tin dioxide during sintering: ADVANCED ENGINEERING MATERIALS Volume: 8 Issue: 1-2 Pages: 89-93  
Published: FEB 2006  
Times Cited: [1](#)
15. Liu JL, Miao XG: Porous alumina ceramics prepared by slurry infiltration of expanded polystyrene beads: JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE Volume: 40 Issue: 23  
Pages: 6145-6150 Published: DEC 2005
16. Maca K, Simonikova S: Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics: JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE Volume: 40 Issue: 21 Pages: 5581-5589  
Published: NOV 2005
17. Lee BT, Kang IC, Cho SH, et al.: Fabrication of a continuously oriented porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> body and its in vitro study: JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY Volume: 88 Issue: 8 Pages: 2262-2266 Published: AUG 2005
18. Wu RY, Wei WCJ: De-agglomeration kinetics of feedstocks with granule tetragonal zirconia polycrystalline powder: JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY  
Volume: 88 Issue: 7 Pages: 1734-1739 Published: JUL 2005
19. Wang X, Xie ZP, Li JB, et al.: Progress of ceramic injection molding: RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING Volume: 33 Issue: 11 Pages: 1121-1126  
Published: NOV 2004

20. Kang IC, Kim TS, Ko KK, et al.: Microstructure and osteoblast adhesion of continuously porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> body fabricated by fibrous monolithic process: MATERIALS LETTERS  
Volume: 59 Issue: 1 Pages: 69-73 Published: JAN 2005
21. Liu Y, Compson C, Liu ML: Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells: JOURNAL OF POWER SOURCES  
Volume: 138 Issue: 1-2 Pages: 194-198 Published: NOV 15 2004
22. Jayaseelan DD, Ueno S, Ohji T, et al.: Thermo-mechanical stability of porous alumina: effect of sintering parameters: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS  
Volume: 5 Issue: 4 Pages: 387-392 Published: JUL 2004
23. Wu RY, Wei WCJ: Kneading behaviour and homogeneity of zirconia feedstocks for micro-injection molding: JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY  
Volume: 24 Issue: 14 Pages: 3653-3662 Published: NOV 2004
24. Trunec M: Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion: JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY  
Volume: 24 Issue: 4 Pages: 645-651 Published: APR 2004
25. Kim TS, Kang IC, Goto T, et al.: Fabrication of continuously porous alumina body by fibrous monolithic and sintering process: MATERIALS TRANSACTIONS  
Volume: 44 Issue: 9 Pages: 1851-1856 Published: SEP 2003
26. Jayaseelan DD, Ueno S, She JH, et al.: Thermally stable high-strength porous alumina: JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH  
Volume: 18 Issue: 4 Pages: 751-754  
Published: APR 2003
27. Lee JS, Park JK: Processing of porous ceramic spheres by pseudo-double-emulsion method: CERAMICS INTERNATIONAL  
Volume: 29 Issue: 3 Pages: 271-278 Published: 2003
28. Schneider J, Iwanek H, Gahr KHZ: Tribological studies on metallic materials used as mould inserts in micro powder injection moulding (microPIM) with zirconia feedstock: MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK  
Volume: 33 Issue: 9 Pages: 511-519 Published: SEP 2002
29. She JH, Deng ZY, Daniel-Doni J, et al.: Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics: JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE  
Volume: 37 Issue: 17 Pages: 3615-3622 Published: SEP 1 2002
30. Maca K, Trunec M, Cihlar J: Injection moulding and sintering of ceria ceramics: CERAMICS INTERNATIONAL  
Volume: 28 Issue: 3 Pages: 337-344 Published: 2002

## ABSTRACT

The topic of the Ph.D. thesis was focused on the process of sintering alumina and zirconia ceramic materials with the aim to compare kinetics of sintering sub-micro and nanoparticle systems. Commercially produced materials were used as well as ceramic powders prepared for this purpose at our department on Brno University of Technology by sol-gel synthesis. All the materials were shaped and compacted by cold isostatic pressing by the pressure ranging from 50 up to 1000 MPa. Different tools and techniques were used to evaluate and describe the ceramic materials in different state of the sintering process. Microstructure of porous specimens (green and partially sintered bodies) was evaluated by mercury porosimetry and scanning electron microscopy. The sintering kinetics data were obtained using high temperature dilatometry.

Zirconia ceramic powders stabilized by different amount of yttria addition in the concentration range of 0 – 8 mol% were used. The different crystal structure (secured by yttria stabilization) of zirconia, as found, did not play statistically proven role in the process of zirconia sintering. The possible influence was covered by other major factors as particle size and green body structure, which does affect sintering in general.

According to the Herrings law, the formula predicting sintering temperature of materials with different particle size was defined. The predicted sintering temperatures were in good correlation with the experimental data for zirconia ceramic materials prepared from both, coarser submicrometer, and also nanometer powders. In case of alumina ceramics the predicted and experimentally observed sintering temperature values did not match very well. Mainly the nanoparticle alumina materials real sintering temperature values were markedly higher than predicted. The reason was, as shown in the work, strong agglomeration of the powders and strong irregularities of particle shape.

The major role of green body microstructure in the sintering process was confirmed. The final density of ceramic materials was growing in spite of sintering temperature, which was decreasing together with pore - particle size ratio (materials with similar particle size were compared). Sintering temperature was increasing together with growing size of pores trapped in the green body structure. Clear message received from the above mentioned results was the importance of elimination of stable pores with high coordination number out off the green body microstructure during shaping ceramic green parts.

Same sintering kinetics model was successfully applied on the sintering process of submicro- and also nanometer zirconia ceramics. Activation energy of nanometer zirconia was notably lower in comparison to submicrometer material. For the sintering of nanoparticle zirconia was typical so called “zero stage” of sintering, clearly visible on kinetic curves. It was found out, that processes running in zirconia “green” material during zero stage of sintering are heat activated and their activation energy was determined.

Pores of submicrometer zirconia were growing in an open porosity stage of sintering just a slightly (1.3 times) compared to the nanoparticle zirconia, where the growth was much higher (5.5 times of the initial pore diameter). This difference was most probably caused by preferential sintering of agglomerates within the green bodies and by particle rearrangement processes which appears in the zero stage of sintering of nanoparticulate ceramics.

The technology of preparation of bulk dense yttria stabilized zirconia nanomaterial with high relative density of 99.6 % t.d. and average grain size 65nm was developed within the thesis research.

# CURRICULLUM VITAE

## PERSONAL INFORMATION

Name Dobšák, Petr  
Address Gastl 326, Tvarozna, 664 05, Brno, Czech Republic  
Nationality Czech  
Date of birth 22. 4. 1974

## EDUCATION AND WORK EXPERIENCE

2004 – present: Employed by Olympus C&S, member of corporation. Working in industrial division. Since April 2007 responsible for NDT product range in Czech and Slovak region

2002 – 2004: Employed at Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Material Science and Engineering. I was concerned in the research of sintering of oxide nanoceramic and bioceramic materials as a research engineer.

1998 – 2002: University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Material Science and Engineering: Ph.D. study. Final exam passed in 2002. Part time working on the research of molding, debinding and sintering of bioceramic skeleton implants as a research worker.

1992 – 1998: University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Material Science and Engineering: Master degree. Final exam passed in 1998