



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

TRANSPARENTNÍ POLYKRYS TALICKÉ KERAMIKY PRO BALISTICKÉ A VYSOKOTEPLTNÍ APLIKACE

TRANSPARENT POLYCRYSTALLINE CERAMICS FOR BALLISTIC AND HIGH-TEMPERATURE APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETR MALÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARTIN TRUNEC, Dr.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství
Akademický rok: 2014/15

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Petr Malík

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

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

Transparentní polykrystalické keramiky pro balistické a vysokoteplotní aplikace

v anglickém jazyce:

Transparent polycrystalline ceramics for ballistic and high-temperature applications

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat studiem přípravy a vlastnostmi transparentních polykrystalických keramik na bázi oxidu hlinitého. Vysokou transparentnost a excelentní mechanické vlastnosti polykrystalických keramik lze dosáhnout pouze pomocí velmi hutné a jemné mikrostruktury. Práce proto bude zaměřena na koloidní zpracování nanočásticových suspenzí, jejich konsolidaci a slinování.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je příprava rozměrných a tvarově složitých dílů z jemnozrnné polykrystalické keramiky na bázi oxidu hlinitého s vysokou transparentností.

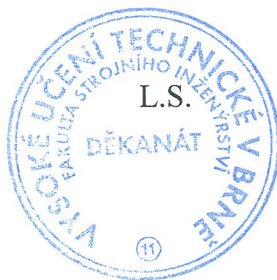
Seznam odborné literatury:

1. LEWIS, J.A., Colloidal processing of ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2000, 2341-2359.
2. SIGMUND, W.M., BELL, N.S., BERGSTROM, L., Novel powder-processing methods for advanced ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2000, 1557-1574.
3. KRELL, A., HUTZLER, T., KLIMKE, J., Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications, J. Eur. Ceram. Soc., 29, 2009, 207-221.
4. TRUNEC, M., MACA, K., CHMELIK, R., Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency, J. Eur. Ceram. Soc., 35, 2015, 1001-1009.

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Martin Trunec, Dr.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/15.

V Brně, dne 3. 2. 2015



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

V rámci této diplomové práce byly připraveny transparentní keramická tělesa na bázi oxidu hlinitého metodou gel casting následovanou předslinutím do oblasti uzavřené pórovitosti a následným isostatickým lisováním za tepla. Bylo vyřešeno problematické sušení rozměrných těles pomocí řízené teploty a relativní vlhkosti a pomocí osmotického sušení. Díky koloidnímu zpracování keramických prášků TM-DAR a TM-UF bylo dosaženo téměř dokonale hutné keramiky při velikosti zrna 381 nm, resp. 302 nm. Také bylo dosaženo velmi vysoké reálné přímočaré propustnosti 72,3 % při vlnové délce 632,8 nm a tloušťce 0,8 mm. Z mechanických vlastností bylo dosaženo vysokých hodnot tvrdosti HV10 = 22,5 GPa, lomové houževnatosti $K_{IC} = 3,99 \text{ MPam}^{0,5}$, Youngova modulu $E = 400 \text{ GPa}$ a ohybové pevnosti $\sigma_0 = 494 \text{ MPa}$.

KLÍČOVÁ SLOVA

transparentní keramika, oxid hlinitý, gel casting, reálná přímočará propustnost

ABSTRACT

Alumina based transparent ceramic bodies were prepared within this diploma thesis by the gel casting process followed by presintering to closed porosity stage with subsequent hot isostatic pressing. The problematic drying of large bodies was solved by means of careful temperature and relative humidity control and by osmotic drying. Almost perfectly dense ceramics were achieved thanks to colloidal processing of TM-DAR and TM-UF ceramic powders providing a final structure with grain size of 381 nm, resp. 302 nm. High real in-line transmission of 72,3 % was achieved at wavelength of 632,8 nm and thickness of 0,8 mm. Among mechanical properties high values of hardness HV10 = 22,5 GPa, fracture toughness $K_{IC} = 3,99 \text{ MPam}^{0,5}$, Young's modulus $E = 400 \text{ GPa}$ a bending strength $\sigma_0 = 494 \text{ MPa}$ were achieved.

KEY WORDS

transparent ceramics, alumina, gel casting, real in-line transmission

Bibliografická citace

MALÍK, P. *Transparentní polykrystalické keramiky pro balistické a vysokoteplotní aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 84 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martin Trunec, Dr..

Čestné prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, za použití uvedené literatury a dle pokynů vedoucího práce.

V Brně 29. května 2015

Bc. Petr Malík

Poděkování

Velice rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu prof. Ing. Martinovi Truncovi, Dr. za cenné rady, informace, připomínky a vstřícný přístup při řešení diplomové práce. Dále bych touto cestou rád poděkoval paní Ing. Zdence Skálové za cenné rady a odbornou asistenci při vypracovávání experimentální části této práce. Díky patří také panu Ing. Jaroslavu Kaštylovi za pomoc při dokumentaci a interpretaci výsledků.

Závěrečné poděkování patří především mým rodičům, sourozencům, blízké rodině a přátelům za podporu v celé délce studia a především v průběhu vypracovávání diplomové práce.

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	CÍLE PRÁCE	4
3	TEORETICKÁ ČÁST	5
3.1	INTERAKCE SVĚTLA S MATERIÁLEM	5
3.1.1	Definice transparentnosti a průsvitnosti	5
3.1.2	Optické jevy	6
3.1.3	Rozdíly mezi monokrystalickými a polykrystalickými keramikami	11
3.2	SOUČASNÉ MATERIÁLY	12
3.2.1	Kubické transparentní materiály	12
3.2.2	Nekubické transparentní materiály	15
3.2.3	Oblasti aplikace a využití	20
3.3	PŘÍPRAVA TRANSPARENTNÍCH KERAMIK	23
3.3.1	Příprava prášku	23
3.3.2	Tvarování keramického polotovaru	24
3.3.3	Sušení a odstraňování aditiv	29
3.3.4	Slinování	31
3.4	GEL CASTING	35
3.4.1	Princip gel castingu	35
3.4.2	Monomery	37
3.4.3	Průběh gelace	37
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
4.1	Použité materiály	39
4.2	Příprava keramických vzorků	39
4.3	Použité metody	47
5	VÝSLEDKY A DISKUSE	52
5.1	Gelace	52
5.2	Sušení a vypalování pojiva	52
5.3	Měření hustoty a pórovitosti	56
5.4	Měření Youngova modulu	57
5.5	Měření tvrdosti a lomové houževnatosti	57
5.6	Určení experimentální hodnoty délkového smrštění	59

5.7	Měření pevnosti 4–bodovým ohybem	60
5.8	Měření velikosti zrna	64
5.9	Transparentnost	66
5.10	Úprava postupu odlévání krytu ve tvaru kulového vrchlíku	69
6	ZÁVĚR	73
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	74
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	79
	SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	82
	PŘÍLOHA	

1 ÚVOD

Již od pradávna lidstvo hledalo materiál, který by dovolil světlu volně procházet skrze něj bez jakýchkoliv ztrát. Tradičně do této skupiny patří různé druhy skel. V průběhu minulého století k nim přibýlo mnoho druhů polymerů a konečně v jeho druhé polovině také některé keramiky, především jejich monokrystalické formy. S postupujícím časem a narůstajícími nároky na termomechanické vlastnosti však přestávaly tradiční průhledné (transparentní) materiály na tyto požadavky stačit. Především se jedná o součásti pracujících za velmi vysoké teploty nebo v extrémně náročných podmínkách. Většina polymerů je nad teplotou 200 °C nepoužitelná, většina skel příliš křehká a měkká v abrazivních podmínkách a monokrystaly příliš drahé a složité na výrobu větších kusů [1].

Optimálním řešením se proto jeví polykrystalické keramiky. Většina z používaných polykrystalických transparentních keramik má kubickou mřížku, nicméně značná část z nich nedosahuje mechanických vlastností některých nekubických keramik. Výjimku mezi nimi tvoří oxynitrid hliníku AlON a spinel $MgAl_2O_4$ [2]. Z pohledu mechanických vlastností se velmi slibně jevil hexagonální oxid hlinitý Al_2O_3 , ten však naopak nedosahoval optických vlastností výše zmíněných materiálů. I přesto již od šedesátých let hrál významnou roli v oblasti osvětlení. Ač pouze průsvitný, umožnil rychlý rozvoj vysokotlakých sodíkových výbojek, charakteristických svým žlutým světlem [3].

Díky vzestupu moderních technologií přípravy keramiky v posledních letech bylo možné podstatně zvýšit optickou kvalitu polykrystalického oxidu hlinitého. Díky vhodné kombinaci termomechanických vlastností spolu s vysokou transparentností a rozumnou cenou by se mohl stát náhradou křehkých skel, drahých monokrystalů či mechanicky nedostačujících kubických polykrystalických keramik. Možné aplikace v sobě zahrnují průzory vysokoteplotních zařízení, průhledné pancíře, kryty senzorů a emitorů, obaly výbojek, šperky a v poslední době také optické komponenty optických zařízení nebo laserů. Například z pohledu balistických aplikací by bylo možné použitím polykrystalického oxidu hlinitého podstatně snížit váhu průhledných pancířů při současném navýšení balistické ochrany [4, 5, 6].

Podmínkou pro vytvoření dostatečně transparentního materiálu je co nejmenší počet pórů a jiných mikrostrukturních komponent, na kterých by mohlo docházet k rozptylu světla. U nekubického oxidu hlinitého je třeba také brát v potaz vliv dvojlomu na hranicích různě orientovaných zrn, jenž podstatně snižuje celkovou transparentnost. Velmi slibnou metodou pro přípravu transparentní keramiky je v současnosti proces gelového lití (v současnosti již i v češtině označován názvem gel casting) doplněný isostatickým lisováním za tepla. Tento proces mimo jiné umožňuje koloidní zpracování keramického prášku a také výrobu tvarově složitých součástí [5].

2 CÍLE PRÁCE

Cílem teoretické části bylo vypracování literární rešerše na téma současného stavu poznání transparentní keramiky, její přípravy a významných zástupců těchto materiálů spolu s jejich hlavními aplikacemi. Obsahem rešerše bylo také popsání interakce záření s materiálem, bližší přiblížení v experimentální části studovaného oxidu hlinitého a procesu přípravy metodou gel casting.

Většina současných vědeckých prací pracuje pouze s malými transparentními disky o průměru do 30 mm. Cílem experimentální části bylo potvrdit funkčnost metody gel casting pro tvarově náročnější součásti z transparentní keramiky na bázi oxidu hlinitého. Rozměrnější a složitější díly umožní nejen spolehlivé hodnocení transparentní keramiky, ale i její využití v předpokládaných aplikacích.

Experimentální práce proto zahrnovala tyto dílčí cíle:

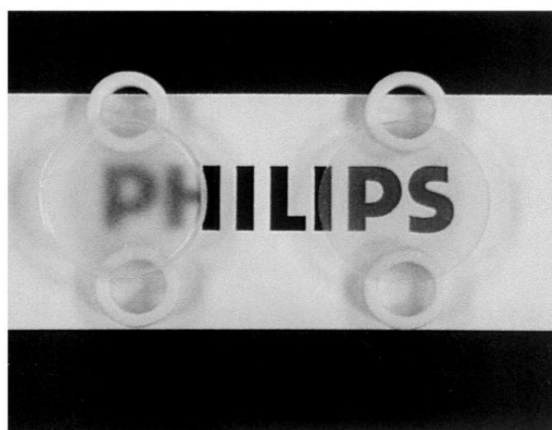
1. Přípravu transparentních disků o průměru 40 a 100 mm.
2. Přípravu kulového vrchlíku (krytu) o průměru 115 mm.
3. Hodnocení struktury a mechanických a optických vlastností připravených těles.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 INTERAKCE SVĚTLA S MATERIÁLEM

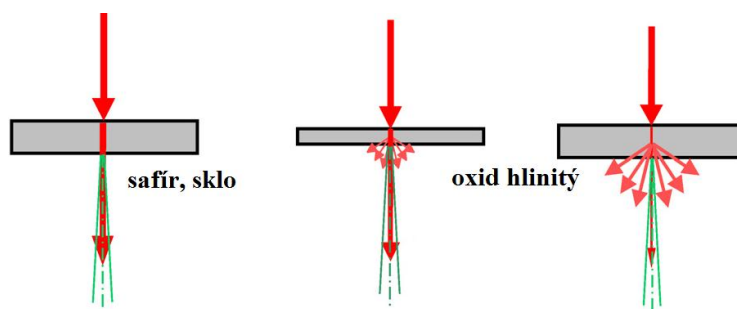
3.1.1 Definice transparentnosti a průsvitnosti

Transparentní keramiku definujeme jako materiál, který je schopný nejen dané elektromagnetické vlnění ($0.3 - 10 \mu\text{m}$) propouštět, ale jej i během jeho průchodu nerozptylovat. Transparentnost je často také označována jako průhlednost, tedy lze skrze materiál rozeznávat tvary umístěné nejen blízko za vzorkem, ale také ve větší vzdálenosti, viz Obr. 1. Na rozdíl tomu průsvitnost dovoluje světlu materiálem projít, avšak jeho průchodem se světelné paprsky značně rozptýlí a tím pádem nelze pozorovat vzdálené tvary. Někdy je možné u průsvitných keramik pozorovat tvary umístěné bezprostředně za vzorkem. Pokud materiál nesplňuje výše uvedené podmínky, je označován za neprůsvitný [7, 8, 9].



Obr. 1: Rozdíl mezi transparentností (napravo) a transluceností (nalevo)

Transparentnost je nutno vždy udávat vzhledem k použité tloušťce vzorku a k vlnové délce použitého elektromagnetického vlnění (nejčastěji viditelné a infračervené spektrum). U většiny keramických materiálů transparentnost klesá s narůstající tloušťkou, viz Obr. 2. Materiál může být označen za plně transparentní pouze v případě, že transparentnost není závislá na tloušťce zkoušeného materiálu. Hodnota transparentnosti je závislá na ztrátách způsobených rozptylem na drsném povrchu, sekundárních fázích, pórech a mikrostrukturních komponentách s rozdílným indexem lomu nebo absorpcí. [7 - 10]



Obr. 2: Vliv tloušťky a vzdálenosti od předmětu na transparentnost

3.1.2 Optické jevy

Oblast elektromagnetického spektra viditelného lidským okem je označována jako viditelné světlo. Jedná se o oblast vlnových délek v rozsahu od 380 do 780 nm. Pod dolní hranicí se nachází světlo ultrafialové s kratšími vlnovými délkami. Nad hranicí 780 se nachází infračervené spektrum, které je lidskému zraku skryto, avšak je velmi hojně využíváno v technice, např. u senzorů a detektorů. U transparentních keramik je oblastí zájmu spektrum od 380 do 5 000 nm, tedy od 0,38 do 5 μm . Vlnová délka je funkcí rychlosti světla a frekvence. Při přechodu světla mezi materiály s různou optickou hustotou se mění jeho rychlost, a tedy se musí změnit i vlnová délka, frekvence zůstává stejná. S tím souvisí jevy probíhající při dopadu a průchodu materiálem s odlišnou optickou hustotou [11].

Absorbce

Světlo je materiálem absorbováno, tj. energie světla je převedena na vnitřní energii materiálu excitací vibračních a rotačních módů atomů nebo energetickým přechodem. U transparentních materiálů je absorpce minimální díky značnému rozdílu mezi velikostmi excitační energie a energie dané vlnové délky. V případě sjednocení velikostí těchto energií by docházelo k excitaci atomů materiálu, a tedy k absorpci záření. K tomuto sjednocení velikostí však pro keramické materiály dochází až ve vzdáleném IR spektru [7, 11].

Lom světla

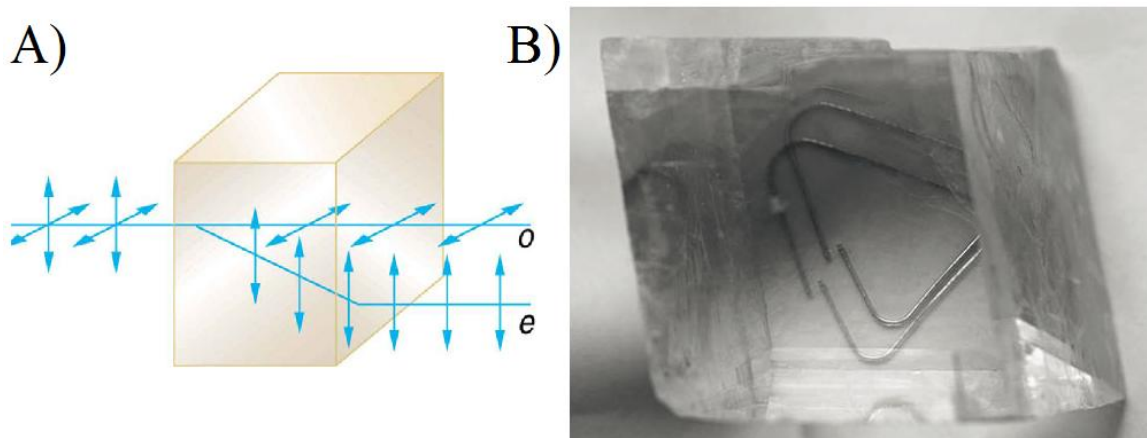
Při přechodu světla z jednoho prostředí do druhého se mění rychlost a vlnová délka světla. Poměr rychlosti světla ve vakuu c_v (vzduchu) a v daném materiálu c_m je označován jako index lomu n . Jelikož nelze dosáhnout vyšší rychlosti světla než ve vakuu, n bude vždy větší než 1 (např. v poměru se vzduchem $n = 1,0003$).

$$n = \frac{c_v}{c_m} \quad (1)$$

U kubických keramik je index lomu ve všech směrech stejný. Naopak je tomu u keramik nekubických, kde se indexy lomu v různých krystalografických směrech liší. Ve většině případů se jedná o rozdíl mezi hlavní unikátní optickou osou (v této ose nedochází k dvojlomu) a ostatními osami. V krystalech těchto keramik dochází k tzv. dvojlomu Δn , který je definován jako:

$$\Delta n = n_e - n_o, \quad (2)$$

kde n_e je index lomu světelné vlny kmitající v rovině paralelní k optické ose a směřující kolmo na optickou osu. Zatímco n_o je index lomu vlny kmitající v paralelní rovině ostatních os a směřujících ve směru optické osy. V praxi dochází k tomu, že dopadající svazek je při dopadu rozdělen na dva svazky, viz Obr. 3A. Každý z těchto paprsků je lineárně polarizován a postupuje jiným směrem. Hodnota Δn se u jednotlivých keramik liší od 0,008 u korundu po 0,17 u kalcitu, viz Obr. 3B (uvedené hodnoty jsou maximy) [11, 12].



Obr. 3: A) Polarizace světla při dvojlomu [12], B) dvojlom na monokrystalu kalcitu [11]

Odraz světla

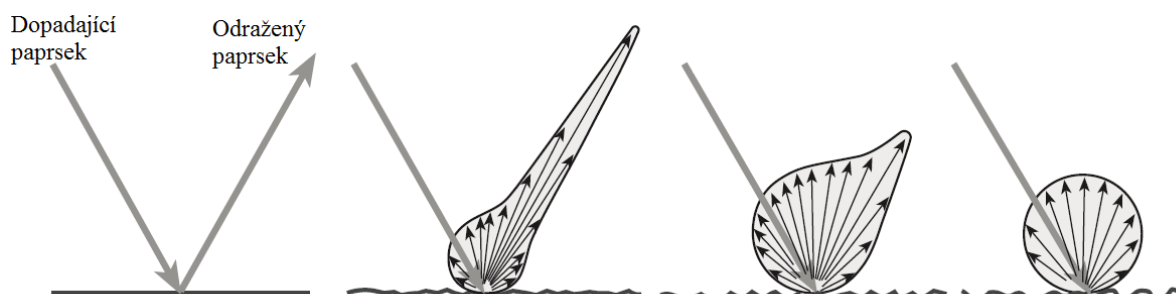
Na rozhraní dvou opticky rozdílných materiálů může také docházet k odrazu světla, který je opět závislý na rozdílných indexech lomu. Odrazivost R_1 na rozhraní materiálů je definována Fresnelovou rovnicí:

$$R_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}, \quad (3)$$

kde n_2 je index lomu opticky hustšího prostředí a n_1 index lomu prostředí opticky řidšího. Tedy například při odrazu na rozhraní vzduchu a korundu bude hodnota $R_1 = 0,076$, tedy 7,6%. Naproti tomu při přechodu mezi dvěma krystaly korundu bude díky nízkému maximálnímu rozdílu indexů lomů ($\Delta n = 0,008$) odrazivost pouze $5 \cdot 10^{-6}$. Směr odraženého paprsku se řídí Snellovým zákonem odrazu:

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2, \quad (4)$$

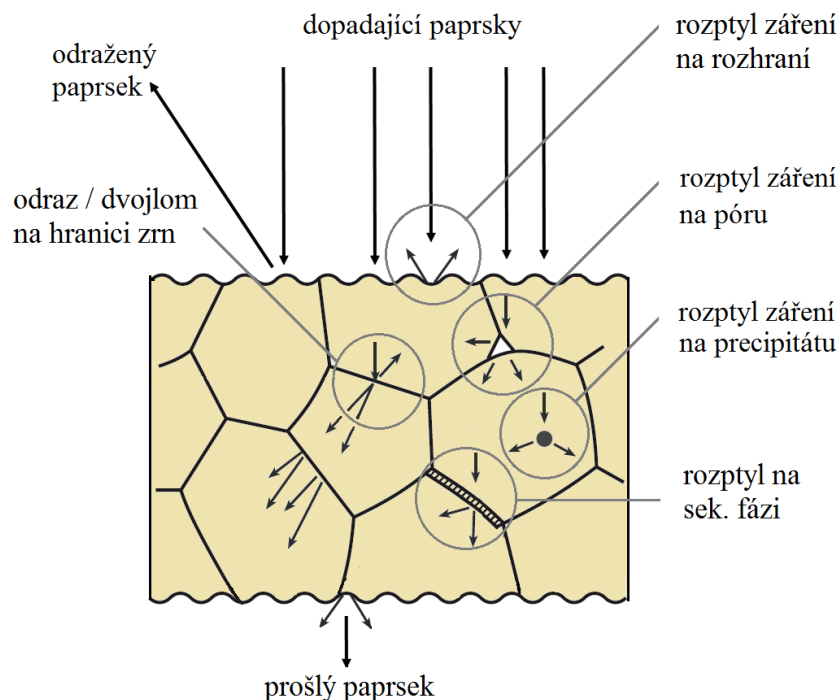
kde n_1, n_2 jsou indexy lomu daných prostředí a α_1, α_2 jsou úhly dopadajícího a odraženého paprsku. Odraz na povrchu materiálu je také závislý na jeho drsnosti. Světlo bude daleko více rozptylováno od hrubého povrchu nežli od povrchu vyleštěného, viz Obr. 4 [13, 11].



Obr. 4: Vliv drsnosti povrchu na odraz světla [18]

Příčiny ztráty transparentnosti

Mezi první překážky dopadajícího paprsku patří rozhraní mezi vzduchem a materiálem, kde dochází k odrazu na drsném povrchu. Tento jev lze výrazně snížit vyleštěním obou povrchů materiálu. Zároveň se tím i výrazně sníží rozptyl světla na obou rozhraních, a proto může být tento ztrátový faktor zanedbáván. Dále dochází k absorpci světla, avšak u většiny keramik je tato hodnota zanedbatelná [13]. Při přechodu z jednoho zrna do druhého může docházet jak k odrazu, tak i k rozptylu. Jak již bylo zmíněno dříve, odraz na hranicích zrn je vzhledem k ostatním ztrátám zanedbatelně malý. Velmi výrazným ztrátovým faktorem je naopak rozptyl a dvojlom na hranicích zrn. Oba souvisí s lomem na hranicích zrn. Rozptyl se nachází u všech materiálů, dvojlom pak pouze u nekubických keramik. Jak uvádí [13] při dopadu paprsku pod úhlem $\alpha = 45^\circ$ a hodnotou $\Delta n = 0,008$, bude odchýlení paprsku od původního směru činit $0,28^\circ$. Jelikož musí paprsek projít desítkami až stovkami zrn (v závislosti na velikosti zrna a tloušťce vzorku), na tuto hodnotu musí být brán zřetel. Tento jednoduchý model dle Snellova zákona však lze uplatnit pouze u zrn, která jsou výrazně větší nežli vlnová délka použitého světla. Pro materiály s velikostí zrna menší než $20 \mu\text{m}$ je tedy nutno použít podstatně složitější Raleigh-Gans-Debyeovu teorii [13]. Dle této teorie lze rozptyl a dvojlom na hranicích zrn výrazně snížit pomocí snížení velikosti zrn pod $1 \mu\text{m}$, jelikož se zrno stává pro vlny obrazně řečeno neviditelným. To také vysvětluje, proč se transparentnost se zvyšující se vlnovou délkou zvyšuje. Nelze však také opomenout rozptyl na pórech, na hranicích sekundárních fází či jiných nečistotách. Výrazného zlepšení lze dosáhnout eliminací těchto nežádoucích prvků v materiálu. V případě pórů a sekundárních fází pak také snížením jejich velikosti. Celkový souhrn typických příčin ztrát transparentnosti je uveden na Obr. 5 [9, 11, 13].



Obr. 5: Schéma typických příčin ztráty transparentnosti

Způsoby měření transparentnosti

V případě měření transparentnosti materiálu je vždy nutné uvést vlnovou délku použitého záření (nejčastěji 640 nm, tj. vlnová délka červeného laseru) a dále také tloušťku měřeného vzorku. Hodnotu propustnosti lze však také pomocí rovnice (2) přepočítat ze změřené tloušťky na typickou srovnávací hodnotu (0,8 nebo 1 mm) :

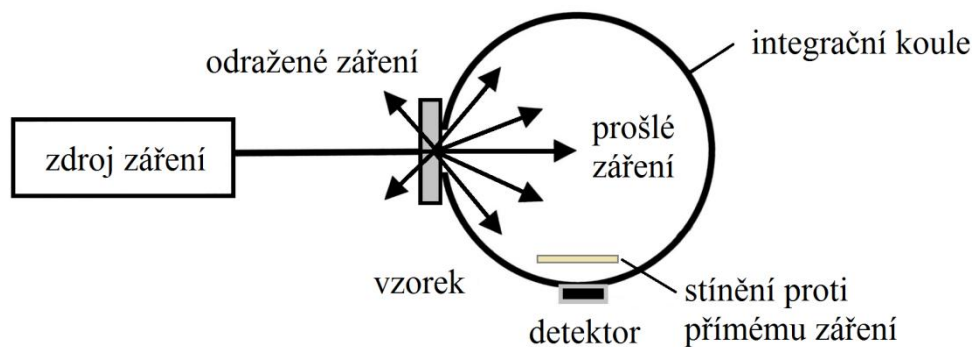
$$T_2 = (1 - R) \left[\frac{T_1}{(1 - R)} \right]^{\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}, \quad (5)$$

kde T_2 je přepočtená intenzita, T_1 původní intenzita, R celkové ztráty odrazem od povrchů, t_2 srovnávací tloušťka, t_1 tloušťka při které byla naměřena T_1 . Existuje několik metod optických měření [5, 14].

Celková dopředná propustnost - „Total forward transmission - TFT“

Celková dopředná transmise je měřena pomocí spektrometru vybaveného integrační koulí, která zajistí, že všechny prošlé paprsky budou zaznamenány, tj. budou zaznamenány jak rozptýlené prošlé paprsky, tak i přímo prošlý paprsek. Spektrometr je umístěn za vzorkem v rámci integrační koule, viz Obr. 6. Výsledná hodnota závisí především na tloušťce vzorku t , odrazivosti R a absorpčním koeficientu C_{abs} [13, 15]. Teoretická hodnota je popisována následující rovnicí:

$$T_{TFT} = (1 - R) \exp(-C_{abs} t) \quad (6)$$

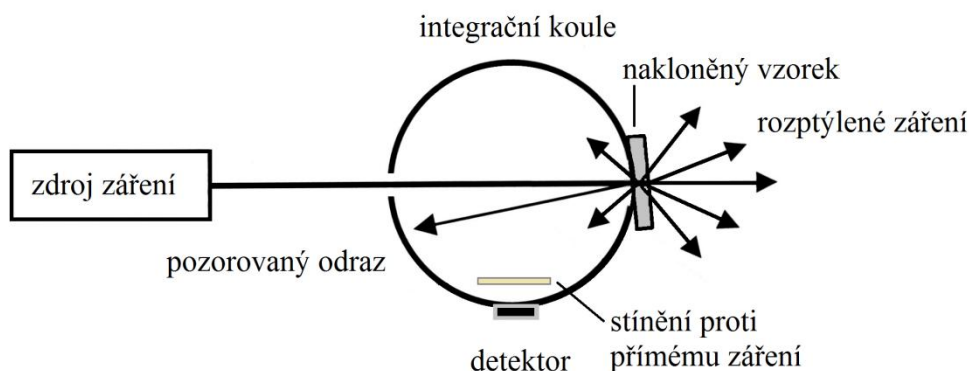


Obr. 6: Schéma metody celkové dopředné propustnosti

Celková odrazivost – „Total reflection“

Metoda celkového odrazu spočívá v umístění spektrometru s integrační koulí před vzorek, viz Obr. 7. Je tak možno kvantifikovat odraz na povrchu spolu se zpětným odrazem na pórech. Teoretická hodnota celkových ztrát způsobených odrazy na povrchu $R_{teor.}$ závisí na indexech lomu zkoušeného materiálu a okolního prostředí, viz rovnice (7) [13].

$$R_{teor.} = \frac{2R_1}{1 + R_1} \quad (7)$$



Obr. 7: Schéma metody celkového odrazu

Přímočará propustnost – „In-line transmission - IT“

Tato metoda spočívá v měření pouze přímo prošlých paprsků, tedy těch, které jsou v přímce se zdrojem a nepatří mezi rozptýlené paprsky. Nevyužívá se integrační koule. Společně s následující metodou závisí daleko více než předchozí dvě na velikosti zrna a velikosti a počtu defektů. Často bývá označovaná zkratkou IT [13, 15].

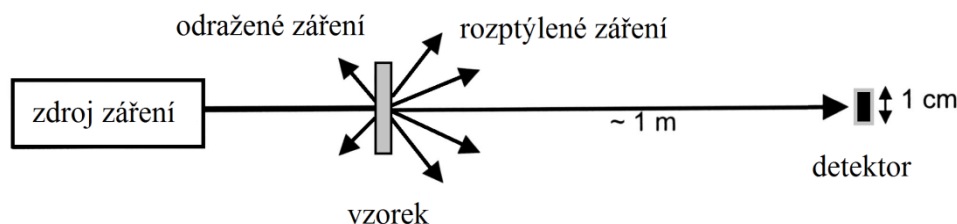
$$T_{IT} = (1 - R) \exp\left(-\left(C_{\text{abs}} + \frac{3\pi^2 \Delta n^2 r}{\lambda^2}\right)t\right) \quad (8)$$

Reálná přímočará propustnost – „Real In-line transmission - RIT“

Velmi podobná metodě přímočaré propustnosti, liší se především vzdáleností spektrometru od vzorku. Je požadován velmi malý dopadový úhel okolo $0,5^\circ$, viz Obr. 8. V současnosti považována za nejlépe definující metodu měření transparentnosti, jelikož se nejvíce blíží reálnému použití. S využitím Rayleigh-Gans-Debyeovy teorie [13] je možno zjistit teoretickou hodnotu RIT jako funkci parametrů testovaného materiálu:

$$RIT = (1 - R) \exp\left(-\frac{3\pi^2 r \Delta n^2 t}{\lambda^2}\right), \quad (9)$$

kde R značí celkovou odrazivost materiálu, r poloměr zrna (teorie nahrazuje zrna koulemi), Δn dvojlom, t tloušťku a λ vlnovou délku použitého záření. Limitujícím faktorem pro danou metodu je podmínka malé velikosti zrna, konkrétně musí platit $rn\Delta n \ll \pi\lambda$ [13, 15, 16].



Obr. 8: Schéma metody reálné přímočaré propustnosti

3.1.3 Rozdíly mezi monokrystalickými a polykrystalickými keramikami

Jedním z hlavních rozdílů mezi monokrystalickými a polykrystalickými transparentními nekubickými keramikami je anizotropie optických vlastností monokrystalických keramik, způsobující dříve zmíněný dvojlom. U polykrystalických se anizotropie jednotlivých zrn navzájem vyruší a celá materiál se tak jeví jako opticky isotropní. Významnou vlastností kubických keramických materiálů je právě nepřítomnost tohoto optického jevu, který se vyskytuje u transparentních nekubických keramik [7, 9].

Dalším výrazným rozdílem je pak náročnost výroby monokrystalických keramik jak po finanční, tak i po velkovýrobní stránce. Občasnou nevýhodou pak může být jejich anizotropie mechanických vlastností v různých krystalografických směrech. Jako další nevýhoda se pak jeví také obtížné zpracování pro dané použití, kdy některé materiály mohou vykazovat vysokou křehkost [1]. V porovnání se svými polykrystalickými verzemi mají mírně nižší mechanické vlastnosti, jak ukazuje Tab.1. V tomto případě se konkrétně jedná o kubický spinel a nekubický (hexagonální) Al_2O_3 . Stejně tak i balistické vlastnosti polykrystalů jsou podstatně lepší, kde dovolí nižší průnik střely či velikost fragmentů [2].

Tab.1: Mechanické vlastnosti materiálů pro transparentní pancíře [2]

Materiál	Youngův modul [GPa]	Tvrdost		Lomová houževnatost [MPam ^{1/2}]	4-bodový ohyb [MPa]	Pevnost v tlaku	
		HV1[GPa]	HV10[GPa]			Statická[MPa]	Dynamická[MPa]
Spinel monokrystal	297±5	12,3±0,2	11,0±0,3	1,8±0,1	253±24	2938±337	3777±178
Spinel polykrystalický	272 - 275	12,0 - 15,7	12,0 - 14,7	1,7 - 2,0	150 - 275	640 - 885	3500 - 3570
Al_2O_3 monokrystal	425 - 461	16,8 - 17,4	13,4 - 14,9	2,4 - 2,9	320 - 360	-	-
Al_2O_3 polykrystalický	380 - 394	-	14,8 - 20,0	3,6	486 - 613	3640 - 4105	3817 - 4199

3.2 SOUČASNÉ MATERIÁLY

Požadované vlastnosti

Požadované vlastnosti přímo souvisí s použitím daných transparentních keramik. Již z názvu je patrné, že budou požadovány optické vlastnosti. U vysokoteplotních svítidel bude požadována odolnost proti vysoké teplotě, danému koroznímu prostředí a vysokému tlaku. U pancířů pak tvrdost, modul pružnosti, pevnost a nízká hmotnost. Index lomu bude jedním z hlavních parametrů pro aplikace související s optikou, jakou jsou lasery, čočky nebo dekorativní předměty.

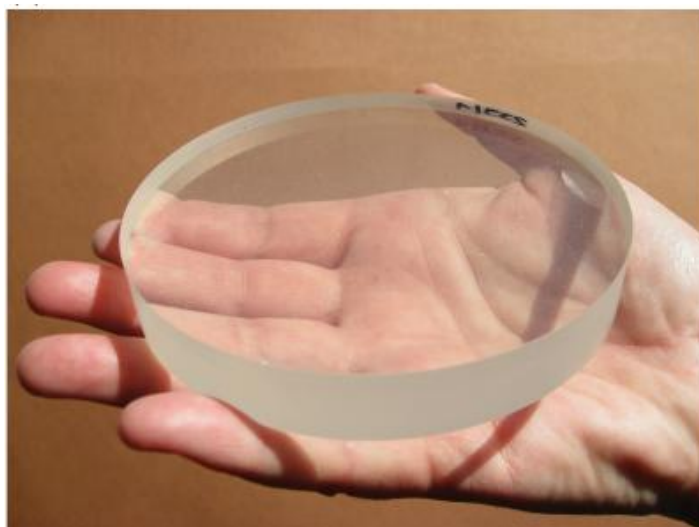
3.2.1 Kubické transparentní materiály

Kubický oxid zirkoničitý ZrO_2

Nepatří mezi velmi pevné a tvrdé keramiky, na druhou stranu však vyniká výbornou RIT transparentností ($\lambda = 640$ nm, $t = 2$ mm, RIT = 65 %) [9] a indexem lomu podobným diamantu ($n_{ZrO_2} = 2,2$; $n_{diamant} = 2,47$) [1]. Díky tomu se monokrystaly ZrO_2 využívají ve šperkařství jako levnější náhrada diamantu. Kvůli relativně nízkým hodnotám tvrdosti (HV10 = 13 GPa), pevnosti (<600 MPa) a houževnatosti (2,8 MPam^{0.5}) se kubická forma ZrO_2 využívá zejména v optice (např. čočky u fotoaparátů) nebo jako dekorativní produkt. Tetragonální forma má výrazně lepší mechanické vlastnosti, ale na druhou stranu výrazně nižší transparentci kvůli výraznějšímu dvojlomu [1, 7, 9]

Spinel $MgAl_2O_4$

Spinelová struktura oxidu hořečnatého MgO a oxidu hlinitého Al_2O_3 tvoří plošně středěnou kubickou mřížku FCC. Jako všechny kubické transparentní keramiky je opticky isotropní a na rozdíl od ZrO_2 nemá žádné polymorfni fázové přeměny. Vykazuje transparentnost v elektromagnetickém spektru od 0,2 - 5,5 μ m. Dle použité metody a kvality přípravy dosahuje hodnot přes 80 % RIT. Příprava v tomto případě hraje významnou roli. Komerční prášek je nutno dále zpracovávat a pak také využít některou z náročnějších metod jako je HIP nebo SPS. Tímto procesem lze získat plně transparentní disky o výrazné tloušťce, viz Obr. 9. Uváděná tvrdost se pohybuje od HV10 = 13 GPa až k 15 GPa [4]. Díky svým výborným optickým vlastnostem se používá v optických součástkách, jako jsou čočky, okna a kupole pro senzory infračerveného záření. Pro svou dobrou transparentnost v oblasti viditelného spektra se využívají u ochranných oken senzorů letadel, lodí, ponorek a stejně tak i u kupolí naváděcích systémů raket. Díky svým výrazným mechanickým a balistickým vlastnostem je také vhodným kandidátem pro neprůstředná okna pro vojenská vozidla [1, 8, 9, 17].



Obr. 9: Spinelový disk připravený zpracováním velmi jemných prášků [17]

Oxid hořečnatý MgO

Tyto keramiky mají výjimečné tepelné a dostačující mechanické vlastnosti spolu s velmi vysokým bodem tání ($2852\text{ }^{\circ}\text{C}$) [18]. Možné využití se nachází u infračervených oken a ochranných obalů různých senzorů pracujících za zvýšené teploty. Průměrná tvrdost se pohybuje okolo $6,8\text{ GPa}$ [19]. Přímočará propustnost se pohybuje pro vlnovou délku 630 nm okolo $52 - 55\%$ [19]. Při přidání dopantu fluoridu lithného LiF je možno zvýšit transparentnost v infračervené oblasti až na úroveň monokrystalu, tedy až 80% IT. Tepelná vodivost se zvyšuje s narůstající velikostí zrna od $47,2\text{ MW}^{-1}\text{K}^{-1}$ pro $0,8\text{ }\mu\text{m}$ zrna až po $53,5\text{ MW}^{-1}\text{K}^{-1}$ pro $199\text{ }\mu\text{m}$ zrna [1, 19].

Oxid yttritý Y_2O_3

Ačkoliv je nejznámějším použitím oxidu yttritého stabilizátor u oxidu zirkoničitého, díky svým dobrým optickým, fyzikálním a chemickým vlastnostem se jeví oxid yttritý i jako vhodný kandidát pro transparentní aplikace. Velmi široká transparentní oblast ($0,2 - 8\text{ }\mu\text{m}$), tepelná vodivost ($13,6\text{ MW}^{-1}\text{K}^{-1}$) a nízká tepelná roztažnost se uplatňují u vysokonapěťových laserů. Mezi další možné aplikace patří infračervená okna a díky vysokému bodu tání ($2436\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18]) také trysky a jiné žáruvzdorné součásti. Díky moderním slinovacím technologiím a s pomocí příměsí iontů kovů vzácných zemin (La^{3+} , Nd^{3+}) nebo také příměsí Li^+ , Hf^{4+} , Th^{4+} lze dosáhnout transparence až 80% [20]. Nevýhodou je vyšší cena výchozích prášků [1, 9, 20].

YAG (Yttrium Aluminate Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{15}$)

Dalším zástupcem kubických transparentních keramik je materiál YAG. Je jednou ze tří fází existujících v systému $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, dalšími je monoklinický YAM (yttrium aluminate monoclinic) a perovskitový YAP (yttrium aluminate perovskite). Jedná se o fázi bohatou na Al_2O_3 s isotropními optickými a tepelnými vlastnostmi, dobrou tepelnou a chemickou odolností a výbornou transparentností okolo 85% [1]. Mimo tradičních aplikací pro transparentní keramiky, jako jsou např. schránky lamp, se YAG velmi často, s použitím

různých dopantů (Nd, Ce, Er), používá jako materiál pro vysokonapěťové lasery. Nevýhodou u lamp plněných halidy je možná reakce yttria s kovy vzácných zemin, a tedy snížená korozní odolnost [1, 3, 9].

ALON (aluminium oxynitride, $Al_{23}O_{27}N_5$)

Malé množství dusíku (okolo 5 hm. % [9]) mění romboedrickou krystalickou mřížku čistého Al_2O_3 na kubickou spinelovou mřížku ALON. Jedná se tedy o $\gamma-Al_2O_3$. Díky isotropním optickým vlastnostem má vysokou transparentnost (okolo 80 % v rámci spektra od UV po IR). V rámci viditelného světla je tato hodnota o něco nižší ($\lambda = 600$ nm, $t = 1$ mm, IT = 60 %). Dostatečné hodnoty mechanické pevnosti, tvrdosti a tepelné roztažnosti umožňují použití jak v komerčních, tak i v obraných aplikacích. Například pro aplikace zpracovávající polovodiče, okna různých skenerů v komerční oblasti a v případě vojenských aplikací pak slouží také jako transparentní pancíře, kupole senzorů u vojenských letadel a naváděných raket či jako okna pro IR a laserové aplikace. Ukázka komerčních produktů z tohoto materiálu je uvedena na Obr. 10 [1, 3, 9, 20].



Obr. 10: Komerční produkty z materiálu ALONTM [21]

Fluorid hořečnatý MgF_2

Jedná se o relativně levný keramický materiál s nejlepší transparentností v oblasti od 2 - 5 μ m. Transparentnost ve viditelném spektru je mírně snížena kvůli dvojlomu. Kvůli velmi nízkým mechanickým, termomechanickým vlastnostem, nízkému bodu tavení (1261 °C) [18] a pouze střední odolnosti vůči tepelným šokům není vhodným kandidátem pro součásti pracující za zvýšených teplot, jako jsou např. vysokotlaké metal-halidové lampy [22].

3.2.2 Nekubické transparentní materiály

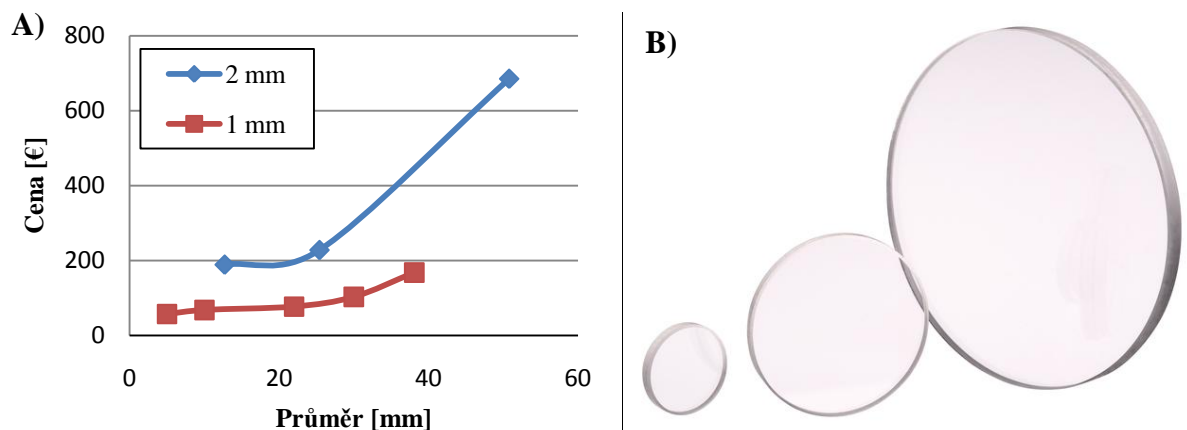
Tetragonální oxid zirkoničitý ZrO_2

Tetragonální oxid zirkoničitý stabilizovaný 3 mol. % Y_2O_3 bývá často označován zkratkou 3% YZS (z angl. yttria stabilized zirconia). Díky tetragonální mřížce má podstatně vyšší pevnost nežli jeho kubická verze (>900 MPa), stejně tak i lomová houževnatost je podstatně vyšší a přesahuje hodnotu $8 \text{ MPam}^{1/2}$. Největší transparentnost dosahuje v IR spektru 3 - 5 μm především díky poklesu vlivu dvojlomu. Ve viditelném spektru se IT pohybuje pod hranicí 50%. Mezi možné aplikace patří především kryty IR senzorů a emitorů [7, 15].

Oxid hlinitý Al_2O_3

Oxid hlinitý je jedním z nejvýznamnějších zástupců pokročilé technické keramiky. Mezi nimi vyniká svou vysokou pevností, tvrdostí, lomovou houževnatostí a bodem tání. Používá se v mnoha oblastech od abraziv, obráběcích nástrojů, průsvitných obalů lamp až po kloubní náhrady. Avšak kvůli svým nepříznivým optickým vlastnostem nebyl po dlouhou dobu uvažován jako ideální materiál pro transparentní aplikace. Světelné paprsky se na hexagonální mřížce neisotropně lámou a výrazně tak snižují transparentnost. Až s příchodem moderních technologií na přelomu století bylo možné podstatně snížit velikost zrn a tím i snížit nepříznivý vliv dvojlomu [23].

V přírodě se oxid hlinitý vyskytuje v krystalické formě ve formě korundu. Jedná se o druhý nejtvrdší minerál na Mohsově stupnici hned za diamantem. Díky nedokonalostem v krystalické mřížce, především pak díky substitučním iontům chromu, železa, titanu a hořčíku, existují mnohé barevné modifikace. Nejznámějšími jsou domodra zbarvený safír (Ti) a červený rubín (Cr) [9]. V přírodní formě jsou nejčastěji používány jako drahokamy, v umělé pak v mnoha různých aplikacích. Například safírová skla se používají jako transparentní skla, umělé rubíny pak jako součásti laserů. Jedná se však především o monokrystaly, a tak výroba větších součástí je technicky složitá a finančně náročná. Jedná se především o Verneuilovu a Czochralského metodu. Výsledná cena se pak především odvíjí od velikosti a v závislosti na orientaci krystalu ke směru optické isotropie, viz Obr. 11 [11, 22, 24].



Obr. 11: A) Závislost ceny safírového skla na průměru a tloušťce, B) příklad safírového skla [24]

Pojmem safír bývá v anglické literatuře myšlen monokrystal Al_2O_3 . Na rozdíl od polykrystalické verze tedy světlo nemusí procházet přes hranice zrn. Díky tomu disponuje safír výbornou transparentností v širokém spektru (0,25 - 5 μm). K tomu je však nutno zachovat správnou orientaci procházejícího světla, aby nedocházelo k dvojlomu (paralelně s \vec{c} osou) [22]. Podobně tomu bude i s mechanickými a fyzikálními vlastnostmi, jež se budou výrazně lišit v závislosti na orientaci krystalu. U většiny vlastností je myšlena právě orientace vhodná pro transparentní aplikace. Tvrdost je kvůli nepřítomnosti hranic zrn mírně nižší nežli u polykrystalického oxidu hlinitého. Většinou se jedná o hodnoty v oblasti 17 až 20 GPa. V mechanických a fyzikálních vlastnostech jsou si safír a polykrystalický oxid hlinitý velmi podobné. Velkou nevýhodou u safíru je však jeho křehkost a tím i podstatně zhoršená zpracovatelnost. Význačného využití nachází v prostředích s vysokým nebo naopak nízkým tlakem, je odolný jak vůči koroznímu prostředí, tak i proti působení silných kyselin. Díky vysokému bodu tání může pracovat v prostředích s velmi vysokou teplotou přesahující teplotu 1500 °C [22, 24].

Polykrystalický oxid hlinitý bývá často označován zkratkou PCA (z angl. polycrystalline alumina). Díky svým vhodným termomechanickým vlastnostem je vhodnou náhradou v transparentních aplikacích, kde ostatní materiály nedosahují požadovaných výsledků nebo jsou příliš složité a drahé pro průmyslovou výrobu. Mezi typické aplikace patří vysokoteplotní okna a obaly výbojových lamp [3], transparentní pancíře [8], kryty a kupole pro IR a kombinované senzory či emitory [22]. Dále pak jako optické čočky a součásti laserů [9].

Základním parametrem pro optické vlastnosti je index lomu PCA ($n = 1,765$), z něj je možno pomocí rovnice (3) pro odrazivost R_I na rozhraní dvou opticky různých prostředí spočítat teoretický limit propustnosti T_{th} :

$$R_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} = \frac{(1,765 - 1,0003)^2}{(1,765 + 1,0003)^2} = 0,07647 \% , \quad (10)$$

kde n_1 ($= 1,0003$) je index lomu vzduchu, n_2 index lomu PCA. Dále je možno zjistit celkové ztráty způsobené vícenásobnými odrazy R :

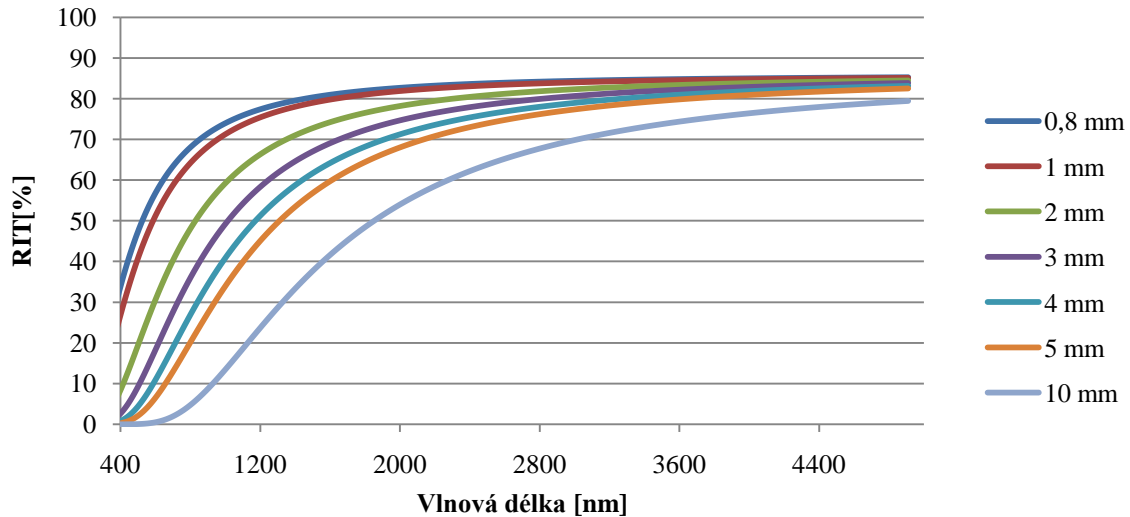
$$R = \frac{2R_1}{1 + R_1} = \frac{0,07647}{1 + 0,07647} = \mathbf{0,14207 \%} , \quad (11)$$

a tedy:

$$T_{th} = (1 - R_2) = \frac{2n}{n^2 - 1} , \quad (12)$$

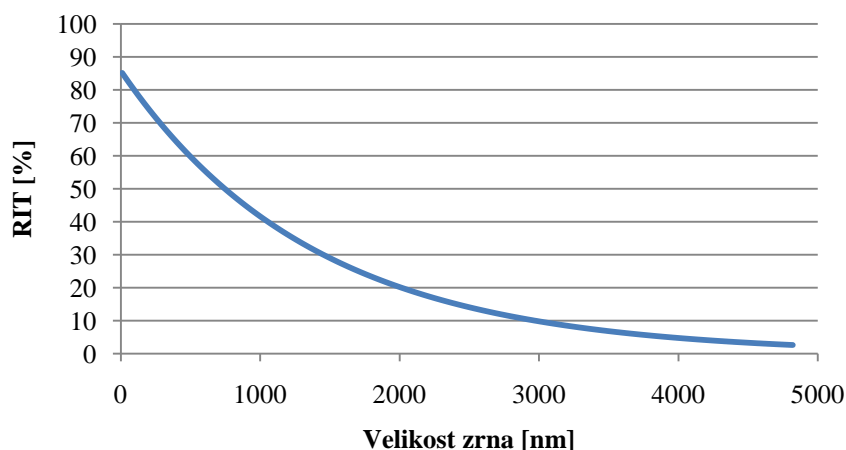
$$T_{th} = (1 - 0,14207) = 0,85793 \sim \mathbf{0,86 \%} \quad (13)$$

Teoretická hodnota počítá s teoreticky dokonalým povrchem, a tak ani u monokrystalu není možno této hranice dosáhnout [9]. V závislosti na adsorpci záření dané vlnové délky a tloušťce vzorku je možno určit dle rovnice (9) hodnotu RIT. Grafické zobrazení pro nejčastější hodnoty uvádí Obr. 12.



Obr. 12: Vliv tloušťky vzorku a vlnové délky na hodnotu RIT, $\Delta n = 0,005$, velikost zrna 500 nm

Dalším parametrem, který výrazně ovlivňuje transparentnost, je velikost zrna. Obecně platí, že transparentnost se při snižující se velikosti zrna podstatně zvyšuje [25, 26], jak také ukazuje Obr. 13 zjištěný pomocí rovnice (9). Totéž se děje i s pevností v souladu s Hall-Petchovou rovnicí. Podobně je tomu i s tvrdostí, kdy je možné při poklesu velikosti zrna pod hranici 5 μm pozorovat její znatelný nárůst. Příčinou je především omezení pohybu mechanismů mikroplastické deformace, tedy dislokací a dvojčat [9]. Vzhledem k měnící se velikosti zrna je velmi obtížné blíže specifikovat mechanické vlastnosti PCA. Literatura se u transparentních PCA zabývá spíše optickými vlastnostmi. Letný přehled mechanických vlastností je uveden v Tab. 2.



Obr. 13: Teoretická závislost RIT na velikosti zrna, $\Delta n = 0,005$, $\lambda = 640 \text{ nm}$, $t = 0,8 \text{ mm}$

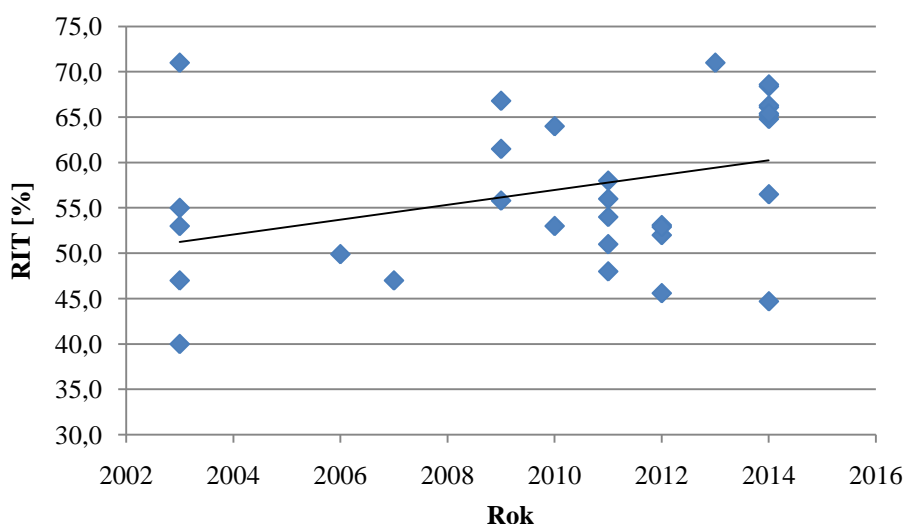
Tab. 2: Mechanické vlastnosti transparentní PCA

Zdroj	Modul pružnosti E [GPa]	Tvrdoost [GPa]	Pevnost [MPa]	Velikost zrna [nm]	Lomová houževnatost [MPam ^{0,5}]
[2]	380 - 394	14,8 - 20	486 - 663	9300 - 600	3,6
[8]	400	20,5 - 21,5	600 - 700	-	-
[11]	405	-	310	-	2 - 6
[14]	-	23 - 25	-	150	2,9±0,3
[22]	397±10	20 - 22	804	-	3,5
[26]	-	20 - 21	500 - 700	600 - 500	-

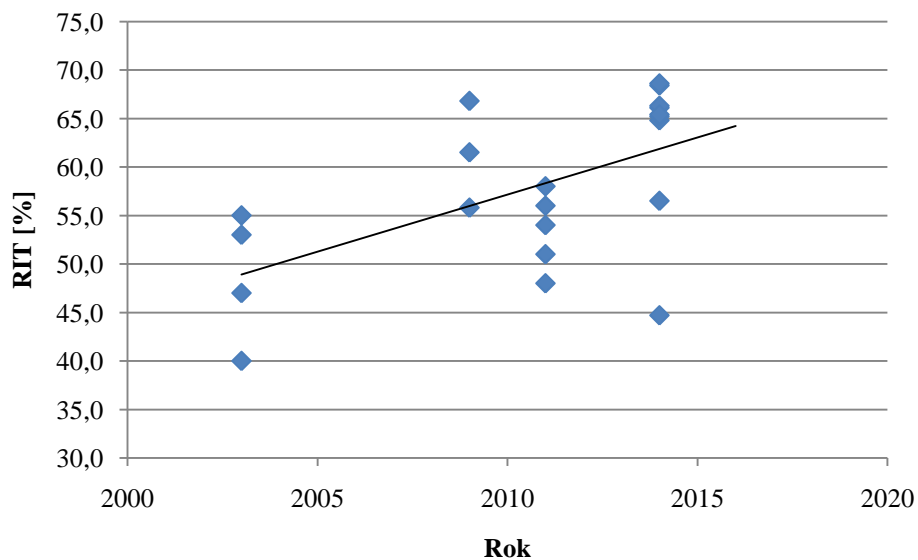
Teoretické hustota PCA je 3,987 g/cm³. Teplota tavení se pohybuje mezi 2005 a 2025°C [18]. Tepelná vodivost a lineární tepelná roztažnost se mění v závislosti na teplotě. Za pokojové teploty se jedná o hodnoty okolo $k \approx 15 - 29 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, resp. $\alpha \approx 7 - 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11, 22].

Současný stav

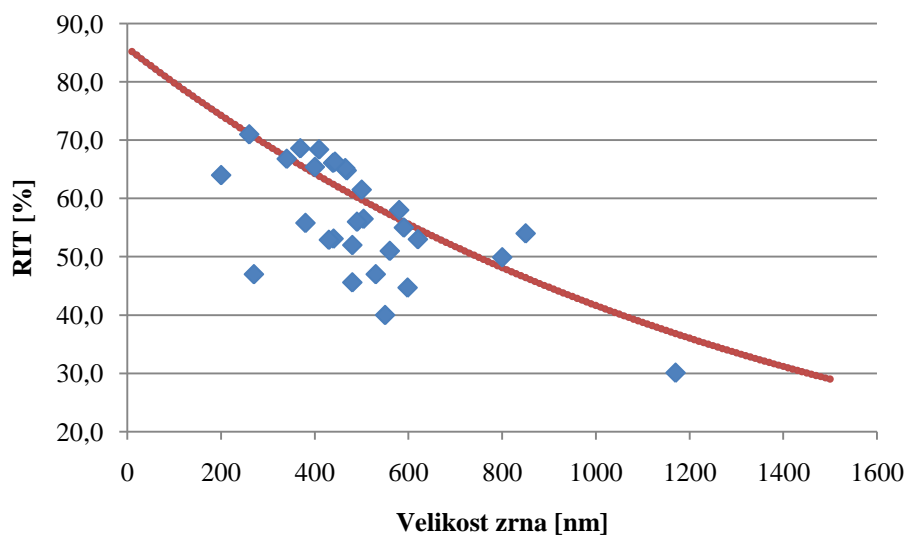
Vývoj transparentního PCA zaznamenal v posledních patnácti letech významný posun. Nicméně porovnání výsledků je značně obtížné především kvůli velkému množství metod, kterými je možno jej připravit. Nejvhodnějším způsobem pro porovnání transparentnosti je metoda RIT. Nutno připomenout, že se musí při porovnávání jednat o stejnou tloušťku vzorku a vlnovou délku. Standardními parametry uváděnými v literatuře je tloušťka 0,8 mm a vlnová délka 640 nm. Na Obr. 14 je uveden nárůst dosažených výsledků RIT v posledních letech. Jedná se o data z více druhů přípravy. Obr. 15 uvádí konkrétní nárůst hodnot dosažených použitím předslinutí a následného HIPu. Obr. 16 pak zobrazuje závislost velikosti hodnoty RIT na velikosti zrna společně s teoretickou hodnotou. Grafy jsou odvozeny z dat v příloze 1.



Obr. 14: Dosažené experimentální hodnoty RIT v posledních letech



Obr. 15: Dosažené experimentální hodnoty RIT v posledních letech pomocí předslinutí a následného použití HIPu



Obr. 16: Porovnání teoretické a experimentální závislosti hodnoty RIT na velikosti zrna, teoretická hodnota pro $\Delta n = 0,005$, $\lambda = 640$ nm

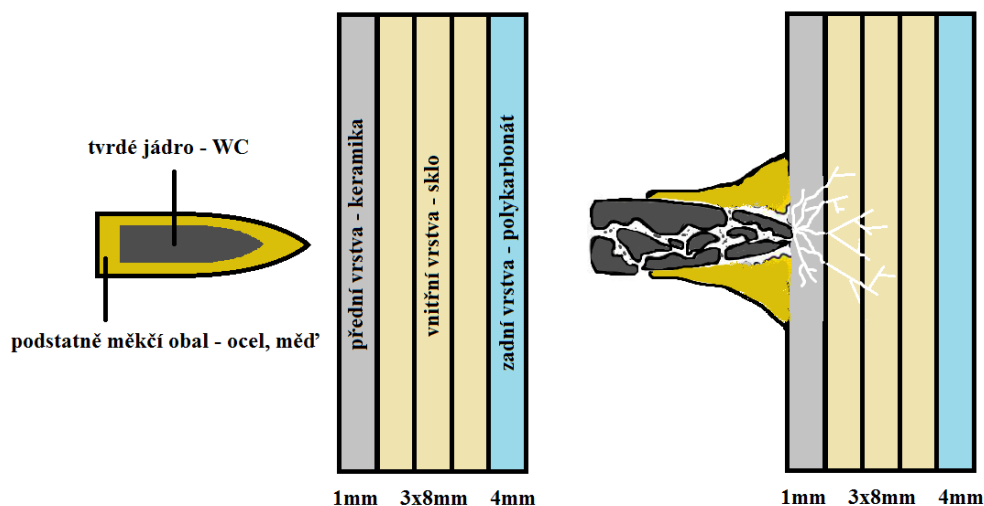
3.2.3 Oblasti aplikace a využití

Keramické pancíře

Transparentní keramické pancíře jsou jedním z nejvýraznějších použití tohoto typu keramik. Jejich nejčastějším použitím jsou ochranná hledí a průzory, okna obrněných vozidel a čelní a spodní okna letadel a vrtulníků. Požadavkem pro keramické pancíře je snížení hmotnosti, což vede ke snížení provozních nákladů vozidla. Dále pak také zvýšení odolnosti proti abrazi, způsobené odlétávajícími kamínky a vanoucími písky [1]. Současně musejí vykazovat dobrou transparentnost i v několikamilimetrových tloušťkách. Nejčastěji se jedná o AlON, spinel a v poslední době i α -Al₂O₃ [9]. Například 1 - 2 mm vrstva α -Al₂O₃ dokáže výrazně snížit váhu neprůstřelného balistického kompozitu (vrstvy keramiky, polymerů a skla, viz Obr. 17) při zachování nebo zvýšení současných vlastností [26]. Jednou z nejdůležitějších vlastností pro balistickou pevnost je tvrdost materiálu. V této oblasti vyniká především α -Al₂O₃ s tvrdostí HV10 = 20 - 22 GPa, což je například oproti spinelu výrazné zlepšení (HV10 = 14 - 15 GPa) [8]. Při balistickém testování bylo zjištěno, že zvýšením tloušťky transparentní keramiky v balistickém kompozitu z 1 na 4 mm lze dosáhnout výrazného zlepšení vlastností, především v oblasti od 1 do 2 mm. Při zvýšení tloušťky na 4 až 8 mm je zlepšení vlastností podstatně méně výrazné. Největším přínosem ve zvýšení účinnosti je zvýšená eroze ocelových jader použitých testovacích průrazných strel [4, 22, 27].

Struktura balistického kompozitu

Balistický kompozit sestává ze tří vrstev, kde v jedné vrstvě může být i více než jedna komponenta, jejichž tloušťka se pohybuje v rámci milimetrů, viz Obr. 17. Dohromady tak nepřesahují velikost několika centimetrů. Úkolem přední vrstvy je co nejvíce poškodit projektil, zvláště pak tvrdé jádro průrazných strel. Materiálem jádra jsou nejčastěji velmi tvrdé oceli (850 HV) nebo karbid wolframu (1370 HV) [27]. Aby došlo k požadovanému snížení penetrační schopnosti projektilu, je nutno, aby materiál přední vrstvy měl vyšší tvrdost nežli jádro projektilu. Spolu s vysokým modulem pružnosti se podílí na otupení špičky, roztržení a následné erozi projektilu. Funkcí vnitřních vrstev je zpomalit vzniklé úlomky. Společně se zadní vrstvou zároveň zabraňují růstu trhlin. Nicméně hlavní funkcí zadní vrstvy je dokonale zachytit zbylé fragmenty projektilu a předchozích vrstev. Materiálem předních vrstev je výše zmíněná keramika, vnitřních vrstev sklo či sklokeramika a nejčastějším materiálem zadních vrstev polykarbonát. Ke spojení jednotlivých komponent se používá polymerní film [4, 27].



Obr. 17: Struktura balistického kompozitu

Osvětlení

Díky vhodným tepelným a mechanickým vlastnostem je transparentní keramika vhodným materiálem pro obaly výbojových světel. Zde jsou vystaveny vysokým teplotám a koroznímu prostředí náplně výbojky. U sodíkových výbojek (Obr. 18) se jedná o teplotu okolo 1050 °C a prostředí plynného sodíku (40 kPa). Tento typ je charakteristický žlutooranžovým světlem. U pokročilejších metalo-halidových výbojek dosahuje teplota až 1200 °C, zároveň korozní úroveň náplně je podstatně vyšší. U tohoto typu se jedná o světlo bílé. U běžného použití, jako je například pouliční osvětlení, se povětšinou využívá průsvitných keramik, jelikož není potřeba transparentnosti. Naopak je tomu u projekčních lamp nebo automobilních osvětlení, kde je vysoká transparentnost požadována. Dalším požadavkem také je dobrá zpracovatelnost různých tvarů daného materiálu. Mezi nejběžnější materiál patří polykrystalický $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. U běžného průsvitného osvětlení se využívá relativně vysoká velikost zrna, u transparentních lamp pak sub- μm velikost. Mezi další materiály patří AlON, YAG nebo také v poslední době oxidy vzácných zemin Re_2O_3 (Re = Rare earth, skupiny vzácných zemin, např. Y, Dy) [1, 3, 9, 26].



Obr. 18: Sodíková výbojka [11]

Lasery

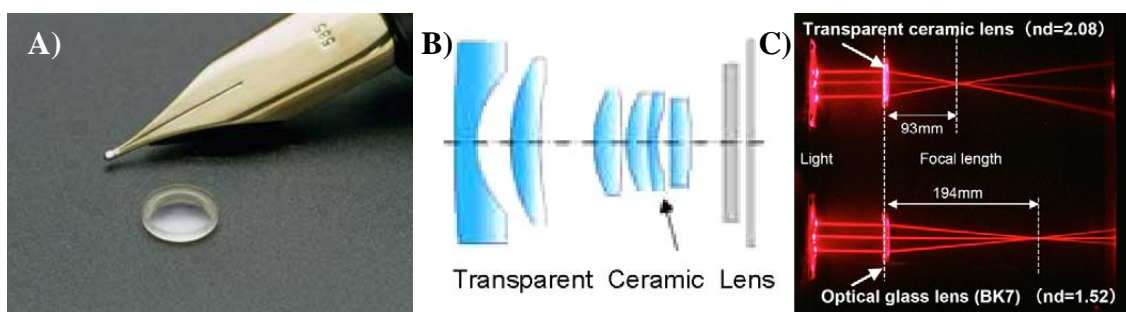
S narůstajícím výkonem laserů bylo nutné přejít od přehřívajících se monokrystalů (např. rubínu) k polykrystalickým keramikám. Ty mohou být snadněji vyráběny ve velkých objemech, čímž se snižují náklady na výrobu vysokonapětových laserů. Další významnou výhodou je možnost homogenního dopování keramiky laserově aktivními ionty, např. Nd. Výrazným požadavkem je kvůli vysoké teplotě vysoká tepelná vodivost a nízká tepelná roztažnost. Nejznámější transparentní keramikou pro laserové aplikace je YAG dopovaný ionty Nd [1].

Dekorativní předměty

Díky výborným optickým vlastnostem, zejména díky vhodnému indexu lomu, jsou některé transparentní keramiky oblíbeným materiálem vhodným k výrobě dekorativních předmětů. Mezi významné zástupce patří umělé drahokamy a krycí sklíčka hodinek či jiných zařízení. Díky dopování je možno dosáhnout široké škály barev a lesku. Velmi známá je náhrada drahého diamantu monokrystalem kubického ZrO_2 , který je pro běžné oko nerozeznatelný od diamantu. V porovnání s ním však zdaleka nedosahuje tak vysoké tvrdosti. Dalšími příklady pak mohou být různé barevné modifikace Al_2O_3 , především umělé rubíny a safíry [9].

Optické komponenty

Vysoký index lomu transparentních keramik je využíván u optických čoček, kde výrazně snižuje ohniskovou vzdálenost oproti klasickým skleněným čočkám. Navíc výrazně zvyšuje odolnost proti poškrábání a nárazu. Nejvýraznější současnou aplikací jsou optické systémy digitálních fotoaparátů a mobilních telefonů, viz Obr. 19 [1, 9].



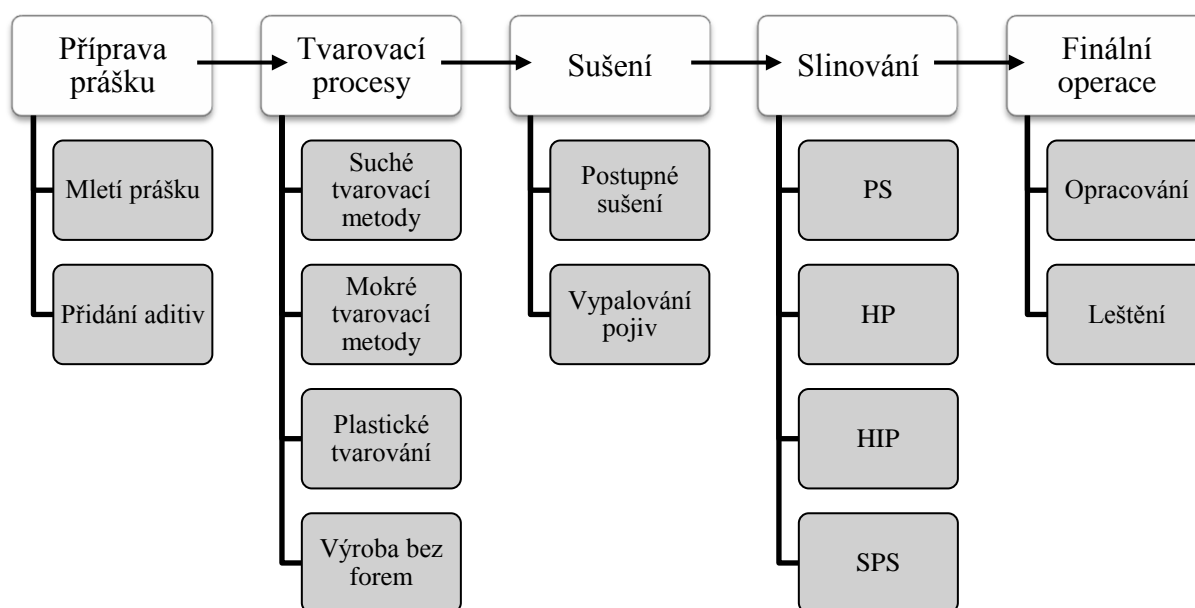
Obr. 19: A) Čočka fotoaparátu mobilního telefonu, B) uspořádání transparentních keramických čoček, C) zmenšení ohniskové vzdálenosti oproti klasickým čočkám [9]; *Transparent ceramic lens* – transparentní keramické čočky, *Focal length* – ohnisková vzdálenost, *Optical glass lens* – optické skleněné čočky

Kryty detektorů a emitorů

Nejsofistikovanějším příkladem použití jsou kryty naváděcího zařízení balistických střel. Většinou je u nich požadována dokonalá propustnost v IR spektru a alespoň částečná transparence ve viditelném spektru. Při rychlosti Mach 4 může teplota na vrcholu krytu přesahovat 1000 °C. Vzhledem k hustotě atmosféry bude tlak vyvíjený na kryt nejvyšší ve výšce 1 km. S narůstající výškou a klesající hustotou atmosféry bude tlak klesat. V okamžiku těsně po startu může docházet k tepelnému šoku, jelikož se vrchol krytu bude třením se vzduchem ohřívat daleko rychleji nežli jeho okraje [22].

3.3 PŘÍPRAVA TRANSPARENTNÍCH KERAMIK

Naprostá většina transparentních keramik je vyráběna pomocí pokročilých procesů pracujících s velmi jemnými prášky. Jednotlivé části procesů je možno rozdělit do několika skupin, viz Obr. 20. Nejprve je zapotřebí správná příprava prášku, což usnadní následné tvarování polotovaru. Posléze je nutno z polotovaru odstranit všechny nekeramické části, tedy rozpouštědla, pojidla a další pomocné látky. Dalšími částmi je slinování a finální opracování výrobku.



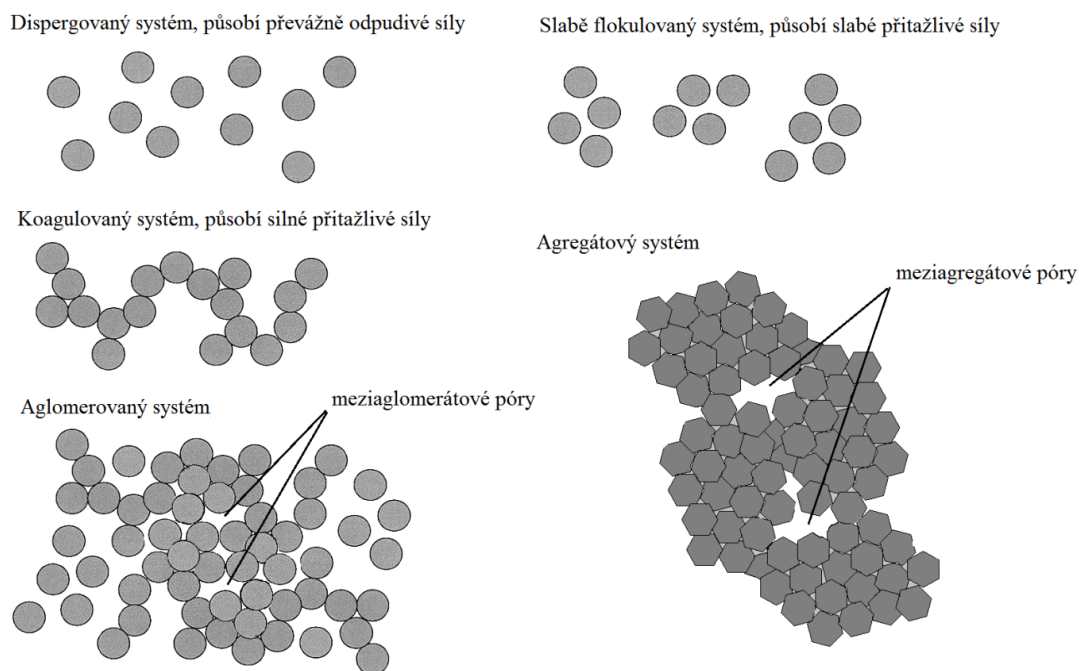
Obr. 20: Diagram přípravy technických keramik

3.3.1 Příprava prášku

Jednotlivé prášky sestávající z jednotlivých částic používané pro transparentní keramiku mají nejčastěji velikost částic pod hranicí 1 μm , často také označované jako sub- μm . K dosažení požadovaných vlastností výsledného produktu a usnadnění následných operací je nutno sledovat charakteristické vlastnosti částic, mezi které se řadí:

- velikost částic,
- distribuce velikosti částic,
- tvar částic,
- struktura částic
- a homogenita vícefázových práškových směsí.

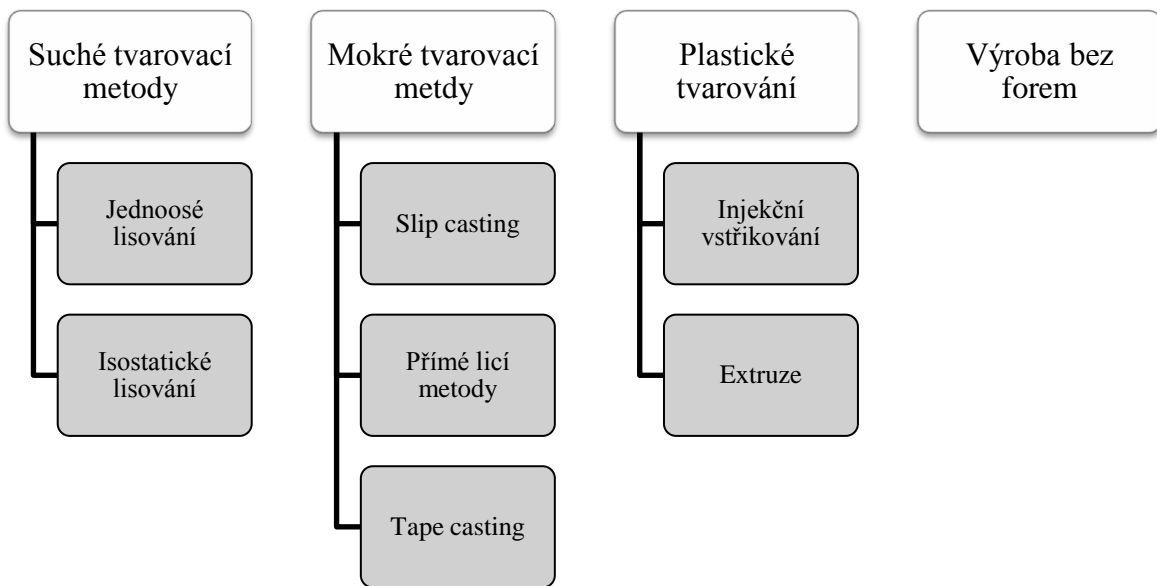
Toho je většinou dosahováno pomocí mletí prášku v kulovém mlýnu nebo v atritoru za přítomnosti mlecího média (keramické kuličky). Během zpracování prášku je také možno přidat různé látky ovlivňující správné rozložení a dočasnou pevnost polotovaru, jako jsou například surfaktanty, diversanty, pojidla a jiné. Vlivem několika faktorů dochází ke shlukování jednotlivých částic do tzv. aglomerátů nebo agregátů. Rozdíl mezi nimi spočívá ve velikosti přitažlivých sil a velikosti vzniklých pórů, viz Obr. 21. Při ponechání těchto struktur by mohlo během dalších procesů velmi snadno dojít výraznému nárůstu zrna, vysoké pórovitosti nebo až k dutinám a trhlinám, to vše vedoucí k defektnímu produktu. Mezi faktory způsobující aglomeraci patří Van der Waalsovy síly, vodíkové můstky (vlhkost), kapilární síly, cizí částice či nechtěné předslinutí částic. Mimo Van der Waalsových sil lze všechny ostatní eliminovat správnou syntézou prášků a jejich následných skladováním [28].



Obr. 21: Příklady různě složitých systémů keramických částic

3.3.2 Tvarování keramického polotovaru

Hlavním cílem tvarovacího procesu je vytvoření polotovaru požadovaného tvaru z daného keramického prášku. Mezi další požadavky patří homogenita struktury polotovaru, minimální nároky na koncové opracování a co nejmenší počet a velikost defektů. Tvarovací metody mohou být rozděleny podle stavu vstupního materiálu do 4 skupin, viz Obr. 22 [28].

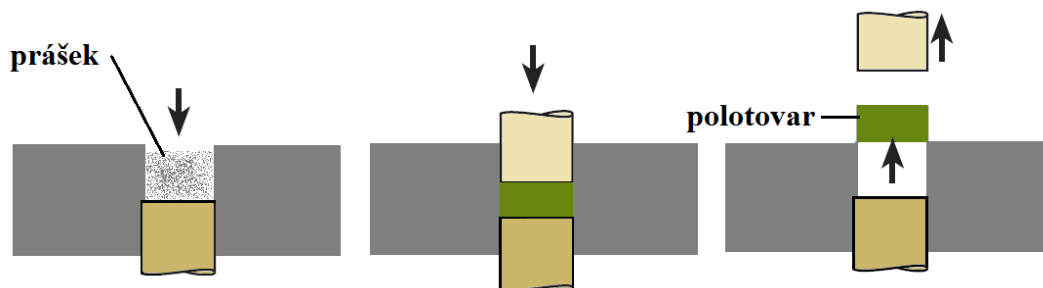


Obr. 22: Tvarování keramického polotovaru

Suché tvarovací metody

Jednoosé lisování

Nejjednodušší a nejběžnější metoda tvarovacích procesů spočívá ve stlačení prášku pomocí jednoosého lisu, razníku nebo pístu v pevné formě, viz Obr. 23. Kvůli nehomogennímu stlačování v různých hloubkách formy není tato metoda vhodná pro součásti s výraznějším rozměrem v ose lisování, např. dlouhé svislé válce. Naopak je vhodná pro tenké plíšky a deskovité součásti. Nehomogenní hodnota slisování by mohla ve slinutém tělese způsobit nežádoucí deformace nebo dokonce trhliny. Mírného zlepšení lze dosáhnout pomocí více krokového postupného lisování [28, 29].



Obr. 23: Princip jednoosého lisování

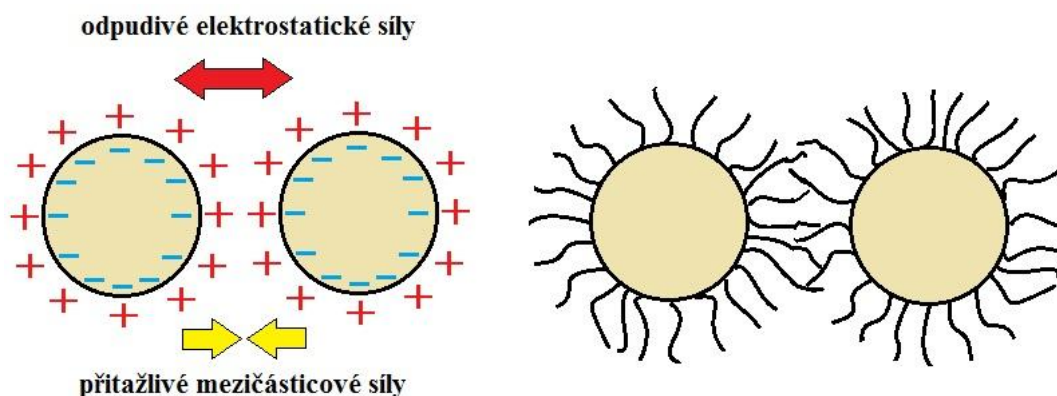
Isostatické lisování

Při této metodě je na lisované těleso působeno ze všech směrů stejným tlakem, tedy isostatickým tlakem. Práškový materiál je uzavřen v gumovém či plastovém vaku požadovaného tvaru. Skrze něj je aplikován tlak buďto pomocí tekutiny, nebo plynu. Podle toho je také izostatické lisování dále děleno na metody se suchým a mokrým vakem. V obou případech je forma uzavřena ve vysokotlaké nádobě, ve které je skrze dané médium přenášén tlak na formu. Vzhledem k flexibilitě materiálu forem nejsou tyto metody velmi přesné. Ve spojení s přesným obráběním však dokážou produkovat součásti s podstatně vyšší homogenitou lisování nežli je tomu u jednoosého lisování [28, 29].

Mokrý tvarovací metody

Koloidní suspenze

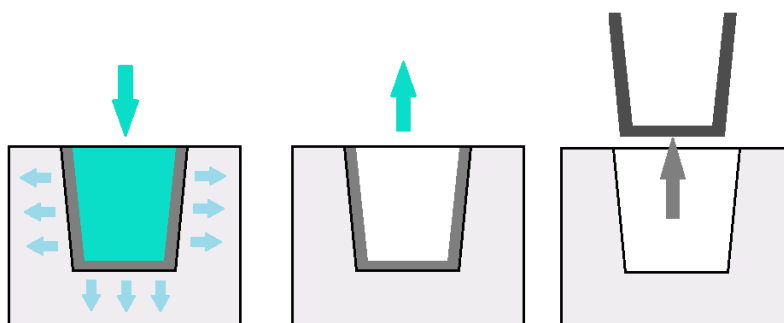
Pojmem koloidní jsou myšleny částice, které mají alespoň jeden rozměr v intervalu 1 nm – 1 μ m. Charakteristickým rysem koloidních systémů je obrovská kontaktní plocha mezi částicemi a dispergujícím médiem. Vlivem mezičásticových sil jako jsou van der Waalsovy nebo elektrostatické síly, může docházet k nežádoucí flokulaci, koagulaci a postupně i k tvorbě aglomerátů či agregátů, viz Obr. 21. Ke stabilizaci suspenze je nutno vyvážit vliv mezičásticových sil. Jednou z možností je elektrostatická stabilizace, jejímž principem je vytvoření elektrostatické dvojvrstvy na rozhraní částice/médium, viz Obr. 24. Souhlasné náboje se navzájem odpuzují, čímž dojde k dispergaci suspenze. Povrchový náboj lze kontrolovat změnou pH. Další možností je stérická stabilizace, která spočívá v přidání polymerních řetězců na povrch keramických částic. Polymerní řetězce brání koagulaci tím více, čím jsou delší, viz Obr. 24. Aby byla stabilizace plně účinná, musí být řetězce pevně zakotveny na částici a pokrývat její větší část. Kombinací těchto dvou metod je elektrostérická stabilizace, kdy volné konce polymerů mají náboj. K přiblížení částic je tedy nejprve nutno překonat elektrostatické odpuzování, až poté se uplatní fyzické odpuzování polymerů [30, 31].



Obr. 24: Princip elektrostatické a stérické stabilizace

Suspenzní lití

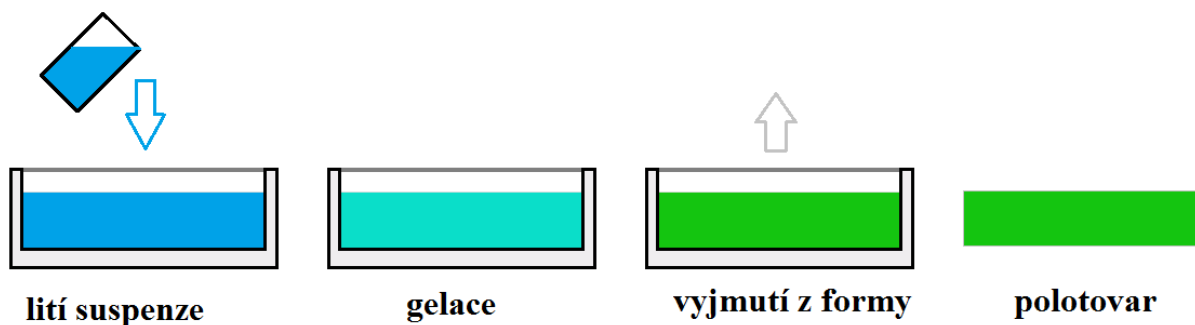
Tato metoda spočívá v nalití dobře dispergované keramické suspenze do mikroporézní formy, tvořené např. sádrou (Obr. 25). Kapilárními silami uvnitř formy je způsoben podtlak až 0,1 MPa, což vede k vysátí tekuté složky suspenze do formy. Keramické částice nemohou danými mikropóry projít, a tudíž zůstanou usazeny na stěně formy. Se zvyšující se tloušťkou usazeného polotovaru se rychlost usazování snižuje. Po dosažení požadované tloušťky je přebytek suspenze vylit ven. Posléze následuje vyjmutí polotovaru, kterému však předchází sušení formy, tak aby se zvýšila mechanická pevnost. Ze stejného důvodu je také možno přidat organická pojiva (0 - 2 obj. %). Rychlost usazování je možno zvýšit aplikací vnějšího zatížení. Například pomocí tlaku nebo odstředivé síly [28, 29].



Obr. 25: Schéma metody suspenzního lití

Přímé licí metody

Základním principem těchto metod je transformace tekuté keramické suspenze do pevného tvaru bez odstranění rozpouštědla. Stabilní suspenze je nalita do neporézní formy, kde dojde ke konsolidaci pomocí gelace (Obr. 26). Ta může být jak fyzikální, tak chemické podstaty. Fyzikální spočívá ve vytvoření fyzikálních vazeb mezi jednotlivými keramickými částicemi, jedná se především o působení Van der Waalsových sil. U podstatně silnější chemické gelace dochází k chemické reakci mezi částicemi nebo rozpuštěnými aditivami. Nejvýznamnějším zástupcem je gel casting, který pracuje s polymerizací monomerů rozpuštěných v suspenzi. Tato metoda bude podrobněji popsána v kap. 3.4. Obecně je nutné připravit dobře dispergovanou suspenzi s vysokým podílem keramického prášku, přiměřeně nízkou viskozitou pro usnadnění lití a s homogenním rozložením, pokud možno bez přítomnosti plynných fází. Před odlitím je vhodné odfiltrovat velké aglomeráty a organické nečistoty. V průběhu tuhnutí je vhodné minimalizovat vnější vlivy, jako jsou například vibrace, tak aby se dosáhlo snížení a zamezení velkých heterogenit a hustotních gradientů [28, 29, 30].



Obr. 26: Obecný princip přímých licích metod

Tape casting

Tato metoda se používá k vytvoření tenkých keramických vrstev. Základním principem je nanášení keramické suspenze na nosný povrch (nejčastěji tenký organický film), kde je pomocí přesného nástroje rozprostřena do požadované tloušťky. V suspenzi pro tuto metodu se mimo keramických částic a rozpouštědla nacházejí také pojidla a plasticizátory, které zvyšují pevnost a flexibilitu výsledného polotovaru. U nejznámější „doctor blade“ metody se keramická suspenze nanáší na tenký film, který se průběžně odvíjí směrem ke hradlu, to pak keramickou suspenzi stlačí do požadované tloušťky. Při následujícím sušení se odpaří rozpouštědlo a vytvoří se polymerní matrice s pravidelně rozptýlenými keramickými částicemi. Díky vysoké flexibilitě je možno tenké pláty rozřezat do požadovaných tvarů. Tloušťky takto vyrobených plátů se mohou pohybovat v intervalu od 10 do 1000 μm [28, 29].

Plastické tvarování

Do této skupiny patří především injekční vstřikování a extruze. Obě metody jsou odvozeny z plastikařského průmyslu. Princip těchto metod spočívá v deformaci směsi keramického prášku a aditiv, tak aby se dosáhlo plastického chování směsi. Zároveň však musí být výsledný polotovar dostatečně tuhý [28, 29].

Injekční vstřikování

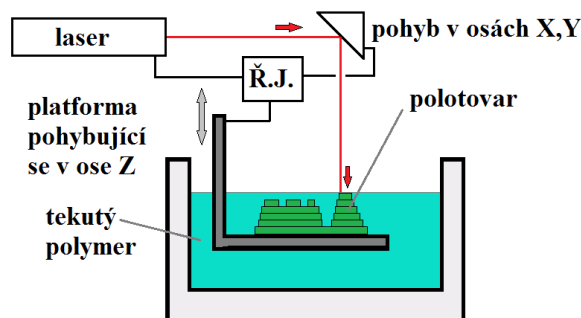
U této metody se využívá především vlastností termoplastické pojiva, nejčastěji směsi polymerů a vosků. Ta je smíchána s keramickými částicemi a dalšími aditivami zlepšujícími výsledné vlastnosti. Následně je tato směs zgranulována pomocí pístového či šroubového extrudéru. Vytvořené granule jsou v dalším kroku nejčastěji nasypány do šroubového šneku injekčního vstřikovacího lisu, kde pomocí zvýšené teploty a tlaku šneku dojde ke zplastizování směsi. Dalším krokem je vtlačení směsi do formy pomocí pístu. Tato metoda je vhodná především pro masovou výrobu malých a komplexních součástí. Velkým omezením je však maximální tloušťka stěny 10 mm [28,29].

Extruze

Princip extruze se prakticky neliší od principu granulace pro injekční vstřikování. U šnekového extrudéru je navíc možné mísit jednotlivé složky přímo ve šneku a tak ušetřit čas i náklady. Výsledný tvar polotovaru závisí na tvaru trysky [28, 29].

Výroba bez forem (*Solid free-form fabrication*)

Jak už název napovídá, tyto metody se odlišují od předešlých nepotřebností formy. Většinou spočívají ve vytváření jednotlivých vrstev daného polotovaru za pomoci CAD/CAM systému. Počítačový model je virtuálně rozdělen na jednotlivé vrstvy, které jsou postupně vrstveny danou metodou na sebe. Tyto metody se také často označují názvem „rapid prototyping“. Mezi nejznámější zástupce patří 3D tisk, stereolitografie (Obr. 27), selektivní laserové slinování a další [28, 29, 30].



Obr. 27: Jednoduché schéma principu stereolitografie

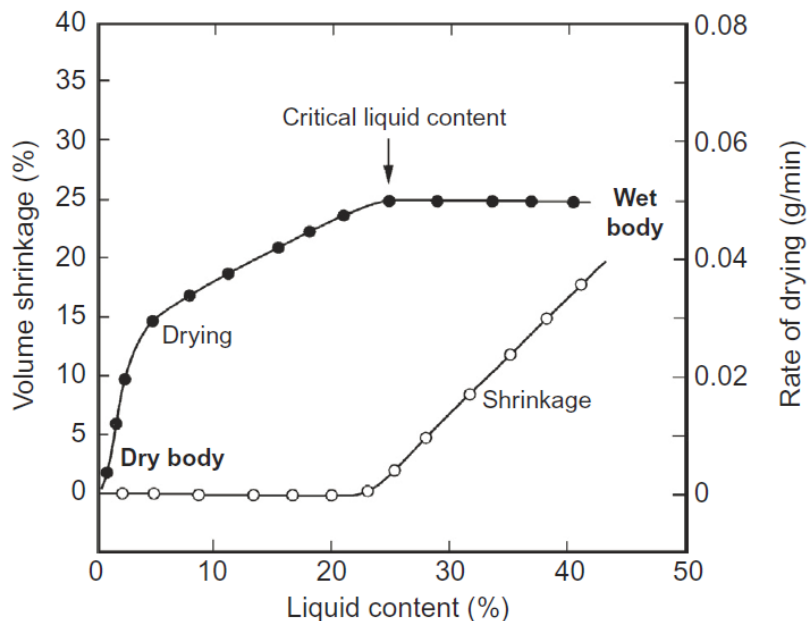
3.3.3 Sušení a odstraňování aditiv

Nežli je možno přikročit ke slinování je nutno odstranit všechna aditiva, přidaná ke zlepšení tvarování a konsolidaci (zhuštění) polotovaru. Patří mezi ně především rozpouštědla (např. voda), pojidla (např. polymerizované monomery), plasticizátory a další pomocné látky.

Vysoušení rozpouštědla je možno rozdělit dle rychlosti průběhu do tří etap, viz Obr. 28: stadium konstantní rychlosti, stadium prvního zpomalení a stadium druhého zpomalení. V prvním stadiu lze říci, že rychlost vypařování V_E není závislá na čase a lze popsat rovnicí:

$$V_E = k_E \cdot (p_v - p_a), \quad (14)$$

kde k_E je faktor zahrnující teplotu, geometrii polotovaru a tok plynu, p_v nasycený tlak par a p_a parciální tlak par nad kapalinou v okolní atmosféře. V tomto stadiu dochází k transportu kapalin skrze kapilární síly směrem k povrchu, kde dochází k vypařování, jež probíhá právě jen na volném povrchu. Celkově dochází ke smršťování polotovaru a díky odvodu kapaliny z polotovaru dochází k přesunu částic, a to až do okamžiku jejich vzájemnému kontaktu, kdy dojde k jejich úplnému zabrzdění. V momentu, kdy se všechny částice vzájemně dotýkají, dojde k úplnému zastavení pohybu částic. Tento bod se označuje jako kritický objem kapaliny.



Obr. 28: Stadia průběhu sušení [28]; *Volume shrinkage* – objemové smrštění, *Liquid content* – kapalný obsah, *Rate of drying* – rychlost sušení, *Dry body* – suché těleso, *Drying* – sušení, *Critical liquid content* – kritický objem kapaliny, *Wet body* – mokré těleso, *Shrinkage* - smrštění

Poté následuje stadium prvního zpomalení, kdy dochází k přesunu rozhraní kapalina-pára směrem z povrchu do polotovaru. Díky vyššímu kapilárnímu napětí dochází k přesunu kapaliny z větších pórů do menších. Ty zůstávají plně nasycené a dochází k nerovnoměrnému vysoušení této oblasti. Její velikost závisí na rychlosti vypařování a na rozložení kapaliny. Po určitém čase dochází k vytvoření izolovaných kapes kapaliny a k úplnému zastavení odvodu kapaliny. Nastává stadium druhého zpomalení. Odstranění zbylé kapaliny poté probíhá skrze vypařování uvnitř polotovaru a difuzí páry skrze něj směrem k povrchu.

V případě jemnozrnných polotovarů nebo polotovarů s větší tloušťkou stěny je v prvních dvou stadiích rychlost vypařování vyšší nežli transport kapaliny v tělese. To může způsobit nerovnoměrné rozdělení kapaliny a tím pádem i vznik nenasycené povrchové vrstvy a nasyceného centra polotovaru kapalinou. To vede ke vnitřním napětím, která mohou způsobit vznik zkřivení nebo prasknutí polotovaru. Dalším defektním faktorem jsou také kapilární síly působící okolo nasycených malých pórů, jež jsou obklopeny velkými prázdnými póry [28, 29].

Odstraněním pojiv je myšleno odstranění všech aditiv, jako jsou polymerní pojiva, plasticizátory a dispersanty. Jedná se o neméně důležitou součást přípravy transparentní keramiky. Velký vliv má například u injekčního vstřikování, kde je hlavním omezujícím faktorem velikosti a komplexnosti polotovaru, jelikož nelze zajistit bezpečné odstranění všech aditiv v přijatelném čase.

Vzhledem ke své jednoduchosti a univerzálnosti je nejpoužívanější metodou tepelné odstraňování pojiv. Většina pojiv sestává z více různě složitých molekul a jejich odstraňování může probíhat třemi mechanismy.

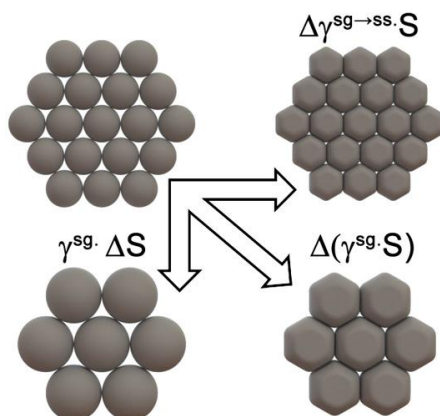
První mechanismus se uplatňuje především u malých molekul a jedná se o difuzi skrze materiál a jejich následné vypaření. Větší polymery je nutno nejprve pomocí tepelné degradace rozštěpit na menší molekuly. Ty stejně jako v předchozím případě difundují k povrchu nebo k rozhraní kapalina/plyn, aby se zde mohly vypařit. V přítomnosti kyslíku může docházet k degradaci polymerního pojiva na povrchu polotovaru. Vzniku degradovaného polymeru uvnitř polotovaru je zabráněno díky rychlé difuzi kyslíku k nedegradovanému polymeru na povrchu anebo difuzí degradovaného polymeru směrem k povrchu. Vypařování malých molekul je podstatně rychlejší nežli jejich difuze nebo difuze degradovaných polymerů. Je tedy nutné citlivě kontrolovat rychlost ohřevu, aby nedocházelo k dosažení bodu varu těchto molekul a tím pádem k jejich vypaření uvnitř polotovaru. Velké množství vzniklého plynu uzavřeného uvnitř pórů by mohlo způsobit vytvoření defektů, jako jsou bubliny, puchýřky a trhliny [28, 29].

3.3.4 Slinování

Slinování je základním kamenem přípravy pokročilé keramiky. U jiných druhů keramiky, jako jsou hrnčířské a sanitární keramiky mluvíme spíše o vypalování. V obou případech se jedná o nevratný proces, při kterém se za zvýšené teploty snižuje povrchová energie vypalovaného polotovaru. Při teplotách pohybujících se okolo 0,5 - 0,9 T_m dochází díky transportu hmoty na atomární úrovni ke spojování jednotlivých částic do jednoho celku. Hnací silou je snížení povrchové energie volných keramických částic, kdy jejich povrch má vyšší energii nežli hranice zrn slinuté keramiky. Celkovou změnu povrchové energie lze popsat následující rovnicí:

$$\Delta(\gamma^{sg} S) = \Delta\gamma^{sg \rightarrow ss} S + \gamma^{sg} \Delta S, \quad (15)$$

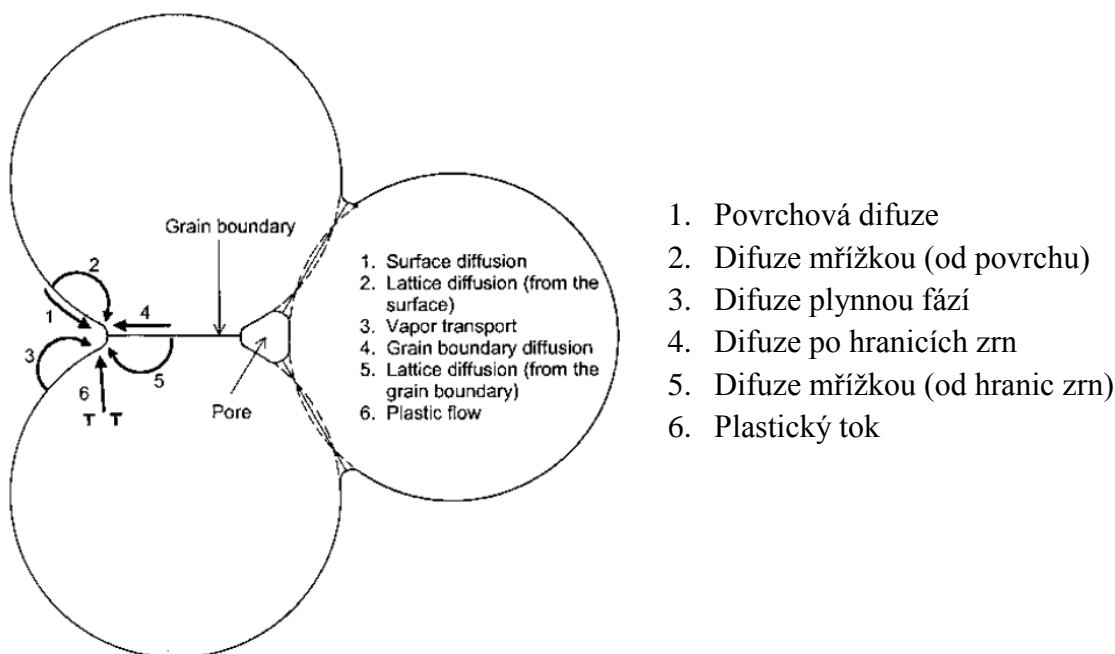
kde γ^{sg} značí energii rozhraní mezi pevnou látkou a plynem (částice prášku), $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}$ rozdíl energií rozhraní mezi částicí/vzduchem a zrnem/zrnem ($\gamma^{ss} - \gamma^{sg}$), S povrch původních částic, ΔS pak zmenšení povrchu hrubnutím částic. Slinování je znázorněno částí rovnice $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss} S$, hrubnutí zrna pak $\gamma^{sg} \Delta S$. Jelikož celá rovnice pojednává o snižování energie, všechny členy rovnice jsou záporné. Graficky je tato rovnice popsána na Obr. 29 [28, 32].



Obr. 29: Grafické znázornění působení hnací síly [28]

Hrubnutí zrna je většinou případů považováno za nepříznivý jev, jelikož způsobuje zhoršení vlastností, jako jsou tvrdost, pevnost, odolnost proti opotřebení a optická transparentnost.

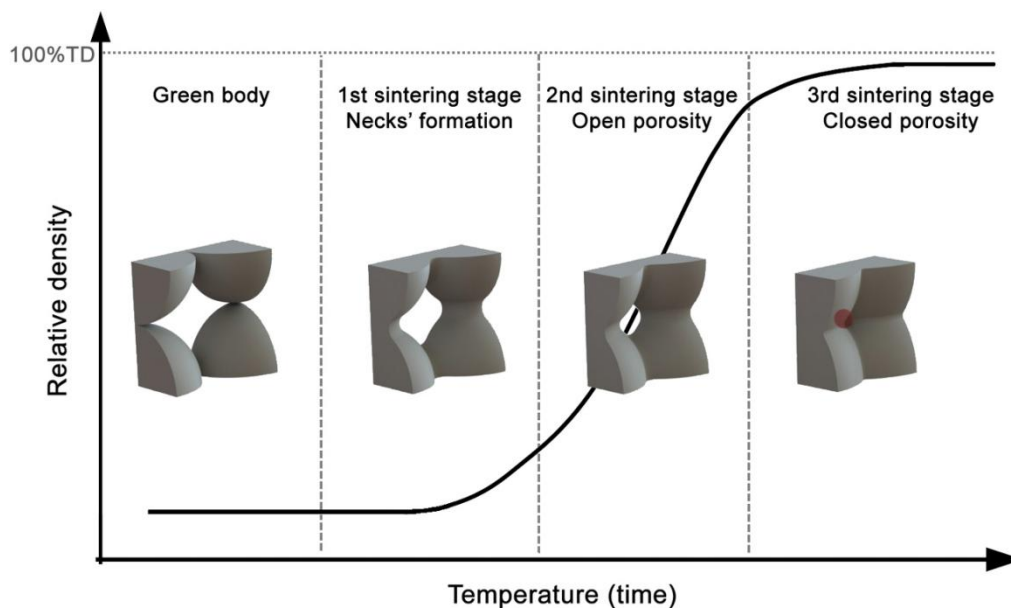
U pokročilých keramik je primárním mechanismem transportu hmoty při slinování difuze. Na základě difuzní trasy ji můžeme rozdělit do několika skupin. Ty jsou schematicky naznačeny na Obr. 30. První tři mechanismy vedou ke tvorbě krčku bez zhutňování polotovaru. Mechanismy difuze po hranicích zrn a mřížková difuze jsou nejdůležitějšími mechanismy, jelikož vedou k uzavírání pórů a k zhutnění polotovaru. Plastický tok pohybem dislokací je běžnější u slinování kovů.



Obr. 30: Mechanismy transportu hmoty [29]

Difuze patří do skupiny tepelně aktivovaných procesů, slinování tedy probíhá za zvýšených teplot. Dle závislosti relativní hustoty na teplotě a času můžeme slinování rozdělit

do několika stadií. V prvním stadiu dochází k tvorbě krčků mezi jednotlivými částicemi polotovaru, jak je vidět na Obr. 31. Spojením částic dochází ke zvýšení pevnosti a k mírnému smrštění polotovaru. Ve druhém stadiu hovoříme o tzv. stadiu otevřené pórovitosti, kdy póry tvoří kontinuální síťoví a svým tvarem uvnitř polotovaru připomínají porézní houbu. Průběžně dochází ke zmenšování poloměrů jednotlivých válcovitých pórů a k jejich uzavírání. Zároveň díky tomu dochází k výraznému smrštění a tím pádem i zvýšení relativní hustoty. Třetí stádium je označováno jako stádium uzavřené pórovitosti, všechny póry jsou nyní izolovány od ostatních. Přechod mezi druhým a třetím stadiem je těžko stanovitelný. O stadiu uzavřené pórovitosti hovoříme zhruba od 95% relativní hustoty [11, 28].



Obr. 31: Stadia pórovitosti [28], *relative density* – relativní hustota, *temperature (time)* – teplota čas, *green body* – polotovar, *1st sintering stage* – první slinovací stádium, *necks' formation* – tvorba krčků, *2nd sintering stage* – druhé slinovací stádium, *open porosity* – otevřená pórovitost, *3rd sintering stage* – třetí slinovací stádium, *closed porosity* – uzavřená pórovitost

Metody slinování

Ačkoliv je velká část vlastností slinutých součástí dána již vlastnostmi polotovaru, při slinování je možno vhodným nastavením proměnných (teplota, výdrž na teplotě, tlak aj.) zlepšit výsledné vlastnosti. V závislosti na vnějším tlaku se metody slinování dělí na metody bez použití vnějšího tlaku a na metody s asistencí vnějšího tlaku [11, 28].

Beztlaké slinování

V angl. označované jako PS (pressure-less sintering). Jedná se o jednoduchou a levnou metodu s možností měnit teplotu a typ pecní atmosféry v závislosti na dané peci. Výrazným zlepšením této metody je použití dvoukrokového slinování, kdy v prvním kroku je polotovar slinut za podstatně zvýšené teploty do oblasti nad 75% teoretické hustoty, poté v druhém kroku následuje pokles na výrazně nižší teplotu a výdrž až do plného slinutí. Díky této změně teploty nedochází k výraznému růstu zrna, který je nežádoucí [11, 28].

Slinování s asistencí tlaku

V porovnání s předchozí metodou se jedná o složitější a podstatně dražší metody. Aplikovaný tlak však výrazně přispívá ke hnací síle slinování, což umožňuje dosáhnout vysokých požadavků kladených na high-tech keramické aplikace, jako jsou např. transparentní keramiky. V závislosti na působícím tlaku dělíme metody na isostatické (ze všech stran působí stejný tlak) a na uniaxiální (stejný tlak působí v jedné ose) [11, 28].

Isostatické lisování za tepla

Metoda z literatury známá jako HIP (z angl. hot isostatic pressing) spočívá v uložení předslinutého polotovaru (do stadia uzavřené pórovitosti, aby plyn nemohl vnikat do pórů) do tlakovatelné pece, kde je tlakujícím plynem většinou argon, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím. Keramický polotovar je za zvýšené teploty stlačován okolním plynem (za zvýšené teploty se plyn roztahuje, čímž dochází ke zvýšení tlaku). Díky společnému působení obou těchto faktorů je možno se velmi přiblížit teoretické hustotě, tedy snížit počet a velikost defektů na minimum. Relativní hustota přesahuje 99,8% teoretické hodnoty. Velkou výhodou tohoto procesu je možnost slinovat rozměrově náročné součásti [1, 23, 28].

Lisování za tepla

U procesu v literatuře známého jako hot pressing (dále jen HP) je tlak vyvíjen mechanicky pomocí pístu a působí v jeho ose. Zároveň je možno polotovar i tvarovat, ale pouze v rozmezí, které mu umožní tvar pístu. Výsledkem jsou tedy nejčastěji disky či válcové vzorky. Vzhledem ke zvýšené teplotě je nejpoužívanějším materiálem formy grafit pro svou výbornou odolnost proti creepu a vysokým teplotám. Výhodou tohoto procesu je mimo nižší cenu také možnost přeuspořádání částic v počátečních fázích slinování. Při vysokém tlaku dochází k potlačení růstu zrn a k iniciaci plastické deformace, což ve svém důsledku způsobí eliminaci pórů na trojmezí zrn [1, 28].

Slinování pomocí plasmového výboje

Relativně novou metodou je slinování pomocí plasmového výboje, z anglického spark plasma sintering (dále jen SPS). Princip metody spočívá v kombinaci jednoosého lisování společně s ohřevem pomocí průchodu elektrického pulsu, jenž způsobuje vznik Joulova tepla. Z časového hlediska se jedná o nejrychlejší proces, na rozdíl od PS, HP a HIP probíhajících v řádu hodin, SPS probíhá v řádu minut. Díky tomu prakticky nedochází ke hrubnutí zrn. S vyšším tlakem však může docházet k nežádoucí změně barvy polotovaru, s vyšší rychlostí pak k nedokonalému slinutí např. v okrajových oblastech vzorku [1, 28, 33]. S prodlužujícím se časem slinování může docházet k nežádoucí kontaminaci uhlíkem z grafitové formy [34].

Finální operace

Poslední operací je případné zpracování a leštění vzorku. Broušení vzorku je velmi náročné, jelikož materiál je nyní tvrdý a křehký. Vyleštěním vzorku se sníží rozptyl světla na povrchu na minimum a popřípadě se odstraní povrchové defekty.

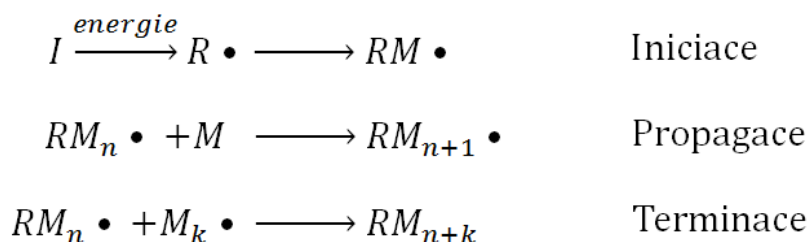
3.4 GEL CASTING

Gel casting patří do skupiny přímých licích metod, které využívá principy převzaté z polymerního průmyslu. První aplikace pro keramické materiály byly poprvé popsány v devadesátých letech minulého století [35]. Tento proces se v současnosti využívá při výrobě součástí s vysokými požadavky na kvalitu zpracování, mechanické a optické vlastnosti a především u tvarově složitých dílů. Příkladem mohou být rotory turbín, na kterých byla tato metoda uvedena do technické praxe [36].

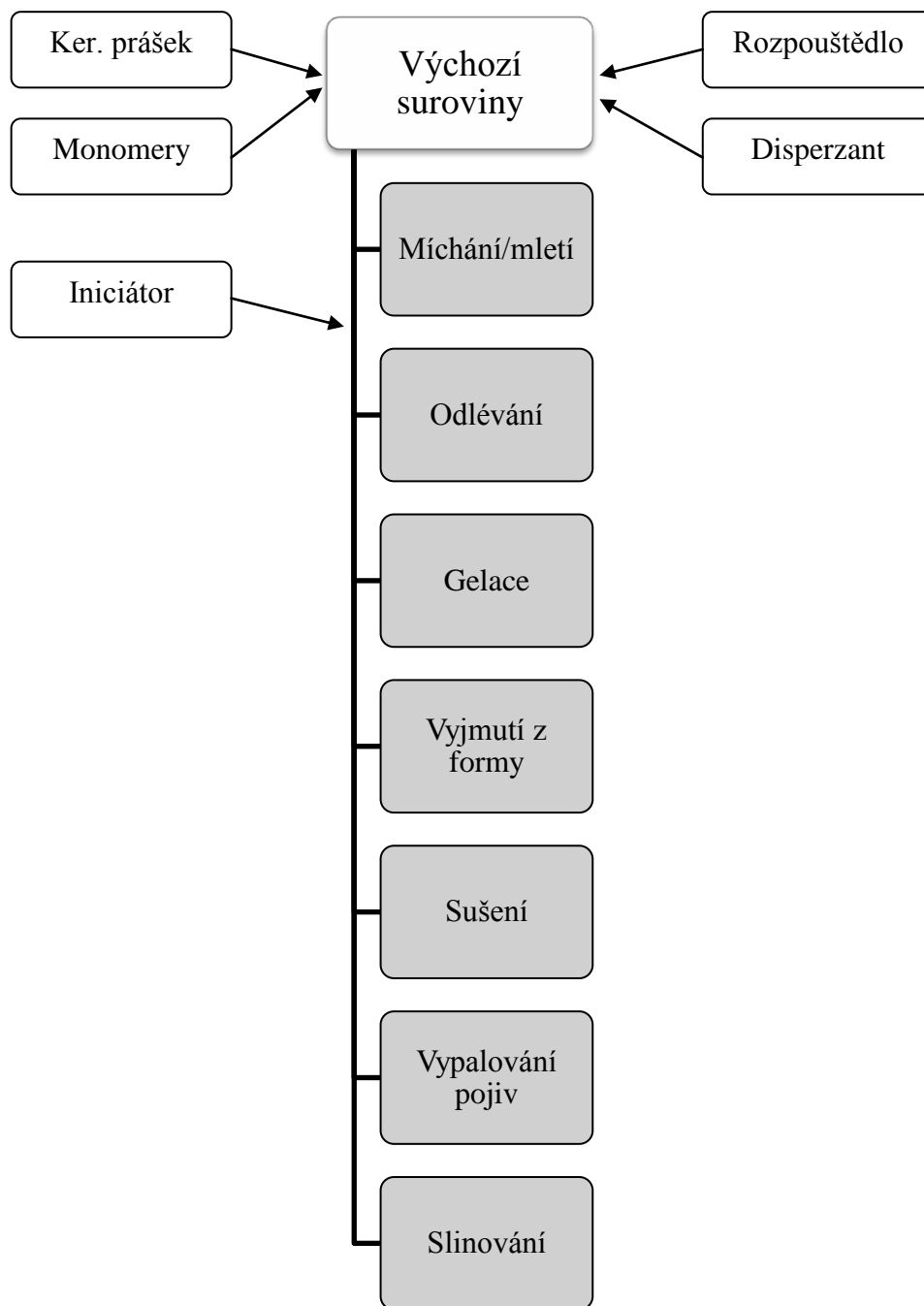
3.4.1 Princip gel castingu

Obecný princip spočívá ve vytvoření polymerního síťoví, které v sobě pevně zachytí keramické částice. Vzešlý polotovar má dostatečnou manipulační pevnost i při velmi malém obsahu organického pojiva. V případě důkladné přípravy suspenze se v polotovaru nachází jen minimální množství heterogenit a defektů. Navíc si svou homogenitu oproti jiným metodám zachovává v celém objemu tělesa [35, 36].

Na počátku celého procesu stojí základní suroviny: keramický prášek, rozpouštědlo (nejčastěji voda), disperzant, organické monomery, iniciátor polymerizace a katalyzátor podporující iniciaci, jak je vidět na Obr. 33. Do roztoku monomerů a disperzantu v rozpouštědle je postupně za důkladného míchání přidáván keramický prášek. Těsně před odléváním do formy je do suspenze přidán iniciátor s katalyzátorem. Monomery jsou většinou zastoupeny dvěma typy, základním lineárním monomerem s jednou dvojnou vazbou a složitějším síťujícím monomerem, který obsahuje alespoň dvě dvojně vazby. Polymerizace mezi základními monomery by vytvořila pouze dlouhý lineární polymer, přidáním síťujícího monomeru vznikne žádoucí zapletené polymerní síťoví. Iniciátorem je myšlena molekula obsahující volné radikály, pomocí kterých štěpí dvojně vazby a iniciuje tak radikálovou polymerizaci, viz Obr. 32. V závislosti na teplotě, koncentraci monomerů a typu iniciátoru se může doba gelace a její výsledek podstatně lišit [29, 36].



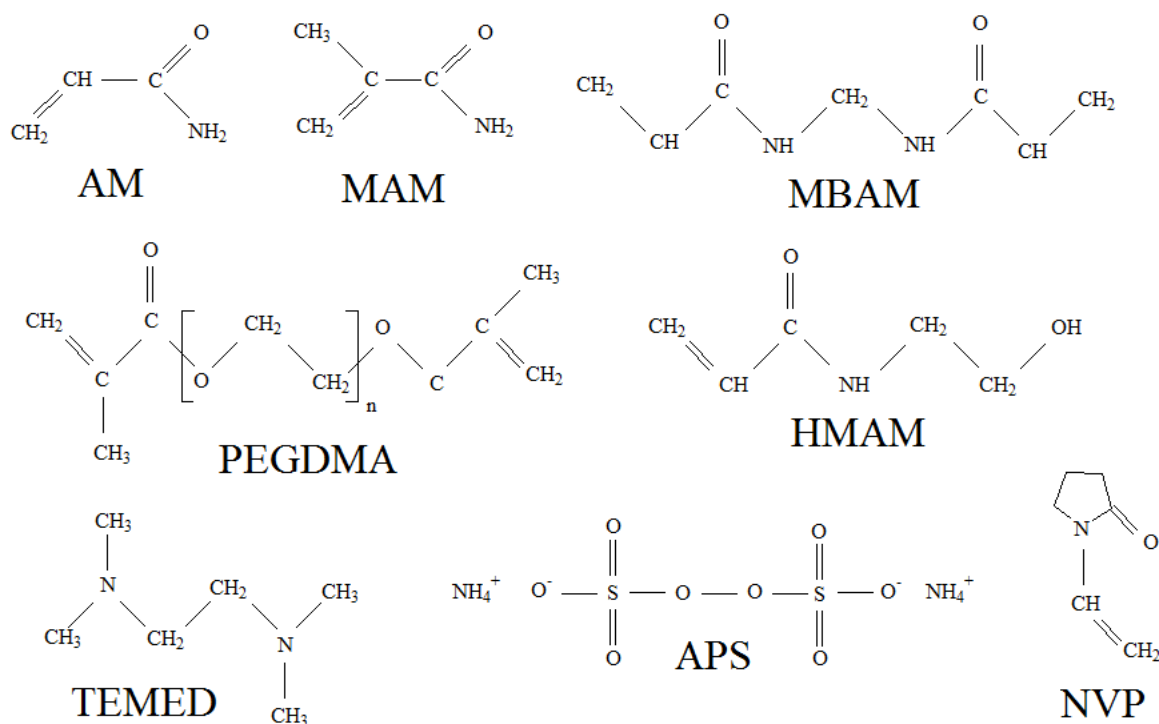
Obr. 32: Schéma radikálové polymerizace



Obr. 33: Vývojový diagram gel castingu

3.4.2 Monomery

Úplně první dvojice monomerů sestávala z lineárního akrylamidu (AM) a síťujícího methylenbisakrylamidu (MBAM). Vzhledem k vysoké toxicitě byl však akrylamid nahrazen bezpečnějšími monomery, jako je např. methakrylamid (MAM), poly (etylenglykol) dimethakrylát (PEGDMA), hydroxomethylakrylamid (HMAM) a N-vinyl pyrrolidon (NVP), viz Obr. 34. PEGDMA může také sloužit jako síťující monomer. Mezi typické kombinace patří MAM a MBAM v poměru 2:1 až 6:1, MAM a PEGDMA v poměru 1:1 až 3:1. Jako iniciátor většinou slouží peroxodisíran amonný (APS, z angl. ammonium persulfate). Další viz [37]. Katalytickou funkci zastává většinou tetramethylethyldiamin (TEMED). Nejčastějším rozpouštědlem je voda, jelikož se vyznačuje nízkou viskozitou. Spolu s keramickým práškem tvoří dostatečně tekutou suspenzi. Obsah prášku v suspenzi by měl být co nejvyšší, avšak nesmí se podstatně zvýšit viskozita suspenze. Obecně se jedná o hodnotu okolo 50 obj.%, která zaručuje dostatečnou tekutost a zabíhavost suspenze. Dalšími možnými rozpouštědly jsou organická rozpouštědla, u kterých však mohou nastat komplikace při likvidaci jejich organických zbytků [29, 36, 37].

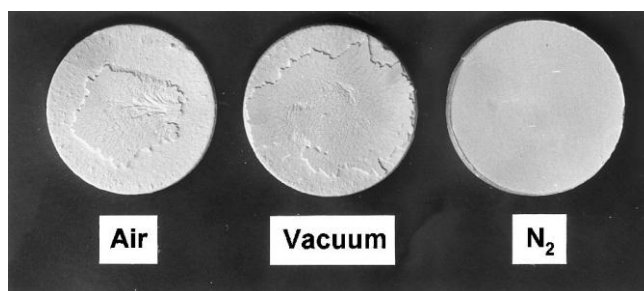


Obr. 34: Přehled strukturálních vzorců používaných monomerů, aktivátoru a katalyzátoru

3.4.3 Průběh gelace

Gelaci samotnou lze rozdělit do dvou fází. V první iniciační fázi dochází k aktivaci monomerů, přičemž viskozita a teplota zůstávají konstantní. V závislosti na teplotě může iniciační fáze trvat několik minut až hodiny, je tedy dostatek času pro odlití a případné úpravy. Naopak v druhé fázi, kdy dochází k polymeraci, se viskozita pomalu zvyšuje společně s teplotou. Rychlost reakce je závislá na teplotě, a jelikož se jedná o exotermický proces, tak se s uběhlou dobou podstatně zrychluje [29].

Při gelaci by mělo být využito dusíkové atmosféry, jelikož v prostředí s kyslíkem dochází k terminaci radikálové polymerizace v povrchové vrstvě. I malé množství kyslíku při sníženém tlaku způsobí vytvoření lehce odloupnutelné vrstvy, viz Obr. 35 [27, 38].



Obr. 35: Vliv atmosféry při gelaci na povrch vzorku [32], *Air* - vzduch, *vacuum* - vakuum

Jak už bylo zmíněno v kap. 3.3.3, sušení a vypalování pojiva je kritickým krokem v přípravě pokročilých keramik. Největším problémem je rovnoměrné sušení v celém objemu polotovaru. V průběhu sušení mohou vznikat mezi jednotlivými oblastmi tahová napětí, která mohou vyústit až v praskání. K největším gradientům vlhkosti uvnitř polotovaru dochází v první fázi sušení. Jednou z možností, jak jejich tvorbě zabránit je použití kontrolované sušící atmosféry, která udržuje konstantní teplotu a velmi vysokou relativní vlhkost. Doporučovaná hodnota se pohybuje přes 90 %, přičemž je nejlépe setrvat na těchto parametrech až do okamžiku, kdy dojde k zastavení pokluzu keramických částic. Poté je možno sušení urychlit buďto snížením relativní vlhkosti, nebo zvýšením teploty. Nejčastěji se využívá kombinace obou možností. Snížování vlhkosti, resp. zvyšování teploty by mělo být postupné alespoň v několika krocích. Další možností omezení praskání je zvýšení pevnosti zgelovaného polotovaru pomocí zvětšení obsahu monomerů. Jelikož však zvýšení objemu polymerního síťoví výrazně ovlivní permeabilitu vody skrze polotovar, nejsou v tomto přístupu žádné větší úspěchy [28, 36, 37].

Vysušený polotovar obsahuje pouze nízký obsah pojiva, jehož obsah se pohybuje okolo 4 hm. %. Pojiva se za zvýšené teploty postupně rozpadají až na oxid uhličitý a vodu. Rozpad u většiny z nich končí již kolem teploty 550 °C, jistoty úplného rozpadu je však dosaženo až za teploty 800 °C. Spaliny přitom využívají cest vzniklých odpařením vody. Po úplném odstranění pojiva spolu keramické částice drží díky působení Van der Waalsových sil, v některých případech díky mírnému naslinutí [5, 36].

Formy pro gel casting jsou vyráběny z převážně levných materiálů jako je hliník, sklo, polyvinylchlorid (PVC), polyetylen (PE), polystyren (PS), vosk, popřípadě také z jiných kovů. Hliník, především v eloxované formě, je výborným materiálem pro formy v průmyslové výrobě s větším počtem kusů. Eloxovaná vrstva propůjčuje hliníku zvýšenou oteřuvzdornost a také napomáhá snadnějšímu vyjmutí polotovaru z formy. Skla a polymery jsou převážně používány v laboratorních podmínkách. Stěny forem jsou většinou opatřeny látkou podporující vyjmutí polotovaru. Tvar forem je limitován především možností daného materiálu. Pro velmi složité tvary se využívá voskových forem, kde je vosk po odlití rozpuštěn [29, 36].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

Pro přípravu transparentní keramiky byly zvoleny vysoce čisté keramické prášky α -Al₂O₃ TAIMICRON TM-DAR a TM-UF (TAIMEI CHEMICALS, Japonsko). Čistota prášků převyšuje hodnotu 99,99 %. Měrný povrch prášku byl 13,8 m²g⁻¹, resp. 17,6 m²g⁻¹. Střední velikost částic se pohybuje okolo hodnoty 100 nm, resp. 90 nm. Pro podporu slinování byl zvolen spinel Baikalex S30CR (Baikowski, Francie) s měrným povrchem 29 m²g⁻¹.

Při přípravě keramických suspenzí bylo využito lineárního monomeru (methakrylamid, dále jen MAM) a síťujícího monomeru (methylenbisakrylamid, dále jen MBAM) od firmy Sigma Aldrich, Německo. Jako disperzant byl využit Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Německo). Pro iniciaci polymerizace byl použit roztok peroxodisíranu amonového (ammonium persulfate, dále jen APS), taktéž od firmy Sigma Aldrich, Německo.

4.2 Příprava keramických vzorků

Složení keramické suspenze

Pro všechny suspenze byly použity monomery MAM a MBAM v poměru 4:1. Z monomerů byl připraven vodný roztok v poměru 15 hm. % monomerů a 85 hm. % deionizované vody. Množství přidaného disperzantu odpovídalo 1 hm. % použitého keramického prášku. Ten byl přidán v množství různém pro TM-DAR (47,5 obj. % suspenze) a pro TM-UF (43,72 obj. % suspenze). Jako iniciátoru bylo využito vodného roztoku APS (5 hm. % APS, 95 hm. % deionizované vody) s upraveným pH (\approx 8,5). Dávkování bylo zvoleno v poměru 1,08 μ l na 1 g dané suspenze.

Postup přípravy keramické suspenze

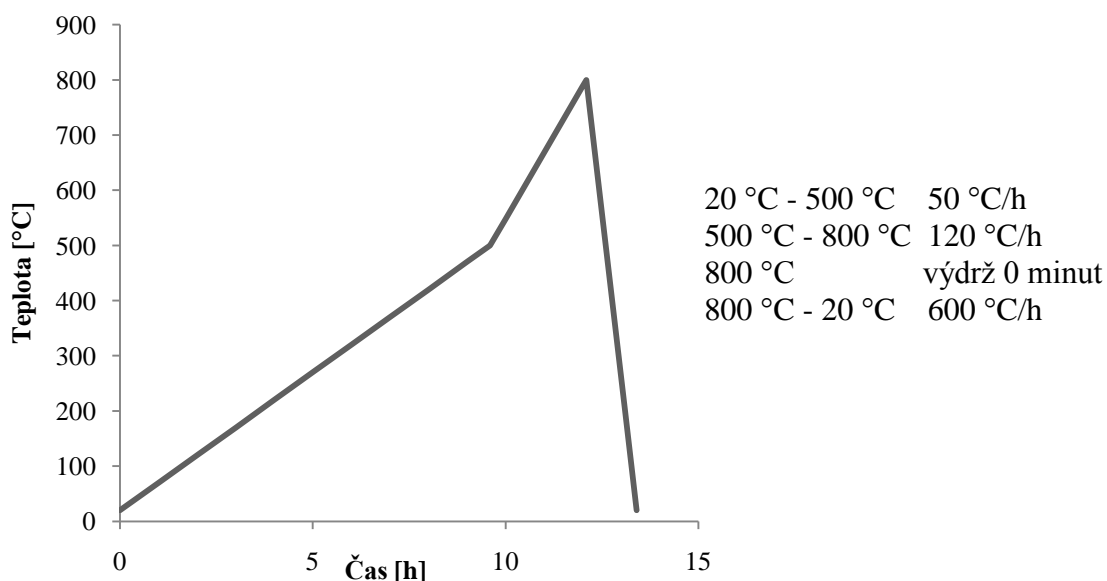
1. Příprava 15 hm. % vodného roztoků monomerů MAM a MBAM v poměru 4:1.
2. Pro požadovaný objem keramické suspenze byl vypočítán hmotnostní poměr vodného roztoku polymerů a keramického prášku.
3. Vypočtené množství vodného roztoku bylo odváženo do baňky.
4. Pomocí mikropipety byl přidán disperzant Dolapix CE 64, hmotnost byla převedena na objem.
5. Do baňky bylo vloženo míchadlo a zapnuto elektromagnetické míchání.
6. Navážené množství daného keramického prášku bylo postupně přidáváno do baňky, tak aby nedošlo k vytvoření nežádoucích hrudek.
7. Po úplném nasypání prášku bylo ponecháno míchání na dalších 15 minut.
8. Poté byla baňka vložena do ultrazvukové pračky po dobu 10 minut.
9. V závislosti na požadavcích na suspenzi bylo buďto mícháno po dalších 24 hodin, nebo naopak bylo míchadlo vyjmuto a suspenze byla přelita po PE láhve s ZrO₂ kuličkami a 48 hodin míchána na kulovém mlýně.

Odlévání a gelace keramické suspenze

1. Po míchání byly případně odděleny kuličky od suspenze a zvážen výtěžek.
2. Byl připraven 5 hm. % vodný roztok APS s upraveným pH pomocí 3 - 4 kapek NH₄OH.
3. V závislosti na výtěžku míchání suspenze bylo přidáno vypočítané množství iniciátoru.
4. Po přidání iniciátoru byla suspenze po další 2 minuty míchána.
5. Kovové formy byly vymazány olejem (WD 40).
6. Pomocí injekční stříkačky byl odměřen požadovaný objem a vlit do připravené formy.
7. Exsikátor byl po odlití vyplachován dusíkem po dobu pěti minut.
8. Odlitý vzorek byl při gelaci ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 2,5 hodin.
9. Po zgelování byly polotovary vyjmuty z forem. Z plastových vyloupnuty, u kovových bylo nejdříve potřeba formu částečně rozdělat a poté sejmout polotovar z nosné části formy.
10. Polotovary byly opláchnuty pod tekoucí vlažnou vodou a důkladně osušeny.

Sušení a žíhání polotovaru

1. Po vyjmutí z formy byl polotovar zvážen a okamžitě umístěn v papírovém či molitanovém boxu do sušicí komory s kontrolovanou atmosférou (98 % rel. vlhkost, 20 °C).
2. V průběhu sušení byl polotovar několikrát vážen pro zjištění úbytku hmotnosti.
3. Po vysušení okolo 50 % vody byla snížena relativní vlhkost uvnitř sušicího boxu.
4. Po celkovém vysušení byly vzorky opět zváženy.
5. Pro vypálení pojiva byly polotovary vyžihány. Pro všechny polotovary byl zvolen stejný žíhací režim, viz Obr. 36.
6. Po vyžihání byly vzorky opět zváženy.



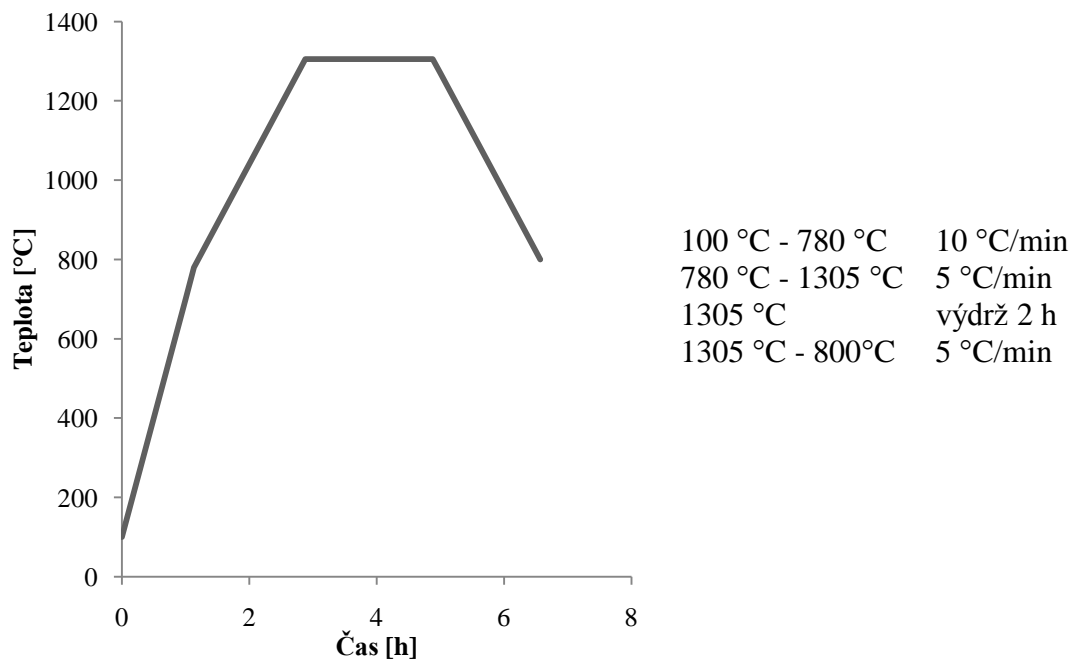
Obr. 36: Použitý žihací režim

Opracování polotovarů

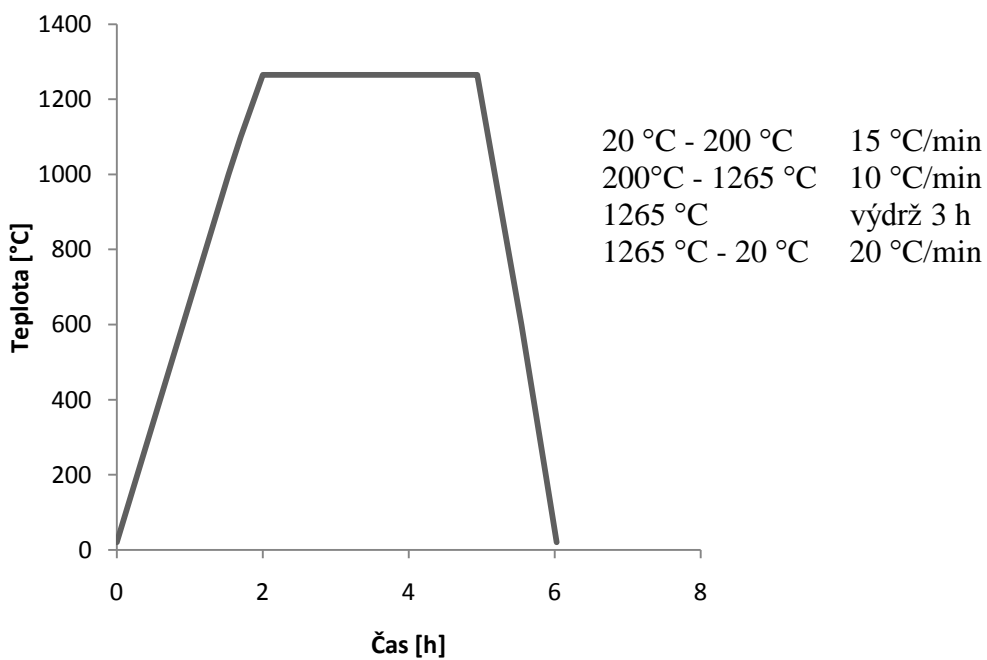
1. Pomocí brusných papírů byly polotovary tradičním postupem zbrušeny na tloušťku 3 mm. Ze strany styku se spodní stranou formy o 1 mm, z druhé volné strany pak dobroušený na požadovanou tloušťku.
2. Pomocí průběžného otáčení polotovaru byla zachována dostatečná rovinnost.
3. Menší disky byly rozřezány a použity ke stanovení ideální slinovací teploty pro dosažení uzavřené pórovitosti.
4. Některé velké disky byly využity k přípravě vzorků k určení pevnosti.

Slinování polotovarů a finální opracování

1. Pomocí malých vzorků byla určena ideální slinovací teplota.
2. Pro všechny polotovary byl zvolen podobný slinovací režim lišící se pouze výškou slinovací teploty pro dosažení uzavřené pórovitosti, viz Obr. 37.
3. Následně byly umístěny do HIPovací pece (ABRA Shirp, Švýcarsko) při teplotě pro ideální eliminaci uzavřených pórů (disky při teplotě 1265 °C, kryt při 1250 °C) a tlaku argonu 198 MPa po dobu 2 - 3 hodin, viz Obr. 38. Maximálního tlaku je dosaženo okolo teploty 900 °C.
4. Vzorky zpracované pomocí HIPu byly odeslány do firmy CoorsTek v Turnově k vyleštění na optickou kvalitu.



Obr. 37: Příklad slinovacího režimu



Obr. 38: Příklad HIPovacího režimu

Příprava vzorků pro 4-bodový ohyb a měření délkového smrštění

Některé vyžíhané velké disky byly využity k přípravě vzorků pro měření pevnosti 4-bodovým ohybem. Pomocí ruční pilky a brusných papírů byly opracovány do tvaru trámku s rozměry 3x4x45 mm, viz Obr. 39. Před zpracováním bylo teoreticky odvozeno smrštění trámku po slinování. Bylo uvažováno konstantní objemové smrštění ε_V , viz rovnice (17), kde ΔV je změna objemu, V_0 původní objem a V_1 objem po slinování. Délkové smrštění ε_L se vypočte dle (16) Hodnota objemového smrštění byla určena z rozdílu mezi teoretickou hustotou $\rho_{\text{teor.}} = 1$ a relativní hustotou po žihání $\rho_{\text{rel.}} = 0,61$.

$$\varepsilon_L = \frac{l_0 - l_1}{l_0} = 1 - \frac{l_1}{l_0}, \quad (16)$$

$$\varepsilon_V = 0,39 = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V_1}{V_0} = 1 - \frac{V_1}{V_0} = 1 - \frac{l_1^3}{l_0^3}, \quad (17)$$

kde l_1 je rozměr po slinutí a l_0 rozměr po obroušení. Dosazením z rovnice (17) do rovnice (16) upravíme na tvar:

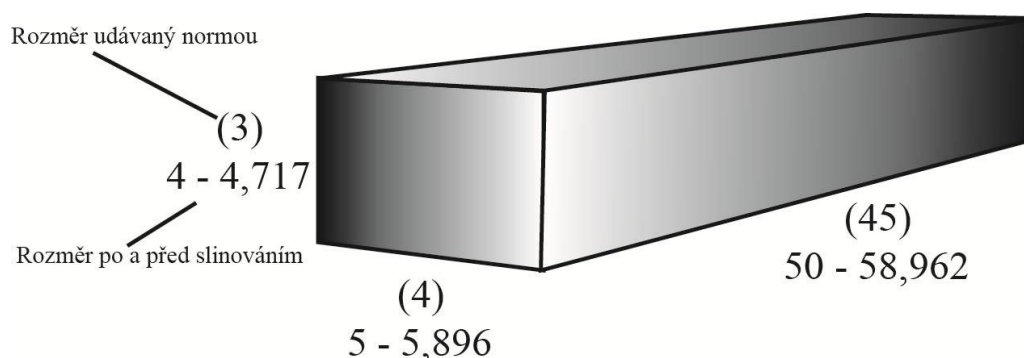
$$\varepsilon_L = 1 - \sqrt[3]{1 - \varepsilon_V}, \quad (18)$$

pomocí které při dosazení získáváme výsledné délkové smrštění

$$\varepsilon_L = 1 - \sqrt[3]{1 - 0,39} = \mathbf{15,19 \%}. \quad (19)$$

K rozměrům udávaným normou byl připočten přídavek 1 mm pro broušení. Potřebné rozměry, na které je nutno trámky před slinutím obrousit, byly zjištěny pomocí rovnice pro délkové smrštění (16). Jednoduchou úpravou pak dostáváme rovnici, dle které byly přepočteny potřebné rozměry:

$$l_0 = \frac{l_1}{1 - \varepsilon_L}. \quad (20)$$

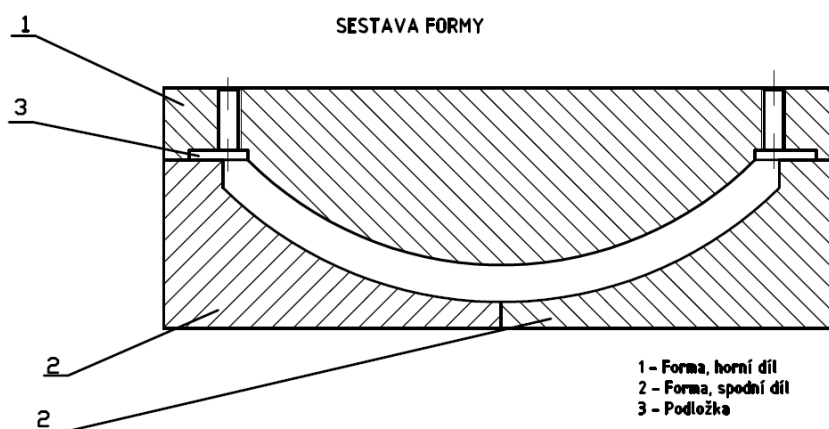


Obr. 39: Rozměry trámku pro 4-bodový ohyb uvedené v milimetrech

Jelikož normou daný délkový rozměr je omezen pouze minimální hodnou 45 mm, byla délka trámků ponechána na co největší hodnotě, aby v případě defektu v okrajové části mohl být vzorek i tak použit pro měření. Délka jednotlivých trámků byla změřena digitální posuvným měřítkem po opracování a po slinutí, tak aby mohla být určena experimentální hodnota délkového smrštění.

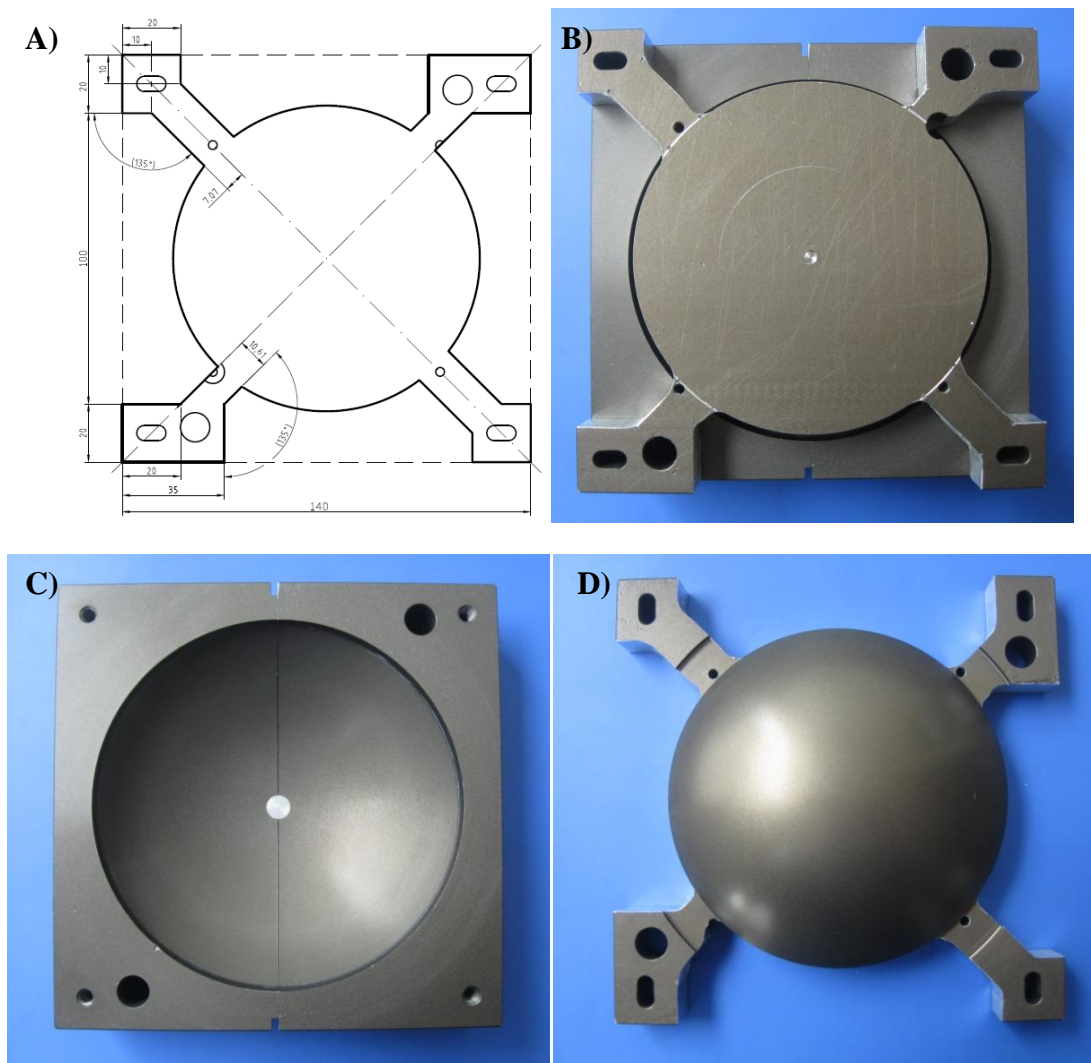
Úprava postupu odlévání krytu ve tvaru kulového vrchlíku

V dřívějších pracích byla vyrobena forma pro odlití krytu ve tvaru kulového vrchlíku, viz Obr. 40. Jedná se o formu z eloxovaného hliníku. První verze byla plněna nálitkem v horní části, vytlačovaný vzduch měl odcházet nálitkem a třemi výfuky. I tak však při velkém počtu odlití docházelo k tvorbě bublin po horním obvodu krytu. Později byl vyvrtán otvor ve spodních dílech formy a forma byla plněna z druhé strany (výfuky byly ucpány hliníkovými dříky).



Obr. 40: Původní sestava formy kulového vrchlíku

V této práci bylo přikročeno k výrazné úpravě formy tak, aby měla suspenze volný povrch, ze kterého by mohl plyn volně odcházet. Oproti předchozím pokusům tak bylo nutno znovu vzít v potaz vliv atmosféry a proces gelace přemístit do exsikátoru s dusíkovou atmosférou. Konkrétně se jednalo o horní díl formy, úprava formy je zobrazena na Obr. 41. Pro ucpání otvoru ve spodních formách byl vyroben hliníkový kónický špunt.



Obr. 41: Forma pro odlévání krytu, A) úprava horního dílu, B) sestava formy, C) spodní díl formy, D) horní díl formy

Suspenze byla připravena stejným způsobem jako u transparentních disků. Forma byla vymazána separačním olejem a vodorovně uložena do exsikátoru, viz Obr. 42. Odlévání probíhalo pomocí malého trychtýře s gumovou hadičkou. Po odlití byl prostor exsikátoru po dobu 5 minut vyfukován dusíkem. Stejně jako u disků bylo doba gelace 2,5 hodiny.



Obr. 42: Uložení formy do exsikátoru

Označení vzorků

V rámci této práce byly připravovány 3 typy suspenze. Na přípravu transparentních disků byly použity suspenze s následujícím obsahem keramického prášku TM-DAR (47,5 obj. %) a TM-UF (43,72 obj. %) s malým množstvím spinelu. Pro přípravu krytu byla použita suspenze z TM-DAR (47,5 obj. %). Složení použitých suspenzí je uvedeno v Tab. 3.

Tab. 3: Složení použitých suspenzí

Suspenze	roztok monom.[ml]	Dolapix [μl]	hmotnost Al ₂ O ₃ [g]	hmotnost spinelu[g]	Míchání	Vzorky
TM-DAR	60,99	1 894	226,88	0,4	mleto 48h, ZrO ₂ kuličky,	4 disky Ø 40, 2 disky Ø 100
TM-UF	62,5	3 500	214,92	0,37	mleto 48h ZrO ₂ kuličky,	6 disků Ø 40, 2 disky Ø 100
TM-DAR kryt	60,99	1 894	227,28	-	mícháno 24 h	6 krytů

Disky TM-UF připravené v této práci byly v rámci dlouhodobého výzkumu označeny číslem UF 5. Z tohoto výzkumu byla také převzata část částečně připravených vzorků série UF 4. V přehledové Tab. 4 je uvedeno označení vzorků, jejich konečný stav a použití.

Tab. 4: Přehled označení vzorků, jejich konečného stavu a použití

Susp.	Vzorek	Konečný stav vzorku	Použití vzorku
TM-DAR	DAR 1	Ø 40, předslinut	určení slinovací teploty
	DAR 2	Ø 100, praskl při žíhání	-
	DAR 3	Ø 100, napraskl při HIPování	-
	DAR 4	Ø 40, HIP	velikost zrna
	DAR 5	Ø 40, HIP, vyleštěn	měření a ukázka transparentnosti
	DAR 6	Ø 40, předslinut	velikost zrna
TM-UF 5	UF 5-1	Ø 100, praskl při sušení	trámky pro 4-bodový ohyb
	UF 5-2	Ø 40, předslinut	ověření slinovací teploty
	UF 5-3	Ø 40, HIP, vyleštěn	měření transparentnosti, velikost zrna
	UF 5-4	Ø 40, předslinut	ověření slinovací teploty
	UF 5-5	Ø 100, praskl při žíhání	trámky pro 4-bodový ohyb
	UF 5-6	Ø 40, HIP, vyleštěn	měření a ukázka transparentnosti
	UF 5-7	Ø 40, předslinut	velikost zrna
	UF 5-8	Ø 40, předslinut	velikost zrna
TM-UF 4	UF 4-73	Ø 40, část HIP, vyleštěn, část předslinuta	měření transparentnosti, velikost zrna
	UF 4-74	Ø 40, HIP	měření transparentnosti
	UF 4-75	Ø 100, HIP, praskl při leštění	měření a ukázka transparentnosti
	UF 4-57	Ø 40, část HIP, vyleštěn, část předslinuta	měření transparentnosti, velikost zrna
	UF 4-56	Ø 40, HIP, vyleštěn	měření a ukázka transparentnosti
	UF 4-32	Ø 40, část HIP, vyleštěn, část předslinuta	měření transparentnosti, velikost zrna
KRYT	Kryt 1	praskl po vyžíhání	
	Kryt 2	poškozen při rozebírání formy	
	Kryt 3	praskl po vyžíhání	
	Kryt 4	poškozen při rozebírání formy	
	Kryt 5	trhlina při rozebírání, sušen v PEGu	
	Kryt 6	HIP, nepoškozen	

4.3 Použité metody

Určení hustoty a pórovitosti pomocí měření nasákavosti

Relativní hustota a podíl otevřené a uzavřené pórovitosti byly určeny dle normy ČSN EN 993-1 [40]. K měření byly použity analytické váhy RADWAG 110/X s přesností měření na 0,0001 g (Obr. 43A). Vzorky byly nejprve vysušeny po dobu 1 hodiny pod infralampou ($T \approx 110^\circ\text{C}$). Následně byly zváženy (m_1). Poté byly vzorky vloženy do vakuovatelného exsikátoru (Obr. 43C), kde byly nejprve po dobu 30 minut vakuovány a následně zality destilovanou vodou s pár kapkami smáčedla. Poté následovalo dalších 30 minut vakuování. Nakonec byly vzorky zavzdušněny a ponechány ponořeny 30 minut. Takto připravené vzorky byly zváženy pomocí density kitu (Obr. 43B) pod hladinou ultračisté destilované vody (m_2). Po vytažení byl povrch vzorků jemně osušen filtračním papírem a znovu zvážen (m_3). Měření bylo provedeno třikrát. Relativní hustota byla vypočítána pomocí rovnice (21):

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}}, \quad (21)$$

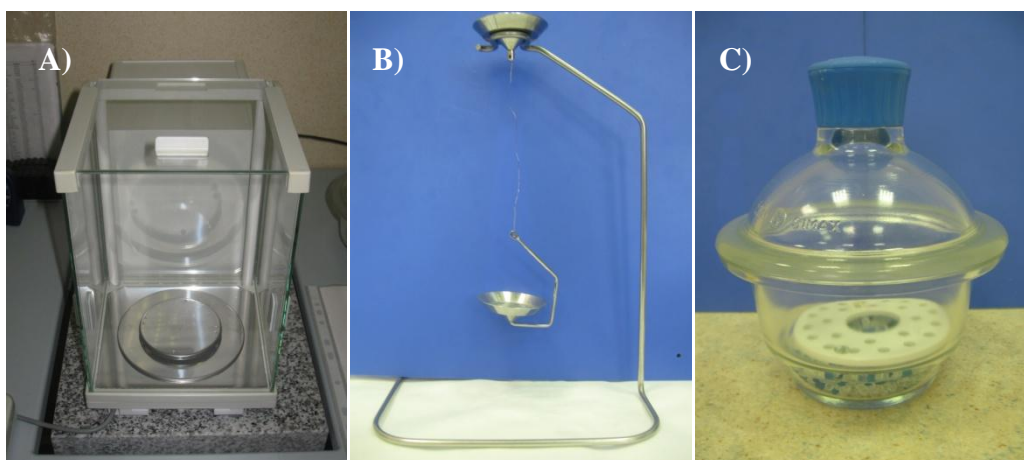
kde m_1 , m_2 , m_3 jsou výše popsané naměřené hodnoty, ρ_{teor} je teoretická hustota pro daný materiál a ρ_{H_2O} je hustota destilované vody. Jelikož však voda mění svou hustotu v závislosti na teplotě, je třeba tuto hodnotu zjistit pomocí rovnice (22):

$$\rho_{H_2O} = \left(\frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \right) + 0,9984 \quad (22)$$

Objem otevřených a uzavřených pórů byl vypočten podle rovnic (23) a (24):

$$\rho_{Vo} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (23)$$

$$\rho_{Vu} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 \right) - \rho_{rel} \quad (24)$$



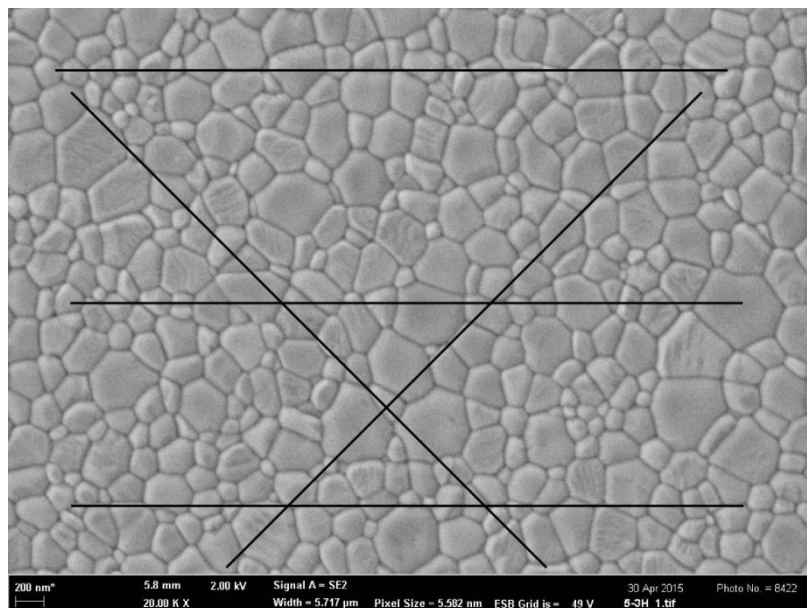
Obr. 43: A) Analytické váhy RADWAG, B) density kit, C) vakuovatelný exsikátor

Měření velikosti zrna

Vzorky byly nařezány pomocí diamantové kotoučové pily Struers Accutom 50, zality do polystyrenu, vybroušeny a vyleštěny klasickým způsobem na přístroji Tegrapol 25. Pomocí zvýšené teploty (okolo 200 °C) byly připravené vzorky vyjmuty z polystyrenu. Poté byly tepelně leptány při teplotě 1230°C. Vzorky byly nasnímány pomocí elektronového skenovacího mikroskopu (Zeiss Ultra Plus, Německo) a následně byly hodnoceny pomocí průsečkové metody [41]. Ta vyhodnocuje střední velikost zrna pomocí počtu průsečíků na délku dané smyšlené úsečky. Pro zpřesnění měření bylo použito 5 úseček na 3 snímcích. Pro samotnou střední velikost zrna D platí vztah:

$$D = \frac{l}{n_p} \cdot \frac{d}{x}, \quad (25)$$

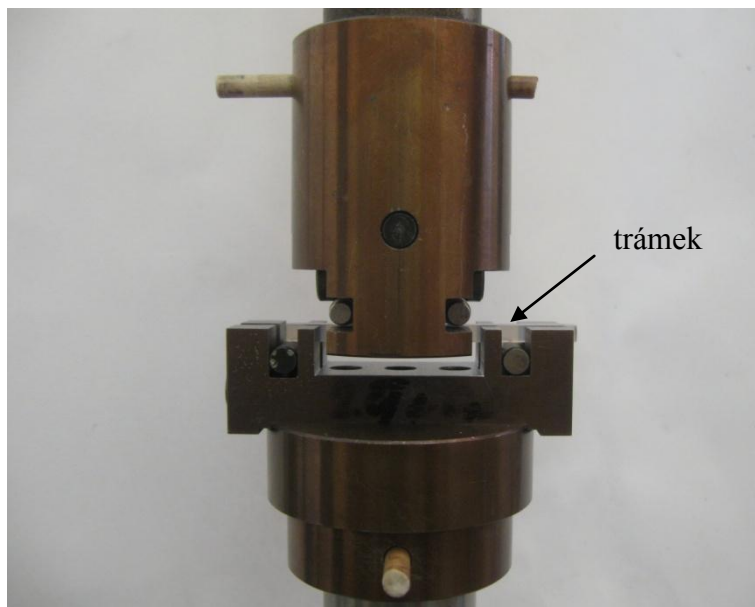
kde l je délka smyšlené úsečky, d měřítko, n_p počet naměřených průsečíků a x skutečná délka měřítka. Úsečky byly zvoleny dle uspořádání na Obr. 44. Výsledná střední velikost zrna byla nakonec vynásobena korelačním koeficientem 1,56 [42], který srovnává rozdíl mezi zdánlivou a skutečnou velikostí zrna.



Obr. 44: Uspořádání smyšlených úseček pro měření střední velikosti zrna

Měření pevnosti 4 bodovým ohybem

Příprava vzorku ve tvaru trámku byla popsána již dříve v kap. 4.2. Měření bylo provedeno na stroji Instron 8862, USA. Uložení trámku je zobrazeno na Obr. 45. Každý z válečků má určitou vůli a v daném směru se může naklánět. Tímto způsobem jsou eliminovány vlivy rozměrů.

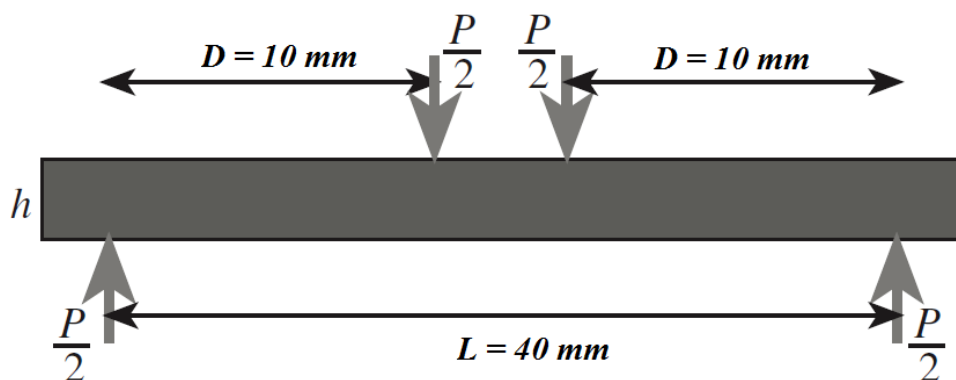


Obr. 45: Uložení trámku v přípravku pro 4-bodový ohyb

Při měření bylo měřeno maximální ohybové zatížení v závislosti na čase. Z něj bylo pomocí následující rovnice zjištěno maximální ohybové napětí, tedy ohybová pevnost:

$$\sigma = \frac{3PD}{BW^2}, \quad (26)$$

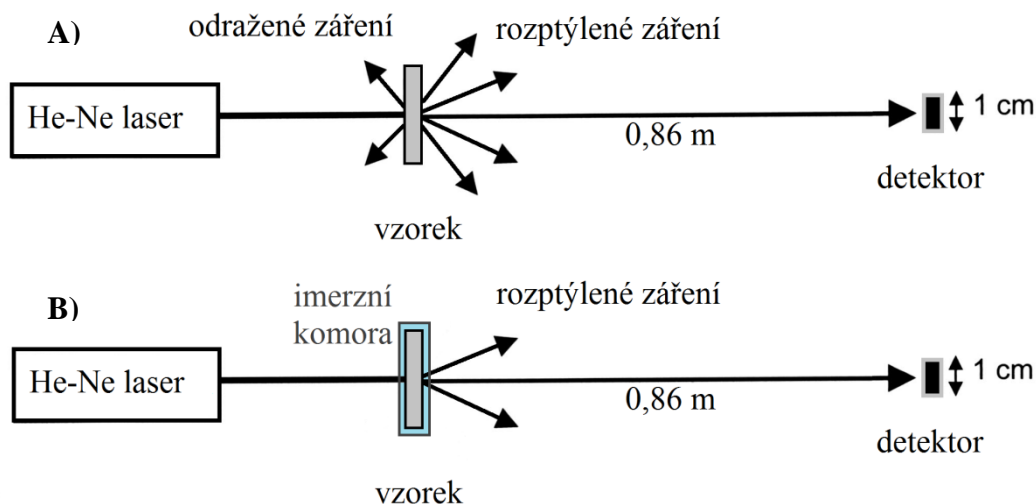
kde B je výška trámku, W tloušťka trámku, P přitlačná síla a D vzdálenost podpěr, viz Obr. 46. Celé měření bylo prováděno dle normy EN 843 dle [43].



Obr. 46: Schéma uložení zkušebního trámku pro 4-bodový ohyb [11]

Měření reálné přímočaré propustnosti

Transparence byla měřena metodou reálné přímočaré propustnosti (RIT). Měření bylo prováděno na světelné lavici dle nastavení na Obr. 47A. Jako zdroj záření byl použit He-Ne laser LASOS LQH 7612 o vlnové délce 632,8 nm. Detektor byl umístěn ve vzdálenosti 0,86 m od vzorku. Měření spočívalo v rozdílu naměřeného výkonu na detektoru při vložení vzorku do dráhy záření a bez něj. Měření bylo provedeno vždy na deseti místech na vzorku. Na začátku a na konci měření každého vzorku bylo provedeno měření výkonu bez vzorku. Při dalším měření byly vzorky ponořeny do imerzní kapaliny se stejným indexem lomu jako Al_2O_3 , tedy 1,765. Tím se eliminoval vliv drsnosti povrchu na rozptyl světelného paprsku. Vzhledem k nulovému rozdílu indexů lomů jsou ztráty na detektoru způsobeny pouze rozptýlením záření uvnitř vzorku, viz Obr. 47B. Výsledné hodnoty imerzního měření byly poté přepočítány zpět na podmínky při měření na vzduchu, tedy na teoretický odraz na rozhraní ($R \approx 14\%$).



Obr. 47: Měření metodu RIT: A) měření na vzduchu, B) měření v imerzní kapalíně

Měření modulu pružnosti ultrazvukovou metodou

Pro vzorky ve tvaru trámku lze pomocí rezonanční frekvence vzorku relativně snadno odvodit Youngův modul pružnosti E . Je však nutno znát rozměry a hmotnost trámku. Dle [44] je vztah mezi nimi definován jako:

$$E = 0,9465 \left(\frac{m f_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_k, \quad (27)$$

kde m je hmotnost vzorku, f_f rezonanční frekvence trámku, b šířka trámku, L délka trámku, t tloušťka trámku a T_k korekční faktor. Ten byl určen dle [43]. Rozměry a hmotnost byly změřeny pomocí digitální posuvné měřky a digitálních vah. Resonanční frekvence byla zjištěna pomocí přístroje Grindosonic MK5 v nastavení jak na výšku, tak na šířku trámku.

Měření tvrdosti a lomové houževnatosti

Měření bylo provedeno na tvrdoměru Leco LV 700 na vyleštěných plochách trámků. Tvrdost byla vypočtena pomocí vztahu:

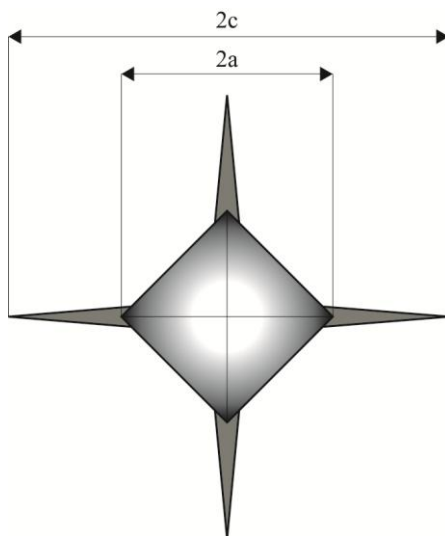
$$HV = 1,8544 \frac{mg}{(2a)^2}, \quad (28)$$

kde m je použité zatížení, g tíhové zrychlení a $2a$ úhlopříčka vtisku. Původním záměrem bylo vždy měřit tvrdost HV 10, avšak kvůli příliš velkému praskání v okolí vpichů bylo u některých vzorků zvoleno měření HV1. Pro každé měření bylo provedeno 10 vpichů.

Lomová houževnatost byla měřena indentační metodou. Ta spočívá v měření délky trhlin vybíhajících z rohů vpichu, viz Obr. 48. Ty je nutno měřit okamžitě po indentaci, jelikož trhliny mají tendenci se prodlužovat. Vzhledem k poměru velikosti vybíhajících trhlin a velikosti vpichu byla pro vyhodnocení zvolena rovnice (29):

$$K_{Ic} = \frac{0,129}{3} \cdot HV \cdot a^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{3E}{HV}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (29)$$

kde HV je tvrdost, a velikost poloviny úhlopříčky vtisku, E modul pružnosti, c součet poloviny úhlopříčky vtisku a délky trhliny [22].



Obr. 48: Rozměry vpichu a vybíhajících trhlin

Rozptyl opakovaných měření byl zhodnocen pomocí směrodatné odchylky, která je uvedena spolu s průměrnými hodnotami.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Gelace

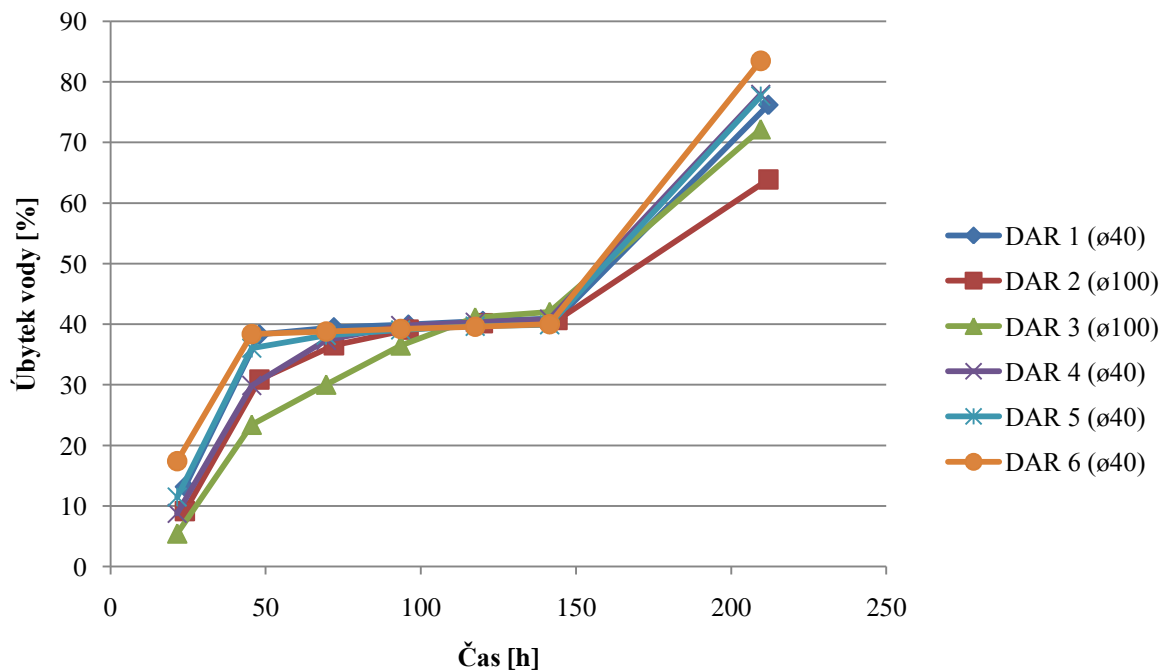
Vliv vzdušné okolní atmosféry na gelaci byl ověřen na dvou malých vzorcích. U každého z nich byla zjištěna neželovaná vrstva o tloušťce 2 až 3 mm. U menšího polotovaru zůstala horní strana po omytí bez reliéfu. U většího se při gelaci vytvořily drobné hrbolky. Dle [37] přístup kyslíku způsobuje předčasnou terminaci radikálové polymerizace vytvořením peroxidové skupiny na konci řetězce. Při použití dusíkové atmosféry byla neželovaná vrstva stejně jako v [38] minimální.

5.2 Sušení a vypalování pojiva

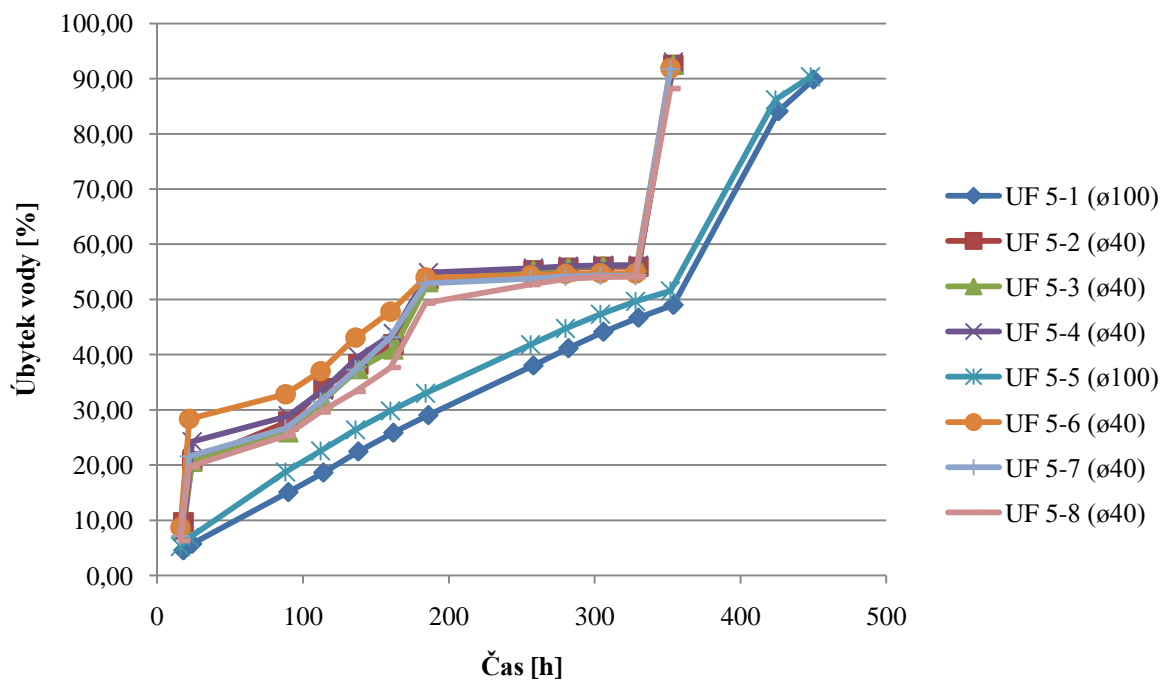
Měření úbytků hmotnosti při sušení

Během sušení byla prováděna měření hmotnosti jednotlivých polotovarů. Hmotnost obsažené vody byla určena na 18,08 % celkové hmotnosti pro TM-DAR a 20,09 % pro TM-UF. Měření bylo prováděno velmi rychle, aby nedocházelo k vysychání povrchu vzorku v nekontrolované atmosféře. Kontrolovaná atmosféra byla na začátku nastavena na 98 % relativní vlhkosti při 20°C. Po zastavení vysoušení při zhruba 50% obsažené vody (cca po 250 h sušení) byla snížena relativní vlhkost na 80% při zachování teploty. Tato změna se projevila jasně viditelným zvýšením rychlosti vysoušení (např. Obr. 49). Vzorky DAR 2, DAR 3, UF 5-1, UF 5-5 a UF 4-75 jsou velké disky (ø100) a z grafů je patrné, že jejich sušení probíhá pomaleji nežli u menších disků (ø40). Vzorky UF 5-1 a UF 5-5 (Obr. 50) byly navíc umístěny v molitanovém boxu, jehož úkolem bylo zpomalit a zrovnoměnit vysychání vzorku a eliminovat prudké proudění vzduchu v klimatizační komoře. Ostatní vzorky ze série UF 5 byly stejně jako všechny vzorky ze série UF 4 (Obr. 51) a DAR sušeny v krabici z jemného papíru.

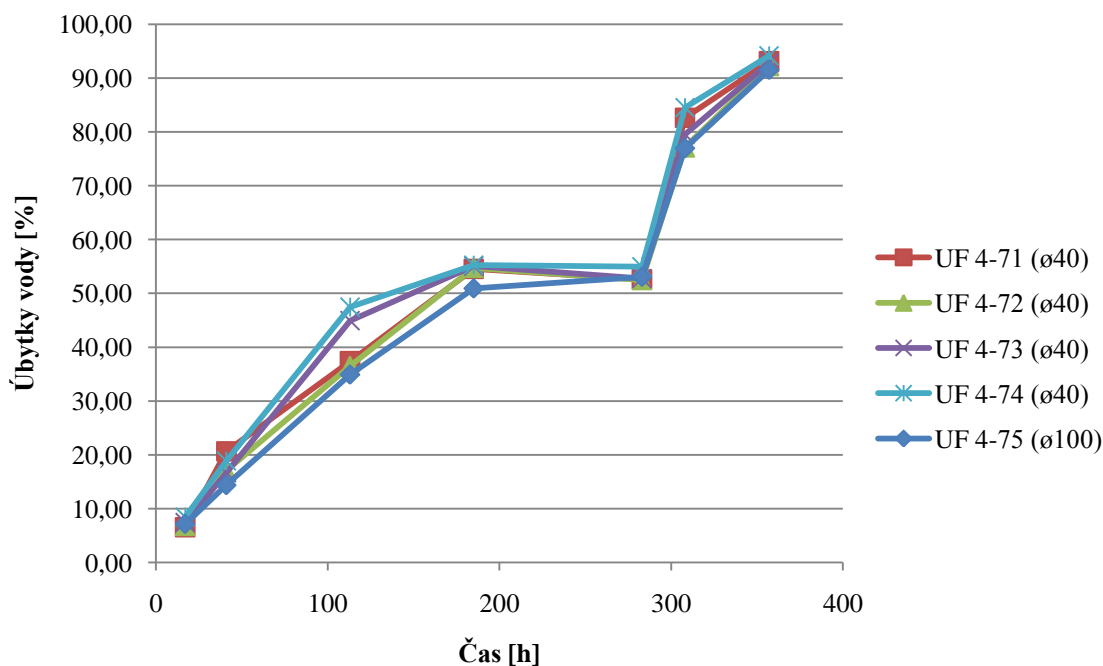
Řídicím faktorem rychlosti vysoušení je transportní délka vody uvnitř vzorku, rychlost vypařování na volném povrchu je podstatně rychlejší a v průběhu sušení může docházet k postupu rozhraní vzduch/voda do vzorku[8]. Velký vliv na rychlost vysoušení v prvním stadiu má poměr povrchu ku objemu. Ten byl u menších vzorků ($S/V = 4,15$) podstatně vyšší nežli u větších disků ($S/V = 2,36$ pro DAR 2 a $S/V = 2,88$ pro DAR 3). Díky tomu byla rychlost vysoušení všech menších disků podstatně vyšší, jak je vidět např. na Obr. 49.



Obr. 49: Sušení vzorků DAR



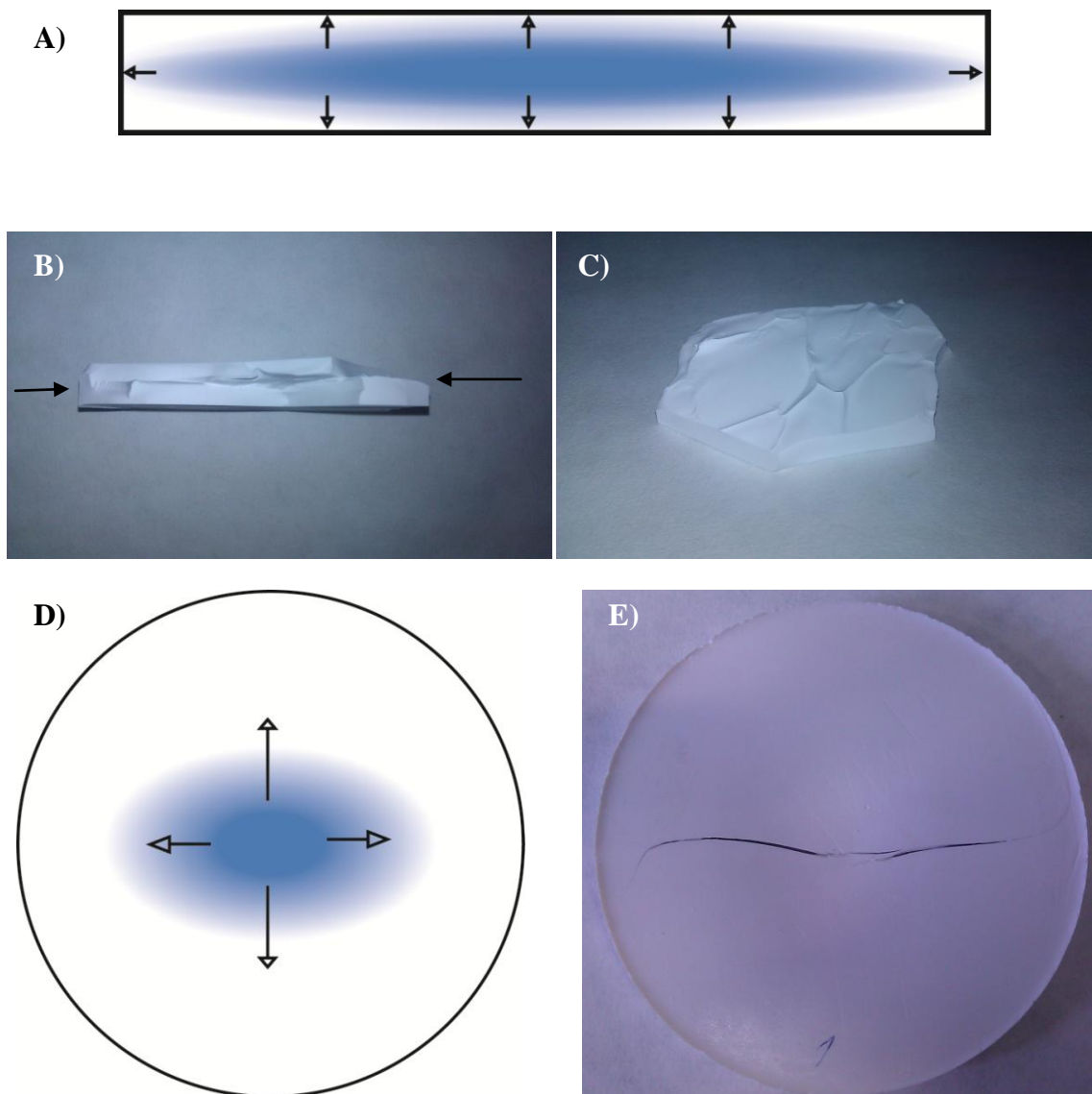
Obr. 50: Sušení vzorků UF série 5



Obr. 51: Sušení vzorků UF série 4

Velkým problémem při sušení je tvorba oblastí s rozdílným obsahem vody, viz Obr. 52A. Kapilární síly snažící se tyto gradienty vyrovnat pak tvoří napětí uvnitř polotovaru. Tato napětí se projevují především u větších a komplikovanějších vzorků. Zatímco kontrolní vzorky o průměru 40 mm byly bez porušení snadno usušeny i na vzduchu stejně jako např. v [10]. S rostoucí velikostí jsou polotovary čím dál tím více náchylné k porušení. A i přes kontrolovanou atmosféru není zaručen dokonalý průběh sušení. Nejčastějším projevem gradientu je tvorba tahových napětí, jak je naznačeno na Obr. 52A. Po odstranění polymerního pojiva žíháním se tato napětí uvolní a obrazně řečeno roztrhnou polotovar napůl. Na Obr. 52 B lze vidět dvě plochy, na které působila napětí opačného směru. Rozhraní těchto napětí je jasně vidět na Obr. 52C. Již při samotném sušení však může dojít k naprasknutí disku. Možným důvodem je vytvoření gradientu nehomogenním vysoušením, nebo jak uvádí [30] nehomogenním polotovarem (aglomeráty zadržující vodu, organické nečistoty zpomalující vysoušení). Jakákoliv nehomogenita uvnitř polotovaru představuje možnou změnu gradientu, a tak i komplikaci napěťového pole. Možný tvar gradientu obsahu vody je uveden na Obr. 52 D, na Obr. 52E je pak uveden příklad prasknutí disku při vysoušení. Při žíhání naprasknutých disků již nedocházelo k výrazným deformacím, jelikož se pravděpodobně většina napětí uvolnila při tvorbě trhliny.

Řízením teploty a relativní vlhkosti bylo dosaženo zpomalení vypařování. To zlepšilo redistribuci vody v tělese, což vedlo k nižším působícím napětím spolu se snížením rizik pro tvorbu trhlin.



Obr. 52: Vliv napětí na polotovár: A) gradientní obsah vody a působící tahová napětí, B) vliv tahových napětí, C) rozhraní působících tahových napětí, D) možné gradientní pole a působící napětí ve vodorovném řezu diskem, E) prasklý disk kvůli působícímu napětí

5.3 Měření hustoty a pórovitosti

Relativní hustota a podíl otevřené a uzavřené pórovitosti po předslinutí byla určena měřením nasákavosti vzorku. Měření bylo provedeno na vzorcích DAR a na 5. sérii UF. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5. Měření bylo prováděno především za účelem určení ideální slinovací teploty s nulovou otevřenou pórovitostí. Dle [26] není nutné dosáhnout co nejvyšší uzavřené pórovitosti, jelikož nejlepších výsledků po HIPu je dosahováno při relativní hustotě nad 95%. Je tedy kladen požadavek na nízkou hustotu, ale při dostatečně bezpečném zachování uzavřené pórovitosti.

Informativně byly také změřeny relativní hustoty po žíhání reprezentativního vzorku z každé série. Hodnota relativní hustoty po žíhání u vzorku UF 5-1 po žíhání byly použita pro odvození délkového smrštění při slinování.

Tab. 5: Relativní hustota a podíl otevřené a uzavřené pórovitosti

Vzorek	Teplota slinování [°C]	ρ_{rel} [%]	ρ_{abs} [%]	V_{Orel} [%]	V_{Urel} [%]
DAR 1.1	1310	96,93	3,86	0,1	3,0
DAR 1.2	1305	96,03	3,83	0,1	3,9
DAR 4	1305	96,93	3,86	0,1	3,0
DAR 5	1305	96,35	3,84	0,1	3,5
DAR 6	1305	96,33	3,84	0,1	3,5
UF 5-4	1290	94,49	3,77	0,1	5,5
UF 5-2	1300	96,55	3,85	0,1	3,4
UF 5-3	1300	95,84	3,82	0,1	4,1
UF 5-6	1300	97,12	3,87	0,1	2,8
UF 5-7	1300	97,04	3,87	0,0	2,9
UF 5-8	1300	96,83	3,86	0,2	3,0
UF 5-1	800	60,99	2,43	38,4	0,5
UF 4-71	800	61,28	2,44	38,2	0,6
DAR 1.3	800	60,42	2,41	39,1	0,4

Jak ukazuje Tab. 5, teplota 1310°C umožní slinutí vzorků DAR do oblasti s nulovou otevřenou pórovitostí (hodnota 0,1 je vzhledem k možné nedokonalosti měření považována za nulu). Vysoká teplota však může způsobit nepříznivý nárůst velikosti zrna. Bylo tedy vyzkoušeno snížení slinovací teploty na 1305°C. Při ní byla zachována vysoká relativní hustota s nulovým obsahem otevřené pórovitosti. U vzorků UF byla jako první otestována teplota 1290°C. Ač bylo při ní dosaženo uspokojivě nízké otevřené pórovitosti, pro dosažení spolehlivé uzavřené pórovitosti byla slinovací teplota zvýšena na 1300°C.

5.4 Měření Youngova modulu

Naměřené hodnoty frekvence a vypočteného modulu jsou uvedeny v Tab. 6. Trámky byly měřeny ve dvou nastaveních. A to naširoko, kdy trámeček ležel na širší straně, a navysoko, kdy trámeček ležel na kratší straně. Trámeček 12 byl z měření vyloučen, jelikož obsahoval viditelné trhliny. Naměřená průměrná hodnota $E = 399,6 \pm 1,4$ GPa je shodná s hodnotami z dostupné literatury, např. 397 ± 10 GPa [22], 400 GPa [8], 380 - 394 GPa [2], 380 - 397 ± 3 GPa [45].

Tab. 6: Výsledky měření Youngova modulu

Trámeček	b [mm]	t [mm]	m [g]	L [mm]	f_s [kHz]	f_v [kHz]	E_s [GPa]	E_v [GPa]
1	4,107	3,138	2,588	50,53	12,501	16,223	399,91	400,68
2	4,113	3,140	2,764	53,90	11,003	14,286	400,60	398,56
3	4,112	3,146	2,724	53,17	11,303	14,679	396,33	398,00
4	4,112	3,146	2,754	53,72	11,094	14,387	398,01	398,44
5	4,106	3,136	2,747	53,68	11,095	14,409	400,51	400,68
6	4,107	3,143	2,848	55,53	10,374	13,476	398,58	400,06
7	4,109	3,144	3,137	61,14	8,591	11,160	399,60	399,97
8	4,108	3,142	3,033	59,11	9,167	11,923	398,90	400,25
9	4,107	3,134	2,554	49,91	12,826	16,651	402,05	402,24
10	4,110	3,139	2,570	50,15	12,696	16,477	399,89	400,48
11	4,111	3,126	2,699	52,88	11,364	14,832	398,15	399,10
12	4,108	3,130	2,743	53,70	10,001	13,812	326,98	368,21
Průměr							399,32 $\pm 1,55$	399,86 $\pm 1,24$

5.5 Měření tvrdosti a lomové houževnatosti

První měření bylo provedeno na trámku vyhodnoceném 4-bodovým ohybem jako nejpevnější. Změřena byla jak tlaková, tak tahová strana, viz Tab. 7. Jak už bylo psáno u popisu metody, nebylo v tomto případě možné provést měření HV10 kvůli podstatnému praskání v oblasti vpichů. Trhliny vycházející z vrcholů vpichu se během okamžiku rozšířily a vyloupily některý z kvadrantů mezi nimi. Bylo proto přistoupeno k měření s nižším zatížením, tedy HV1. Hodnoty se ve většině literatury vyskytují ve tvaru HV10, např. ve [26] $HV10 = 20 - 21$ GPa. Dle hodnot v [46] by měla být hodnota HV1 o 1 - 2 GPa větší než HV10 při stejné velikosti zrna. Výsledná hodnota tvrdosti zlomeného trámku však i tuto korelaci podstatně překračuje. Ačkoliv by se měla tvrdost s klesající velikostí zrna zvyšovat, ve zmiňované práci tvrdost HV1 při srovnatelné velikosti zrna nepřesahuje 23 GPa. Jedním z možných vysvětlení je reziduální napětí v keramice po isostatickém lisování při slinování, jak např. zmiňují v [22]. Toto napětí pravděpodobně přispívá k odporu materiálu vůči vniku

indentoru. Zvýšené napětí v povrchové vrstvě by také vysvětlovalo vylupování při vyšším zatížení. Vzhledem k výše zmíněným faktům nebylo toto měření bráno za průkazné. Namísto něj bylo provedeno měření na disku UF 4-73. Při měření HV10 došlo k vyloupenutí pouze jednou. Pro ověření bylo provedeno i měření HV1. Rozdíl mezi výslednými hodnotami HV10 a HV1 je rámcově podobný s rozdílem uváděným v [46]. Dosažená tvrdost HV10 $\approx 22,5$ GPa je v rámci literatury jedna z nejvyšších, většina z nich se zmiňuje o tvrdosti HV10 ≈ 21 GPa při velikosti zrna okolo 600 nm. Velikost zrna v této práci se pohybuje od 300 do 380 nm při tvrdosti. Zvyšující se tvrdost je tedy v souladu s [47], kde je popisován vliv velikosti zrna na tvrdost.

Vzhledem k příliš vysoké tvrdosti naměřené na trámku bylo provedeno opakování měření na nepoužitém trámku 11 (nebyl použit pro 4-bodový ohyb kvůli defektu na jednom konci, měření tvrdosti bylo provedeno na konci druhém). Mírně nižší tvrdost oproti disku UF 4-73 lze vysvětlit větší velikostí zrna trámku (měřeno na discích UF ze stejné série zpracovaných stejným postupem).

Všechny naměřené hodnoty lomové houževnatosti jsou v relativní shodě s [45], kde $K_{IC} \approx 3,6$ MPam^{0,5}. Dle [14] by lomová houževnatost neměla být závislá na velikosti zrna. V případě trámku 7 jsou výsledky diskutabilní, zdali měření nebylo ovlivněno zbytkovým napětím. V případě disku se hodnota pohybuje okolo 3,6 MPam^{0,5}. V případě trámku se jedná o hodnotu mírně vyšší. Naměřené hodnoty jsou srovnatelné s daty uvedenými v [14].

Tab. 7: Měření tvrdosti a lomové houževnatosti

Měřený vzorek	Typ měření	2a [μm]	2c [μm]	K_{IC} [MPam ^{0,5}]	Tvrdost HV1 [GPa]
Trámek 7, tahová strana	HV1	25,40	77,81	3,62±0,36	28,25±1,29
Trámek 7, tlaková strana	HV1	25,24	71,80	4,05±0,25	28,60±1,31
disk UF 4-73	HV10	89,91	402,43	3,37±0,26	22,50±0,41
disk UF 4-73	HV1	26,97	78,13	3,77±0,17	25,02±0,72
trámek 11	HV10	90,65	360,49	3,99±0,21	22,14±0,42
trámek 11	HV1	27,15	-	-	24,86±0,52

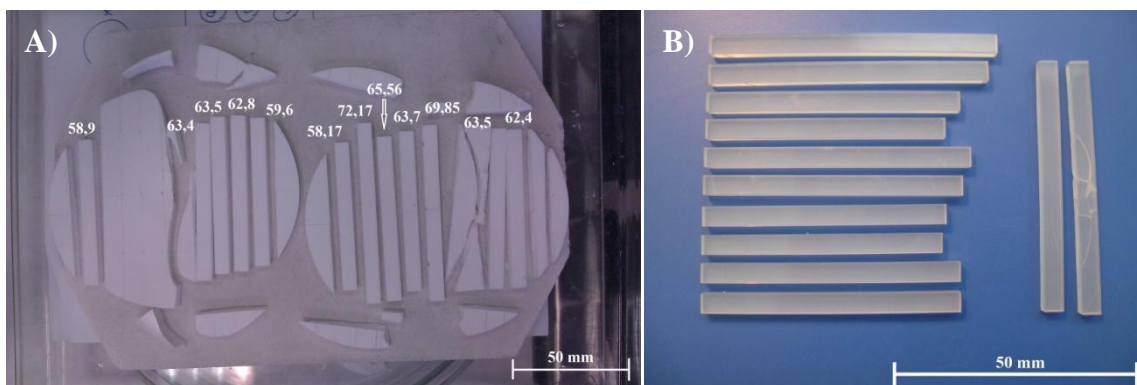
5.6 Určení experimentální hodnoty délkového smrštění

Naměřené rozměry trámek před (po žíhání) a po slinutí jsou uvedeny v Tab. 8. Délkové smrštění bylo určeno na základě rovnice (16). Na Obr. 53A jsou uvedeny trávky po opracování ve vyžíhaném stavu, na Obr. 53B pak po slinutí. Trávky schválené pro měření 4-bodového ohybu jsou uloženy vodorovně, defektní pak svisle. Experimentálně zjištěná hodnota $\varepsilon_{Lexp} = 15,21$ se prakticky shoduje s teoretickou hodnotou $\varepsilon_{Lteor} = 15,19$ určenou podle rovnice (19) z naměřené relativní hustoty. Většina naměřených odchylek od průměrné hodnoty je v rámci chyby digitálního posuvného měřítka. Možná chyba mohla také nastat kvůli měření na ne vždy dokonale rovnoběžných plochách. Podobné měření bylo posléze provedeno na velkém a malém disku. Hodnoty se jen mírně liší od spočtené teoretické hodnoty. Smrštění průměru velkého disku se pohybovalo okolo 15,4, u malého okolo 15,7. Drobná odchylka je s největší pravděpodobností způsobena nedokonalou kruhovitostí disků, kdy se průměry v různých místech lišily o desetiny mm.

Tab. 8: Určení délkového smrštění

Označení*	Před slinováním [mm]	Po slinování [mm]	Smrštění [%]
1	59,60	50,53	15,22
2	63,70	53,91	15,37
3	62,80	53,18	15,32
4	63,50	53,72	15,40
5	63,40	53,65	15,38
6	65,56	55,52	15,31
7	72,17	61,12	15,31
8	69,85	59,12	15,36
9	58,17	49,90	14,22
10	58,90	50,13	14,89
11	62,40	52,86	15,29
12	63,50	53,65	15,51
Průměrná hodnota:			15,21±0,4

*Označení před 4-bodovým ohybem



Obr. 53: Trávky pro měření pevnosti 4 bodovým ohybem,

A) po opracování před slinutím, B) po slinutí

5.7 Měření pevnosti 4-bodovým ohybem

Z měření 4-bodového ohybu byl pořízen záznam ohybového zatížení na čase, viz Obr. 54. V Tab. 9 jsou uvedeny vypočítané ohybové pevnosti. Vzhledem k nevhodnosti normálního rozdělení pro zpracování dat keramických materiálů měřených pomocí 4-bodového ohybu, bylo zvoleno vyhodnocení pomocí Weibullové statistiky, viz Obr. 55. Naměřené hodnoty byly seřazeny podle velikosti a byl k nim přiřazen pravděpodobnostní faktor poškození P_f .

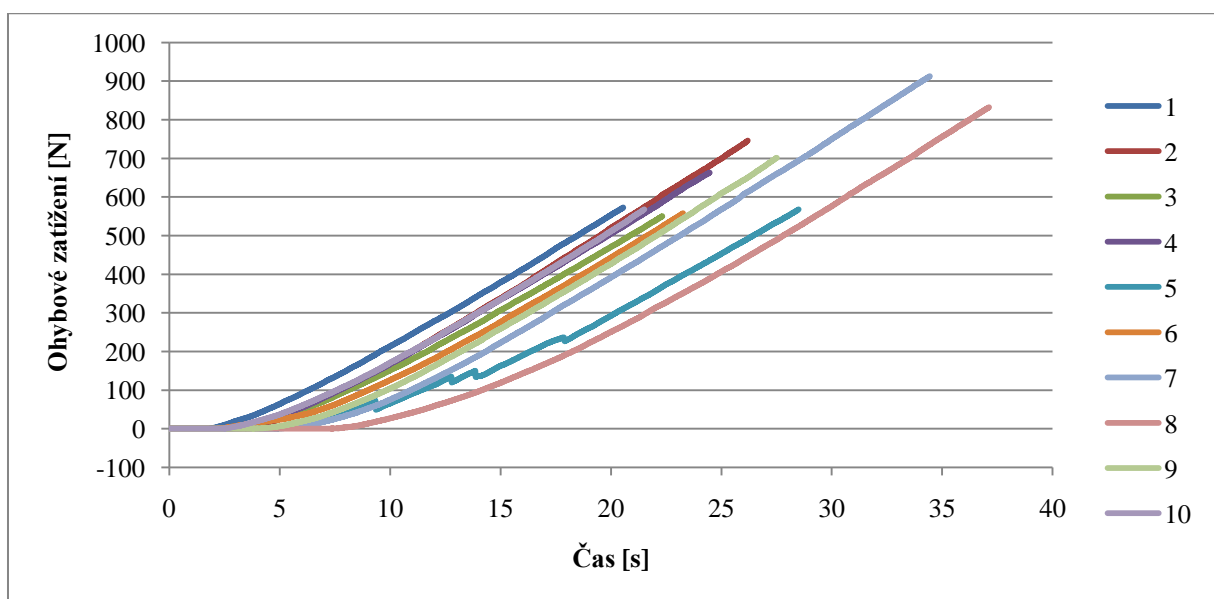
$$P_{fi} = \frac{i - 0,5}{N}, \quad (30)$$

kde i je pořadí naměřené hodnoty a N celkový počet měření. Dále byly dle rovnice (31) určeny transformované proměnné pro souřadnice x a y $\{X = \ln \sigma ; Y = \ln (\ln (1/(1-P_{fi})))\}$.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right], \quad (31)$$

kde σ je naměřená pevnost, σ_0 Weibullova charakteristická pevnost a m Weibullův modul.

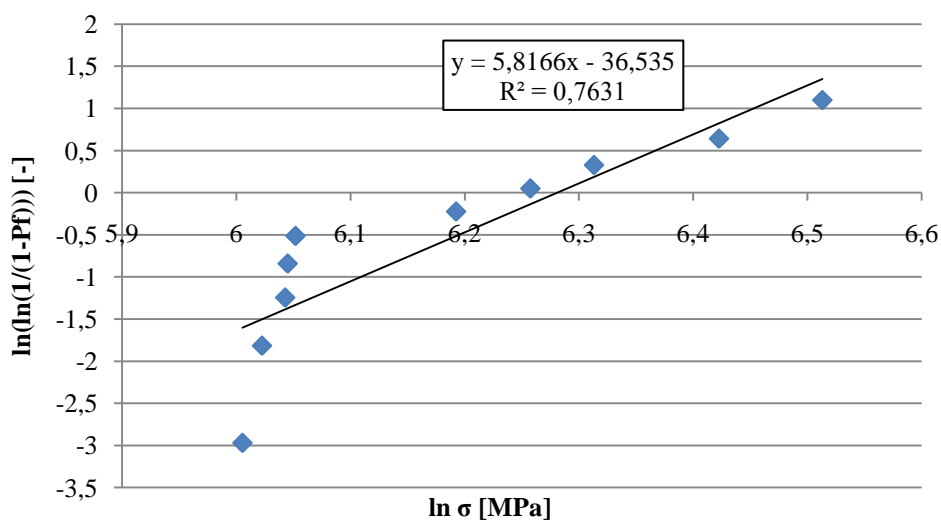
Vzhledem k nízké hodnotě spolehlivosti a rozložení dat bylo přistoupeno k rozdělení výsledků do dvou skupin, viz Obr. 56. Z rovnic regrese byl odvozen Weibullův modul a Weibullova ohybová pevnost.



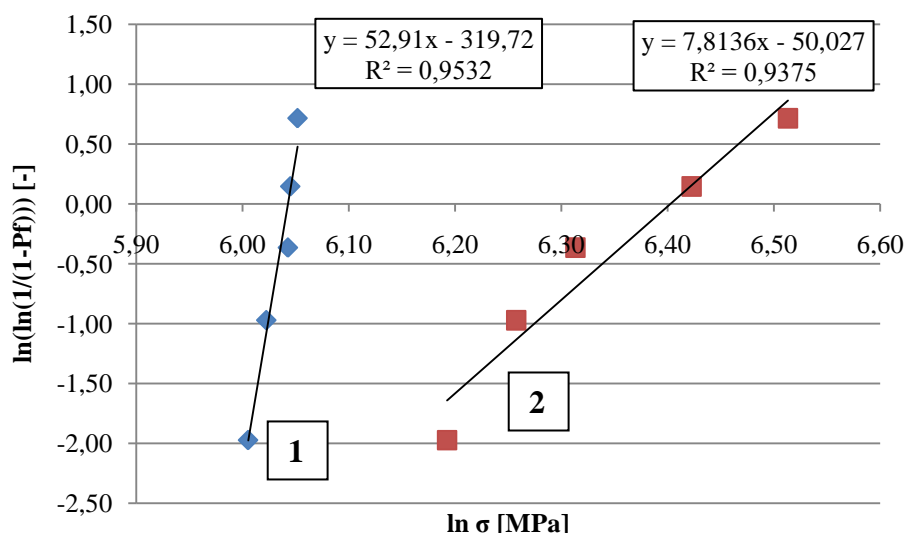
Obr. 54: Závislost ohybového zatížení na čase

Tab. 9: Výsledky pro 4-bodový ohyb

Označení Vzorků	Maximální ohybové zatížení [N]	Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost					Pevnost		
			N [-]	v ohybu [MPa]	Pf [-]	$\ln(\ln(1/(1-Pf)))$	$\ln(\sigma_0)$	N [-]	Pf [-]	$\ln(\ln(1/(1-Pf)))$
1	572,74	424,86	1	405,58	0,05	-2,97	6,01	1	0,13	-1,97
2	745,88	551,79	2	412,58	0,15	-1,82	6,02	2	0,31	-0,97
3	550,21	405,58	3	421,04	0,25	-1,25	6,04	3	0,50	-0,37
4	663,41	489,03	4	421,97	0,35	-0,84	6,04	4	0,69	0,14
5	567,98	421,97	5	424,86	0,45	-0,51	6,05	5	0,87	0,71
6	557,95	412,58	6	489,03	0,55	-0,23	6,19	1	0,13	-1,97
7	912,42	673,93	7	521,87	0,65	0,05	6,26	2	0,31	-0,97
8	832,17	615,59	8	551,79	0,75	0,33	6,31	3	0,50	-0,37
9	701,72	521,87	9	615,59	0,85	0,64	6,42	4	0,69	0,14
10	568,36	421,04	10	673,93	0,95	1,10	6,51	5	0,87	0,71
Průměr:		493,8 ±94,9								



Obr. 55: Vyhodnocení 4-bodového ohybu Weibullovou statistikou

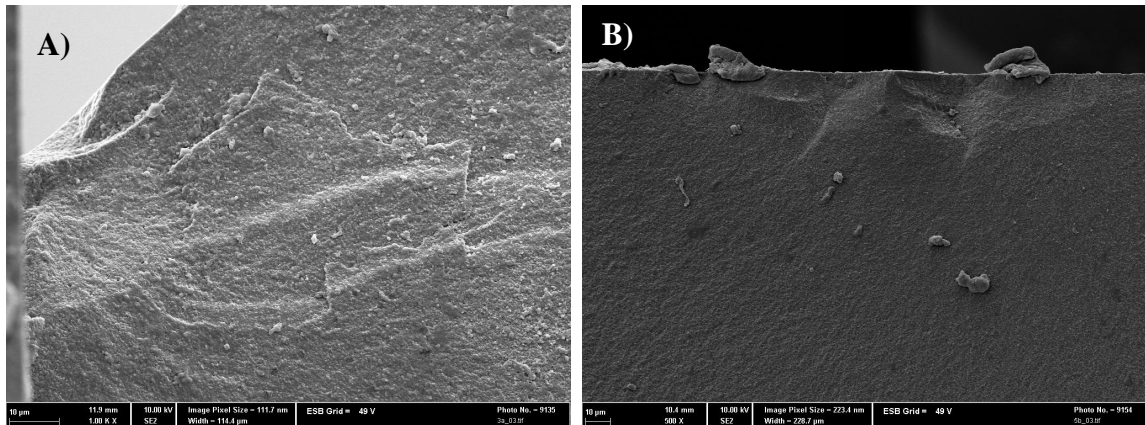


Obr. 56: Pozměněné vyhodnocení 4-bodového ohybu Weibullovou statistikou

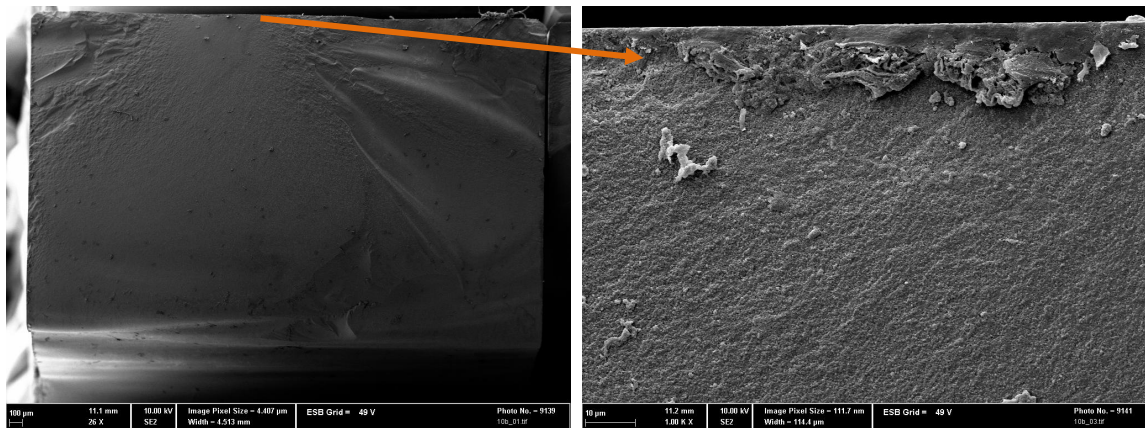
Tab. 10: Výsledná Weibullova pevnost a modul

Skupina	modul	σ_0 [MPa]
1	52,9	421
2	7,81	603

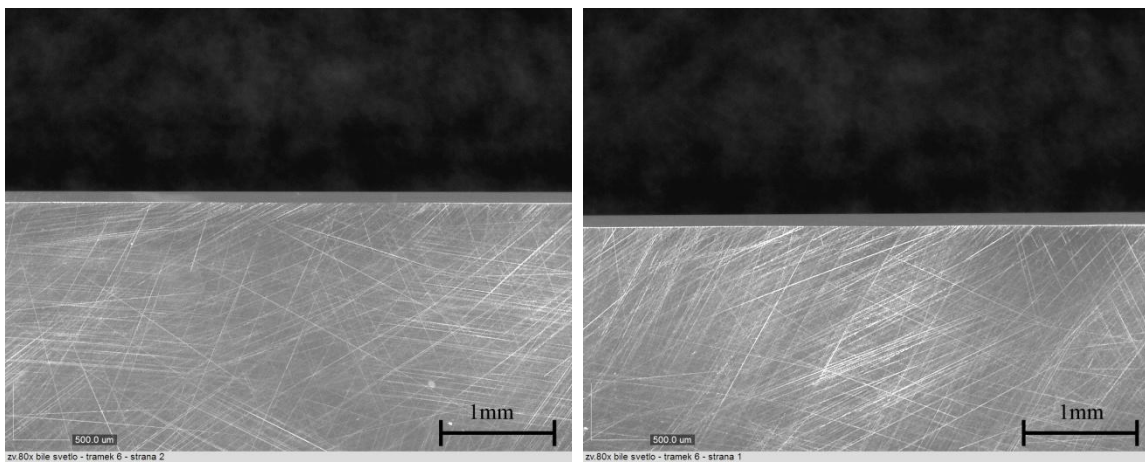
Vysoký modul svědčí o iniciaci z defektů vzniklých při přípravě vzorků. Pro určení rozdílů výsledných hodnot byla provedena fraktografická analýza pomocí elektronového mikroskopu Zeiss Ultra Plus, Německo. Nízké hodnoty byly způsobeny např. iniciací lomu z rohu trámku (Obr. 57A), nebo iniciací z defektu na povrchu. Je překvapivé, že značná část lomů iniciovala z povrchu bez pozorovatelných technologických defektů. Většina lomů by měla iniciovat buďto z defektů povrchových, nebo vnitřních, jak je pro keramiku typické [48]. Pravděpodobnou příčinou jsou rýhy a trhliny způsobené hrubým broušením, které nebyly při dalším zpracování dostatečně odstraněny. Jemnějším leštěním došlo pouze k jejich částečnému zahlazení. Pouhým okem nejsou pozorovatelné, při správném zvětšení a zaostření lze pozorovat velké množství škrábanců na povrchu trámků (Obr. 59).



Obr. 57: A) Iniciace lomu z rohu trámku, B) z povrchu trámku



Obr. 58: Iniciace lomu z defektů vzniklých broušením



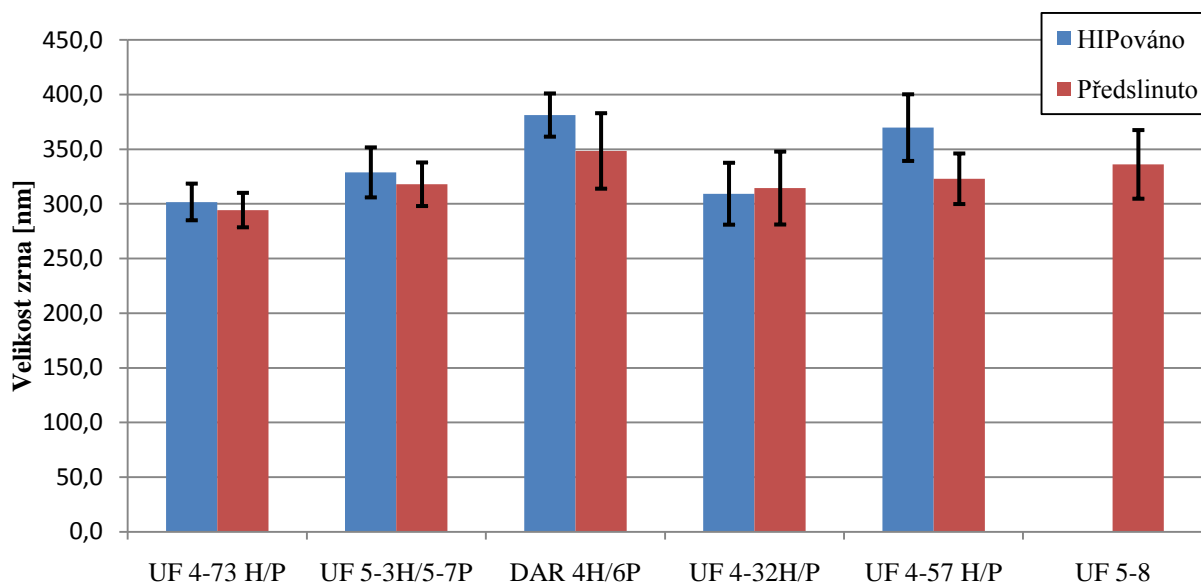
Obr. 59: Škrábance na povrchu trámků

5.8 Měření velikosti zrna

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 11, graficky jsou znázorněny na Obr. 60. Měřeny byly vzorky DAR a UF ze 4 a 5 série. Obr. 60 poukazuje na skutečnost, že velikost zrna po HIPování mírně vzrostla o několik procent. Pro dokonalou eliminaci pórů je třeba dosáhnout dostatečné teploty a vydržet na ní po určitý čas. Dle [25] je nárůst velikosti zrna závislý především na teplotě, doba výdrže má podstatně menší vliv. Podobný nárůst je také zmíněn v [5, 16]. Rozdíl u vzorků DAR je způsoben vyšší výchozí velikostí keramických částic.

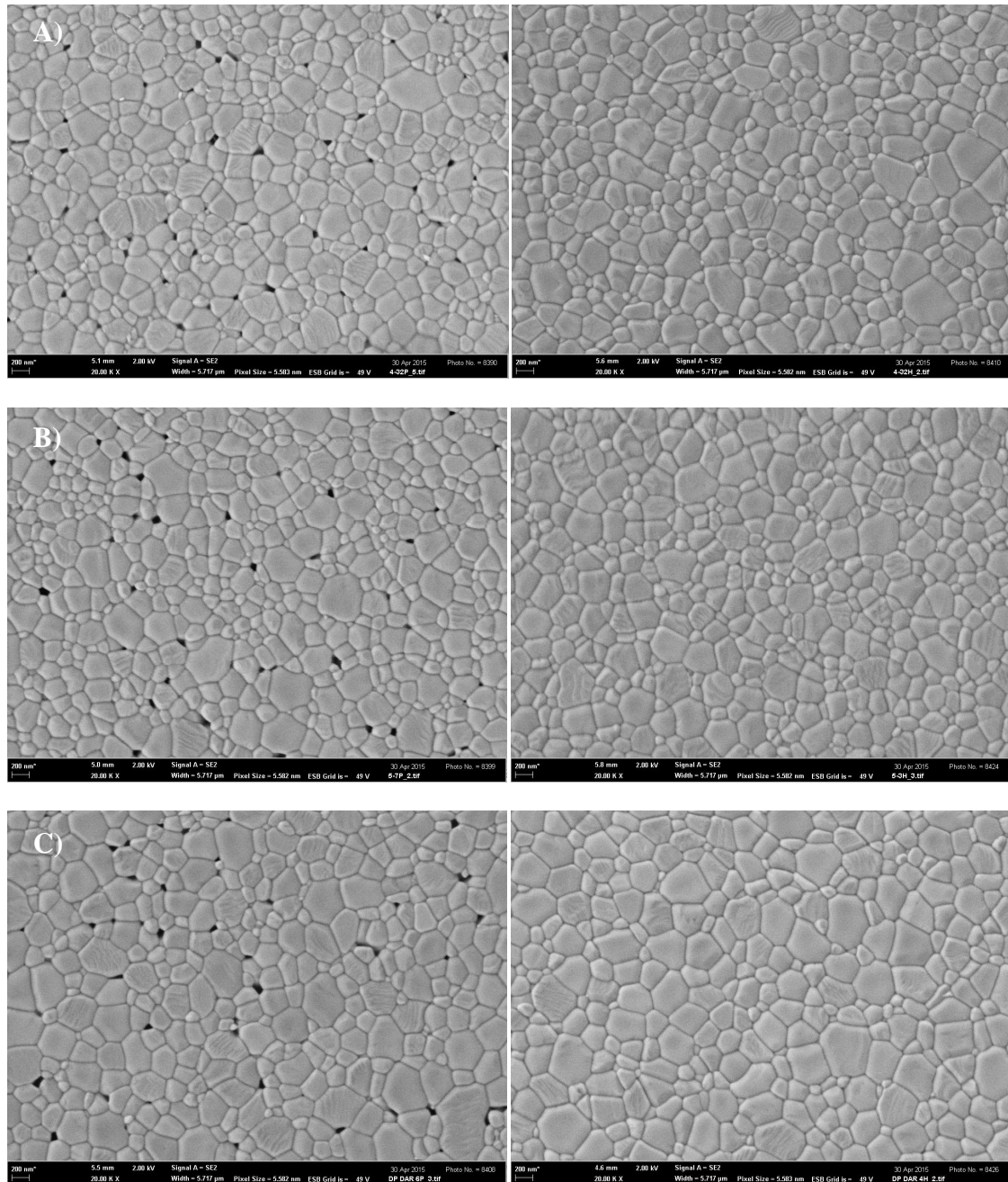
Tab. 11: Velikosti zrna po předslinutí(P) a po HIPování(H)

	UF 4-73H	UF 5-3H	DAR 4-H	UF 4-32H	UF 4-57H	UF 4-73P	UF 5-7P	DAR 6-P	UF 4-32P	UF 4-57P	UF 5-8P
1. snímek	288,0	300,0	360,0	276,9	423,5	313,0	327,3	360,0	300,0	327,3	276,9
	276,9	360,0	400,0	313,0	327,3	266,7	327,3	342,9	313,0	313,0	300,0
	300,0	300,0	423,5	313,0	342,9	276,9	313,0	288,0	313,0	300,0	327,3
	313,0	327,3	360,0	360,0	400,0	327,3	313,0	400,0	313,0	378,9	313,0
	313,0	360,0	378,9	276,9	400,0	288,0	342,9	327,3	313,0	288,0	313,0
2. snímek	288,0	313,0	360,0	276,9	327,3	300,0	300,0	342,9	257,1	313,0	360,0
	288,0	360,0	378,9	266,7	400,0	276,9	327,3	400,0	313,0	342,9	342,9
	327,3	327,3	378,9	300,0	378,9	288,0	327,3	378,9	313,0	300,0	342,9
	276,9	300,0	400,0	342,9	378,9	300,0	300,0	288,0	313,0	327,3	400,0
	313,0	313,0	378,9	342,9	378,9	288,0	313,0	342,9	400,0	342,9	360,0
3. snímek	313,0	327,3	400,0	313,0	360,0	288,0	276,9	360,0	327,3	327,3	342,9
	288,0	327,3	360,0	300,0	327,3	288,0	300,0	342,9	288,0	313,0	378,9
	313,0	342,9	378,9	342,9	378,9	300,0	360,0	378,9	342,9	342,9	327,3
	327,3	313,0	400,0	300,0	378,9	300,0	327,3	360,0	342,9	327,3	342,9
	300,0	360,0	360,0	313,0	342,9	313,0	313,0	313,0	266,7	300,0	313,0
	301,7	328,7	381,2	309,2	369,7	294,3	317,9	348,4	314,4	322,9	336,1
	±16,8	±22,9	±19,8	±28,3	±30,5	±15,8	±19,9	±34,5	±33,4	±23,1	±31,4



Obr. 60: Porovnání velikosti zrna ve stavu předslinutém a HIPovaném

Na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu lze pozorovat u předslinutých vzorků značné množství uzavřených pórů (Obr. 61). Na snímcích HIPovaných vzorků nebyly žádné póry pozorovány. Dle [9] je nutné, aby se objem uzavřených pórů pro uspokojivou transparentnost pohyboval v řádu setin procenta. Z Obr. 61A a C je patrný vliv rozdílu velikosti částic použitých prášků, kdy při správném zpracování by měla být velikost zrn na vzorcích připravených z TM-UF znatelně menší nežli na vzorcích připravených z TM-DAR [5].



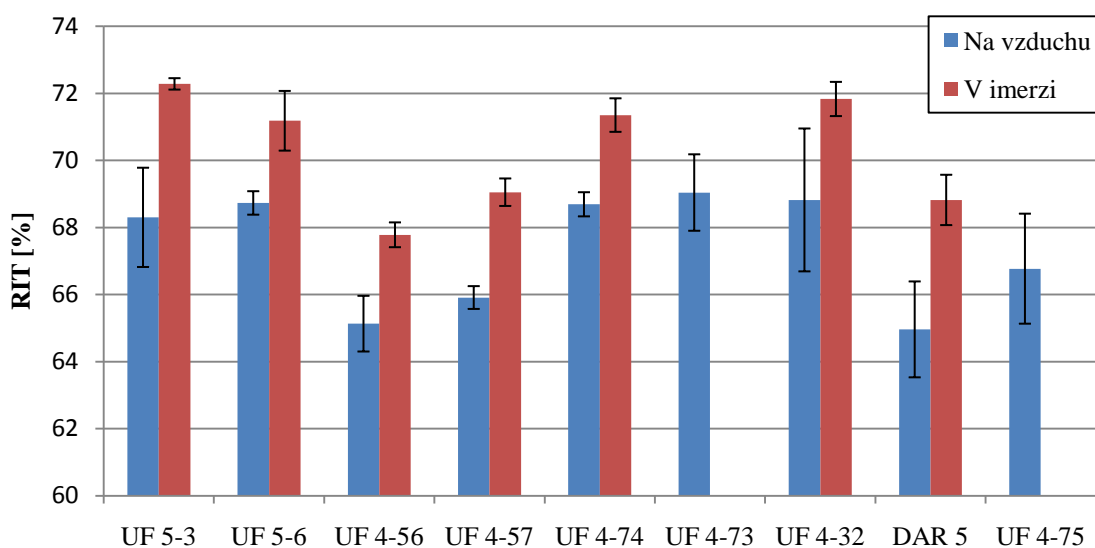
Obr. 61: Mikrostruktura vybraných vzorků po předslinutí (nalevo) a po HIPování (napravo), vzorky byly tepelně leptány při teplotě 1230°C, A) UF 4-32, B) UF 5-3, C) DAR

5.9 Transparentnost

Reálná přímočará propustnosti (RIT) byla změřena na vyleštěných discích. Kvůli obtížné manipulovatelnosti nebyly některé vzorky vybrány k měření v imerzní kapalině. Všechny hodnoty v Tab. 12 jsou uvedeny pro vlnovou délku 632,8 nm a přepočteny na tloušťku 0,8 mm. Obr. 62 poskytuje grafické porovnání mezi jednotlivými hodnotami a mezi měřeními na vzduchu a v imerzi.

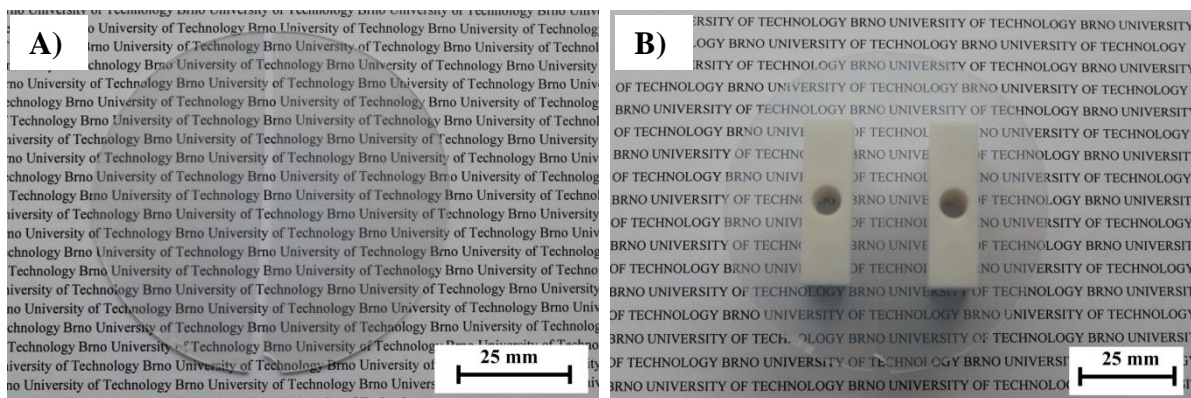
Tab. 12: Transparentce jednotlivých disků měřená metodou RIT

Vzorek	Na vzduchu [%]	V imerzi [%]
UF 5-3	68,30 ± 1,48	72,28 ± 0,17
UF 5-6	68,73 ± 0,35	71,18 ± 0,89
UF 4-56	65,13 ± 0,83	67,78 ± 0,37
UF 4-57	65,91 ± 0,34	69,05 ± 0,41
UF 4-74	68,69 ± 0,36	71,35 ± 0,50
UF 4-73	69,04 ± 1,14	-
UF 4-32	68,82 ± 2,13	71,83 ± 0,51
DAR 5	64,96 ± 1,43	68,82 ± 0,75
UF 4-75	66,77 ± 1,64	-

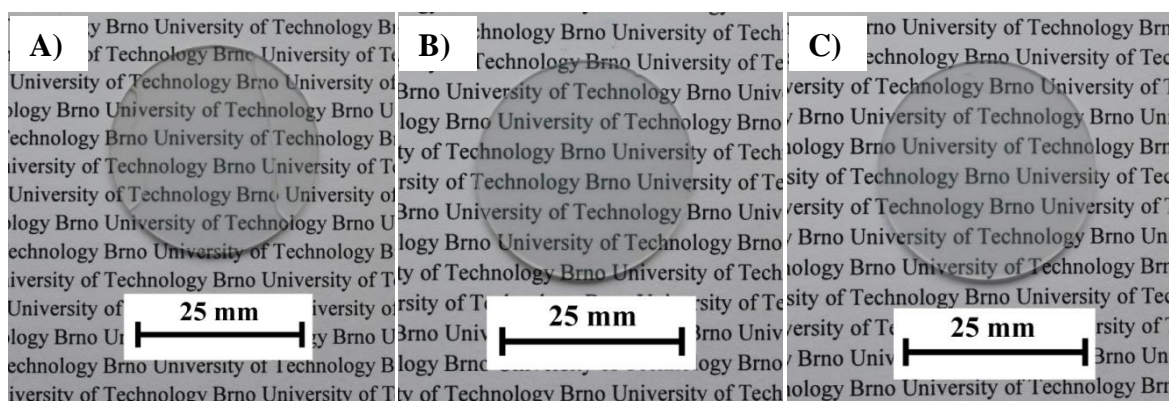


Obr. 62: Grafické porovnání transparentnosti jednotlivých disků

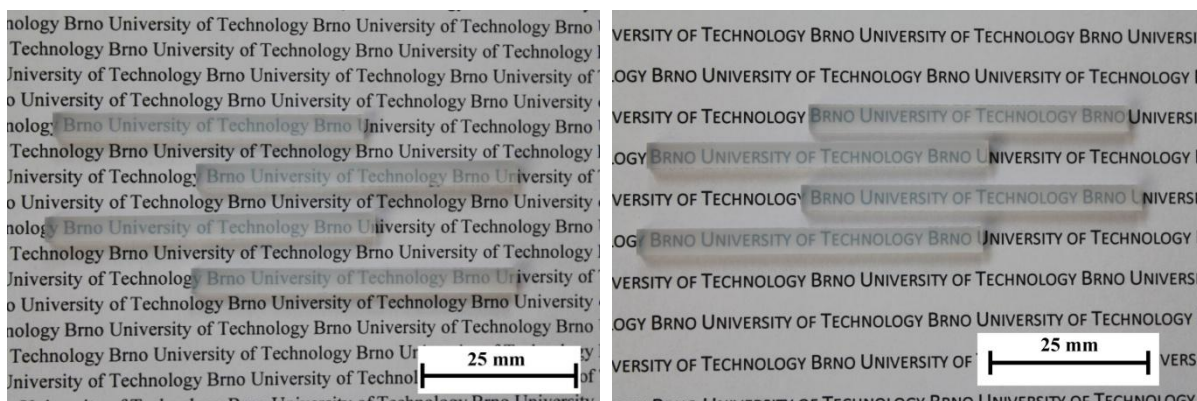
Pomocí digitálního fotoaparátu byly nafoceny disky položené na textu a 25 mm nad textem tak, aby byla ukázána úplná transparentce, viz Obr. 63 a Obr. 64. Taktéž byly pořizeny snímky vybraných trámek pro 4-bodový ohyb, jak položených přímo na textu (Obr. 65), tak i uložených 6,3 a 25 mm nad textem (Obr. 66).



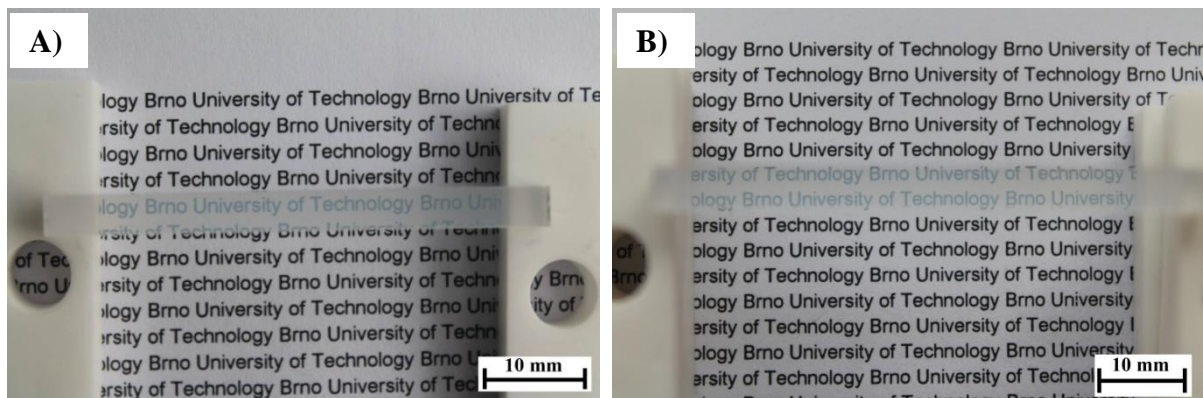
Obr. 63: Transparentní disk UF 4-75, průměr 77 mm, A) na textu, B) 25 mm nad textem



Obr. 64: Transparentní disky průměr 30,6 mm, A) DAR 5, B) UF 5-6, C) UF 4-56

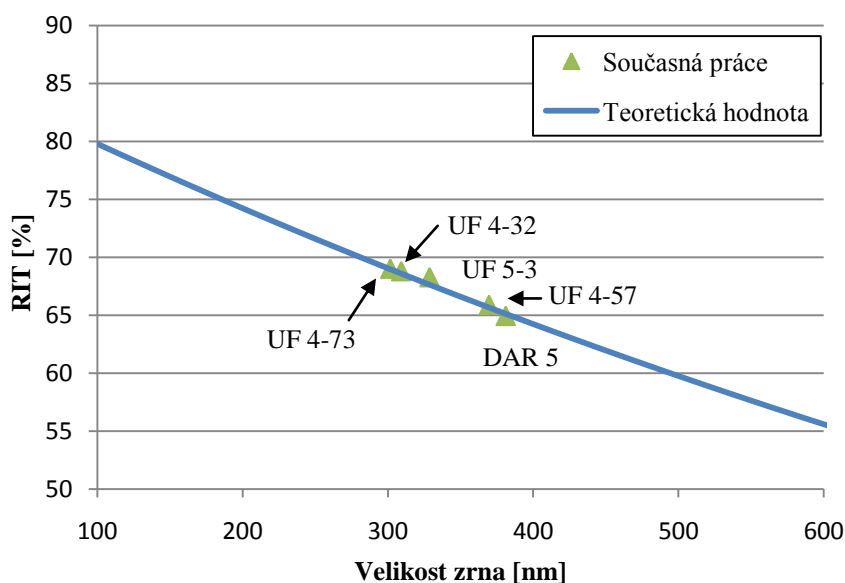


Obr. 65: Transparentní trámky pro 4-bodový ohyb



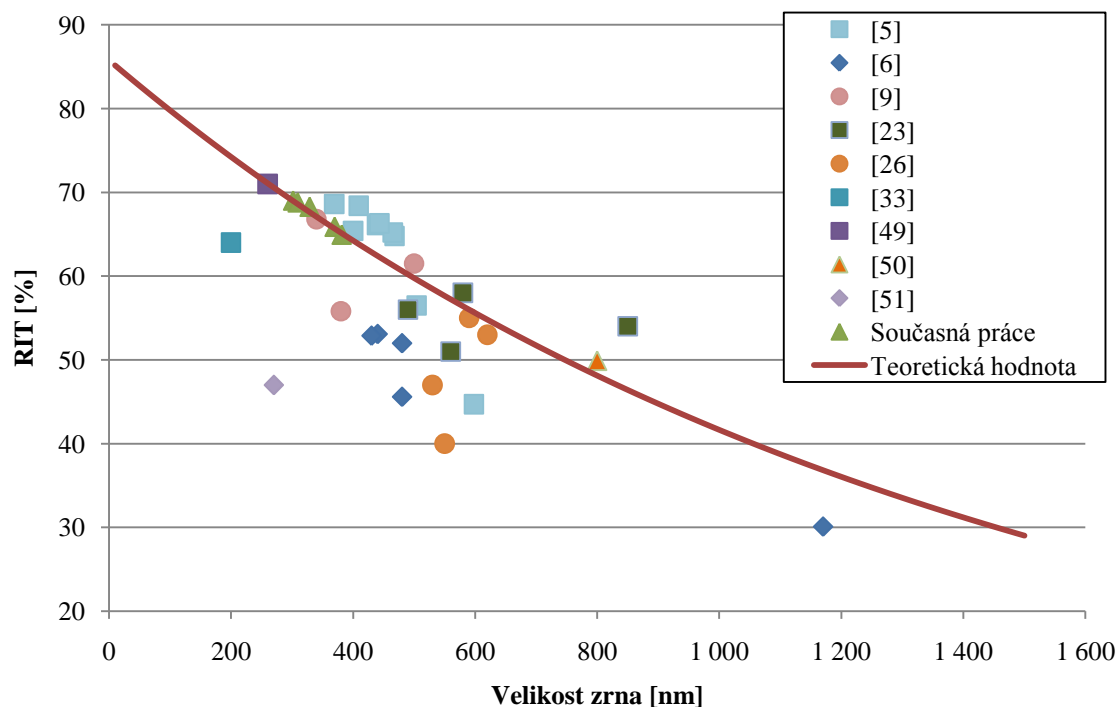
Obr. 66: Transparentní trámky uloženy: A) 6,3 mm nad textem, B) 25 mm nad textem

Ze závislosti transparentnosti na velikosti zrna (Obr. 67) lze konstatovat, že hodnoty dosažené v této práci jsou velmi shodné s teoretickým modelem popisovaným např. v [13]. Lze tedy předpokládat dostatečnou účinnost použitého HIPovacího režimu na eliminaci většiny uzavřených pórů. Na snímcích pro měření velikosti zrna nebyly pozorovány žádné póry.



Obr. 67: Závislost transparentnosti na velikosti zrna, teoretická hodnota pro $\Delta n = 0,005$, $\lambda = 640$ nm, uvedené hodnoty současné práce měřené na vzduchu

Obr. 68 srovnává výsledky současné práce s dostupnou literaturou a teoretickým modelem. Konkrétně se jedná o závislost transparentnosti na velikosti zrna. Většina zdrojů se nezmiňuje o použití imerzního prostředí, proto byly do grafu zaneseny pouze hodnoty dosažené na vzduchu. Byla vybrána měření při vlnové délce cca. 640 nm a tloušťce vzorku 0,8 mm. Nejlepší hodnoty naměřené v imerzi ($RIT = 72,28$ %, při $\lambda = 632,8$ nm, $t = 0,8$ mm) překračují doposud nejlepší uvedené výsledky v dostupné literatuře 70,4% [5] a 71% [13].



Obr. 68: Dosažené hodnoty transparence v závislosti na velikosti zrna, teoretická hodnota pro $\Delta n = 0,005$, $\lambda = 640$ nm, $t = 0,8$ mm

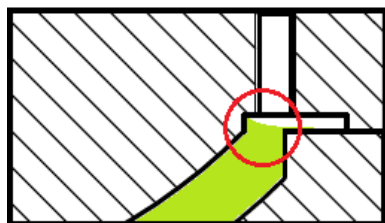
5.10 Úprava postupu odlévání krytu ve tvaru kulového vrchlíku

První odlitý kryt potvrdil původní domněnku o zamezení tvorby bublin díky uvolnění povrchu suspenze. Po odlití nebyly na povrchu krytu zaznamenány žádné bubliny ani jiné defekty. Kryt na drátěné podložce byl umístěn do sušicí komory se stejnými parametry jako u transparentních disků. Po vysušení více než 90 % celkového obsahu vody byl kryt vyžihán dle klasického režimu pro odstranění pojiva. Po odstranění polymerního síťoví však došlo k prasknutí krytu (Obr. 70A), s největší pravděpodobností kvůli napětím vzniklým při sušení krytu.

U druhého krytu se vyskytly první problémy s vyjmutím polotovaru. Forma v některých částech až příliš přilnula k polotovar a vzhledem k tomuto faktu došlo při rozebírání formy k roztržení polotovaru. Pravděpodobné důvody k přilnutí byly přiřknuty nedokonalému vymazání formy, neboť v některých místech nebyl dostatek separačního oleje. K roztržení došlo ve směru kolmém na směr rozebírání spodních dílů formy.

U třetího krytu bylo dbáno na správné vymazání formy. Polotovar byl úspěšně vyjmut z formy a umístěn do sušicí komory, kde byl velmi pomalu zbavován vlhkosti. Avšak ani třítydenní pobyt v kontrolované atmosféře nedokázal dostatečně snížit vnitřní napětí na takovou úroveň, aby kryt při vyžihání nepraskl (Obr. 70B). Po analýze „lomových ploch“ krytů bylo zjištěno, že trhliny vyběhají z míst v okolí dělicí roviny a z míst pod podpěrami horního dílu formy, viz Obr. 70A, B. Trhlina se ze své podstaty bude nejpravděpodobněji šířit z místa s již existujícím defektem [29]. V místech pod podpěrami mohlo při úplném zaplnění formy docházet ke vztlínání suspenze, viz Obr. 69. Při sušení tak vznikla oblast, která byla

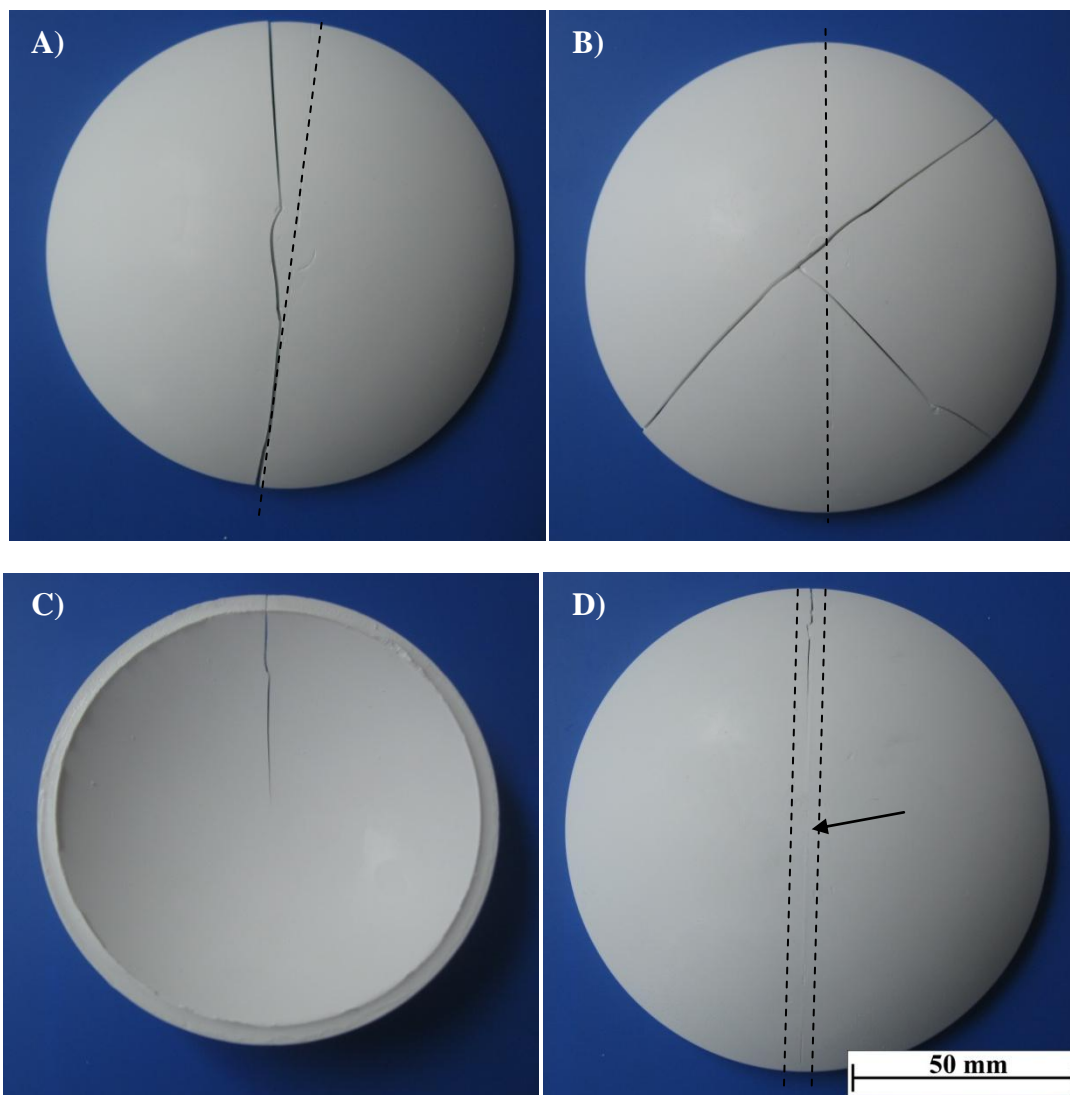
vzhledem ke své malé velikosti vysušena podstatně rychleji nežli její okolí. Gradient obsahu vlhkosti pak vyvolal podstatné tahové napětí [29] a spolu se vzniklým rádiem vytvořily ideální podmínky pro iniciaci trhliny po odstranění polymerního síťoví. Při plnění dalších forem bylo přistoupeno k neúplnému plnění forem tak, aby nemohlo docházet ke vzlínání.



Obr. 69: Vztlínání suspenze

Čtvrtý kryt byl poškozen při rozebírání formy. Po omytí poškozeného krytu bylo v okolí dělicí roviny patrné nedokonalé zgelování suspenze. Tímto způsobem došlo k vytvoření nežádoucího vrubu. Tato domněnka se potvrdila při odlití dalšího krytu, kdy došlo k poškození právě v těchto místech, viz Obr. 70C, D. Možným důvodem k nedokonalé gelaci mohlo být vztlínání těkavé složky separačního přípravku z prostoru mezi spodními díly formy v průběhu gelace. Spodní díly formy byly vymazávány před složením, a je tedy možné, že došlo k uzavření určitého množství těkavé složky mezi nimi. U dalších pokusů bylo vymazání prováděno až po spojení spodních dílů formy.

U tohoto krytu však bylo přikročeno k částečné změně postupu sušícího procesu. Hlavní změnou bylo zařazení sušení v roztoku polyethylenglykolu (dále jen PEG), který funguje na principu osmotického sušení. Síťoví gelu neumožňuje vniknutí polymerních molekul PEGu a chová se jako polopropustná membrána. Ta dovolí odcházet molekulám vody z gelu do PEGu, který je touto vodou v podstatě ředěn [52]. Dle [53] poskytuje roztok PEGu rovnoměrnější medium nežli metody pracující se vzduchem jako medium. Roztok dále tvoří oporu vzorku a snižuje tak možnost ohybu a jiných deformací tvaru. Hlavní výhoda spočívá v nemožnosti příliš rychlého vysušení jakékoliv oblasti na vzorku. Díky tomu je výrazně snížen vliv zbytkových napětí při sušení. Aby bylo zabráněno vniku molekul PEGu do vzorku, byl dle [53] vybrán PEG s molekulovou hmotností $M_n=80\,000$ g/mol. Takto velké molekuly vykazují nejmenší stupeň infiltrace.

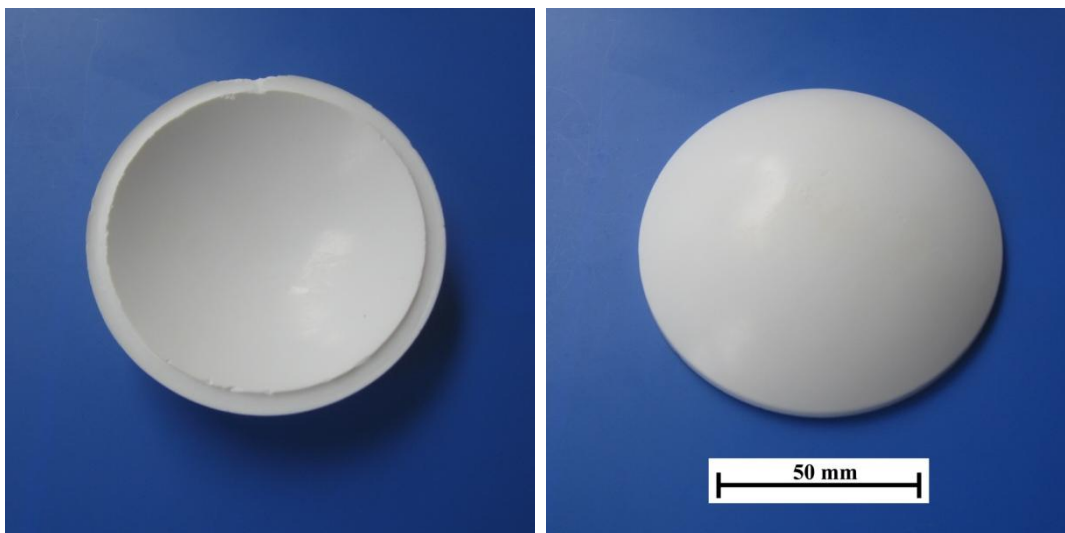


Obr. 70: Poškozené kryty: A) iniciace v dělicí rovině, B) iniciace v oblasti pod podpěrou horního dílu, C) pohled na spodní stranu krytu s trhlinou v dělicí rovině, D) pohled na horní stranu s viditelnou dělicí rovinou; čárkovaná úsečka zvýrazňuje dělicí rovinu

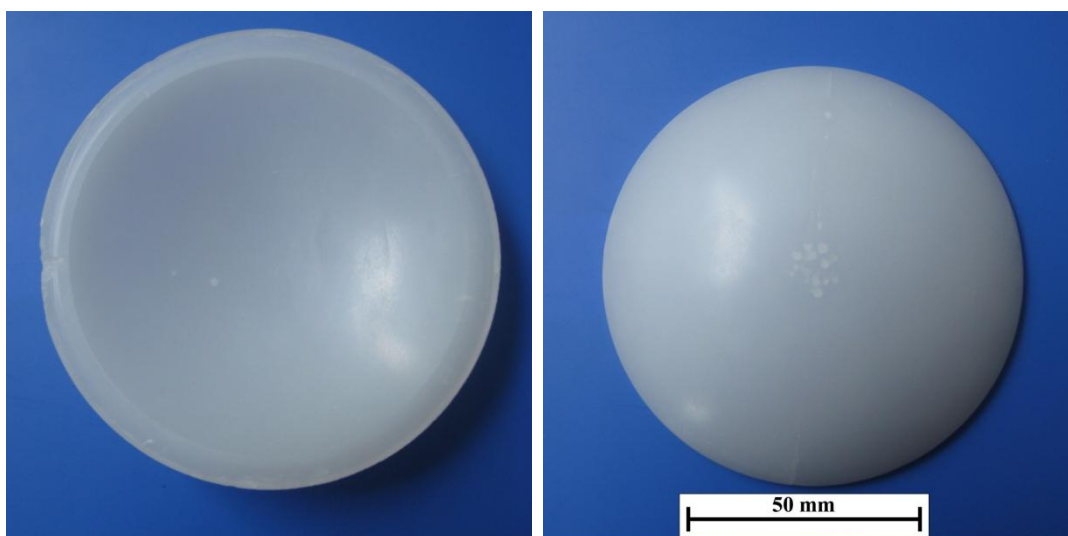
U krytu číslo 6 byl jako separační přípravek použit roztok na bázi parafínu. Po skoro dokonalém vyjmutí z formy (malý vrub na okraji, zabroušen před sušením) byl kryt umístěn na sušení do PEGu. Při něm docházelo k největšímu úbytku vody v prvních pěti hodinách. Kryt byl ponechán v roztoku po dalších 20 hodin a poté byl přemístěn do sušicí komory. Po dosažení 30% úbytku vody byl kryt opět po 24 hodin umístěn do roztoku, tak aby došlo ke zhomogenizování vysušených oblastí. Poté byl opět klasickým způsobem sušen v kontrolovaných podmínkách sušicí komory. Po vysušení byl kryt vyžhán na 800 °C pro odstranění pojiva. Po úspěšném žhání byl kryt předslinut na teplotě 1305 °C po dobu 2 hodin. Předslinutý kryt je uveden na Obr. 71. Na horní straně není oproti předchozím pokusům viditelná dělicí rovina.

Kryt byl dále umístěn do HIPu na teplotu 1250 °C po dobu 2 hodin a tlaku 198 MPa. Výsledný vzhled krytu je uveden na Obr. 72, kde je možno pozorovat malé množství povrchových defektů. Ty by bylo možné dodatečným leštěním odstranit. Vzhledem

k přípravě, kdy byl použitý prášek TM-DAR pouze míchán po dobu 24 hodin, namísto 48 hodin mletí, a také vzhledem k jeho tloušťce okolo 5 mm, je dosažená průsvitnost velmi vysoká. V případě použití kvalitnějšího prášku a postupu přípravy spojeného se zbrúšením a vyleštěním krytu, by bylo teoreticky možné dosáhnout transparentních vlastností.



Obr. 71: Slinutý kryt



Obr. 72: Výsledný vzhled krytu po HIPu

6 ZÁVĚR

Výsledky práce prokázaly, že metoda gel casting spolu s isostatickým lisováním za tepla umožňuje přípravu rozměrných transparentních těles. Jako nejobtížnější krok byla identifikována operace sušení. Rozměrná tělesa bylo možné připravit v podmínkách řízené atmosféry, popřípadě v kombinaci s osmotickým sušením v polyetylenglykolu. U disků z materiálu TM-DAR bylo dosaženo střední velikosti zrna 381,2 nm. U disků z materiálu TM-UF pak 301,7 nm. U transparentních disků se podařilo dosáhnout velmi vysoké reálné přímočaré propustnosti dosahující až hodnoty 72,28 % při vlnové délce 632,8 nm a tloušťce disku 0,8 mm. Tato hodnota propustnosti je nejvyšší z dosud publikovaných výsledků. Díky malé velikosti zrna byla na připravených vzorcích naměřena velmi vysoká tvrdost $HV10 = 22,5$ GPa. Indentační metodou byla zjištěna vysoká lomová houževnatost dosahující hodnoty až 3,99 MPam^{0,5}. Zjištěný Youngův modul pružnosti 399,6 GPa odpovídá teoretickým hodnotám pro téměř dokonale hutný materiál. Průměrná pevnost v ohybu byla zjištěna 493,8 MPa. Weibullova analýza a analýza lomových ploch ukázaly, že měření bylo ovlivněno přípravou zkušebních těles. Kritické defekty pro šíření trhlin souvisely s broušením zkušebních trámek.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WANG, S.F., J. ZHANG, D.W. LUO, F. GU, D.Y. TANG, Z.L. DONG, G.E.B. TAN, W.X. QUE, T.S. ZHANG, S. LI a L.B. KONG. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*. 2012, č. 41.
- [2] KRELL, A., T. HUTZLER, J. KLIMKE a E. STRASSBURGER. Single and polycrystalline transparent ceramic armor with different crystal structure. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, roč. 96, č. 9, s. 2718-2721.
- [3] WEI, Gc. Transparent ceramics for lighting. *Journal Of The European Ceramic Society*. ELSEVIER SCI LTD, 200901, vol. 29, issue 2, s. 237-244.
- [4] STRASSBURGER, E. Ballistic testing of transparent armour ceramics. *Journal Of The European Ceramic Society*. ELSEVIER SCI LTD, 200901, vol. 29, issue 2, s. 267-273.
- [5] TRUNEC, M., K. MACA a R. CHMELIK. Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier Ltd, 2015, roč. 35, č. 3, s. 1001-1009.
- [6] LALLEMANT, L., G. FANTOZZI, V. GARNIER a G.BONNEFONT. Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. *Journal of the European Ceramic Society*. 201208, roč. 32, č. 11, s. 2909-2915.
- [7] KRELL, A., J. KLIMKE a T. HUTZLER. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues. *Optical Materials*. 2009, roč. 31, č. 8, s. 1144-1150.
- [8] KRELL, A., J. KLIMKE a T. HUTZLER. Advanced spinel and sub-microm Al₂O₃ for transparent armour applications. *Journal Of The European Ceramic Society*. ELSEVIER SCI LTD, 2009, vol. 29, issue 2, s. 275-281.
- [9] KRELL, A., T. HUTZLER a J. KLIMKE. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal Of The European Ceramic Society*. ELSEVIER SCI LTD, 200901, vol. 29, issue 2, s. 207-221.
- [10] PREHRADNÁ, J. *Příprava rozměrných a tvarově složitých keramických dílů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 50 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Martin Trunec, Dr.
- [11] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013, xxxiii, 766 s. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [12] Polarization. In: *Openstax College Physics* [online]. 2014 [cit. 2015-03-13]. Dostupné z: <http://philschatz.com/physics-book/contents/m42522.html>
- [13] APETZ, R. a Mpb. VAN BRUGGEN. Transparent alumina: A light-scattering model. *Journal Of The American Ceramic Society*. AMER CERAMIC SOC, 200303, vol. 86, issue 3, s. 480-486.

- [14] NISHIYAMA, N., T. TANIGUCHI, H. OHFUJI, K. YOSHIDA, F. WAKAI, Bn. KIM, H. YOSHIDA, Y. HIGO, A. HOLZHEID, O. BEERMANN, T. IRIFUNE, Y. SAKKA a K. FUNAKOSHI. Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7 GPa and 800 degrees C. *Scripta Materialia*. PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, 201309, vol. 69, issue 5, s. 362-365.
- [15] KLIMKE, J., M. TRUNEC a A. KRELL. Transparent Tetragonal Ytria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence. *Journal Of The American Ceramic Society*. WILEY-BLACKWELL, 201106, vol. 94, issue 6, s. 1850-1858.
- [16] KIM, Bn., K. HIRAGA, K. MORITA, H. YOSHIDA, T. MIYAZAKI a Y. KAGAWA. Microstructure and optical properties of transparent alumina. *Acta Materialia*. PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, 200903, roč. 57, č. 5, s. 1319-1326.
- [17] KRELL, A., T. HUTZLER, J. KLIMKE a A. POTTHOFF. Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders. *Journal Of The American Ceramic Society*. WILEY-BLACKWELL PUBLISHING, INC, 2010, roč. 93, č. 9, s. 2656-2666.
- [18] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003, xv, 1086, [1] p. ISBN 00-704-9439-8.
- [19] ITATANI, K., T. TSUJIMOTO a A. KISHIMOTO. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing. *Journal Of The European Ceramic Society*. ELSEVIER SCI LTD, 2006, vol. 26, 4-5, s. 639-645.
- [20] LUO, J., Z. ZHONG a J. XU. Yttrium oxide transparent ceramics by low-temperature microwave sintering. *Materials Research Bulletin*. 2012, vol. 47, issue 12, s. 4283-4285.
- [21] MCCAULEY, JW. , P. PATEL, Mw. CHEN, G. GILDE, E. STRASSBURGER, B. PALIWAL, Kt. RAMESH a Dp. DANDEKAR. AION: A brief history of its emergence and evolution. *Journal Of The European Ceramic Society*. ELSEVIER SCI LTD, 2009, roč. 29, č. 2, s. 223-236.
- [22] BERNARD-GRANGER, G., Ch. GUIZARD a N. MONCHALIN. Sintering of an Ultrapure α -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2011, 8(2): 366-382.
- [23] BERA, O. a M. TRUNEC. Optimization of fine alumina gelcasting using in situ dynamic rheology. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, vol. 95, issue 9, s. 2849-2856.
- [24] NEWPORT CORPORATION. *Sapphire Optical Windows [online]*. 2015 [cit. 2015-03-07]. Dostupné z: http://www.newport.com/Sapphire-Optical-Windows/378626/1033/info.aspx#tab_orderinfo

- [25] O, Yt., Jb. KOO, Kj. HONG, Js. PARK a DC. SHIN. Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microst.* ELSEVIER SCIENCE SA, 2004, roč. 374, 1-2, s. 191-195.
- [26] KRELL, A., P. BLANK, Hw. MA, T. HUTZLER, Mpb. VAN BRUGGEN a R. APETZ. Transparent sintered corundum with high hardness and strength. *Journal Of The American Ceramic Society.* AMER CERAMIC SOC, 200301, vol. 86, issue 1, s. 12-18.
- [27] KLEMENT, R., S. ROLC, R. MIKULIKOVA a J. KRESTAN. Transparent armour materials. *Journal Of The European Ceramic Society.* ELSEVIER SCI LTD, 2008, roč. 28, č. 5, s. 1091-1095.
- [28] *Advanced ceramics for dentistry.* 1st ed. Waltham: Butterworth-Heinemann, 2014, s. 123-147. ISBN 978-0-12-394619-5.
- [29] RAHAMAN, M. *Ceramic processing and sintering.* 2nd ed. New York: M. Dekker, c2003, xiii, 875 p. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 23. ISBN 08-247-0988-8.
- [30] SIGMUND, Wm., Ns. BELL a L. BERGSTROM. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. *Journal Of The American Ceramic Society.* AMER CERAMIC SOC, 2000, vol. 83, issue 7, s. 1557-1574.
- [31] LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.* American Ceramic Soc, 2000, roč. 83, č. 10, s. 2341-2359.
- [32] KANG, S.L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure.* 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, xii, 265 s. ISBN 07-506-6385-5.
- [33] GRASSO, S., Bn. KIM, Cf. HU, G. MAIZZA a Y. SAKKA. Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering. *Journal Of The American Ceramic Society.* WILEY-BLACKWELL PUBLISHING, INC, 201009, vol. 93, issue 9, s. 2460-2462.
- [34] JIN, X., L. GAO a J. SUN. Highly Transparent Alumina Spark Plasma Sintered from Common-Grade Commercial Powder: The Effect of Powder Treatment. *Journal of the American Ceramic Society.* Malden, USA: Blackwell Publishing Inc, 201005, roč. 93, č. 5, s. 1232-1236.
- [35] KRAUSE, C., ORNL's Gelcasting: Molding the Future of Ceramic Forming?. *Oak Ridge National Laboratory* [online]. 2000 [cit. 2015-03-14]. Dostupné z: <http://web.ornl.gov/info/ornlreview/rev28-4/text/gelcast.htm>
- [36] OMATETE, O., O., Mark A. JANNEY a Stephen D. NUNN. Gelcasting: From laboratory development toward industrial production. *Journal of the European Ceramic Society.* 1997, roč. 17, č. 2, s. 407-413.

- [37] BANSAL, N. P. a A. R. (Aldo R.) BOCCACCINI. *Ceramics and composites processing methods*. Hoboken, N.J: Wiley, 2012, x, 585 s. : ill. ISBN 9780470553442.
- [38] HA, J.. Effect of atmosphere type on gelcasting behavior of Al₂O₃ and evaluation of green strength. *Ceramics International*. 2000, roč. 26, č. 3, s. 251-254.
- [39] BERA, O. a M. TRUNEC. Optimization of fine alumina gelcasting using in situ dynamic rheology. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, vol. 95, issue 9, s. 2849-2856.
- [40] ČSN EN 993-1: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti. Český normalizační institut, 1996
- [41] ČSN EN 623-3: Speciální technická keramika - Monolitická keramika - Všeobecné a strukturální vlastnosti. Část 3, Stanovení velikosti zrn, Český normalizační institut, 2002
- [42] MENDELSON, MEL I. 1969. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 52(8): 443-446.
- [43] ČSN EN 843-1: Speciální technická keramika - Mechanické vlastnosti monolitické keramiky při pokojové teplotě - Část 1: Stanovení pevnosti v ohybu, Český normalizační institut, 2007
- [44] ASTM C1548-02. *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poissons's Ratio of Refractory Materials by Impulse Excitation of Vibration*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.
- [45] KRELL, A. a E. STRASSBURGER. Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals. *Materials Science & Engineering A*. 2014, 597(A): 422-430.
- [46] KRELL, A. A new look at the influences of load, grain size and grain boundaries on the room temperature hardness of ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1998, 16(4): 331-335.
- [47] KRELL, A. A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics. *Materials Science & Engineering A*. 1998, 245(2): 277-284.
- [48] QUINN, G. D., J. J. SWAB a M. J. SLAVIN. *A Proposed Standard Practice for Fractographic Analysis of Monolithic Advanced Ceramics*. Army Lab Command Watertown MA Material Technology Lab, 1990.
- [49] ROUSSEL, N., L. LALLEMANT, Jy. CHANE-CHING, S. GUILLEMET-FRISTCH, B. DURAND, V. GARNIER, G. BONNEFONT, G. FANTOZZI, L. BONNEAU, S. TROMBERT a D. GARCIA-GUTIERREZ. Highly Dense, Transparent-Al₂O₃ Ceramics From Ultrafine Nanoparticles Via a Standard SPS Sintering. *Journal Of The American Ceramic Society*. WILEY-BLACKWELL, 201304, vol. 96, issue 4, s. 1039-1042.

- [50] BRAUN, A., G. FALK a R. CLASEN. Transparent Polycrystalline Alumina Ceramic with Sub-Micrometre Microstructure by Means of Electrophoretic Deposition. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006, **37**(4): 293-297.
- [51] KIM, B., Keijiro HIRAGA, K. MORITA a H. YOSHIDA. Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Materialia*. 2007, **57**(7): 607-610.
- [52] TRUNEC, M. Osmotic drying of gelcast bodies in liquid desiccant. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, 31(14): 2519-2524.
- [53] BARATI, A., M. KOKABI a M. H. N. FAMILI. Drying of gelcast ceramic parts via the liquid desiccant method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, 23(13): 2265-2272.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a	[mm]	polovina úhlopříčky vtisku
a	[K ⁻¹]	lineární tepelná roztažnost
B	[mm]	výška trámku
c	[mm]	součet poloviny úhlopříčky vtisku a délky trhliny
c _v	[ms ⁻¹]	rychlost světla ve vakuu/vzduchu
c _m	[ms ⁻¹]	rychlost světla v materiálu
C _{abs}	[mm ⁻¹]	absorpční koeficient
d	[mm]	měřítko
D	[mm]	vzdálenost podpěr
E	[GPa]	Youngův modul pružnosti
f _f	[Hz]	rezonanční frekvence
g	[ms ⁻²]	tíhové zrychlení
HV1	[GPa]	tvrdost měřená dle Vickerse při zatížení 1 kg
HV10	[GPa]	tvrdost měřená dle Vickerse při zatížení 10 kg
k	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]	tepelná vodivost
k _E	[ms ⁻¹ Pa ⁻¹]	součinitel vypařování
K _{IC}	[MPam ^{0,5}]	lomová houževnatost
l	[mm]	délka smyšlené úsečky
l ₀	[mm]	délka trámku po obroušení
l ₁	[mm]	délka trámku po slinování
L	[mm]	délka trámku
m	[kg]	hmotnost
m	[-]	Weibullův modul
M _n	[g mol ⁻¹]	molekulová hmotnost
n	[-]	index lomu
n _e	[-]	index lomu mimořádného paprsku
n _o	[-]	index lomu řádného paprsku
n _p	[-]	počet průsečíků
N	[-]	počet měření
p _v	[Pa]	nasycený tlak par
p _a	[Pa]	parciální tlak par nad kapalinou
P	[N]	přítlačná síla
P _f	[-]	pravděpodobnostní faktor poškození
r	[mm]	poloměr zrna
R	[-]	celkové ztráty odrazem od povrchů
R _{teor.}	[-]	teoretické celkové ztráty odrazem od povrchů
R ₁	[-]	odrazivost na rozhraní materiálů
S	[mm ²]	povrch částic,
S	[mm ²]	povrch vzorku
t	[mm]	tloušťka
T	[°C]	teplota
T ₁	[%]	původní intenzita
T ₂	[%]	přepočtená intenzita
T _k	[-]	korekční faktor
T _m	[°C]	teplota tuhnutí
T _{th}	[-]	teoretický limit propustnosti
T _{TFT}	[-]	celková dopředná propustnost
T _{IT}	[-]	přímočará propustnost

T_{RT}	[-]	reálná přímočará propustnost
V_E	[m/s]	rychlost vypařování
V	[mm ³]	objem vzorku
V_0	[mm ³]	původní objem
V_1	[mm ³]	konečný objem
W	[mm]	tloušťka trámku
x	[mm]	skutečná velikost zrna

α	[-]	označení fáze
α_1, α_2	[°]	úhly dopadajícího a odraženého paprsku
γ	[-]	označení fáze
γ^{sg}	[J]	energie rozhraní mezi pevnou látkou a plynem
γ^{ss}	[J]	energie rozhraní mezi dvěma pevnými látkami
Δn	[-]	dvojlom
ε_L	[-]	délkové smrštění
ε_V	[-]	objemové smrštění
λ	[nm]	vlnová délka
ρ	[gcm ⁻³]	hustota
ρ_{H_2O}	[kgm ⁻³]	hustota destilované vody
ρ_{rel}	[%]	relativní hustota
ρ_{teor}	[gcm ⁻³]	teoretická hustota
ρ_{VO}	[%]	objem otevřených pórů
ρ_{VU}	[%]	objem uzavřených pórů
σ	[MPa]	ohybová pevnost
σ_o	[MPa]	Weibullova ohybová pevnost

AION	aluminium oxynitride	oxynitrid hliníku
ALON	aluminium oxynitride	komernčí název
AM	acrylamide	akrylamid
APS	ammonium persulfate	peroxodisíran amonný
FCC	face centered cubic	prostorově plošně středěná
HIP	hot isostatic pressing	isostatické lisování za tepla
HMAM	hydorxymethylacrylamide	hydroxomethylakrylamid
HP	hot pressing	lisování za tepla
IT	in-line transmission	přímočará propustnost
IR	infrared	infračervené spektrum
MAM	methacryamide	methakrylamid
MBAM	methylenebisacrylamide	methylenbisakrylamid
NVP	n-vinyl pyrrolidone	n-vinyl pyrrolidon
PCA	polycrystalline alumina	polykrystalický oxid hlinitý
PE	polyethylene	polyetylen
PEG	polyethyleneglycol	polyetylenglykol
PS	polystyrene	polystyren
PS	pressure-less sintering	beztlaké slinování
PVC	polyvinylchloride	polyvinylchlorid
PEGDMA	poly(ethyleneglycol)dimethacrylate	poly (etylenglykol) dimethakrylát
TEMED	tetramethylethylenediamine	tetramethylethyldiamin
RIT	real in-line transmission	reálná přímočará propustnost
SPS	spark plasma sintering	slinování plasmovým výbojem
TFT	total forward transmission	celková dopředná propustnost
TR	total reflection	celková odrazivost
YAG	yttrium aluminate garnet	yttrito hlinitý granát
YAM	yttrium aluminate monoclinic	monoklinický yttritý hlinitan
YAP	yttrium aluminate perovskite	yttrito hlinitý perovskit
3%YSZ	yttria stabilized zirconia	oxid zirkoničitý stabilizovaný 3hm.% oxidu yttritého

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

- Obr. 1: Rozdíl mezi transparentností (napravo) a transluceností (nalevo)
- Obr. 2: Vliv tloušťky a vzdálenosti od předmětu na transparentnost
- Obr. 3: A) Polarizace světla při dvojlomu, B) dvojlom na monokrystalu kalcitu
- Obr. 4: Vliv drsnosti povrchu na odraz světla
- Obr. 5: Schéma typických příčin ztráty transparentnosti
- Obr. 6: Schéma metody celkové dopředné propustnosti
- Obr. 7: Schéma metody celkového odrazu
- Obr. 8: Schéma metody reálné přímočaré propustnosti
- Obr. 9: Spinelový disk připravený zpracováním velmi jemných prášků
- Obr. 10: Komerční produkty z materiálu ALONTM
- Obr. 11: A) Závislost ceny safírového skla na průměru a tloušťce, B) příklad safírového skla
- Obr. 12: Vliv tloušťky vzorku a vlnové délky na hodnotu RIT
- Obr. 13: Teoretická závislost RIT na velikosti zrna
- Obr. 14: Dosažené experimentální hodnoty RIT v posledních letech
- Obr. 15: Dosažené experimentální hodnoty RIT v posledních letech pomocí předslinutí a následného použití HIPu
- Obr. 16: Porovnání teoretické a experimentální závislosti hodnoty RIT na velikosti zrna
- Obr. 17: Struktura balistického kompozitu
- Obr. 18: Sodíková výbojka
- Obr. 19: A) Čočka fotoaparátu mobilního telefonu, B) uspořádání transparentních keramických čoček, C) zmenšení ohniskové vzdálenosti oproti klasickým čočkám
- Obr. 20: Diagram přípravy technických keramik
- Obr. 21: Příklady různě složitých systémů keramických částic
- Obr. 22: Tvarování keramického polotovaru
- Obr. 23: Princip jednoosého lisování
- Obr. 24: Princip elektrostatické a stérické stabilizace
- Obr. 25: Schéma slip castingu
- Obr. 26: Obecný princip přímých licích metod
- Obr. 27: Jednoduché schéma principu stereolitografie
- Obr. 28: Stadia průběhu sušení
- Obr. 29: Grafické znázornění působení hnačí síly
- Obr. 30: Mechanismy transportu hmoty
- Obr. 31: Stadia pórovitosti
- Obr. 32: Schéma radikálové polymerizace
- Obr. 33: Vývojový diagram gel castingu
- Obr. 34: Přehled strukturních vzorců používaných monomerů, aktivátoru a katalyzátoru
- Obr. 35: Vliv atmosféry při gelaci na povrch vzorku
- Obr. 36: Použitý žihací režim
- Obr. 37: Příklad slinovacího režimu
- Obr. 38: Příklad HIPovacího režimu
- Obr. 39: Rozměry trámku pro 4-bodový ohyb

Obr. 40: Původní sestava formy kulového vrchlíku
Obr. 41: Forma pro odlévání krytu, A) úprava horního dílu, B) sestava formy, C) spodní díl formy, D) horní díl formy
Obr. 42: Uložení formy do exsikátoru
Obr. 43: A) Analytické váhy Mettler, B) density kit, C) vakuovatelný exsikátor
Obr. 44: Uspořádání smyšlených úseček pro měření střední velikosti zrna
Obr. 45: Uložení trámku v přípravku pro 4-bodový ohyb
Obr. 46: Schéma uložení zkušebního trámku pro 4-bodový ohyb
Obr. 47: Měření metodu RIT, A) měření na vzduchu, B) měření v imerzní kapalině
Obr. 48: Rozměry vpichu a vybíhajících trhlin
Obr. 49: Sušení vzorků DAR
Obr. 50: Sušení vzorků UF série 5
Obr. 51: Sušení vzorků UF série 4
Obr. 52: Vliv napětí na polotovar, A) gradientní obsah vody a působící tahová napětí, B) vliv tahových napětí, C) rozhraní působících tahových napětí, D) možné gradientní pole a působící napětí ve vodorovném řezu diskem, E) prasklý disk kvůli působícímu napětí
Obr. 53: Trámky pro měření pevnosti 4 bodovým ohybem,
Obr. 54: Závislost ohybového zatížení na čase
Obr. 55: Vyhodnocení 4-bodového ohybu Weibullovou statistikou
Obr. 56: Pozměněné vyhodnocení 4-bodového ohybu Weibullovou statistikou
Obr. 57: A) Iniciace lomu z rohu trámku, B) z povrchu trámku
Obr. 58: Iniciace lomu z defektů vzniklých broušením
Obr. 59: Škrábance na povrchu trámků
Obr. 60: Porovnání velikosti zrna ve stavu předslinutém a HIPovaném
Obr. 61: Mikrostruktura vybraných vzorků po předslinutí (nalevo) a po HIPování (napravo), A) UF 4-32, B) UF 5-3, C) DAR 5
Obr. 62: Grafické porovnání transparentnosti jednotlivých disků
Obr. 63: Transparentní disk UF 4-75, průměr 77 mm, A) na textu, B) 25 mm nad textem
Obr. 64: Transparentní disky průměr 30,6 mm, A) DAR 5, B) UF 5-6, C) UF 4-56
Obr. 65: Transparentní trámky pro 4-bodový ohyb
Obr. 66: Transparentní trámky pro uložení: A) 6,3 mm nad textem, B) 25 mm nad textem
Obr. 67: Závislost transparentnosti na velikosti zrna
Obr. 68: Dosažené hodnoty transparence v závislosti na velikosti zrna
Obr. 69: Vztlínání suspenze
Obr. 70: Poškozené kryty, A) iniciaci v dělicí rovině, B) iniciace v oblasti pod podpěrou horního dílu, C) pohled na spodní stranu krytu s trhlinou v dělicí rovině, D) pohled na horní stranu s viditelnou dělicí rovinou
Obr. 71: Slinutý kryt
Obr. 72: Výsledný vzhled krytu po HIPu

- Tab.1: Mechanické vlastnosti materiálů pro transparentní pancíře
- Tab. 2: Mechanické vlastnosti transparentní PCA
- Tab. 3: Složení použitých suspenzí
- Tab. 4: Přehled označení vzorků, jejich konečného stavu a použití
- Tab. 5: Relativní hustota a podíl otevřené a uzavřené pórovitosti
- Tab. 6: Výsledky měření Youngova modulu
- Tab. 7: Měření tvrdosti a lomové houževnatosti
- Tab. 8: Určení délkového smrštění
- Tab. 9: Výsledky pro 4-bodový ohyb
- Tab. 10: Výsledná Weibullova pevnost a modul
- Tab. 11: Velikosti zrna po předslinutí(P) a po HIPování(H)
- Tab. 12: Transparence jednotlivých disků měřená metodou RIT

PŘÍLOHA

Literární přehled vlastností transparentních Al₂O₃

rok vydání článku	zdroj	RIT* [%]	metoda přípravy	metoda slinování	střední velikost zrna [μm]
2012	6	30,1	freeze drying	SPS	1,17
2012	6	52,0	slip casting C1	SPS	0,48
2012	6	53,1	slip casting C2	SPS	0,44
2012	6	45,6	slip casting+CIP	SPS	0,48
2012	6	52,9	filter pressing	SPS	0,43
2014	5	44,7	gelcasting	PS + HIP	0,598
2014	5	64,8	gelcasting	PS + HIP	0,468
2014	5	66,1	gelcasting	PS + HIP	0,439
2014	5	65,2	gelcasting	PS + HIP	0,465
2014	5	66,3	gelcasting	PS + HIP	0,443
2014	5	56,5	gelcasting	PS + HIP	0,504
2014	5	65,4	gelcasting	PS + HIP	0,4
2014	5	68,4	gelcasting	PS + HIP	0,409
2014	5	68,6	gelcasting	PS + HIP	0,369
2013	49	71,0	slip casting	SPS	0,26
2010	33	64,0	uniaxiální lisování	SPS	0,2
2003	26	40,0	mokrě lití	PS + HIP	0,55
2003	26	47,0	mokrě lití	PS + HIP	0,53
2003	26	53,0	mokrě lití	PS + HIP	0,62
2003	26	55,0	mokrě lití	PS + HIP	0,59
2011	23	54,0	vakuové lití	PS + HIP	0,85
2011	23	51,0	vakuové lití	PS + HIP	0,56
2011	23	56,0	vakuové lití	PS + HIP	0,49
2011	23	58,0	vakuové lití	PS + HIP	0,58
2009	9	55,8	slip casting	PS + HIP	0,38
2009	9	66,8	slip casting	PS + HIP	0,34
2009	9	61,5	slip casting	PS + HIP	0,5
2006	50	49,9	elektroforetická depozice		0,8
2007	51	47,0	SPS	-	0,27

* hodnota RIT při $\lambda \approx 640$ nm, $t = 0,8$ mm