



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

**PŘÍPRAVA NANOKRYSTALICKÝCH KERAMIK
Z OXIDU ZIRKONIČITÉHO**

PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE CERAMIC MATERIALS MADE FROM ZIRCONIA OXIDE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ondřej Vlček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Přemysl Šťastný

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: Ondřej Vlček
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: Ing. Přemysl Šťastný
Akademický rok: 2019/20

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

Příprava nanokrystalických keramik z oxidu zirkoničitého

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Ytrem stabilizovaný oxid zirkoničitý (Y-TZP) je materiál, ve kterém je většina submikronových zrn za pokojové teploty stabilizována ve formě tetragonální fáze. Tetragonální fáze může v případě šíření trhliny materiálem transformovat do fáze monoklinické. Tato transformace je doprovázena zvětšením objemu a tím dochází k zastavení růstu trhliny. V současné době existuje shoda na tom, že efekt zhouževnatění je závislý na velikosti zrna a množství stabilizujícího prvku. S klesající průměrnou velikostí zrna je nutné snižovat i množství stabilizačního prvku. Při přípravě částečně stabilizovaných nanokrystalických materiálů je tudíž nutno snižovat i obsah stabilizujícího prvku, aby bylo dosaženo maximální houževnatosti při zachování vysoké pevnosti. Navrhovaná bakalářská práce má za úkol shrnout dosavadní poznatky o keramikách z oxidu zirkoničitého a jejich zhouževnatěním pomocí fázové transformace. Práce zároveň v praktické části ověří možnosti přípravy nanokrystalického oxidu zirkoničitého (velikost zrn pod 150 nm), na kterém by bylo možno zkoumat vliv velikosti zrna a množství ytria na výsledné mechanické vlastnosti.

Cíle bakalářské práce:

Student bude mít za úkol zpracovat literární rešerši na téma keramik z oxidu zirkoničitého, jejich zhouževnatění pomocí fázové transformace a objasnění vlivu velikosti zrna na obsahu prvků (zejména yttria) zajišťujících zhouževnatění oxidu zirkoničitého pomocí fázové transformace. V praktické části bude mít student za úkol ověřit možnost přípravy nanokrystalické ytrem stabilizované keramiky z koloidních suspenzí metodou slip-casting.

Seznam doporučené literatury:

KELLY, J. and I. DENRY. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. Dental Materials [online]. 2008, 24(3), 289-298 [cit. 2019-11-07]. DOI: 10.1016/j.dental.2007.05.005. ISSN 01095641. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564107001121>

WANG, J., M. RAINFORTH and R. STEVENS. The Grain-Size Dependence of the Mechanical Properties in Tzp Ceramics. Brit Ceram Trans J, 88,1989, 1-6.

SANTACRUZ, I., K. ANAPOORANI and J. BINNER. Preparation of High Solids Content Nanozirconia Suspensions. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2008, 91 (2), 398-405 [cit. 2019-1-07]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02164.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2007.02164.x>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá přípravou nanokrystalických keramik na bázi stabilizovaného oxidu zirkoničitého.

První část práce je rešeršního typu a charakterizuje keramiky na bázi oxidu zirkoničitého. Zejména se zaměřuje na popis mechanismu zhouževnatění pomocí fázové transformace, metody přípravy takto zhouževnatěných keramických materiálů a použití těchto materiálů v praxi.

Druhá, praktická část je věnována přípravě částečně stabilizovaného, nanokrystalického oxidu zirkoničitého dopovaného oxidem yttritým. K přípravě vzorků je využita metoda slip casting.

Klíčová slova

Keramika, oxid zirkoničitý, oxid yttritý, stabilizace

Abstract

Bachelor thesis is focused on preparation of nanocrystalline stabilized zirconia ceramics.

The theoretical part is dedicated to zirconia ceramics. Theoretical part describes and unveil the transformation-induced toughening mechanism in partially stabilized zirconia ceramics, the processing routes of these ceramic materials and their utilization.

The research part describes preparation of yttria partially stabilized nanocrystalline zirconia ceramics by slip casting method.

Key words

Ceramic, zirconia dioxide, yttrium oxide, stabilization

Bibliografická citace

VLČEK, Ondřej. *Příprava nanokrystalických keramik z oxidu zirkoničitého*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125281>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. s. 51. Vedoucí práce Přemysl Šťastný.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Příprava nanokrystalických keramik z oxidu zirkoničitého* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Ondřej Vlček

Poděkování

Děkuji své přítelkyni za pomoc při stylistické a grafické úpravě práce. Paní Ing. Zdeňce Skálové za odbornou asistenci a rady během prováděných laboratorních měření a panu Ing. Přemyslu Šťastnému za to, že mě mentoroval a svědomitě vedl po celou dobu věnovanou této práci, čímž prohloubil mé znalosti a můj zájem o keramické materiály.

Obsah

Abstrakt	5
Bibliografická citace	6
Prohlášení	7
Poděkování	8
Obsah	9
Úvod	11
Teoretická část	12
1. Keramiky na bázi oxidu zirkoničitého a metody přípravy chemicky čistého ZrO_2	12
1.1. Termický rozklad s redukce v elektrické peci	13
1.2. Alkalické tavení	13
1.3. Sol-gel syntéza	14
1.4. Hydrotermální syntéza	14
2. Fázové transformace v ZrO_2	15
3. Stabilizace vysokoteplotních fází oxidu zirkoničitého	16
3.1. Částečná stabilizace	17
3.1.1. Disperzně zhouževnatěné keramiky	17
3.1.2. Částečně stabilizovaný ZrO_2	18
3.1.3. Tetragonální zirkonické polykrystaly	19
3.2. Úplná stabilizace	19
4. Vliv mikrostruktury na fázovou transformaci a na výsledné mechanické vlastnosti ZrO_2 keramik	20
4.1. Vliv velikosti zrn na stabilizaci tetragonální fáze v ZrO_2	20
4.2. Vliv velikosti zrn na mechanické vlastnosti ZrO_2 keramik	21
5. Dopanty stabilizující vysokoteplotní fáze v ZrO_2 , jejich vlastnosti a použití	24
5.1. Yttriem stabilizovaný ZrO_2	24
5.1.1. Elektrolyt palivových článků z tuhých oxidů	24
5.1.2. Dentální aplikace	25
5.1.3. Řezné nástroje	25
5.2. Magnéziem stabilizovaný ZrO_2	26
5.2.1. Nástroje pro tváření plechů za studena	26
5.2.2. Hlavice stehenních kloubů	26
5.2.3. Kovovýrobní aplikace	26
5.3. Skandiem stabilizovaný ZrO_2	27
5.3.1. Elektrolyt palivových článků z tuhých oxidů	27
5.3.2. Termální bariéry	27

6. Metody přípravy moderních keramik.....	28
6.1. Metody suchého tvarování.....	28
6.1.1. Suché lisování	28
6.1.2. Pístové lisování	28
6.1.3. Izostatické lisování.....	28
6.2. Metody mokrého tvarování	29
6.2.1. Plastické tvarování.....	29
6.2.2. Mokré lisování	30
6.2.3. Lití	30
7. Slip casting.....	31
7.1. Význam kapilárních jevů pro metodu slip casting.....	32
7.2. Clogging efekt.....	32
7.3. Tradiční keramika a metoda slip casting	32
7.4. Moderní keramika a metoda slip casting	32
Praktická část.....	33
8. Hlavní cíle	33
9. Použité materiály a metody	33
9.1. Postup přípravy sádrových forem	34
9.2. Postup přípravy keramických vzorků.....	35
10. Výsledky a diskuse.....	36
10.1. Zhodnocení výběru sádry pro přípravu forem	36
10.2. Vyhodnocení kvality keramických těles	39
Závěr	41
Seznam použité literatury	42
Seznam použitých zkratk	48
Chemické názvosloví	48
Ostatní	49
Seznam Obrázků.....	51
Seznam tabulek	51

Úvod

Keramika je definována jako krystalický anorganický materiál připravený vysokoteplotním slinováním („proces, při kterém je materiál převáděn z disperzního [práškového] stavu s velkým měrným povrchem do stavu kompaktního.“ [1]). Takto lze definovat keramiku tradiční (cihly, porcelán, ...), ale i technicky pokročilou keramiku jako: řezné nástroje (kuchyňské nože, výměnné břitové destičky nástrojů obráběcích strojů, řezné brusné kotouče, ...) [2], biokeramické materiály (náhrada kostí, kloubů a zubů) [3], balistickou keramiku (vložky do neprůstřelných vest) [4] a další.

Mezi moderní keramické materiály řadíme oxidové keramiky (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , ...) [5], nitridové keramiky na bázi Si_3N_4 [6], feritové magnety složené z MO_6 Fe_2O_3 (M reprezentuje baryum, nebo stroncium) [7], boridy (Ti_2B , ZrB_2 , TaB_2 , ...), karbidy (SiC , TiC , ZrC , VC , WC , ...) a další [6]. Hlavním rozdílem mezi tradičními a pokročilými keramickými materiály je rozdíl ve vstupních surovinách. Výroba tradičních keramických materiálů se spoléhá na přírodní zdroje surovin s nižší čistotou, zatím co výroba pokročilých keramických materiálů je založena na použití vysoce čistých vstupních surovin s čistotou překračující 99 %, zaručujících lepší užité vlastnosti. Takto vznikají tzv. syntetické keramiky [6].

Mezi výhody pokročilých keramických materiálů řadíme zejména vysokou pevnost [8], vysokou tvrdost [9] a houževnatost [10], abrazivzdornost [11], nízkou měrnou hmotnost [12], odolnost proti kyselinám i zásadám [13], odolnost proti vysokým i nízkým teplotám [14], nízkou tepelnou vodivost [15] nebo schopnost akumulace tepla [16].

Tato práce se zabývá výhradně keramikami na bázi oxidu zirkoničitého. Tyto keramiky jsou hojně využívány v lékařství pro přípravu dominantně zubních, ale i kostních a kloubních implantátů [3]. Setkat se s nimi můžeme i ve zcela odlišných odvětvích průmyslu. Jedná se o dobré iontové vodiče [17], tepelné izolanty [18], řezné materiály [2], nebo například šperky [19].

Inherentní vlastností oxidu zirkoničitého je přítomnost fázových transformací při ohřevu, respektive při chladnutí. Přidáním vhodných dopujících prvků do čistého ZrO_2 před vlastním slinováním lze řídit výsledné fázové složení slinutého materiálu, které se makroskopicky projeví změnou mechanických vlastností [20].

Současným trendem je příprava ZrO_2 keramik, které jsou v případě vzniku trhlin schopny fázové transformace vedoucí k zastavení či zpomalení šíření trhliny, což se projevuje zvýšením lomové houževnatosti systému [21].

Teoretická část práce charakterizuje oxid zirkoničitý, jakožto vstupní materiál ZrO_2 keramik. Popisuje jednotlivé fázové přeměny ZrO_2 keramik a možnosti, jak je s výhodou využít. Zaměřuje se na prvky – dopanty, kterými lze dosáhnout efektu zhouževnatění matrice pomocí fázové transformace při pokojových teplotách a atmosférickém tlaku.

Popsán je nejen vliv vlastního dopujícího prvku, ale také vliv velikosti zrn slinutého materiálu na průběh fázové transformace či výsledné mechanické vlastnosti ZrO_2 keramik [22].

Závěr teoretické části práce je věnován technologickým postupům pro přípravu keramických materiálů, mezi které ZrO_2 keramiky řadíme.

V praktické části ověřujeme realizovatelnost přípravy yttriem stabilizované nanokrystalické keramiky s velikostí zrn pod 150 nm metodu slip casting, která využívá sádrových forem pro zhutnění a sušení keramické suspenze. Cílem je příprava hutných keramických disků ze ZrO_2 suspenzí s nanometrovou velikostí částic, u jejichž přípravy jiné mokré i suché metody tvarování selhávají.

Teoretická část

1. Keramiky na bázi oxidu zirkoničitého a metody přípravy chemicky čistého ZrO_2

Polykrystalický oxid zirkoničitý (ZrO_2) je oxidová keramika bílé barvy. Vyniká zejména vysokou pevností, houževnatostí a iontovou vodivostí [24].

Vyskytuje se ve třech různých krystalických strukturách, v závislosti na teplotě a tlaku [20]. Spolu s oxidem hlinitým patří oxid zirkoničitý k nejdůležitějším vyspělým keramickým materiálům [24].

Využívá se například k výrobě řezných nástrojů (zpracování nekonvenčních materiálů jako kevlar, magnetické pásky, ...) [2], iontových vodičů [17], nebo v biomedicínské oblasti pro kloubní (viz obr. 1), kostní a zubní implantáty [3]. Široké veřejnosti je známý jako nepravý diamant – zirkon [19].

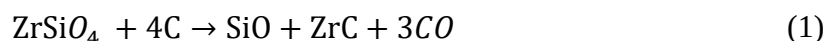


Obr. 1: keramický kloubní (kolenní) implantát firmy Kyocera [3]

Oxid zirkoničitý lze získat například z křemičitanu zirkoničitého (ZrSiO_4), který se v přírodě vyskytuje jako minerál zirkon [6]. Možností přípravy je více. Jako příklady jsou uvedeny termický rozklad s redukcí v elektrické peci a alkalické tavení.

1.1. Termický rozklad s redukcí v elektrické peci

Při ohřátí na teplotu cca. 1700 °C dojde v elektrické peci za přítomnosti uhlíku k redukcí. ZrSiO_4 se rozkládá na jednotlivé oxidy a ze vsázky se odpaří oxid křemnatý.



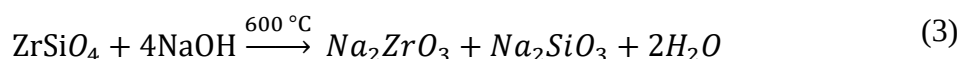
Zpětnou oxidací získáme oxid zirkoničitý.



[6]

1.2. Alkalické tavení

ZrSiO_4 reaguje s alkáliemi (NaOH , CaO , Na_2CO_3 , ...) a dochází k vytvoření sloučeniny rozpustné ve vodě.



Pomocí hydrolyzy získáme hydratovaný oxid zirkoničitý



[6]

Výše uvedenými metodami získáme ZrO_2 vhodné pro komerční, nebo průmyslové účely. Další možnosti přípravy ZrO_2 , charakteristické převážně pro laboratorní potřeby (vyšší čistota, menší velikost zrna, různá koncentrace stabilizujících prvků, ...) jsou například metoda sol-gel syntézy nebo hydrotermální syntézy.

1.3. Sol-gel syntéza

Sol-gel syntéza je metoda pro přípravu skelných, skelně krystalických a krystalických látek. Princip metody spočívá v přípravě solu – koloidní suspenze, která je chemickými reakcemi převedena na viskózní gel (hydrolýza, polymerace). Vzniklý gel je následně sušením převeden na pevný materiál. Finálním krokem přípravy je tepelné zpracování materiálu při teplotách zpravidla nižších než 1000 °C. Výsledkem je chemicky vysoce čistý materiál s velmi jemnou strukturou, nejčastěji v podobě vrstvy, popřípadě práškového materiálu [25].

Přípravu ZrO_2 sol-gel metodou aplikovali a popsali M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martin-Aranda a A. J. Lopez-Peinado ve své práci [26].

Do roztoku vody a kyseliny dusičné (HNO_3) se po kapkách a za stálého míchání přidává směs alkoholu (ethanolu, methanolu, nebo butanolu) a propionátu zirkoničitého ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$). Za kontinuálního míchání proběhne zhutnění (gelace) produktu částečným vypařením vody a alkoholu. Vytvořený gel projde pětidenním stárnutím a následně se z něj vydestiluje zbytkový alkohol. Dalším krokem je sušení na 353 °K po dobu 16 hodin a vypálení (postupně zahřátí na 573 K, držení teploty jednu hodinu, zvýšení teploty na 773 K a výdrž 3 hodiny) gelu. Výsledkem celého procesu je chemicky čistý oxid zirkoničitý v podobě prášku.

1.4. Hydrotermální syntéza

Hydrotermální syntéza se obecně využívá pro precipitaci (srážení) látek z vodných roztoků za zvýšených teplot a tlaků. Rozeznáváme tři postupy.

Metoda rozdílných teplot, při které se roztok vody a krystalické látky umístí do autoklávu a začne se zahřívat. Zahřátím vznikají dvě teplotní oblasti. V teplejší oblasti vzniká nasycený vodný roztok s rozpuštěnými prekursorů a v chladnější precipituje čistá minerální látka [27].

Další možností je metoda redukování teploty, kdy precipitace minerální látky probíhá postupným snižováním teploty v autoklávu [27].

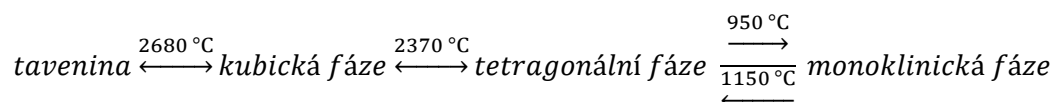
Metoda stálé teploty spočívá ve vytvoření přesyceného roztoku při konstantní teplotě. Následně dochází ke zchlazení (metoda redukce teploty) či přenesení do chladnějšího prostředí (metoda rozdílných teplot). Změnou teploty je dosaženo precipitace. [27].

ZrO_2 lze metodou hydrotermální syntézy připravit například podle postupu, který publikovali A. Behbahani, S. Rowshanzamir a A. Esmailifar ve své práci [28].

Tento postup využívá komerčně vyrobený oxid zirkoničitý (metody komerční výroby jsou uvedeny v předcházejícím textu). Připravený komerční prášek ZrO_2 se smíchá s roztokem destilované a deionizované vody a NaOH. Zhotovená suspenze projde tříhodinovým mícháním při 850 otáčkách za minutu a následně je umístěna do autoklávu zahřátého na 150 °C po dobu 85 hodin. Tímto procesem vznikne koncentrovaný roztok $\text{Zr}_4(\text{OH})_8$ a vody. Využitím centrifugy dojde k oddělení pevné ($\text{Zr}_4(\text{OH})_8$) a tekuté (H_2O) složky. Pevná složka se promyje ředěným chlorovodíkem a destilovanou vodou, čímž se odstraní zbytek hydroxidových iontů. Následuje několikahodinové sušení při 110 °C. Výsledkem je chemicky čistý prášek oxidu zirkoničitého s nanometrovou velikostí částic.

2. Fázové transformace v ZrO_2

Oxid zirkoničitý se vyskytuje ve třech různých krystalografických mřížkách. Monoklinická fáze nabývá při pokojové teplotě a tlaku. Zahřátím nad teplotu 1 150 °C komplexně transformuje do tetragonální fáze. Při dalším ohřívání až nad 2 370 °C přejde do poslední, kubické fáze [7]. Nad teplotou 2 680 °C vzniká tavenina. Zmíněné transformace jsou vratné a při ochlazování probíhají v opačném směru [24].



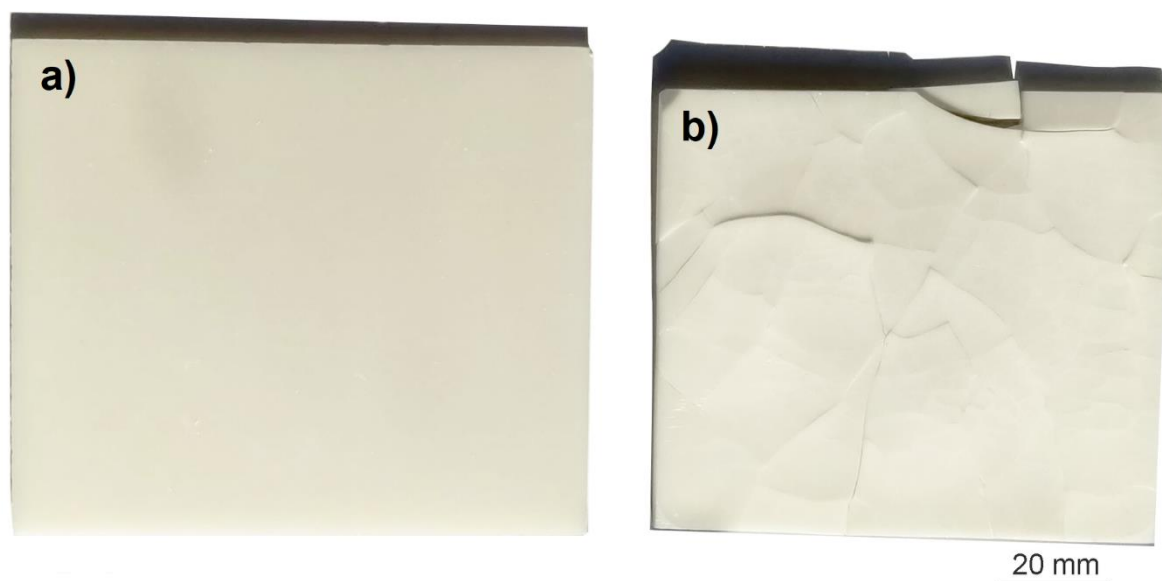
Při změně krystalického uspořádání snižováním teploty z kubické na tetragonální (k→t transformace) a poté tetragonální fáze na monoklinickou (t→m transformace), dochází k nárůstu objemu (2-3 % z kubické na tetragonální, 3-8 % z tetragonální na monoklinickou) [24]. Změna objemu způsobí zvýšení smykového napětí, což negativně ovlivňuje výslednou strukturu. Fázová t→m transformace způsobuje vznik trhlin při ochlazení materiálu do oblasti pokojových teplot, což negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledného materiálu [20]. Eliminace tohoto problému se realizuje stabilizací kubické nebo tetragonální fáze přidáním jiného oxidu a docílení metastabilního stavu [7].

3. Stabilizace vysokoteplotních fází oxidu zirkoničitého

V 70. letech 20. století byl prokázán vliv dopování, tj. „vnesení nepatrného množství příměsí do materiálu za účelem změny jeho vlastností“ [19], oxidu zirkoničitého některými jinými oxidy (například Sc_2O_3 [29], MgO [30], nebo Y_2O_3 [31]) na změnu jeho fázové struktury při pokojových teplotách [20].

Dopováním zmíněnými oxidy alespoň částečně zabráníme vzniku monoklinické struktury (potlačením zpětné $t \rightarrow m$ transformace) jejíž vznik je doprovázen nárůstem objemu a vznikem vnitřního napětí, které se může makroskopicky projevit vznikem prasklin v materiálu viz obr. 2. Dopování umožňuje existenci tetragonální či kubické fáze za pokojových teplot [3]. Tyto metastabilní fáze jsou analogické těm stabilním, vyskytujícím se při vyšších teplotách u čistého ZrO_2 . Liší se zejména množstvím strukturních defektů, které jsou způsobeny právě dopantem (jiná valence dopujícího prvku). Pečlivým výběrem dopantu a jeho vhodným dávkováním lze řídit zpětnou $t \rightarrow m$ transformaci. Řízená $t \rightarrow m$ transformace je podstatou zhouževnatění ZrO_2 a umožňuje výrazně zlepšit mechanické vlastnosti tohoto konstrukčního materiálu. [20].

Mechanismus zhouževnatování se uplatňuje při vzniku a růstu trhliny. Napěťové podmínky na čele trhliny vedou k fázové transformaci, která je doprovázena zvětšením objemu. Tím dochází k uzavírání trhliny a znesnadnění její další propagace materiálem. [21].



Obr. 2: Yttriem stabilizovaná ZrO_2 keramika. Dva vzorky stejného keramického materiálu, kde vzorek a) prošel slinovacím cyklem bez popraskání a vzorek b) popraskal vlivem nárůstu velikosti zrn (fázová transformace) způsobeného delším slinovacím cyklem než u vzorku b).

Proces stabilizace je stále předmětem diskuse [3]. J. Kelly společně s R a I. Denry ve své práci [20] zmiňují tři mechanismy, pravděpodobně zodpovědné za stabilizaci ZrO_2 v tetragonální, potažmo kubické fázi:

1. Vznik oxidových vakancí (poruch krystalické mřížky) při použití trojmocných dopantů (Y^{3+} , Ga^{3+} , ...). Tyto vakance znesnadňují fázovou $t \rightarrow m$ transformaci.
2. Čtyřmocné dopanty (Ge^{4+} , Ce^{4+} , ...) jsou vzhledem k oxidovým kationtům menší, nebo naopak větší. Jejich umístěním do ZrO_2 matrice vzniká napětí, které umožní stabilizaci tetragonální fáze.
3. Dopanty způsobují změnu v elektrickém náboji. Dochází ke vzniku napětí ve struktuře a tím ke stabilizaci tetragonální fáze.

Z hlediska typu stabilizace rozlišujeme stabilizaci částečnou a úplnou.

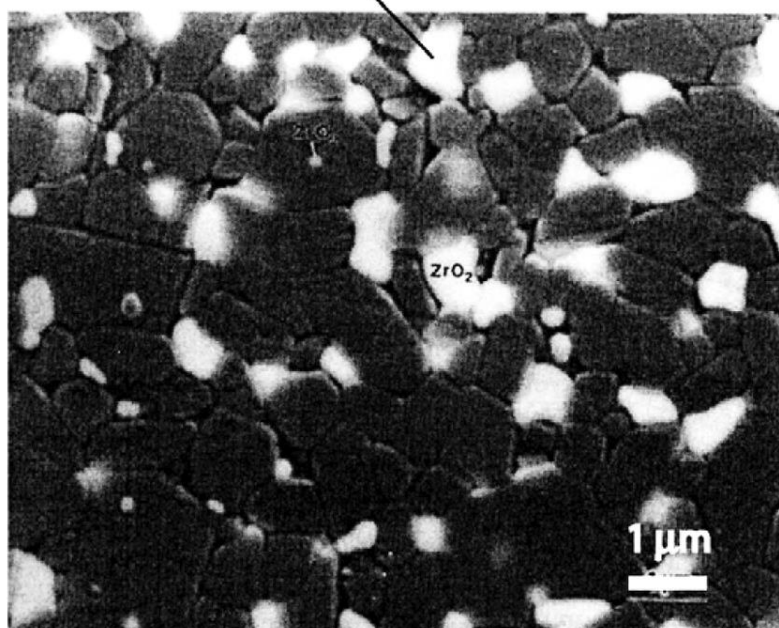
3.1. Částečná stabilizace

Pro částečnou stabilizaci je obecně zapotřebí menší množství dopantu, než u stabilizace úplné. Částečně stabilizované keramiky oxidu zirkoničitého kategorizujeme do tří skupin [20].

3.1.1. Disperzně zhouževnatěné keramiky

ZTA (zirkonia toughened alumina), popřípadě ZTM (zirkonia toughened mullite) jsou keramiky, kde oxid zirkoničitý existuje v matici oxidu hlinitého (ZTA) viz obrázek 3, nebo mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Dochází zde sice k fázové transformaci, ale nejedná se o stěžejní prvek.

tetragonální fáze oxidu zirkoničitého



Obr. 3: Oxid hlinitý disperzně zhouževnatěný oxidem zirkoničitým [20]

Hlavní výhodou je kombinace vlastností dvou složek, například houževnatosti propůjčené od oxidu zirkoničitého a pevnosti z oxidu hlinitého. V případě vzniku trhliny, se šíření zastaví, když narazí na hranici dvou použitých složek, kdy dochází k větvení trhliny a snižuje se hnací síla pro její šíření [20]. Nicméně v tomto případě se nejedná o zhouževnatění pomocí fázové transformace, i když se dají oba principy kombinovat.

Jedná se spíše o předchůdce moderních stabilizovaných keramik. V minulosti se využívaly například pro dentální implantáty, které ovšem díky podílu oxidu hlinitého nabývaly nepřírodně bílé barvy [20].

Další možností je disperze částečně stabilizovaného ZrO_2 do matrice například Al_2O_3 . Disperze částečně stabilizovaného ZrO_2 potom slouží jako komponenta, která zvyšuje houževnatost matrice pomocí fázové transformace. [32]

3.1.2. Částečně stabilizovaný ZrO_2

PSZ (partially stabilized zirconia) je charakteristický tetragonálními, někdy i monoklinickými precipitáty uvnitř kubické matrice. Negativem je tzv. termální stárnutí. Pozitivem je zhouževnatění pomocí fázové transformace [20]. Na obrázku 4 lze pozorovat snímek magnéziem částečně stabilizovaného ZrO_2 .

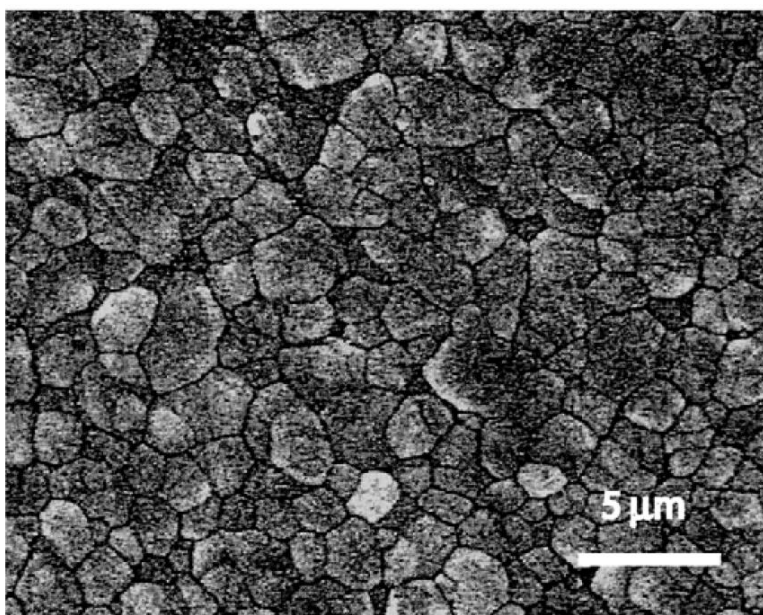
Termální stárnutí může nastat už při teplotách 100-150 °C nebo nižších, v případě prostředí se zvýšenou vlhkostí. Je to jev, během kterého dochází k transformaci metastabilní tetragonální fáze na monoklinickou, stabilní fázi. Stárnutí probíhá od povrchu keramiky, směrem k jejímu jádru. Výsledkem jsou zhoršené mechanické vlastnosti, hlavně ztráta pevnosti a houževnatosti. Dalším projevem je zdrsňování povrchu keramiky [20].



Obr. 4: Magnéziem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý [20]

3.1.3. Tetragonální zirkonické polykrystaly

TZP (tetragonal zirconia polycrystal) je forma částečné stabilizace, kde až 98 % procent struktury tvoří metastabilní tetragonální fáze (zbytek náleží monoklinické i kubické fázi). Výhodou je alespoň částečně zamezení termálního stárnutí [20]. TZP keramiky dosahují mechanických vlastností srovnatelných s ocelí. Pevnost přesahuje hodnoty 1 GPa a lomová houževnatost je vyšší než $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [33]. Proces zhouževnatování je analogický jako u PSZ [20]. Obrázek 5 zachycuje strukturu TZP, stabilizované oxidem yttritým.



Obr. 5: Yttriem stabilizované Tetragonální zirkonické polykrystaly [20]

3.2. Úplná stabilizace

Výsledkem úplné stabilizace je kubický oxid zirkoničitý neboli CZ (cubic zirconia). Častěji se však používá pouze zkratka SZ (stabilized zirconia), kterou se ale v některých případech označují i částečně stabilizované keramiky [34]. CZ je křehký a nedochází u něj k procesu zhouževnatování pomocí fázové transformace [20].

Výrazná část použití CZ je soustředěna ve šperkařském průmyslu, díky podobnosti s diamantem. Hustota CZ je sice zhruba o 60 % vyšší než u diamantu, ale tvrdost se pohybuje v rozmezí 8 až 8,5 na Mohseho stupnici tvrdosti (diamant zaujímá stupeň 10). Index lomu světla (2,15 až 2,18 CZ, diamant 2,42) a disperze světla (0,058 až 0,066 CZ, diamant 0,044) jsou také velmi podobné diamantu. Dopováním vhodnými prvky, které nesouvisí se stabilizačními dopanty, jsme schopni ovlivnit i barvu výsledného produktu. Například přidáním chromu získáme zelenou barvu, přidáním železa žlutou, nebo titanu zlato-hnědou. Výhodou oproti diamantu je výrazně nižší cena [19].

4. Vliv mikrostruktury na fázovou transformaci a na výsledné mechanické vlastnosti ZrO₂ keramik

4.1. Vliv velikosti zrn na stabilizaci tetragonální fáze v ZrO₂

Proces zhouževnatování, který je pro TZP klíčový, závisí na stabilizaci tetragonální fáze při pokojových teplotách a atmosférickém tlaku. Je prokázáno, že zásadními elementy této stabilizace je jednak množství dopantu a v závislosti na něm velikost zrn slinutého ZrO₂ [35].

Arun Suresh a Merrilea J. Mayo zkoumali vliv velikosti zrna pro stabilizaci ZrO₂ různým množstvím yttria [35].

Pro experiment použil keramické prášky a lisované keramické pelety s různou velikostí zrn.

Zkoumány byly vzorky čistého ZrO₂ a vzorky stabilizované různým množstvím oxidu yttritího. Na připravených vzorcích bylo hodnoceno jejich fázové složení v závislosti na finální velikosti zrn.

Bylo zjištěno, že s rostoucí velikostí zrn roste množství dopantu potřebného ke stabilizaci tetragonální fáze. Tabulka 1 zobrazuje kritické průměry zrn d_c , tj. nejmenší možnou velikost zrna pro udržení metastabilní tetragonální fáze při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku, v závislosti na množství použitého dopantu pro keramický prášek a keramické pelety.

Při překročení kritického průměru zrn d_c dochází ke spontánní t→m transformaci při chlazení a vzniku trhlin v materiálu.

Tab. 1: Kritické průměry [35]

mol. % Y ₂ O ₃	d_c prášků [nm]	d_c pelet [nm]
0	15	-
0,5	30	70
1	51	100
1,5	71	155

Výsledky také ukazují, že kritický průměr je v případě pelet (hutného materiálu) zhruba dvojnásobný oproti práškovému materiálu. To zapříčiňuje vznikající deformační energie spojená s transformací. V případě pelet jsou tetragonální zrna spojená v matici. Když zrno transformuje do monoklinické fáze, dojde k nárůstu objemu a musí se přizpůsobit i okolí matrice, aby se vyrovnaly geometrické nesrovnalosti. Nutnost geometrické kompatibilitosti vede ke vzniku další deformační energie a potlačuje t→m transformaci, což vede k většímu d_c pro hutný materiál, ve srovnání s materiálem práškovým.

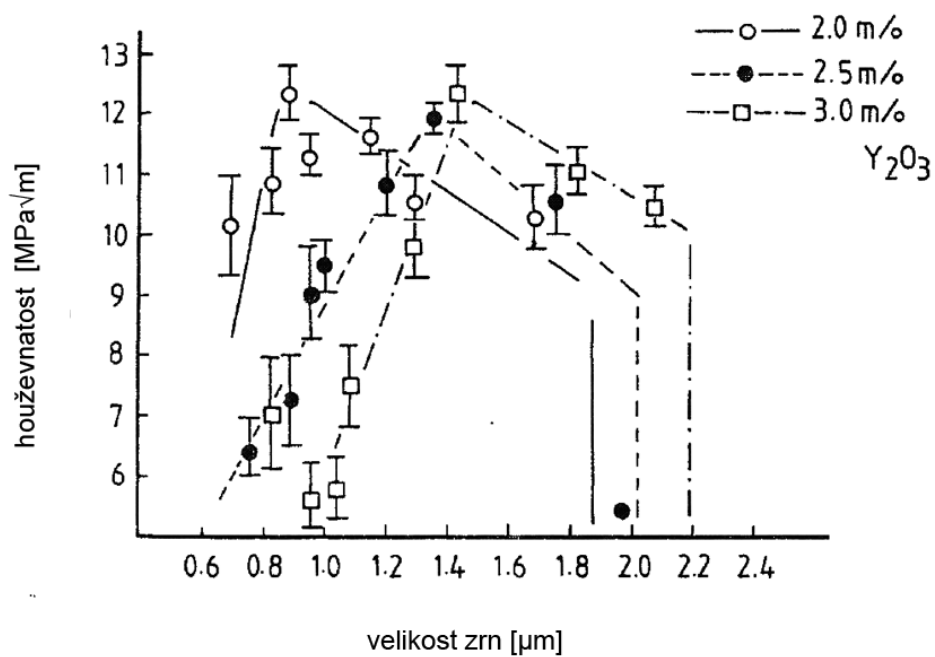
4.2. Vliv velikosti zrn na mechanické vlastnosti ZrO_2 keramik

Velikost zrn ZrO_2 keramik má přímý vliv na jejich pevnost a houževnatost. Při konstantním množství stabilizujícího prvku dochází se vzrůstající velikostí zrn k tomu, že klesá potřebná energie na $t \rightarrow m$ transformaci. Mechanismus zhouževnatění pomocí fázové transformace je tedy nejsnáze uplatnitelný kolem kritické velikosti zrna. Při překročení kritické velikosti dochází k samovolné transformaci i bez nutnosti šíření trhliny v materiálu, což je negativní jev. Při příliš malé velikosti zrna je aktivační energie pro $t \rightarrow m$ transformaci natolik velká, že nedochází k aktivaci tohoto mechanismu ani při šíření trhliny. Limitní velikost je definována jako nejmenší velikost, při které dochází k fázové transformaci. [22].

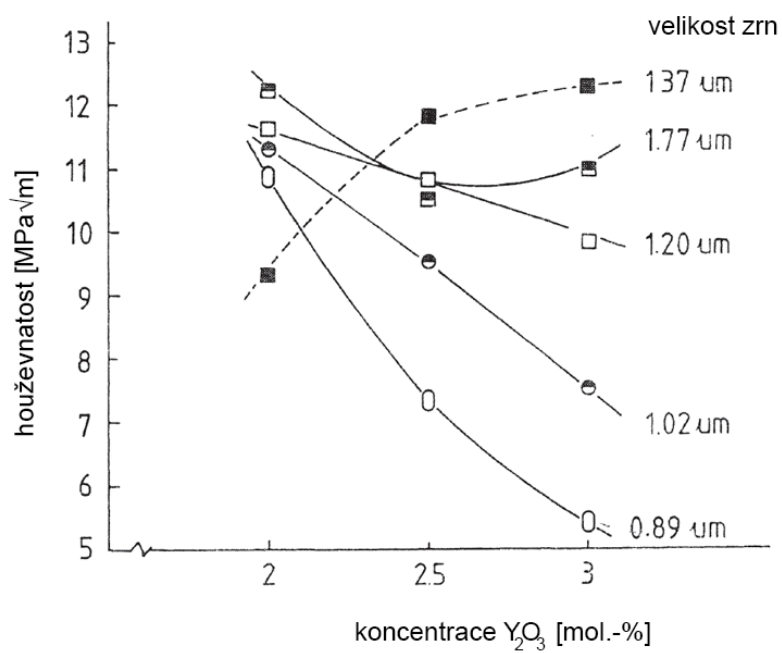
V práci autorů J. Wang, M. Rainforth a R. Stevens [22] je toto téma podrobně rozebráno na yttriem stabilizovaných keramikách ZrO_2 . V rámci experimentu byly naměřeny kritické (zlomové) velikosti zrn vzhledem k pevnosti v ohybu i houževnatosti. Zaznamenány byly i změny pevnosti a houževnatosti při různém množství dopantů, viz obr. 6 až 9.

Z výsledků lze pozorovat, že houževnatost i ohybová pevnost pro většinu vzorků (kromě 2 mol. % Y_2O_3 stabilizace) roste do určité kritické velikosti zrn a po jejím překročení následně opět klesá.

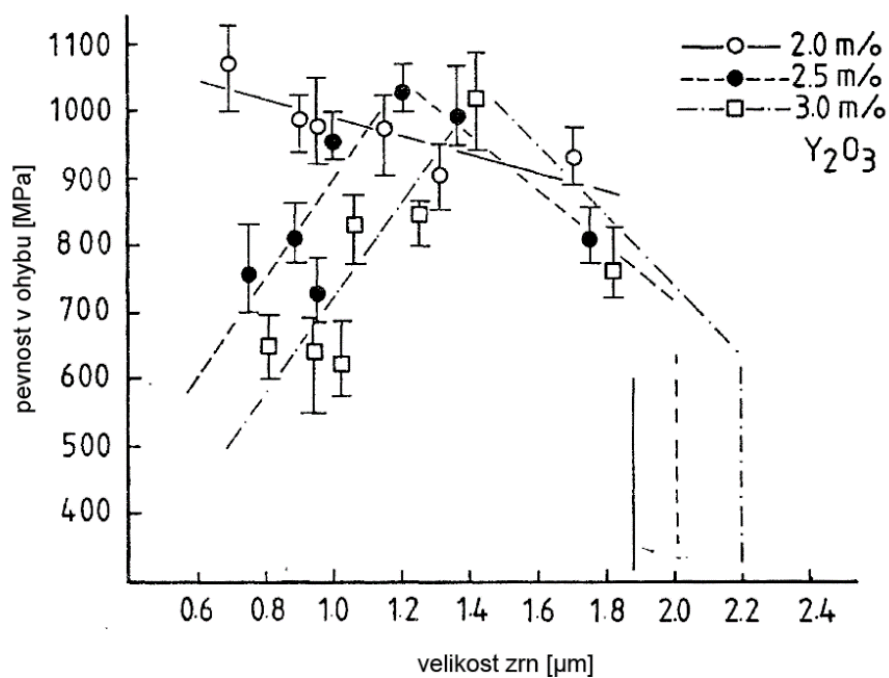
Práce prokazuje, že mechanické vlastnosti jsou silně závislé na velikosti zrn, která ovlivňuje mechanismus fázové transformace. Zároveň se ukazuje, že kritické velikosti zrn jsou různé pro rozdílnou koncentraci stabilizačního dopantu Y_2O_3 .



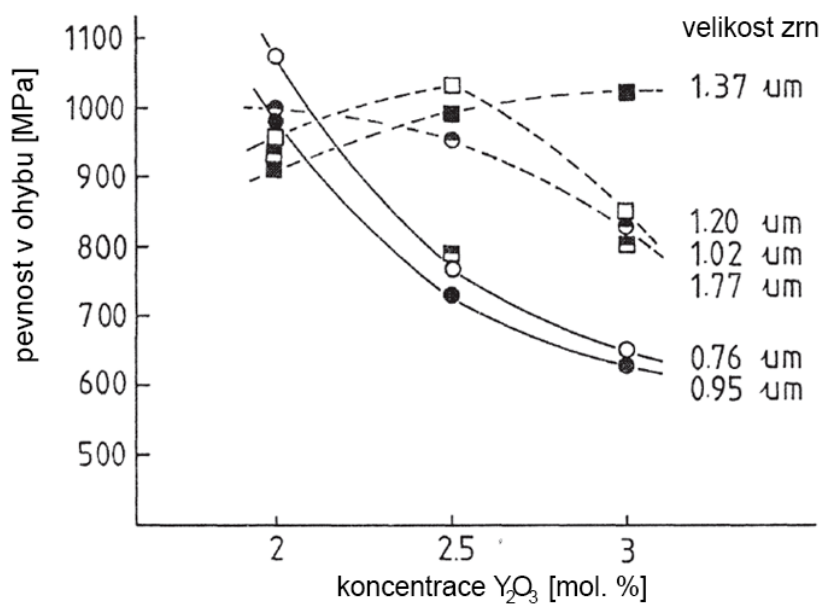
Obr. 6: Závislost velikosti zrn na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]



Obr. 7: Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]



Obr. 8: Závislost velikosti zrn na pevnosti v ohybu pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]



Obr. 9: Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na pevnost v ohybu pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]

5. Dopanty stabilizující vysokoteplotní fáze v ZrO_2 , jejich vlastnosti a použití

Jak již bylo řečeno v předchozím textu, vhodně zvoleným dopantem jsme schopni razantně ovlivnit vlastnosti výsledné keramiky. Hlavním cílem je stabilizace vysokoteplotních fází. V případě zhouževnatění pomocí fázové transformace pak zejména fáze tetragonální. Její stabilizací předcházíme vzniku trhlin při chladnutí v důsledku již popisované $t \rightarrow m$ transformace a zároveň je umožněno využití metastabilní tetragonální fáze jako zhouževnatující složky. Dopanty se uplatňují nejčastěji ve formě svých oxidů.

Názvy dopovaných keramik na bázi ZrO_2 tvoříme podle zažitého algoritmu [33]. Před typ struktury (PSZ, TZP, SZ, ...) umístíme chemickou značku kationtu, který tvoří dopovací oxid (například Y-TZP). Před označením dopantu se může vyskytnout číslo, které reprezentuje molární procento dopovacího oxidu, nikoli jen prvku (například 5Y-PSZ). Pokud struktura obsahuje i nestabilizující příměsi, označí se na konci zkratky číslem, reprezentující hmotnostní procento příměsi ve struktuře a písmenem značícím příměs (například (2Y-TZP)15A, kde 15A signalizuje příměs 15 hm. % Al_2O_3

Potřebné množství dopantu se vždy pohybuje v určitém rozmezí, je totiž závislé na velikosti zrna keramického materiálu – tzn. na granulometrii použitého vstupního materiálu a slinovací teplotě, která s výslednou velikostí zrna úzce souvisí. Výsledné užité vlastnosti závisí i na typu použitého stabilizujícího prvku.

Typické jsou například zirkoničité keramiky stabilizované yttriem, magnéziem, nebo skandiem. Použitelných dopantů však existuje více [20].

5.1. Yttriem stabilizovaný ZrO_2

Dominantní část yttriem stabilizovaných keramik, tvoří Y-TZP keramiky [33]. Slinutí Y-TZP vyžaduje až 3 mol. % Y_2O_3 . [31] Navýšením koncentrace dopantu dosáhneme Y-PSZ. Vyšší koncentrace Y_2O_3 než 8 mol. % stabilizuje čistě kubickou fázi [20].

5.1.1. Elektrolyt palivových článků z tuhých oxidů

SOFC (z anglického solid oxide fuel cells) využívá oxidových keramik jako iontově vodivou vložku, která odděluje dvě prostředí. Jedno prostředí obsahuje oxidační činidlo (nejčastěji vzduch) a druhé palivo (nejčastěji ve formě vodíku, nebo uhlovodíku). Rozdíl parciálních kyslíkových tlaků mezi těmito dvěma prostředími vyvolá přesun oxidových iontů přes elektrolyt (oxidová keramika) na anodu, kde reagují s vodíkem a vytváří tak elektrický proud [17]. Sekundárním produktem je teplo a voda (v případě použití vodíku či uhlovodíku) [37].

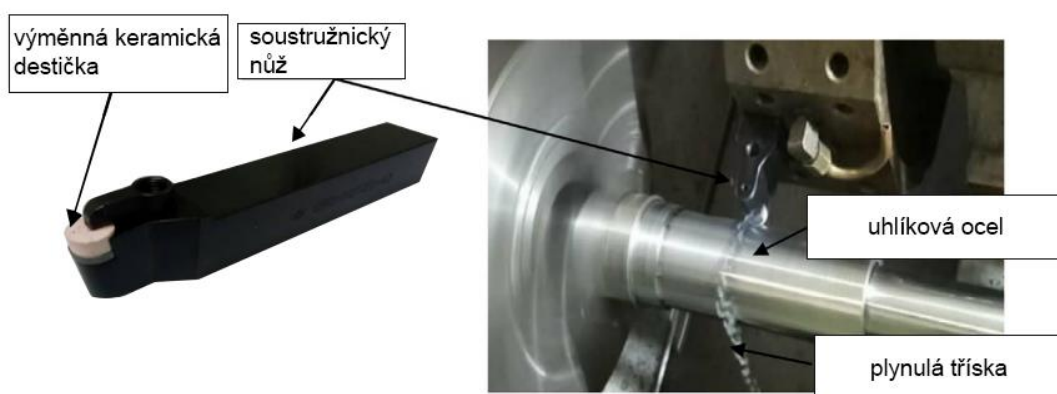
Y-SZ při koncentraci 8 až 10 mol. % Y_2O_3 je používáno jako SOFC elektrolyt pro svou dobrou iontovou vodivost a vysokou pevnost i při malé tloušťce [17]. Nevýhodou je snížení iontové vodivosti při zvýšení teploty (až na 1000 °C), která je pro provoz SOFC nezbytná. Eliminace ztráty iontové vodivosti se řeší snížením tloušťky keramického elektrolytu, čímž se sníží vznikající odpor a tím i vznikající teplo [17]. Mechanické vlastnosti Y-SZ lze zlepšit přípravou kompozitního materiálu. Jednou z možností je kombinace Y-SZ s jiným vhodným oxidem, například Al_2O_3 . Výsledný kompozit lépe odolává tepelným šokům při zachování vysoké iontové vodivosti i při vysokých teplotách okolo 1000 °C [38].

5.1.2. Dentální aplikace

Kloubní, ale převážně zubní implantáty jsou dnes hojně vyráběny z Y-TZP [3]. Využívá se 1.75–3.5 mol. % koncentrace Y_2O_3 [39]. Klíčovým aspektem je výborná biokompatibilita, která je definována jako „snášlivost látek, zejména materiálů v biologickém prostředí“ [40]. Díky zhouževnatování Y-TZP dobře odolává opotřebení a vzniku defektů, na které jsou zubní implantáty náchylné [3]. Další výhodou je lepší odolnost vůči růstu bakterií na povrchu implantátu, než u titanových a polymerních komponentů [41]. Cílem při přípravě dentálních implantátů je eliminace stárnutí, ke kterému dochází ve vlhkém prostředí ústní dutiny, což vede k podkritickému růstu trhlin a způsobuje především povrchové opotřebení ovlivněných implantátů. Některé výzkumy však prokázaly, že dopování Y-TZP dalšími oxidy, zejména Al_2O_3 a CeO_2 potlačuje samovolnou $t \rightarrow m$ transformaci a tím zvyšuje odolnost Y-TZP vůči stárnutí [39].

5.1.3. Řezné nástroje

ZrO_2 keramiky se používají také jako řezné nástroje (obr. 10). Jejich výhodou je vyšší houževnatost než u Al_2O_3 řezných nástrojů. Nicméně tvrdost ZrO_2 nástrojů je nižší [42]. Můžeme je najít například v textilním, potravinářském nebo automobilovém průmyslu a medicíně. Vyskytují se v podobě břitů, nožů, ale i nůžek. Nejčastěji se setkáme s aplikací 3Y-TZP. Takové nástroje vynikají vysokou řeznou rychlostí, konzistentní kvalitou řezu (zanedbatelné tupení) a oproti kovovým nástrojům nepodléhají korozi [2].



Obr. 10: Keramický řezný nástroj [2]

5.2. Magnéziem stabilizovaný ZrO₂

Úplná stabilizace kubické fáze magnéziem vyžaduje 16 až 25 mol. % MgO [43]. Částečná stabilizace (PSZ) je prováděna se zhruba 8 mol. % MgO [30]. Mg-TZP se nevyskytuje. Mg-PSZ se značně odlišuje od Y-PSZ. Při částečné stabilizaci MgO je vzniklá struktura dominantně kubická. Tetragonální ani monoklinická fáze se téměř nevyskytují. Pro dosažení výrazného podílu tetragonální fáze pro zlepšení mechanických vlastností se využívá proces vysokoteplotního stárnutí [44]. Během vysokoteplotního stárnutí je slinutá keramika vystavená 850 až 1500 °C po dobu několika hodin, během kterých dochází ke k→t transformaci [45].

Oproti yttriem stabilizovanému ZrO₂ si Mg-PSZ a Mg-SZ zachovává výborné mechanické vlastnosti i za zvýšených teplot. U většiny Y-TZP dochází při teplotách nad 500 °C k samovolné t→m transformaci, zatímco Mg-PSZ odolává teplotám až 900 °C bez fázové přeměny, díky čemuž je to vhodný materiál pro aplikaci ve vysokoteplotních prostředích [43].

5.2.1. Nástroje pro tváření plechů za studena

Výroba konzerv je složitý proces tváření kovů, nejčastěji za studena. Především drážkovací válce, běžně vyráběné z kalené oceli trpí na opotřebení otěrem, korozi, nebo odštěpem hran. Tyto poruchy válců ovlivňují vyrobené produkty. Nahrazení oceli Mg-PSZ zvyšuje efektivitu výroby. Keramické drážkovací válce způsobují velmi malé tření, nepodléhají korozi a dlouhodobě odolávají opotřebení. Oproti ocelovým válcům mají až 10× vyšší životnost, jsou méně náročné na údržbu a prokazují vyšší kvalitu tvářených polotovarů [46].

5.2.2. Hlavice stehenních kloubů

Mg-PSZ se osvědčil i jako kloubní náhrada. Na rozdíl od Y-TZP disponuje lepší tepelnou odolností a nepodléhá t→m transformaci způsobené termálním stárnutím. Díky tomu si zachovává lepší povrch. Hladší povrch zajišťuje lepší kluzné vlastnosti a zmenšuje tření mezi kloubní hlavici a kloubní jamkou, čímž se snižuje riziko poškození kloubního implantátu [47].

5.2.3. Kovovýrobní aplikace

Skvělá tepelná odolnost a odolnost proti tepelným šokům umožňuje Mg-PSZ využít při tepelném zpracovávání kovů. Setkat se můžeme s keramickými formami pro odlévání mědi či bronzů, nebo v podobě vodících roln pro svařené trubky a pozinkované ocelové plechy [48].

5.3. Skandiem stabilizovaný ZrO₂

Skandiem stabilizované ZrO₂ keramiky se používají výhradně při úplné stabilizaci. Nejlepší užitné vlastnosti dosahuje Sc-SZ při koncentraci Sc₂O₃ kolem 10 mol. %. Takové keramiky se projevují třikrát až čtyřikrát vyšší iontovou vodivostí a zhruba dvakrát vyšší pevností než Y-SZ [49]. I přes excelentní mechanické a fyzikální vlastnosti je použití Sc-SZ keramik velmi omezené pro vysokou cenu skandia, způsobenou jeho velmi špatnou dostupností [29].

5.3.1. Elektrolyt palivových článků z tuhých oxidů

Sc-SZ ve srovnání s Y-SZ vykazuje vyšší iontovou vodivost (která ale rapidně klesá při teplotě nižší než 800 °C [50]), spolu s lepší stabilitou v oxidačním i redukčním prostředí. Bohužel, kvůli vysoké pořizovací ceně a snížené vodivosti při nízkých teplotách je využití SC-SZ jako palivových článků velmi omezené [29].

5.3.2. Termální bariéry

TBC (thermal barrier coatings) jsou povlaky zamezující tepelným ztrátám. TBC ze zirkoničitých keramik umožňuje zvýšení účinnosti dieselových motorů, nebo tepelných turbín a snížení nákladů na provoz. Nejčastěji používanou keramikou pro TBC jsou Y-SZ, nicméně reakcí yttria s vanadem, který obsahuje většina ropných paliv, dochází k destabilizaci keramické struktury a ztráty užitných vlastností. Jedním z možných řešení, je náhrada Y-SZ za tetragonální skandiem stabilizované zirkonium, které projevuje mnohem lepší odolnost proti destabilizaci [34].

6. Metody přípravy moderních keramik

Přípravu moderních keramik včetně keramik na bázi oxidu zirkoničitého, lze rozdělit na metody suchého a mokrého tvarování [51].

6.1. Metody suchého tvarování

Suché metody jsou zaměřeny zejména na různé způsoby lisování keramických prášků. Mezi jejich výhody patří jednoduchost a vysoká výrobní kapacita. Nevýhodou je omezení tvaru lisovaných součástí na geometricky jednoduché dílce a nehomogenita připravených polotovarů [51].

6.1.1. Suché lisování

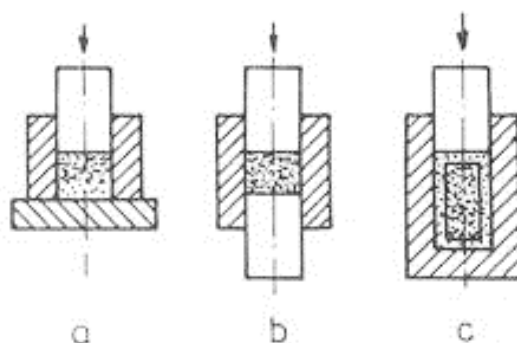
Metody suchého lisování využívají keramické prášky s obsahem pojiva běžně do 2 hm. % [52]. Keramický prášek je následně lisován ve formách pod vysokým tlakem (desítky až stovky MPa, až jednotky GPa) [54]. Výsledkem je tzv. green body – těleso tvořené pojivem a keramickým práškem slisovaným do požadovaného tvaru. Lze docílit poměrně přesných rozměrů. Tělesa není nutno před vlastním slinováním sušit. Jedná se o často používanou výrobní metodu [55]. Příkladem je pístové a izostatické lisování.

6.1.2. Pístové lisování

Během pístového lisování je keramický prášek umístěn do kovové formy uzavřené z jedné (obr. 11 a), nebo ze dvou stran (obr. 11 b) pohyblivým pístem, který na směs působí zvýšeným tlakem (ve směru pohybu pístu), čímž uspořádává keramické částice. Dojde ke zhuštění polotovaru a utvoření green body [51].

6.1.3. Izostatické lisování

Izostatické lisování využívá pružné lisovací formy, která je spojena s tlakovou nádobou (obr. 11 c). V lisovací formě je umístěna keramická směs, na kterou je vyvíjen tlak ze všech stran [51]. Rozlišujeme metodu studeného izostatického lisování (CIP, neboli cold isostatic pressing), kde je vyvíjený tlak hydrostatický (tlaková nádoba obsahuje kapalinu) [56]. A metodu žárového izostatického lisování (HIP, neboli hot isostatic pressing), kde je tlak vyvozen pomocí inertního plynu v tlakové nádobě. Výhodou této metody je zlepšení homogenity lisovaného dílce díky působení hydrostatického tlaku [51].



Obr. 11: Základní metody lisování [51]

a–lisování jednosměrné, b–lisování obousměrné,
c–izostatické lisování

6.2. Metody mokrého tvarování

Metody mokrého tvarování keramických dílců jsou hojně využívány. Jejich výhodou je vyšší homogenita polotovaru než u metod suchého tvarování. Mezi metody mokrého tvarování je řazeno plastické tvarování [57], lisování [58] a metody lití keramických suspenzí [3]. Pro přípravu moderní inženýrské keramiky pomocí mokrých metod se s výhodou používají právě metody lití keramických koloidních suspenzí.

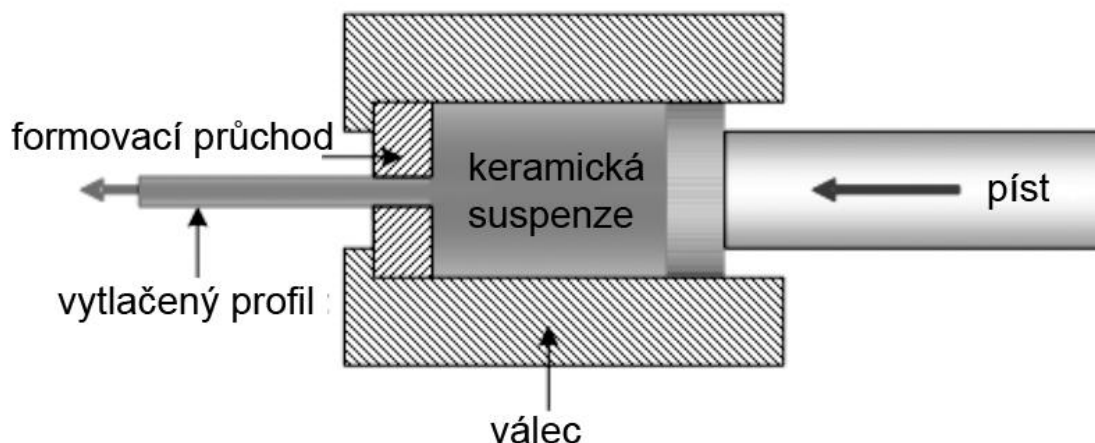
Koloidní suspenze jsou suspenze obsahující částice nejméně s jedním rozměrem v řádu nanometrů rozptýlené v dispergačním činidlu (voda, alkohol, uhlovodíky, ...) [59].

6.2.1. Plastické tvarování

Pro plastické tvarování se využívají suspenze s podílem dispergační složky (v podobě vodných i nevodných rozpouštědel, například alkoholu) do 20 obj. % [57]. Pro příklad je uvedena metoda extruze.

Extruze

Využívá se zařízení extrudéru, který vytlačuje keramickou suspenzi pomocí pístu nebo šroubu [51], viz obrázek 12. Výsledkem jsou tyče, dlouhé desky, popřípadě trubky pravidelného průřezu, které lze následně upravit na požadované délky [58].



Obr. 12: Přímá extruze [58]

6.2.2. Mokr  lisování

Metody mokrého lisování jsou obdobn  jako u suchého lisování. Li i se p r davkem vody, či jiného rozpou   dla, kter  vede k vytvoření viskózní keramick  suspenze [51]. P r b v  zde například metoda injek n ho v  tr kov n  [60].

Injek n  v  tr kov n 

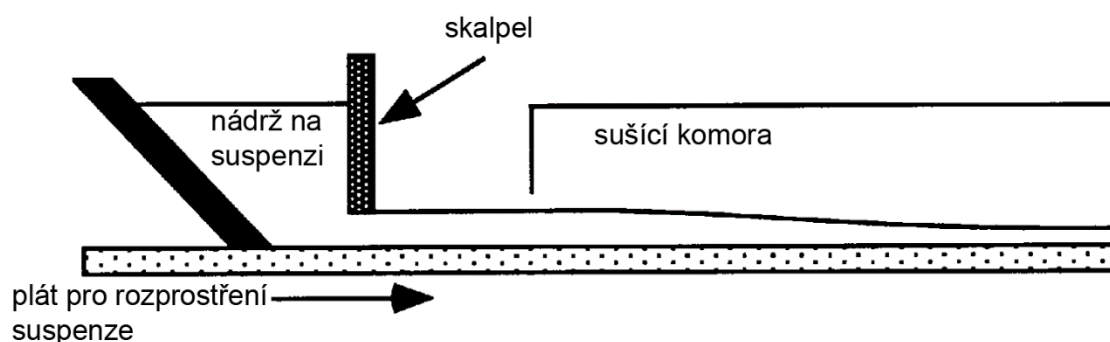
Metoda injek n ho v  tr kov n  vyu iv  sm   keramického p    ku a pojiva, nejčastěji v podobě polymeru nebo vosku [51]. Sm   se zah je na teplotu zkapaln n  pojiva a následně se vtla i do formy, kde opět vychladne [61]. Po vyjmut  vychladlého výrobku je nutn  vypálit pojivo, kter  se musí odstranit před slinováním [58].

6.2.3. Lit 

Kategorie lit  (z anglického casting) zahrnuje metody tape casting, gel casting a slip casting [58]. Metodě slip casting je v novan  samostatn  kapitola, protože je pro tuto p aci st ejn . Je i aplikace je prov рена v praktick  časti bakal r   p ace.

Tape casting

Tape casting, také zn m  jako „doctor blading“, nebo „knife coating“, je metoda vyu iv j c  nástroje podobného no i/skalpelu pro rozprost n  tenké vrstvy keramick  suspenze, nejčastěji na plát skla, nebo papíru (obr. 13). Vyu iv  se pro p ipravu tenkých keramických vrstev, kter  mohou být jak samostatn , tak je lze i skládat a vytvářet lamináty [62].



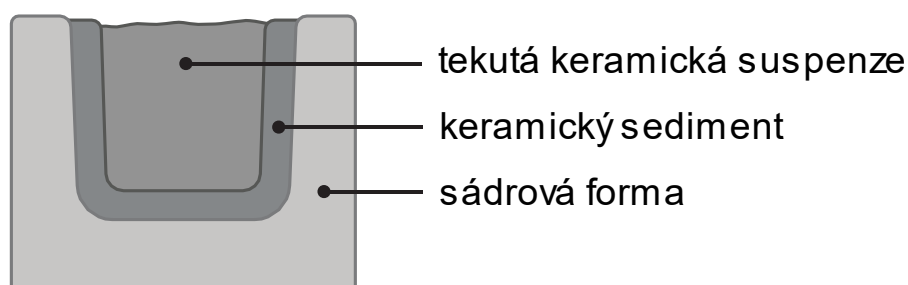
Obr. 13: Tape casting [62]

Gel casting

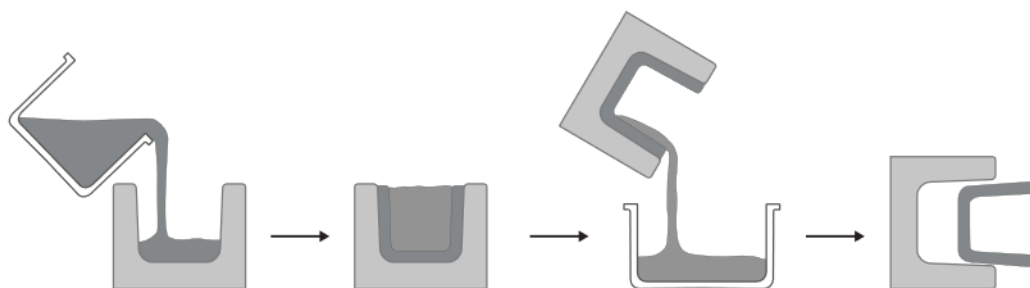
Pro pou it  metody gel casting se připraví suspenze keramického p    ku, rozpou   del a p  padn  organických monomerů („monomer je výchozí látka pou iv n  k výrobě makromolekulárních látek tzv. polymerů“ [63]), kter  se nalije do formy [58]. Po přidání aktiva n ch látek (iniciátorů a katalyzátorů [64]) dojde ke gelaci systému. V případě systému obsahujícího monomery dochází k jejich polymeraci a vzniku 3D s t , kter  zp sob  ztuhnutí systému. Výsledkem jsou green bodies, kter  jsou dostate n  pevn , aby držely tvar a umožnily další manipulaci se vzorkem a jeho p  padn  tvarování, například obrábění. Velkou výhodou metod založených na gelov m lit  je možnost vytvoření keramického d lce s poměrně slo it m tvarem, kter  nelze vyrobit například metodami lisování [65].

7. Slip casting

Metoda slip casting spočívá v odlévání řídké keramické suspenze do porézních (pórovitých) forem ze sádry nebo polymeru [51]. Ve formě dochází k segregaci pevné fáze (keramické částice) a kapalné fáze (rozpouštědlo) suspenze působením kapilárních jevů a gravitačních sil [66]. Kapalná složka suspenze je postupně vstřebávána do formy, přičemž na vnitřních stěnách formy probíhá sedimentace pevných částic a vzniku green body [51], viz obrázek 14. Tloušťku sedimentační stěny ovlivňuje časový interval, během kterého je suspenze ve formě [67]. Takto lze tvořit plné i duté odlitky. Při tvorbě dutého odlitku se po určitém čase, za který sedimentuje požadovaná vrstva, obrátí forma a nechá se z ní vytéct zbytek tekuté směsi [68]. Vzniklý odlitek se během schnutí částečně smrští a lze snadno oddělit od formy [51]. Odlitek se následně dosuší a připraví na slinování. Metoda je schematicky zobrazena na obrázku 15.



Obr. 14: Popis jednotlivých částí formy a suspenze



Obr. 15: Postup přípravy odlitku metodou slip casting. Zleva: Naplnění sádrové formy keramickou suspenzí, sedimentace keramické suspenze, vylití přebytečné keramické suspenze (jen při výrobě dutých odlitků), extrakce odlitku z formy

7.1. Význam kapilárních jevů pro metodu slip casting

Kapilární jevy popisují interakce látek s různým povrchovým napětím. Projevení kapilárních jevů lze dobře pozorovat při částečném ponoření tenké trubice – kapiláry (z lat. Capillus – vlas [69]) do široké nádoby s kapalinou. Po ponoření do nádoby s kapalinou s nízkým povrchovým napětím, například s vodou, vystoupí hladina v kapiláře nad hladinu v nádobě. Tento jev se nazývá kapilární elevace [70]. V případě kapaliny s vysokým povrchovým napětím, což je například rtuť, klesne hladina v kapiláře pod úroveň hladiny v nádobě. Tento jev se nazývá kapilární deprese [71]. Oba jevy souvisí s vyrovnáním hydrostatického tlaku vyvolaného kapalinou v nádobě a vnitřních tlaků v kapiláře [70].

Póry sádrových, popřípadě polymerových forem, fungují jako velké množství malých kapilár, které díky kapilární elevaci nasávají kapalnou složku suspenze [50, 69].

7.2. Clogging efekt

J. M. F. Ferreira popisuje ve své práci [66] vliv sedimentace pevných částic během aplikace metody slip casting na homogenitě výsledné keramické struktury.

Tok částic během sedimentace je způsoben gravitační silou a kapilární elevací. Působí na kapalnou složku keramické suspenze, ale i na tu pevnou. Konsolidace (ustálení) [72] green bodies během segregace pevných částic vede k nehomogenní mikrostruktuře, což snižuje kvalitu keramických výrobků.

Clogging efekt (clogg, anglicky ucpat) nastává při sedimentaci, kdy jsou menší částice unášeny rychleji než ty větší, což způsobí jejich segregaci. Menší částice se transportují ke stěně formy, kde vyplní většinu prostoru a neumožní průnik větších částí. Takto vzniklé green bodies mají heterogenní strukturu, kterou už nelze upravit.

Aby nedošlo k projevení clogging efektu, je nutné zabránit segregaci pevných částí s různou velikostí. Jedna z možností je snížení podílu kapalné složky suspenze, kdy dojde k nahuštění pevných částic až na 70 hm. %, které během sedimentace nezvládnou měnit vzájemnou polohu. Dalším řešením je urychlení sedimentace tlakovým působením, například odléváním ve vakuu.

7.3. Tradiční keramika a metoda slip casting

První zmínky o metodě slip casting pochází z Evropy okolo 18. stolení. Některé údaje však uvádí, že se tato metoda nezávisle rozvinula už o osmnáct set let dříve na území dnešního Peru [73]. Slip casting umožňuje snadnou výrobu zejména dutých výrobků v podobě mís, váz a džbánů bez použití hrnčířského kruhu. Formy se dají použít opakovaně, což je ekonomické a zaručuje totožný tvar všech výrobků, díky čemuž je slip casting dodnes využíván pro výrobu tradiční keramiky [67].

7.4. Moderní keramika a metoda slip casting

Aktuálním trendem je příprava keramik s velikostí zrn v řádu nanometrů, které projevují lepší užité vlastnosti [74], než keramiky s větší velikostí zrn. Problémem je příprava dostatečně velkých vzorků, na kterých by bylo možné provádět měření.

J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Paul, K. Annaporani, a B. Raghupathy ve své práci [23] připravili vzorky Y-PSZ v podobě disků o průměru až 60 mm a velikostí zrn pod 100 nm pomocí metody slip casting, které se povedly bez popraskání vysušit i slinovat.

Praktická část

Mechanické vlastnosti keramických materiálů mohou být výrazně vylepšeny zjemněním mikrostruktury. Zjemněním mikrostruktury teoreticky dochází k zmenšení defektů kritické velikosti v mikrostruktuře. Nicméně, příprava keramických materiálů s nanokrystalickou strukturou je z technologického pohledu velmi problematická. Často dochází k opačnému jevu, kdy zjemněním mikrostruktury dojde ke zhoršení mechanických vlastností díky vnesení technologických defektů (trhliny, praskliny, póry). Problematická je zejména příprava dostatečně rozměrných nanokrystalických vzorků, které by měly aplikační význam a bylo by na nich možno stanovit mechanické vlastnosti standardními metodami (ohybové zkoušky, zkoušky lomové houževnatosti) [23].

8. Hlavní cíle

Hlavním cílem praktické části bakalářské práce byla příprava hutných, nanokrystalických keramických disků z yttriem stabilizovaného ZrO_2 s velikostí zrn do 150 nm o objemu alespoň 1 cm³ metodou slip casting. Na takových vzorcích by bylo možno zkoumat mechanické vlastnosti a popsat vliv zmenšujícího se zrna na mechanické vlastnosti yttriem stabilizovaného ZrO_2 .

Hlavního cíle bylo dosaženo splněním několika dílčích úkolů:

1. Vybrat vhodný materiál pro přípravu keramických forem pro slip casting.
2. Zhodnotit vliv sádrového materiálu na připravené keramické polotovary.
3. Zhodnotit vliv objemového plnění odlívané suspenze na kvalitu keramických polotovarů.
4. Vzorky připravené metodou slip casting tepelně zpracovat a vyhodnotit jejich mikrostrukturu po tepelném zpracování.

9. Použité materiály a metody

Pro přípravu sádrových forem byly využili následující suroviny:

1. Deionizovaná voda
2. Plastická sádra (Kittfort Praha, Neratovice, Česká republika), dále jen „Sádra A“.
3. Alabastrová modelářská sádra Gesso (Primo, Itálie), dále jen „Sádra B“.
4. Modelovací sádra Form (Darwi, Belgie), dále jen „Sádra C“.

Pro přípravu keramických suspenzí byly použity tyto chemikálie:

1. MELox™ 3Y (Luxfer MEL Technologies, Velká Británie), Oxid zirkoničitý stabilizovaný 3 mol. % Y_2O_3 , v podobě prášku, dále jen „Melox“
2. Dolapix CE 64 (Zschimmer and Schwarz, Německo), disperzant, dále jen „Dolapix“.
3. Tetramethylamonium hydroxid pro úpravu pH keramické suspenze, dále jen „TMAH“

9.1. Postup přípravy sádrových forem

Sádry A, B a C byly smíchány s vodou dle návodu, viz tabulka 2.

Tab. 2: Poměry sádry a vody pro přípravu sádrových forem

Označení	Voda [hm. %]	Sádra [hm. %]
A	40	60
B	35	65
C	33,3	66,6

Dále pak byl u sádry A a C změněn poměr vody ve směsi jejím navýšením či snížením o 30 hm. % proti originálnímu poměru. Sádrová suspenze byla míchána ručně po dobu 45 sekund a následně odlita do plastových forem válcového tvaru s vnitřním průměrem 20 mm. Doba tuhnutí sádrových odlitků byla 30 minut při laboratorní teplotě 23 °C. Za tuto dobu došlo k vytvrzení odlitků a byla možná jejich extrakce z forem. Odlitky se poté sušily v sušičce při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin. Na vysušených vzorcích byla vyhodnocena nasákavost a velikost pórů pomocí rtuťové porozimetrie. Zároveň byla pozorována jejich mikrostruktura pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Jednotlivé sádrové odlitky jsou dále v grafech a textu označeny pomocí písmen (A, B, C) a znaménka + (značící vzorek se zvýšeným množstvím vody) a – (značící vzorek se sníženým množstvím vody). Odlitky, které byly připraveny podle návodu výrobce, jsou označeny pouze odpovídajícím písmenem.

Sádrové formy pro přípravu keramických vzorků byly připraveny v rozměrech 70 mm × 50 mm × 40 mm s dutinou cylindrického tvaru o průměru 25 mm a výšce 11 mm.

9.2. Postup přípravy keramických vzorků

Suspenze Meloxu byla stabilizována pomocí 4 hm. % (počítáno z hmotnosti sušiny) Dolapixu. Melox je z výroby stabilizován v kyselém prostředí, zatímco Dolapix zajišťuje stabilitu v zásaditém prostředí. Z toho důvodu je nutno změnit pH suspenze po přidání Dolapixu. Změna z pH= 3 na pH= 11 byla provedena přidáním TMAH. Zahuštění suspenze probíhalo volným odpařováním za stálého míchání, při laboratorní teplotě 23 °C.

Objem sušiny v suspenzi byl cca. 4 hm. %. Aby byla možná příprava hutných polotovarů, musela být suspenze před vlastním odlitím do sádrových forem zahuštěna. Zahuštění suspenze probíhalo volným odpařováním za stálého míchání, při laboratorní teplotě 23 °C. Zahuštěná suspenze při koncentraci sušiny 33, 43 a 53 hm. % byla odlita do dvou typů forem ze sádry A+ a C– (celkem 18 vzorků). Odléváno bylo 5 ml suspenze do formy popsané výše v textu. Formy byly seshora zakryty parafilmem, aby docházelo k odvodu vody jen přes sádrovou formu.

Formy byly na 72 hodin umístěny do klimatizované komory, která byla nastavena na 98 % relativní vlhkosti a teplotu 20 °C. Po základním odstranění vody byly vzorky vyjmuty z forem a dále sušeny v klimatizované komoře. Režim sušení je uveden v tabulce 3.

Tab. 3: Sušící cyklus

Délka sušícího cyklu [h]	24	48	24	24	24
Relativní vlhkost prostředí [%]	98	90	80	70	60

Režim žíhání vzorků sestával z ohřevu rychlostí 0,5 °C/min do 600 °C a následně rychlostí 1 °C/min. Po dosažení 900 °C následovalo chlazení rychlostí 2 °C/min.

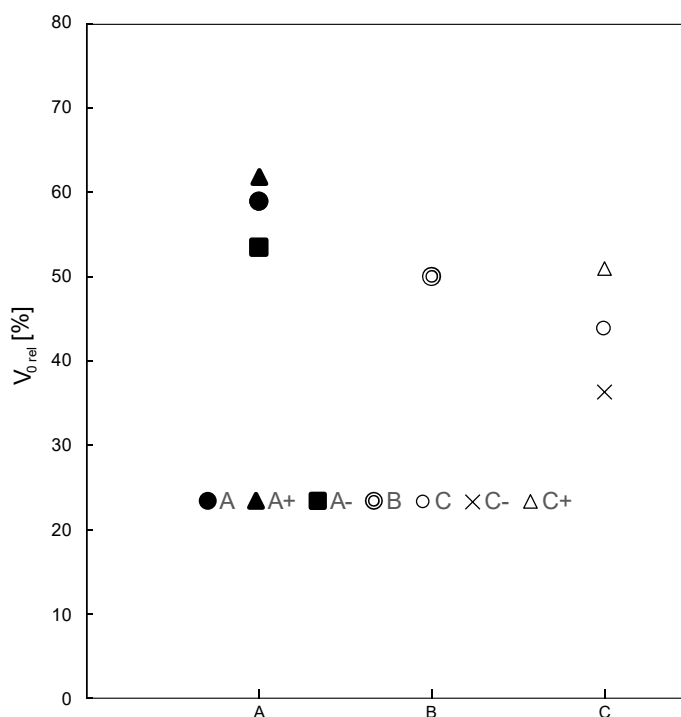
Při slinování byly vzorky zahřívány rychlostí 3 °C/min do 780 °C, následně 1 °C/min do 1150 °C. Na maximální teplotě setrvaly 120 minut a poté byly ochlazovány rychlostí 5 °C/min do 800 °C. Následovalo volné dochlazení vzorků do laboratorní teploty.

10. Výsledky a diskuse

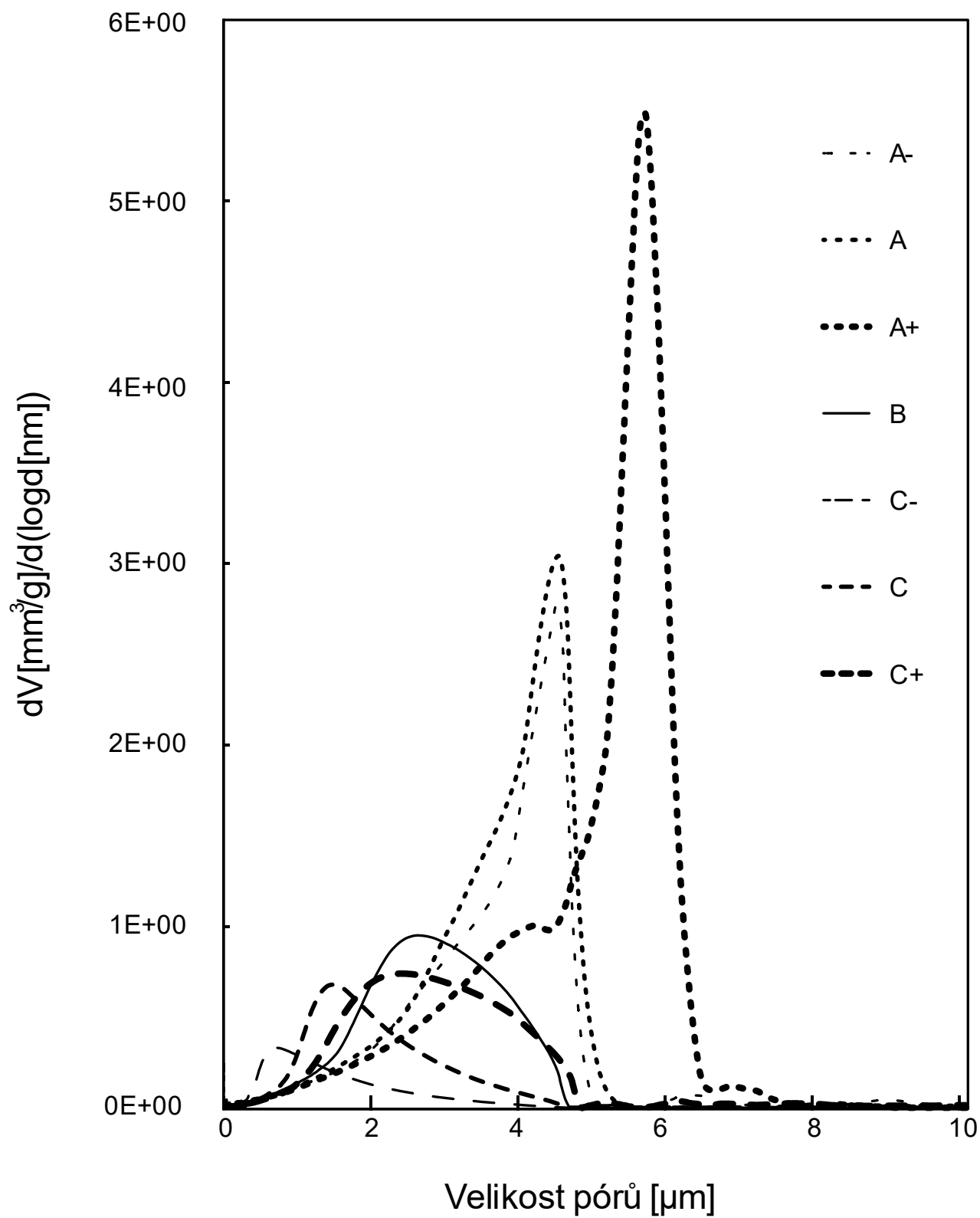
10.1. Zhodnocení výběru sádry pro přípravu forem

Největší rozdíly v mikrostruktuře sádrových vzorků s originálním poměrem sádry a vody byly pozorovány pro vzorky A a C. Otevřená porozita u vzorků A dosáhla 58,8 % a u vzorků C 43,7 % (viz obr. 16). Otevřená pórovitost vzorku B se pohybuje mezi hodnotami naměřenými pro vzorky A a C. Pro další výzkum byly požadovány co největší rozdíly mezi sádrovými formami, aby se projevil vliv mikrostruktury sádry na přípravu keramických vzorků. Z toho důvodu byla sádra B vyloučena. Ze sáder A a C byly připraveny další vzorky s upraveným množstvím vody (sádry A+, A-, C+, C-). Největší rozdíl byl naměřen mezi vzorky, dle očekávání, A+ a C-. Otevřená porozita vzorku A+ dosáhla 61,7 %, zatím co u vzorků C- dosáhla jen 36,4 %. Velikost pórů měřená pomocí rtuťové porozimetrie je znázorněna v obrázku 17. Nejčtenější velikost pórů pro vzorky A+ byla 5,69 μm a pro vzorky C- byla 0,7 μm . Fotografie mikrostruktury (obrázek 18) ukázaly výrazný mikrostrukturní rozdíl mezi sádrami A a C. Mikrostruktura sádry A byla tvořena podlouhlými jehlicemi o délce kolem 20 μm . V případě sádry C se jednalo spíše o deskovité útvary o velikosti kolem 10 μm . Navíc ze snímků mikrostruktury je patrná vyšší hustota vzorků ze sádry C. Jehlicové útvary vznikly precipitací při vytvrzení sádry a jejich vzájemné propletení způsobuje vytvrzení sádry.

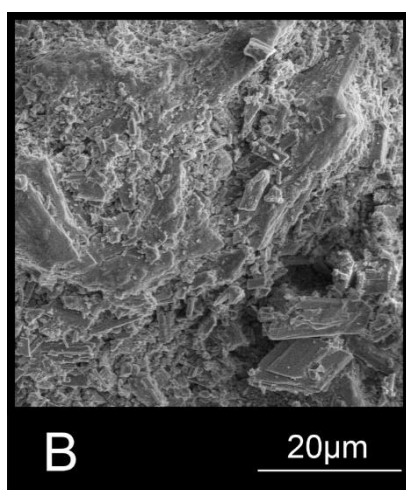
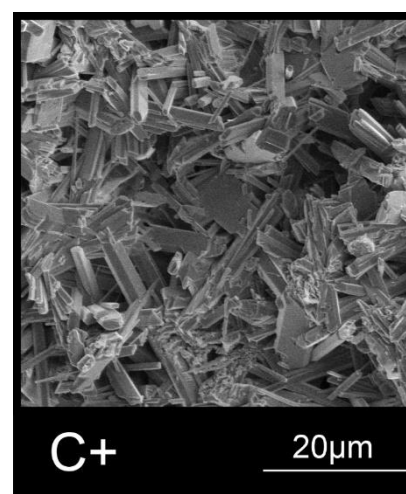
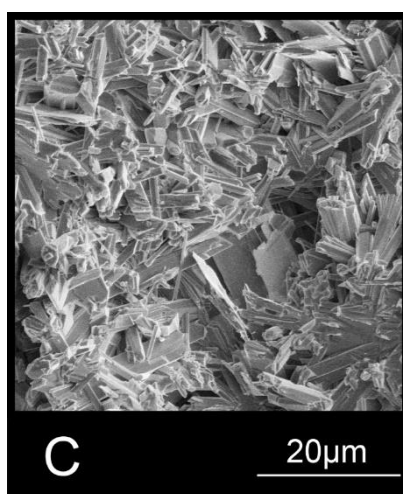
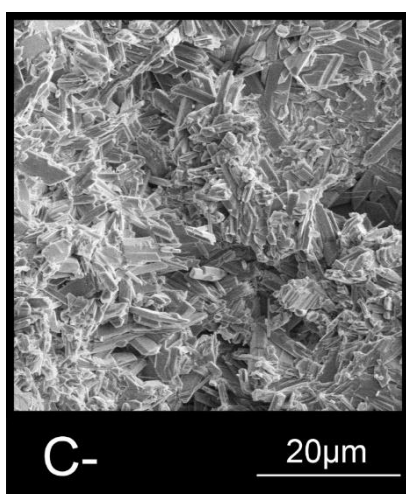
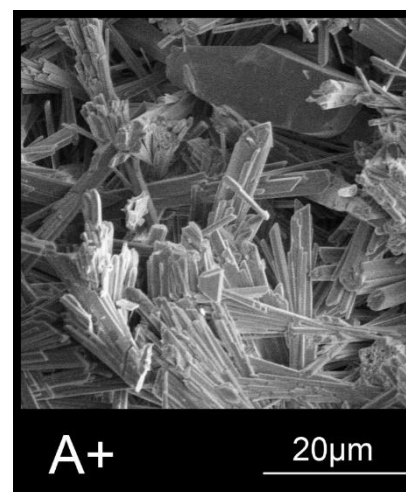
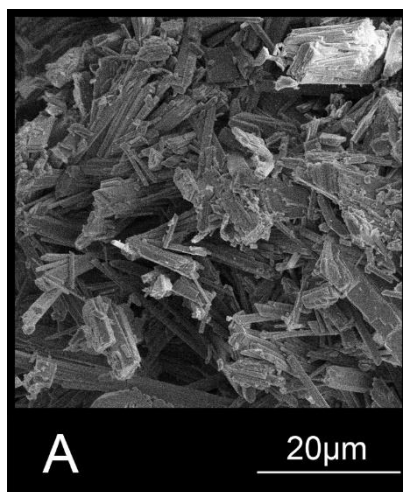
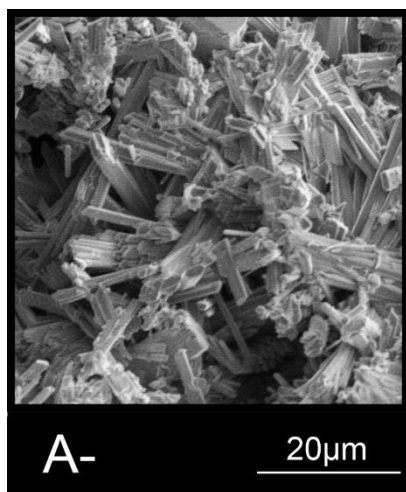
Díky největším mikrostrukturním rozdílům byly sádry A a C, jmenovitě vzorky A+ a C- použity k vytvoření forem pro slip casting keramických disků.



Obr. 16: Otevřená pórovitost jednotlivých sádrových vzorků



Obr. 17: Rtuťová porozimetrie jednotlivých sádrových vzorků



Obr. 18: Snímky struktury sádrových vzorků z elektronového mikroskopu. Označení v levém dolním rohu jednotlivých snímků odpovídá značení typů sáder v textu.

10.2. Vyhodnocení kvality keramických těles

Během sušení popraskalo z osmnácti vzorků celkem 11. Nejvíce vzorků popraskalo při maximálním podílu sušiny při odlévání (53 hm. %). U nižších podílů sušiny byla výsledná bilance vyrovnaná. V sádrových formách typu C– se podařilo připravit celkem 4 nepopraskané vzorky. U sádrových forem typu A+ pouze 3. Podrobná bilance je zaznamenána v tabulce 4.

Tab. 4: Bilance vzorků po sušení

Podíl sušiny při odlití [hm. %]	33		43		53	
Typ sádrové formy	A+	C–	A+	C–	A+	C–
Nepopraskané vzorky	2	1	1	2	0	1
Popraskané vzorky	1	2	2	1	3	2

Během žíhání a slinování nepopraskal žádný vzorek. Použitý vzorek odlitý s 53 hm. % podílem sušiny z formy typu A+ popraskal při sušení, nicméně během procesů žíhání a slinování dále nepraskal.

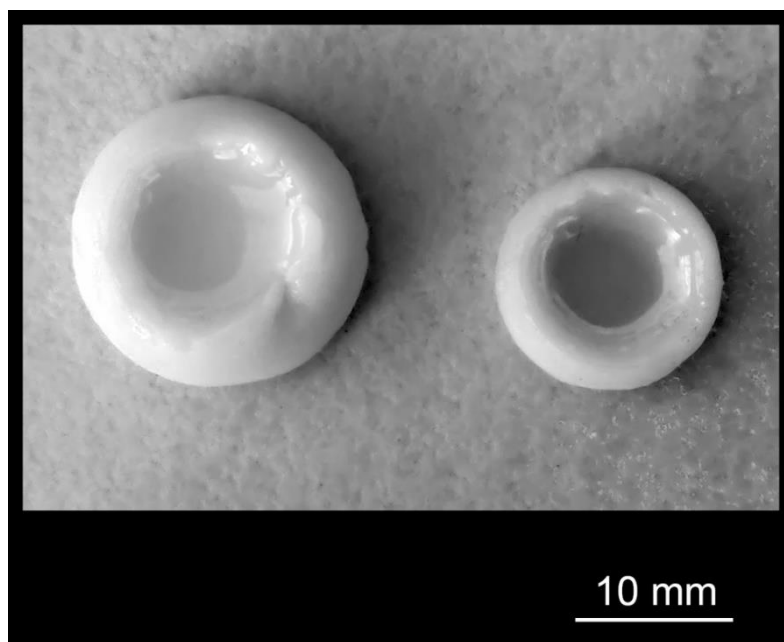
Nejvyšší relativní hustota byla naměřena u vzorku s 53 hm. % sušiny při odlití z formy C– (99,51 %), naopak nejnižší relativní hustota byla naměřena u vzorku s 33 hm. % sušiny při odlití do formy C– (99,1 %). Při srovnání slinutých vzorků se zdá, že vyšší hustoty dosahovaly vzorky odlévané do sádrových forem C– (viz vzorky ze suspenzí 43 hm. % a 53 hm. %). Naměřená data jsou zaznamenána v tabulce 5.

Tab. 5: Relativní hustoty slinutých vzorků

Podíl sušiny při odlití [hm. %]	33		43		53	
Typ sádrové formy	A+	C–	A+	C–	A+	C–
Relativní hustota [%]	99,2	99,1	99,23	99,42	99,35	99,51

Na vzorku odlitém ze suspenze s obsahem sušiny při odlití 53 hm. % byla stanovena průměrná velikost zrn průsečíkovou metodou. Výsledná nekorigovaná hodnota byla stanovena na 106 nm. Při použití korekce řezu (koeficient 1,56) je střední velikost zrna 166 nm.

Odlité vzorky s průměrem 25 mm a výškou 11 mm se po vysušení, vyžíhání a vyslinování smrštily na výsledný průměrný průměr 15 mm s průměrnou výškou 5 mm. Objem největšího vzorku nedosahoval požadované hodnoty 1 cm³. Na obrázku 19 lze pozorovat rozdílné rozměry vzorků před a po slinování.



Obr. 19: Porovnání velikosti vzorku před (vlevo) a po
slinování (vpravo)

Závěr

V teoretické části bakalářské práce byl charakterizován materiál oxid zirkoničitý a keramiky na jeho bázi. Pozornost byla věnována zejména mechanismu zhouževnatění ZrO_2 prostřednictvím fázové transformace a vlivu dopujících oxidů na výsledné vlastnosti daných keramik. Byl popsán vliv mikrostruktury (velikosti zrn) na potřebné množství dopantu a výsledné mechanické vlastnosti ZrO_2 keramických materiálů. Bylo ukázáno, že s rostoucí velikostí zrna v keramickém materiálu roste i množství dopantu potřebné ke stabilizaci tetragonální fáze. V závěru teoretické části, byly popsány metody přípravy moderních keramik, zejména pak byla představena metoda slip casting a byl objasněn její princip. Tato metoda byla dále využita pro přípravu keramických vzorků v praktické části bakalářské práce.

Praktická část bakalářské práce byla věnována přípravě oxidu zirkoničitého částečně stabilizovaného oxidem yttritým. Keramické vzorky byly připraveny metodou slip casting. Před vlastní přípravou keramických vzorků byly vybrány dva typy sádrových materiálů s výrazně odlišnou mikrostrukturou a tyto materiály byly použity k přípravě sádrových forem pro slip casting. Do sádrových forem byla odlita koloidní suspenze ZrO_2 . Z výsledků lze pozorovat možný malý vliv typu sádry na kvalitu, zejména pak relativní hustotu, keramických vzorků. Rozdíly v relativních hustotách byly v řádu desetin procenta. Nejvyšší naměřená hustota slinutých vzorků dosáhla hodnoty 99,51 %. Průměrná velikost zrn byla určena pomocí průsečíkové metody na 106 nm. Po použití korekce na řez byla získána hodnota 166 nm. Korigovaná střední hodnota velikosti zrn tímto lehce přesáhla stanovený cíl 150 nm. Lze předpokládat, že optimalizací slinovacího režimu je možno výslednou velikost zrn snížit. Za zmínku stojí také nízká slinovací teplota (1 150 °C), při které vzorky dosáhly zmíněné relativní hustoty 99,51 %. Tato slinovací teplota je cca o 300 °C nižší než pro jiné ZrO_2 keramiky připravované metodou gel casting. Důvodem je malá velikost částic v suspenzi Melox, cca. 10 nm. Objem největších připravených vzorků přesáhl 1 cm³, tudíž bylo dosaženo požadované velikosti vzorků.

Výsledky mohou být použity v navazující práci zabývající se výzkumem mechanických vlastností nanokeramických materiálů na bázi ZrO_2 s optimalizovaným množstvím stabilizujícího oxidu.

Seznam použité literatury

- [1] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA, 2013. Prášková metalurgie. VŠB – Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [2] NORFAUZI, T, AB HADZLEY, UAA AZLAN, AA AFUZA, MM FAIZ a MF NAIM. Fabrication and machining performance of ceramic cutting tool based on the Al₂O₃-ZrO₂-Cr₂O₃ compositions. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2019, 8(6), 5114-5123 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.08.034. ISSN 22387854 Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785419305198>
- [3] TADASHI, Kokubo. Bioceramics and their clinical applications. Cambridge, England, 2008, s. 760. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-1-84569-204-9.
- [4] BEN-DOR, G., A. DUBINSKY, Tov ELPERIN, AA AFUZA, MM FAIZ a MF NAIM. Optimization of ballistic properties of layered ceramic armor with a ductile back plate. *Mechanics Based Design of Structures and Machines* [online]. 2017, 46(1), 18-22 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1080/15397734.2016.1261035. ISSN 1539-7734. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15397734.2016.1261035>
- [5] Oxide Ceramics, *Sciencedirect* [online]. [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/oxide-ceramics>
- [6] HUMÁR, Anton. Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění. Brno: CCB, 1995, 265 s. : il. ISBN 80-85825-10-4.
- [7] COCHARDT, A., 1966. Recent Ferrite Magnet Developments. *Journal of Applied Physics* [online]. 37(3), 1112-1115 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1063/1.1708357. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1708357>
- [8] GADOW, Rainer, Frank KERN, Tov ELPERIN, AA AFUZA, MM FAIZ a MF NAIM. Novel Zirconia-Alumina Nanocomposites Combining High Strength and Toughness. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2010, 12(12), 1220-1223 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1002/adem.201000181. ISSN 14381656. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.201000181>
- [9] ZOU, Ji, Shui-Gen HUANG, Kim VANMEENSEL, Guo-Jun ZHANG, Jef VLEUGELS, Omer VAN DER BIEST a W. FAHRENHOLTZ. Spark Plasma Sintering of Superhard B 4 C-ZrB 2 Ceramics by Carbide Boronizing. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, 96(4), 1055-1059 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1111/jace.12284. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12284>
- [10] JING, Qiang, Jinxiao BAO, Fei RUAN, et al. High-fracture toughness and aging-resistance of 3Y-TZP ceramics with a low Al₂O₃ content for dental applications. *Ceramics International* [online]. 2019, 45(5), 6066-6073 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.078. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288421833462X>
- [11] WANG, Xiaotong, Nitin P. PADTURE, Hidehiko TANAKA, et al. Wear-resistant ultra-fine-grained ceramics. *Acta Materialia* [online]. 2005, 53(2), 271-277 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.020. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645404005622>

- [12] GÖMZE, L A, L N GÖMZE, Hidehiko TANAKA, et al. Ceramic based lightweight composites with extreme dynamic strength. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering [online]. 2013, 47(2), 271-277 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1088/1757-899X/47/1/012033. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/47/1/012033>
- [13] GUO, Fangwei, Dong SU, Yang LIU, et al. High acid resistant SiOC ceramic membranes for wastewater treatment. Ceramics International [online]. 2018, 44(11), 13444-13448 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.149. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884218310204>
- [14] Glass-ceramics: SCHOTT NEXTREMA® temperature resistance and thermal properties. Schott [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://www.schott.com/nextrema/english/thermal.html>
- [15] CHEN, Heng, Huimin XIANG, Fu-Zhi DAI, et al. Low thermal conductivity and high porosity ZrC and HfC ceramics prepared by in-situ reduction reaction/partial sintering method for ultrahigh temperature applications. Ceramics International [online]. 2019, 35(12), 2778-2784 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.05.044. ISSN 10050302. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030219301744>
- [16] OHKOSHI, S., Tokoro, H., Nakagawa, K. et al. Low-pressure-responsive heat-storage ceramics for automobiles. Sci Rep 9, 13203 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49690-0>
- [17] PREUX, N., A. ROLLE a R. N. VANNIER, 2012. Electrolytes and ion conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs). PREUX, N., A. ROLLE a R. N. VANNIER. *Functional materials for sustainable energy applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing. Woodhead Publishing in energy, no. 35. ISBN 9780857096371
- [18] SIVAKUMAR, G. a S. SENTHIL KUMAR. Investigation on effect of Ytria Stabilized Zirconia coated piston crown on performance and emission characteristics of a diesel engine. *Alexandria Engineering Journal* [online]. 2014, 53(4), 787-794 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1016/j.aej.2014.08.003. ISSN 11100168. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S111001681400088X>
- [19] Cubic zirconia. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_zirconia
- [20] KELLY, J. Robert a Isabelle DENRY. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Sciencedirect* [online]. 2008, , 10 [cit. 2020-03-11].
- [21] CHEVALIER, Jérôme, Laurent GREMILLARD, Anil V. VIRKAR a David R. CLARKE, 2009. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society*. 92(9), 1901-1920. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- [22] WANG, J., M. RAINFORTH a R. STEVENS. *The Grain Size Dependence of the Mechanical Properties in TZP ceramics*. , 30.
- [23] BINNER, Jon, Bala VAIDHYANATHAN, Anish PAUL, Ketharam ANNAPORANI a Bala RAGHUPATHY, 2011. Compositional Effects in Nanostructured Ytria Partially Stabilized Zirconia. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 8(4), 766-782 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02503.x. ISSN 1546542X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1744-7402.2010.02503.x>

[24] WHITNEY, E. Dow. Ceramic cutting tools: materials, development, and performance. Park Ridge: Noyes Publications, 1994, xxvi, 357 s. : obr., čb. fot., tabulky, grafy. ISBN 0-8155-1355-0.

[25] EXNAR, Petr. Metoda sol-gel a její použití v praxi. *Glassrevue* [online]. Technická univerzita Liberec, 21. 10. 2002 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=1423&cid=6.html>

[26] ROJAS-CERVANTES, M. L., R. M. MARTIN-ARANDA a A. J. LOPEZ-PEINADO. ZrO₂ obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural characteristics. *Journal of materials and science*. 1994, (29), 6.

[27] *HYDROTHERMÁLNÍ SYNTÉZA* [online]. 20.10.2016, , 1 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <https://www.a-diamond.cz/nase-novinky/hydrotermalni-synteza/>

[28] BEHBAHANI, A., S. S. ROWSHANZAMIR a A. ESMAEILIFAR. Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia. *Sciencedirect* [online]. 2012, , 10 [cit. 2020-03-11].

[29] LONGO, Sonia, Maurizio CELLURA, Francesco GUARINO, Marco FERRARO, Vincenzo ANTONUCCI a Gaetano SQUADRITO, 2017. Life Cycle Assessment of Solid Oxide Fuel Cells and Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review. *Hydrogen Economy*. Elsevier. ISBN 978-0-12-811132-1.

[30] RAHAMAN, Mohamed N., Yadong LI, B. Sonny BAL a Wenhai HUANG, 2008. Functionally graded bioactive glass coating on magnesia partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) for enhanced biocompatibility. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. **19**(6), 2325-2333. DOI: 10.1007/s10856-007-3328-7. ISSN 0957-4530. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10856-007-3328-7>

[31] Basic properties and types of zirconia: An overview, 2013. *World Journal of Stomatology* [online]. Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Kocaeli University, 41700 Kocaeli, Turkey: Baishideng Publishing Group Co., 20. 8. 2013 [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://www.wjgnet.com/2218-6263/full/v2/i3/40.htm?s=qc#B11>

HWANG, Kyu Hong, Jingming ZHAO, Jae Hong KIM a Jong Kook LEE. Dispersion of Nano Size ZrO₂ in Al₂O₃/ZrO₂ Ceramics by Hydrolysis. *Procedia Manufacturing*. 2015, **2**, 364-367. DOI: 10.1016/j.promfg.2015.07.064. ISSN 23519789. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351978915000657>

[33] NETTLESHIP, I. a R. STEVENS, 1987. Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) A Review. *International Journal of High Technology Ceramics*. Elsevier Applied Science Publishers, **3**(1), 32.

[34] JONES, R. L., 1989. Scandia-stabilized zirconia for resistance to molten vanadate-sulfate corrosion. *Surface and Coatings Technology*. **39-40**(1), 89-96. ISSN 0257-8972.

[35] SURESH, Arun a Merrilea J. MAYO. Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Ytria-Doped Zirconia. *Communications of the American Ceramic Society*. 2003, , 3.

[36] ANDERSON T.L.: Fracture mechanics, Fundamentals and Applications, CRC Press, 688s, 1995

[37] Solid Oxide Fuel Cells by Earnest Garrison, *My pages* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://mypages.iit.edu/~smart/garrear/fuelcells.htm>

- [38] MORI, M., T. ABE, H. ITOH, O. YAMAMOTO, Y. TAKEDA a T. KAWAHARA, 1994. Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. **74**(3-4), 157-164.
- [39] CATTANI-LORENTE, Maria, Susanne S. SCHERRER, Patrick AMMANN, Marc JOBIN a H.W. ANSELM EISKOTT, 2011. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomaterialia*. **7**(2), 858-865.
- [40] Biokompatibilita, *Velký lékařský slovník* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/biokompatibilita>
- [41] STADLINGER, B., M. HENNIG, U. ECKELT, E. KUHLISCH a R. MAI, 2010. Comparison of zirconia and titanium implants after a short healing period. A pilot study in minipigs. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* [online]. **39**(6), 585-592 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.ijom.2010.01.015. ISSN 09015027. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0901502710000184>
- [42] Zirconia (Zirconium Oxide, ZrO₂), *Kyocera* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://global.kyocera.com/prdct/fc/list/material/zirconia/zirconia.html>
- [43] DUWEZ, Pol, Francis ODELL a Frank H. BROWN, JR., 1952. Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia. *Journal of American Ceramic Society*. **35**(5), 107-112.
- [44] MAGNESIA STABILIZED ZIRCONIA(MSZ): WHY DOES MSZ HAVE A BETTER HIGH TEMPERATURE STRENGTH THAN YTZP?, In: *Superior technical Ceramics* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://www.ceramics.net/ceramic-materials-solutions/zirconias/msz>
- [45] PORTER, D. L. a A. H. HEUER, 1979. Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ). *Journal of the American Ceramic Society*. Department of Metallurgy and Materials Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, **62**(5-6), 298-305.
- [46] Advantages and Applications on Mg-PSZ ZrO₂ in Can Manufacture, 2009. *AZO materials* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4539>
- [47] ROY, Marie E., Leo A. WHITESIDE a Arun M. SEBASTIAN, 2017. Retrieved Magnesia-Stabilized Zirconia Femoral Heads Exhibit Minimal Roughening and Abrasive Potential. *The Journal of Arthroplasty* [online]. **32**(12), 3806-3814 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.arth.2017.07.018. ISSN 08835403. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883540317306162>
- [48] Morgan Advanced Ceramics Nilcra® Zirconia TS Grade Mg-PSZ, *MatWeb* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=782a84b44c55400ea6d3a6b55bd69601>
- [49] Scandia Stabilized Zirconia (10% Sc) Powder, *Fuel cell materials* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://fuelcellmaterials.com/products/powders/electrolyte-powders/electrolyte-scandia-stabilized/scandia-stabilized-zirconia-10-sc-powder/>
- [50] FUJIMORI, Hirotaka, Masatomo YASHIMA, Masato KAKIHANA a Masahiro YOSHIMURA, 2002. B-cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering. *Journal of Applied Physics* [online]. **91**(10) [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1063/1.1471576. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/91/10/10.1063/1.1471576>

- [51] VLČEK, Jozef a Hana OVČAČÍKOVÁ, 2013. *Speciální keramické materiály*. VŠB – Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [52] EWSUK, K.G., 2001. Powder Granulation and Compaction. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, 7788-7800 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01401-7. ISBN 9780080431529. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B008043152601401>
- [53] Green body, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Green_body
- [54] Dry Pressing, *Ningbo Cathay Pacific Ceramics Co., Ltd.* [online]. [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: <http://www.capa-ceramic.com/dry.asp>
- [55] BORTZMEYER, D., 1995. Dry pressing of ceramic powders. *Ceramic Processing* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995, 102-146 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1007/978-94-011-0531-6_4. ISBN 978-94-010-4236-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0531-6_4
- [56] NEIKOV, Oleg D., Stanislav S. NABOYCHENKO, Irina B. MURASHOVA a Nikolay A. YEFIMOV, 2019. Production of Refractory Metal Powders. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* [online]. Elsevier, 2019, 685-755 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1016/B978-0-08-100543-9.00023-3. ISBN 9780081005439. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081005439000233>
- [57] BLACKBURN, Stuart a D. Ian WILSON, 2008. Shaping ceramics by plastic processing. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **28**(7), 1341-1351 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.013. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221907005985>
- [58] Methods of shape forming ceramic powders, *Substech* [online]. [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders
- [59] LEWIS, Jennifer A., 2000. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. **83**(10), 2341-2359 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>
- [60] DENG, Lijian, Liang QIAO, Jingwu ZHENG, Yao YING, Jing YU, Wangchang LI, Shenglei CHE a Wei CAI, 2020. Injection molding, debinding and sintering of ZrO₂ ceramic modified by silane coupling agent. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **40**(4), 1566-1573 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.069. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221919308143>
- [61] Ceramic injection moulding, *Formatec ceramics* [online]. [cit. 2020-04-07]. Dostupné z: <https://hightechceramics.com/en/injection-moulding-ceramics/>
- [62] TWINAME, E.R. a R.E. MISTLER, 2001. Tape Casting and Lamination. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, 9083-9088 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01639-9. ISBN 9780080431529. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080431526016399>
- [63] Monomer, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-04-07]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Monomer>

- [64] LIU, P.S. a G.F. CHEN, 2014. Fabricating Porous Ceramics. *Porous Materials* [online]. Elsevier, 2014, 221-302 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1016/B978-0-12-407788-1.00005-8. ISBN 9780124077881. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124077881000058>
- [65] MALLICK, K.K. a J. WINNETT, 2014. 3D bioceramic foams for bone tissue engineering. *Bone Substitute Biomaterials* [online]. Elsevier, 2014, 118-141 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1533/9780857099037.2.118. ISBN 9780857094971. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857094971500068>
- [66] FERREIRA, J.M.F., 1998. Role of the clogging effect in the slip casting process. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **18**(9), 1161-1169 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00038-7. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221998000387>
- [67] D'SOUZA, Sara, 2019. How to Slip Cast Ceramics. *The spruce crafts* [online]. 17. 10. 2019 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://www.thesprucecrafts.com/how-to-slipcast-ceramics-4154220>
- [68] Slipcasting, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Slipcasting>
- [69] *Latinské slovo - capillus* [online], [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: <http://latinsky-slovník.latinsky.cz/cesko-latinsky/capillus.html>
- [70] Kapilární jevy, *Techmania* [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: <https://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/struktura-latek/povrch-kapaliny/kapilarni-jevy>
- [71] Kapilára, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Kapil%C3%A1ra>
- [72] Konsolidace, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Konsolidace>
- [73] Slip casting: a ceramic technique invented in ancient Peru, 1964. *Ñawpa Pacha: Journal of Andean Archaeology*. **2**, 107-111.
- [74] Characteristics of Fine Ceramics, *Fine ceramic world* [online]. [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://global.kyocera.com/fcworld/charact/>

Seznam použitých zkratk

Chemické názvosloví

Al_2O_3	oxid hlinitý
BeO	oxid berylnatý
C	uhlík
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$	propionát zirkoničitý
CaO	oxid vápenatý
Ce^{4+}	ceričitý kationt
CeO_2	oxid ceričitý
CO	oxid uhelnatý
Fe_2O_3	oxid železitý
Ga^{3+}	gallitý kationt
Ge^{4+}	germaničitý kationt
H_2O	voda
MgO	oxid hořečnatý
Na_2CO_3	uhličitan sodný
Na_2SiO_3	křemičitan sodný
Na_2ZrO_3	zirkoničitan sodný
NaOH	hydroxid sodný
Sc_2O_3	oxid skanditý
Si_3N_4	nitrid křemičitý
SiC	karbid křemíku
SiO	oxid křemnatý
SiO_2	oxid křemičitý
TaB_2	diborid tantalu
Ti_2B	borid dititanu
TiC	karbid titanu
VC	karbid vanadu
WC	karbid wolframu
Y_2O_3	oxid yttritý

Y^{3+}	yttritý kationt
$Zr_4(OH)_8$	hydroxid zirkonatý
ZrB_2	zirkon diborid
ZrC	karbid zirkonia
ZrO_2	oxid zirkoničitý
$ZrSiO_4$	křemičitan zirkoničitý

Ostatní

CIP	cold isostatic pressing (izostatické listování za studena)
CZ	cubic zirkonia (kubický oxid zirkoničitý)
dc [nm]	kritický průměr zrn
$dV[mm^3/g]/d(\log d[nm])$	diferenciální objem pórů
HIP	hot isostatic pressing (izostatické lisování za tepla)
hm. %	hmotnostní procenta
$k \rightarrow t$	transformace kubické fáze na tetragonální fázi
Mg-PSZ	magnesia partially stabilized zirconia (magnéziem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý)
Mg-SZ	magnesia stabilized zirconia (magnéziem stabilizovaný oxid zirkoničitý)
mol. %	molární procenta
obj. %	objemové procenta
pH	vodíkový exponent
PSZ	partially stabilized zirconia (částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý)
Sc-SZ	scandia stabilized zirconia (skandiem stabilizovaný oxid zirkoničitý)
SOFC	solid oxide fuel cells (palivové články z tuhých oxidů)
SZ	stabilized zirconia (stabilizovaný oxid zirkoničitý)

t→m	transformace tetragonální fáze na kubickou fázi
TBC	thermal barrier coatings (povlakové termální bariéry)
TMAH	Tetramethylamonium hydroxid
TZP	tetragonal zirconia polykrystal (tetragonální zirkonické polykrystaly)
V _{0rel} [%]	relativní objem
Y-PSZ	yttria partially stabilized zirconia (yttriem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý)
Y-SZ	yttria stabilized zirconia (yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý)
Y-TZP	yttria stabilized tetragonal zirconia polykrystal (yttriem stabilizované tetragonální zirkonické polykrystaly)
ZTA	zirconia toughened alumina (oxid hlinitý zhouževnatěný oxid zirkoničitým)
ZTM	zirconia toughened mullite (mullit zhouževnatěný oxid zirkoničitým)

Seznam Obrázků

Obr. 1: keramický kloubní (kolenní) implantát firmy Kyocera [3]	12
Obr. 2: Yttriem stabilizovaná ZrO_2 keramika.	16
Obr. 3: Oxid hlinitý disperzně zhouževnatěný oxidem zirkoničitým [20]	17
Obr. 4: Magnéziem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý [20]	18
Obr. 5: Yttriem stabilizované Tetragonální zirkonické polykrystaly [20]	19
Obr. 6: Závislost velikosti zrn na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]	22
Obr. 7: Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]	22
Obr. 8: Závislost velikosti zrn na pevnosti v ohybu pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]	23
Obr. 9: Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na pevnost v ohybu pro yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý [22]	23
Obr. 10: Keramický řezný nástroj [2]	25
Obr. 11: Základní metody lisování [51]	28
Obr. 12: Přímá extruze [58]	29
Obr. 13: Tape casting [62]	30
Obr. 14: Popis jednotlivých částí formy a suspenze	31
Obr. 15: Postup přípravy odlitku metodou slip casting.	31
Obr. 16: Otevřená pórovitost jednotlivých sádrových vzorků	36
Obr. 17: Rtuťová porozimetrie jednotlivých sádrových vzorků	37
Obr. 18: Snímky struktury sádrových vzorků z elektronového mikroskopu.	38
Obr. 19: Porovnání velikosti vzorku před a po slinování	40

Seznam tabulek

Tab. 1: Kritické průměry [35]	20
Tab. 2: Poměry sádry a vody pro přípravu sádrových forem	34
Tab. 3: Sušící cyklus	35
Tab. 4: Bilance vzorků po sušení	39
Tab. 5: Relativní hustoty slinutých vzorků	39