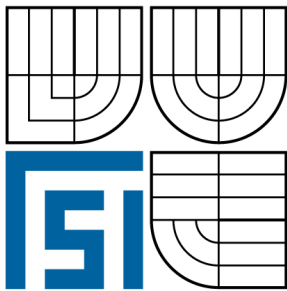


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

ZHUTŇOVÁNÍ KERAMICKÝCH NANOČÁSTICOVÝCH SUSPENZÍ POMOCÍ Odstředivých sil

COMPACTION OF CERAMIC NANOPARTICLE SUSPENSIONS BY CENTRIFUGAL FORCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JIŘÍ MIŠÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN TRUNEC, Dr.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jiří Mišák

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

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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

Zhutňování keramických nanočásticových suspenzí pomocí odstředivých sil

v anglickém jazyce:

Compaction of ceramic nanoparticle suspensions by centrifugal forces

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nanokrystalické keramiky představují perspektivní materiály s unikátními vlastnosti, které vyplývají z jejich nanostrukturního charakteru. Příprava takových těles probíhá zhutňováním a slinováním keramických nanočástic. Nanometrové rozměry výchozích keramických částic a jejich velký měrný povrch však vyžadují pokročilé metody tvarování a zhutňování, které umožní vytvoření homogenních polotovarů s malými póry. Jenom takové polotovary je možné slinout do zcela hutných těles se zachováním nanokrystalické struktury. Jednu z možností homogenního zhutňování nanočástic představuje vysokorychlostní odstředování nanočásticových suspenzí. Při výzkumu této metody je třeba se zaměřit na dva problémy a to na přípravu stabilní, dispergované suspenze a na odstředivé zhutnění nanočástic a vysušení takto vzniklých polotovarů.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je vytvořit keramické polotovary z vybraných nanočásticových materiálů pomocí metody vysokorychlostního odstředování a srovnat jejich strukturu a slinovací chování s polotovary vytvořenými běžnými tvarovacími metodami.

Seznam odborné literatury:

1. D. J. Shanefield: Organic additives and ceramic processing, second edition: With application in powder metallurgy, ink, and paint. Kluwer Academic Publishers, Norwell, 1998.
2. M. N. Rahaman: Ceramic Processing. CRC Press, Boca Raton, 2006.
3. J. A. Lewis: Colloidal Processing of Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 83, 2000, 2341-59.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Martin Trunec, Dr.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/2009.

V Brně, dne 29.10.2008

L.S.

prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

V bakalářské práci byla zkoumána možnost zhutňování keramických suspenzí připravených z oxidu hlinitého s velikostí částic 100 nm pomocí odstředivých sil. Byla popsána homogenita odstředěných těles v závislosti na rychlosti odstředování. Bylo ukázáno, že z odstředěných těles lze získat homogenní destičkové vzorky s pravidelným a hutným uspořádáním částic. Struktura takto připravených vzorků a jejich slinovací chování předčilo vzorky připravené isostatickým lisováním za studena. Podobných vlastností bylo dosaženo u vzorků odstředěných z koncentrované suspenze (47,5 obj.%) i ze suspenze s nižší koncentrací (20 obj.%). Výhoda pravidelného a hutného uspořádání částic při zhutňování metodou odstředování byla demonstrována na přípravě transparentních keramik z odstředěných destičkových polotovarů.

Abstract

In bachelor's thesis, there was researched compacting of ceramic suspensions prepared from aluminium oxide with particle size of 100 nm by centrifugal forces. The homogeneity of centrifuged bodies was described in dependence of the speed of centrifugation. It was shown, that homogenous plate samples with regular particle packing could be prepared from centrifuged bodies. The structure and sintering behaviour of such bodies were superior to samples prepared by cold isostatic pressing. Similar properties could be reached in samples prepared from suspension with high loading (47,5 vol.%) as well as with lower loading (20 vol.%). The advantage of regular and dense particle packing by centrifugal compaction was demonstrated by manufacturing of transparent ceramic samples.

Klíčová slova:

keramika, suspenze, odstředivé síly, nanočástice, velikost póru

Keywords:

ceramics, suspension, centrifugal forces, nanoparticles, pore size

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MIŠÁK, J. Zhutňování keramických nanočásticových suspenzí pomocí odstředivých sil. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 26 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

V dne 22.5.2008

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji panu doc. Ing. Martinu Trunci, Dr. za odborný dohled a vedení v průběhu zpracování bakalářské práce a paní Ing. Zdence Skálové za odbornou asistenci při práci v laboratoři.

OBSAH

1. Úvod	1
2. Teoretická část	2
2.1. Metody mokrého tvarování	2
2.1.1. Suspenzní lití	2
2.1.2. Gelové lití	2
2.1.3. Přímé koagulační lití	2
2.1.4. Lití fólií	2
2.2. Metoda suspenzního lití	2
2.3. Metoda odstředivého lití	3
2.4. Stabilizace suspenzí	4
2.4.1. Elektrostatická stabilizace	6
2.4.2. Sterická stabilizace	6
2.4.3. Elektrosterická stabilizace	7
2.4.4. Disperzanty	8
2.5. Typy částic	8
2.5.1. Primární částice	8
2.5.2. Aglomeráty	9
2.5.3. Částice	9
2.5.4. Granule	9
2.5.5. Vločky	9
2.5.6. Koloidní částice	9
3. Cíl práce	10
4. Experimentální část	11
4.1. Materiály	11
4.2. Příprava vzorků	12
4.2.1. Příprava suspenze	12
4.2.2. Odstředění	12
4.2.3. Sušení	13
4.2.4. Žíhání	13
4.2.5. Řezání a broušení	14
4.2.6. Slinování	15
4.3. Metody hodnocení vzorků	15
4.3.1. Hustota a pórovitost	15
4.3.2. Porozimetrie	15
4.3.3. Dilatometrie	15
5. Výsledky a diskuse	16
5.1. Vliv koncentrace keramické suspenze	16
5.2. Vliv rychlosti a doby odstředování	17
5.3. Homogenita uspořádání částic ve vzorcích	18
5.4. Příprava homogenních destiček s optimálním uspořádáním	21
6. Závěr	25
7. Literatura	26

1. Úvod

Výzkum keramických materiálů zahrnuje širokou skupinu mezioborových výzkumných aktivit, jejichž výsledkem jsou nové pokročilé materiály, efektivní technologie jejich výroby a jejich užití ve výrobcích s vysokou přidanou hodnotou v mnoha odvětvích průmyslu [1]. Některé aplikace vyžadují speciální materiálové vlastnosti, které lze dosáhnout jen díky jejich nanostruktuře. Výzkum nanomateriálů a rozvoj nanotechnologií otevírá možnosti, jak těchto speciálních vlastností dosáhnout, nicméně stále je zde řada problémů, se kterými se potýkáme při jejich výrobě. Mokrý metody výroby nanokeramických materiálů stojí především na přípravě dispergované a stabilizované suspenze, která umožní zhutnit těleso na požadovanou hustotu a tím dosáhnout jeho výjimečných mechanických, optických i fyzikálních vlastností.

2. Teoretická část

2.1. Metody mokrého tvarování

Mokré techniky tvarování užívají vodná nebo organická kapalná rozpouštědla. Objemová frakce prášků (jejich obsah v kapalině) by měla být co nejvyšší s ještě přípustnou viskozitou k dosažení předepsaných geometrických tolerancí a minimalizaci smrštění a deformace. Nezbytná je optimální deaglomerace a deflokulace suspenze nebo gelu [2].

2.1.1. Suspenzní lití

Tvorba tělesa spočívá v odvodňování vysoce tekutých suspenzí přes polopropustnou stěnu (sádra nebo porézní polymer). Může zde dojít ke vzniku gradientu mikrostruktury ve směru tvorby stěny, proto je tato metoda obecně vhodná především pro tenkostěnné výrobky.

2.1.2. Gelové lití

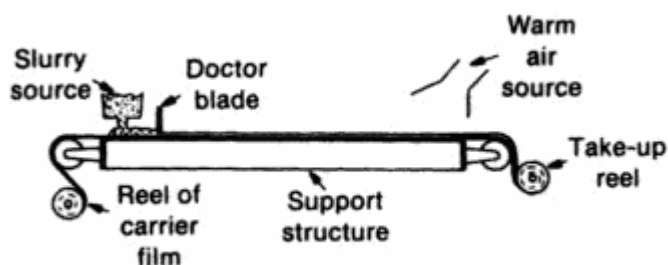
Tato metoda užívá chemicky nebo tepelně indukovaného fázového přechodu – gelace organických nebo vodných pojiv a tím mění keramickou suspenzi na tuhé těleso. Předpokladem pro tuto metodu je obsah keramické fáze v suspenzi minimálně 45 obj. %.

2.1.3. Přímé koagulační lití

Obdobná technika jako lití gelové, avšak fázovým přechodem je koagulace, čili tvorba fyzikálních vazeb mezi keramickými částicemi a tím opět přechod do tuhého tělesa.

2.1.4. Lití fólií

Suspenze obsahující prášek, pojivo, rozpouštědlo, změkčovadlo a deflokulant se lije na nekonečný běžící pás. Rozpouštědlo je odpařeno během pohybu pásu, čímž získáváme pružný polotovar keramické fólie. Na obr.1 je zobrazen jeden z typů této metody, tzv. „Doctor blade process“.

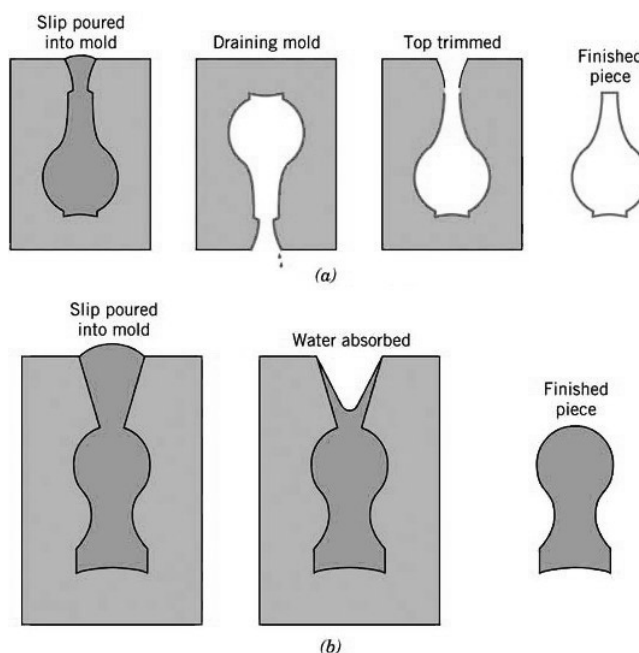


Obr.1 Schematické znázornění lití fólií [3]

2.2. Metoda suspenzního lití

Správně připravená a stabilizovaná suspenze se lije do porézní formy, která je obvykle sádrová a dobře odvádí rozpouštědlo. Část kapaliny ze suspenze se absorbuje stěnami formy a na jejich povrchu se tvoří polotvrdá vrstva keramického materiálu. Licí proces se přeruší po vytvoření požadované tloušťky vrstvy a přebytečná suspenze se vylije z dutiny formy ven jako je na obr.2a. Jak lze spatřit na obr.2b, obdobným způsobem lze tvarovat i plná tělesa, za předpokladu dostatečného množství suspenze, která je třeba doplňovat v průběhu jejího absorbování do formy. Takto připravený keramický díl má po částečném vyschnutí ve formě přijatelnou manipulační pevnost a lze z formy následně odstranit a přemístit na vysokoteplotní zpracování. Lití suspenzí je vhodné zejména pro tvarování tenkostěnných výrobků v malých

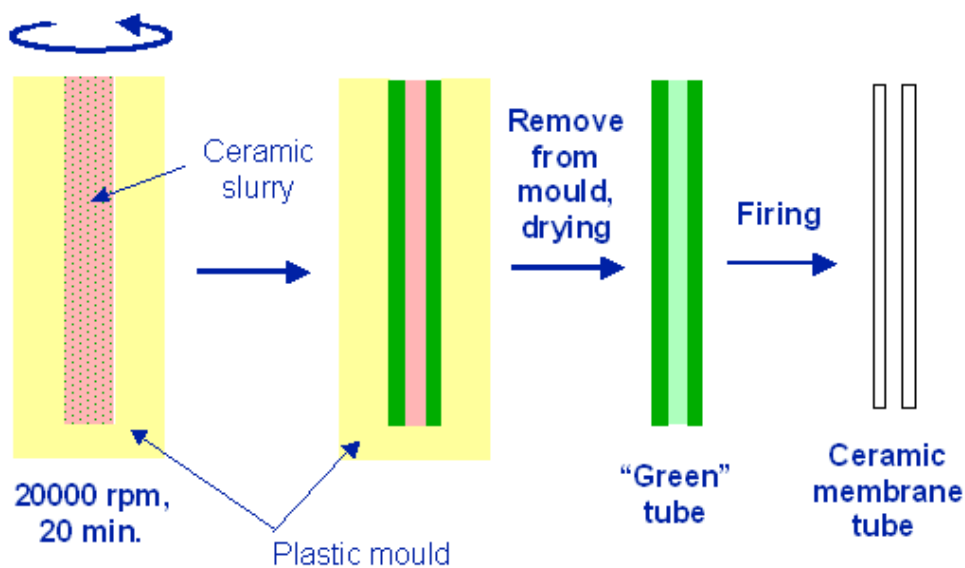
sériích. Existují však i varianty této metody, mezi kterými jsou i takové, které lze použít pro výrobu plných těles. Je to tlakové lití, vakuové lití a lití pomocí odstředivých sil [4]. Ve všech těchto variantách suspenzního lití je vnějším působením podporován odvod kapaliny do porézní formy, čímž se zrychluje celý proces a zvyšuje homogenita keramického výrobku.



Obr.2 Metoda suspenzního lití [4]

2.3. Metoda odstředivého lití

Metoda suspenzního lití pomocí odstředivých sil, někdy též nazývaná jako metoda odstředivého lití se v současnosti používá především na výrobu tenkostěnných trubiček a jim podobných předmětů. Vertikální, válcová, většinou plastová neporézní forma je naplněna keramickou suspenzí s kvalitně dispergovanými částicemi a celá je roztočena kolem vlastní osy na velmi vysoké otáčky (cca 20 000 ot/min). V průběhu odstředování jsou částice uspořádány působící silou na vnitřní stěnu formy. Po odstranění zbylé kapalné suspenze je těleso vysušeno, vyjmuté z formy a slinuto, jako ukazuje obr.3.

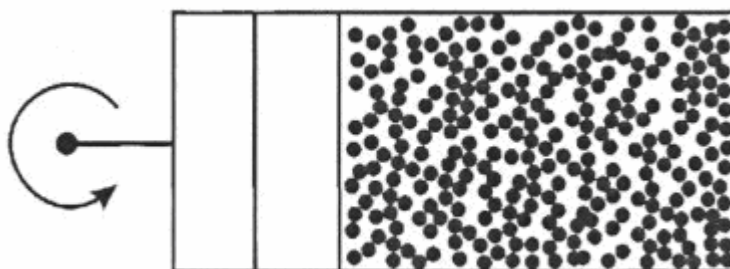


Obr.3 Metoda odstředivého lití [5]

Lze očekávat, že při použití úzce omezené distribuce velikosti kulových částic a nízkého stupně jejich aglomerace je možno touto metodou dosáhnout vysoké hustoty uspořádání částic. Vyžaduje to však použití vhodného koloidního stabilizátoru při takové koncentraci, kdy částice zůstávají dobře dispergovány v kapalině, ale zároveň mohou vytvořit koherentní tuhou strukturu. Pokud je koncentrace stabilizátoru příliš nízká, částice tvoří v kapalině vločky a to má negativní vliv na hustotu a povrch výsledného tělesa. Při vyšších koncentracích stabilizátoru může být suspenze natolik stabilní, že i po odstředění zůstává těleso v takřka kapalném stavu.

Varianta této metody, nazvaná odstředivé lití se vstřikováním je podobná konvenční metodě s tím rozdílem, že forma není naplněna suspenzí před odstředěním, ale místo toho je suspenze vstřikována do formy během odstředování. Tuto metodu vyvinul Bachmann a kol. pro výrobu trubiček pro optická vlákna. Výhodou je možnost změny složení suspenze během jejího vstřikování a tím i změnu vlastností vnitřního a vnějšího povrchu trubičky. Tato metoda však není vhodná pro odstředování plných těles [6].

Vhodná varianta odstředování pro výrobu plných těles je taková, při které forma nerotuje kolem vlastní osy, ale kolem osy procházející mimo formu. Schématická ilustrace je zobrazena na obr.4.



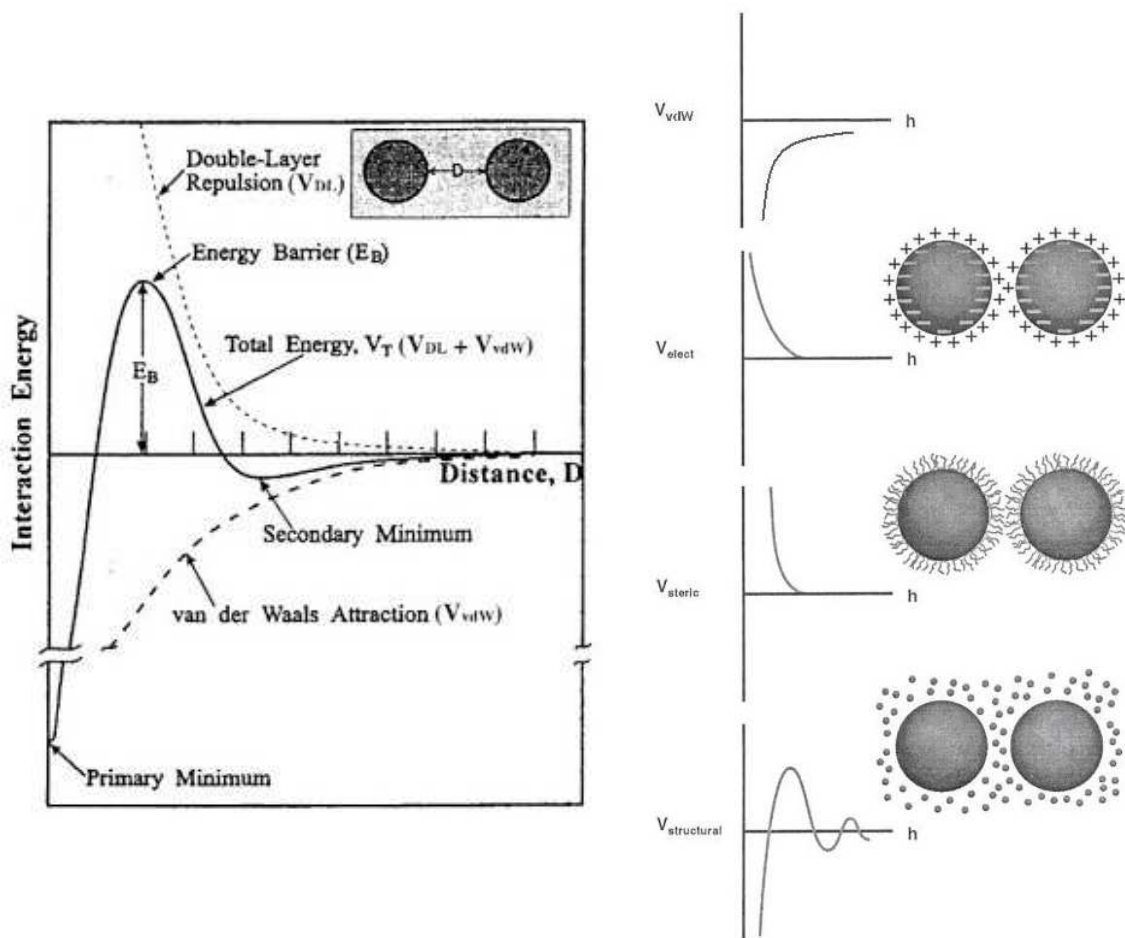
Obr.4 Varianta odstředování pro výrobu plných těles

2.4. Stabilizace suspenzí

Deaglomerace a disperze keramických částic jsou nezbytnými kroky v tvarovacích procesech ať už metodou mokrou, plastickou či suchou. Cílem je dosažení homogenního a stabilního systému elementárních částic. Je velmi důležité chápat podstatu stabilizace a umět řídit disperzi částic, které určují strukturu směsi, její vlastnosti a reologické chování. Záměrem je také charakterizovat a porozumět podrobnostem mezičásticových sil. Mezi dominantní mezičásticové síly ve většině keramických systémech patří Van der Waalsovy, elektrostatické a sterické síly [7]. Van der Waalsovy síly jsou přitažlivé, přičemž další dva uvedené typy sil jsou odpuzivého charakteru. Obr.5 znázorňuje povahu těchto sil jak samostatných, tak složených a jejich závislost na mezičásticové vzdálenosti. V některých literaturách lze nalézt i další druh sil s možným využitím v keramické technologii, a to tzv. strukturní (depletické) síly. Jejich chování však vede někdy ke zlepšení a někdy ke zhoršení stability suspenze. Celková interakční energie lze následně určit z rovnice (1)[8].

$$V_{\text{total}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{elect}} + V_{\text{steric}} + V_{\text{structural}} \quad (1)$$

kde V_{vdW} je Van der Waalsova přitažlivá interakční energie, V_{elect} je elektrostatická odpuzivá energie, V_{steric} je sterická odpuzivá energie a $V_{\text{structural}}$ je příspěvek depletické interakce.



Obr.5 Typy interakcí mezi keramickými částicemi [7,8]

Suspenní kapalina je obvykle nazývána jako rozpouštědlo, ačkoli rozpustnost keramických prášků v těchto tekutinách je zpravidla nevýznamná. Disperze prášku v rozpouštědle zahrnuje tyto 3 kroky:

- Smáčení povrchu prášku kapalinou, což má za následek náhradu rozhraní pevná látka/plyn rozhraním pevná látka/kapalina.

- Deaglomeraci, to jest roztržení slabých aglomerátů nebo silných agregátů na elementární částice. Prostý kapilární tlak rozpouštědla v pórech může rozrušit některé aglomeráty se slabými vazbami, ale všeobecně nezbytným přínosem k rozrušení agregátů je přidání mechanické energie pomocí srážek s mlecím médiem.

- Stabilizaci stavu disperze částic s ohledem k sedimentaci a reaglomeraci. Disperzant, nebo povrchově aktivní činitel hraje v těchto třech krocích významnou roli. Nejprve může snížit povrchovou energii rozhraní pevné látky/kapaliny a zlepšit smáčení. Kromě toho zefektivňuje mlecí proces a na závěr pomáhá získat stabilní suspenzi a brání reaglomeraci a sedimentaci [9].

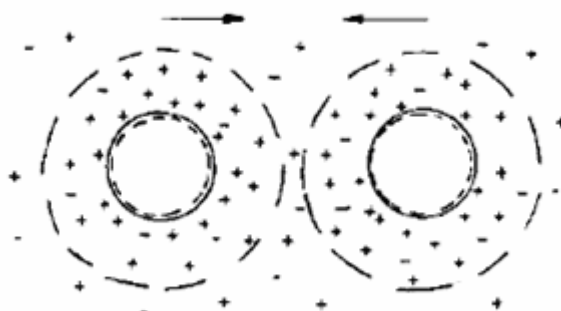
Další důležitou skutečností při stabilizaci suspenze je velikost dispergovaných částic. Ta totiž významně ovlivňuje viskozitu suspenze a maximální hodnotu jejího zaplnění částicemi. Pokud se koncentrace částic přiblíží k maximální hodnotě, která je dána typem uspořádání, začne být vzhledem k reologickým vlastnostem velmi podstatná velikost a rozsah stabilizace. Bez ohledu na původ odpuzivé síly, existuje zde v určité vzdálenosti od povrchu částice bariéra, která brání kontaktu mezi částicemi a tím vytváří jakoby slupku, kterou můžeme chápat jako efektivní povrch částice, která má nyní efektivní objem větší, než je objem samotné částice. V případě stejně velkých, kulových částic, můžeme tento efektivní objem definovat dle vztahu (2), kde δ je tloušťka bariéry a R je poloměr kulové částice [7]:

$$\Phi_{eff} = \Phi \left(1 + \frac{\delta}{R} \right)^3 \quad (2)$$

Pokud je tento efektivní objem příliš velký, částice budou sice dobře rozdispergovány a nebudou tvořit aglomeráty, ale skutečné plnění suspenze bude nízké a navíc může rozsáhlá stabilizace znesnadnit následné ztuhnutí částic v tuhé těleso. Naopak pokud klesne rozsah odpuzivých mezičásticových sil a tím i efektivní objem, začne převažovat van der Waalsova přitažlivá síla a částice začnou vytvářet agregáty a vločky [7].

2.4.1. Elektrostatická stabilizace

Elektrostatická stabilizace nastává při odpuzování mezi částicemi se stejným nábojem. Odpuzování však není prostý případ odporu mezi nabitými částicemi. Kolem každé částice je vytvořena elektrická dvojrivrstva iontů a odpuzování nastává v důsledku interakce těchto dvojrvrstev, jak ukazuje obr.6. Prostřednictvím analýzy elektrické dvojrivrstvy zvažujeme jak částice získávají elektrostatický náboj ve vodných kapalinách a hlavní princip dvojrivrstvy [10]. Přesné analytické vyjádření pro elektrostatickou potenciální energii neexistuje, avšak může být použita analytická aproximace nebo numerické řešení [8].



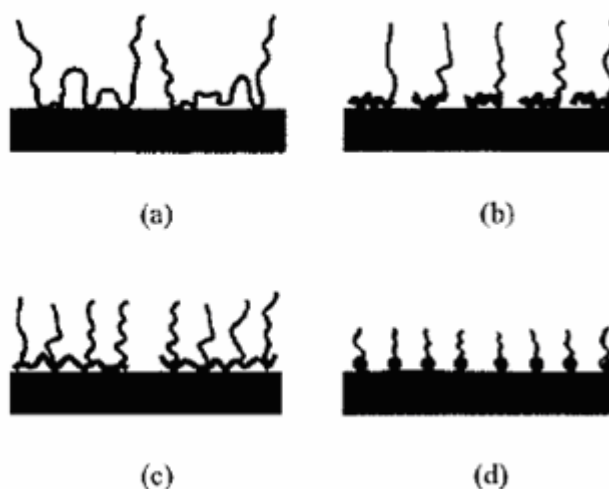
Obr.6 Schématické znázornění elektrostatické stabilizace pro dvě záporně nabitě částice [10]

2.4.2. Sterická stabilizace

Sterická stabilizace je termín užívaný k popisu stabilizace koloidních částic, která vyplývá ze vzájemného působení mezi polymerními řetězci bez náboje, adsorbovanými na povrch částic, jako je na obr.7. Interakce mezi polymerními řetězci jsou zásadně odlišné od těch mezi nabitými ionty u stabilizace elektrostatické a jsou ovládané entropií konfigurace řetězců. Přes 4500 let, od dob, kdy staří Egypťané tento princip využívali zkusmo pro psaní inkoustem na papyrus, sterická stabilizace je dnes využívána v širokém rozmezí průmyslových produktů jako jsou barvy, inkousty, nátěry a léčiva. Ve zpracování keramiky je tohoto principu široce užíváno pro výrobu stabilních suspenzí ke konsolidaci keramických prášků v licích metodách, jako jsou suspenzní lití a tape casting. Pro efektivní stabilizaci musí být adsorbované polymerní řetězce dobře ukotveny na povrchu částice, aby se minimalizovalo riziko desorpce, a adsorbovaná vrstva musí být přiměřeně silná, aby poskytovala dostatečnou odpuzivost, když se částice přiblíží jedna k druhé. Typy takto ukotvených řetězců vidíme na obr.8.



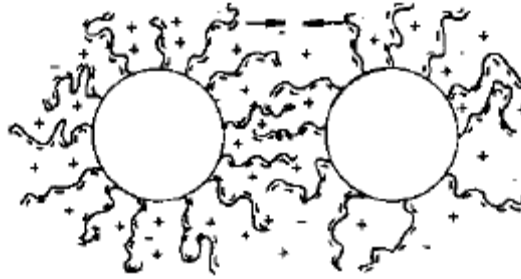
Obr.7 Schématické znázornění sterické stabilizace [10]



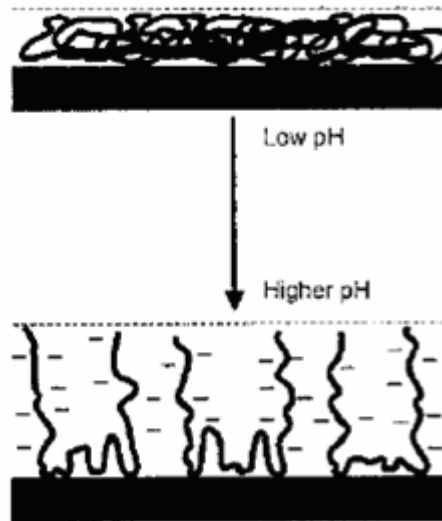
Obr.8 Typy ukotvení polymerních řetězců; (a) smyčky; (b) krátké, ukotvené bloky; (c) prodloužené kotvící segmenty; (d) krátké řetězce složené z hlavičky a ocásku [8]

2.4.3. Elektrosterická stabilizace

Suspenze mohou být také stabilizovány elektrosterickým odpuzováním, zahrnujícím kombinaci elektrostatické a sterické stabilizace, jak ukazuje obr.9. Elektrosterická stabilizace vyžaduje přítomnost adsorbovaného polymeru a podstatné odpudivosti elektrické dvojvrstvy. To je obvykle spojováno se suspenzemi ve vodných kapalinách, ale rozličné studie ukázaly, že elektrostatický účinek může být významný i v některých bezvodých systémech [11]. Obvyklá cesta k dosažení elektrosterické stabilizace ve vodných kapalinách vede přes použití polyelektrolytů, to jest polymerů, které mají alespoň jeden typ ionizovatelné skupiny (například karboxylovou nebo sulfonovou), která disociuje za tvorby nabytých polymerů. Polyelektrolyty jsou široce užívány v průmyslu k přípravě vysoce koncentrovaných keramických suspenzí (>50 obj. % částic), které jsou následně konsolidovány a slinovány při výrobě hutných předmětů. Na účinnost elektrosterické stabilizace má vliv také vodíkový exponent. Z obr.10 je patrné, že při vyšších hodnotách pH je lepší roztažení polymerních řetězců a tím i větší tloušťka odpudivé vrstvy.



Obr.9 Schématické znázornění elektrosterické stabilizace [10]



Obr.10 Vliv pH na tloušťku adsorbované vrstvy aniontového polyelektrolytu [10]

2.4.4. Disperzanty

Disperzanty, také uváděny jako deflokulanty, slouží ke stabilizaci keramické břečky vůči vložkování. Toho je docíleno rostoucí odpudivostí mezi částicemi. Při normálním užívání ve velmi malých koncentracích hraje disperzant klíčovou roli v maximalizaci koncentrace částic pro některé použitelné viskozity břečky. Disperzanty pokrývají široké rozmezí chemických složení a pro mnohé z nich je složení považováno za vlastnickou informaci výrobce [12]. Disperzanty můžeme rozdělit do tří hlavních tříd, založených na jejich chemickém složení:

- jednoduché ionty a molekuly
- polymery s krátkými řetězci a s funkční skupinou na začátku či na konci, obvykle označovány jako tenzidy
- polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností [10]

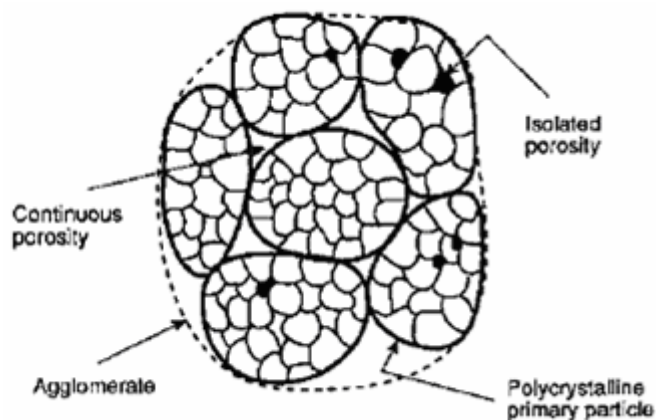
2.5. Typy částic

2.5.1. Primární částice

Primární částice je diskretní, nízkoporézní jednotka, kterou může být buď prostý krystal, polykrystalická částice nebo sklo. Póry, jsou-li přítomny, jsou zpravidla izolovány jeden od druhého. Primární částice nemůže být kupříkladu rozdělena v kapalině ultrazvukem na menší jednotky. Může být definována jako nejmenší jednotka, obsažená v prášku, s jasně ohraničeným povrchem. Polykrystalické primární částice, skládající se z krysletitů, bývají někdy označovány jako zrna nebo domény [10].

2.5.2. Aglomeráty

Aglomerát je shluk primárních částic, které drží pohromadě díky povrchovým silám, kapalině nebo pevným přemostěním. Obr.11 představuje schématický diagram aglomerátu, skládající se z hustě uspořádaných polykrystalických primárních částic. Aglomeráty jsou porézní se zpravidla vzájemně propojenými póry. Dělí se na dva typy: slabé aglomeráty a silné aglomeráty (někdy označované jako agregáty). Slabé aglomeráty drží pohromadě slabými povrchovými silami a mohou být rozrušeny ultrazvukem. Silné aglomeráty se skládají z primárních částic, které jsou vázány chemicky pomocí pevných můstků, tudíž nemohou být ultrazvukem rozděleny. Silné aglomeráty jsou ve výrobě pokročilé keramiky nežádoucí, poněvadž obvykle vedou k vytváření mikrostrukturních defektů.



Obr.11 Schématický diagram aglomerátu [10]

2.5.3. Částice

Pokud není zapotřebí rozlišovat mezi primárními částicemi a aglomeráty, používáme pouze termín částice. Částice můžeme pozorovat jako malé jednotky v dispergovaném prášku, které se pohybují jako oddělené entity a mohou se skládat z primárních částic, aglomerátů či kombinace obou.

2.5.4. Granule

Termín granule odkazuje na velké aglomeráty (velikosti ~ 100–1000 μm), které jsou vytvářeny záměrně. Tyto velké, téměř kulové aglomeráty zlepšují tekutost prášku během jeho plnění a zhutňování při lisování.

2.5.5. Vločky

Vločky (podle anglického „flocs“) jsou shluky částic v tekuté suspenzi. Částice drží slabě pohromadě Van der Waalsovými silami, elektrostatickými silami nebo organickými polymery a mohou být dispergovány patřičným omezením mezifázových sil. Tvorba vloček je nežádoucí, poněvadž snižuje homogenitu konsolidovaného tělesa.

2.5.6. Koloidní částice

Koloidní suspenze se skládá z jemných částic, dispergovaných v kapalině. Částice, označované jako koloidní částice, konají Brownův pohyb a pomalu (často zanedbatelně) vlivem gravitace sedimentují. Rozsah velikostí pro koloidní částice je přibližně 1nm až 1 μm .

3. Cíl práce

Cílem práce bylo ověřit možnost zhutňování jemných až nanometrových keramických částic ze stabilních suspenzí pomocí odstředivých sil. Součástí cíle práce byly tyto úkoly:

- technicky vyřešit bezdefektní vyjímání odstředěného sedimentu z odstředivacích forem
- zhodnotit vliv rychlosti a doby odstředování na strukturu připravených těles
- zhodnotit homogenitu uspořádání částic v odstředěných tělesech
- optimalizovat přípravu keramických těles odstředováním z hlediska tvorby defektů a homogenity uspořádání částic

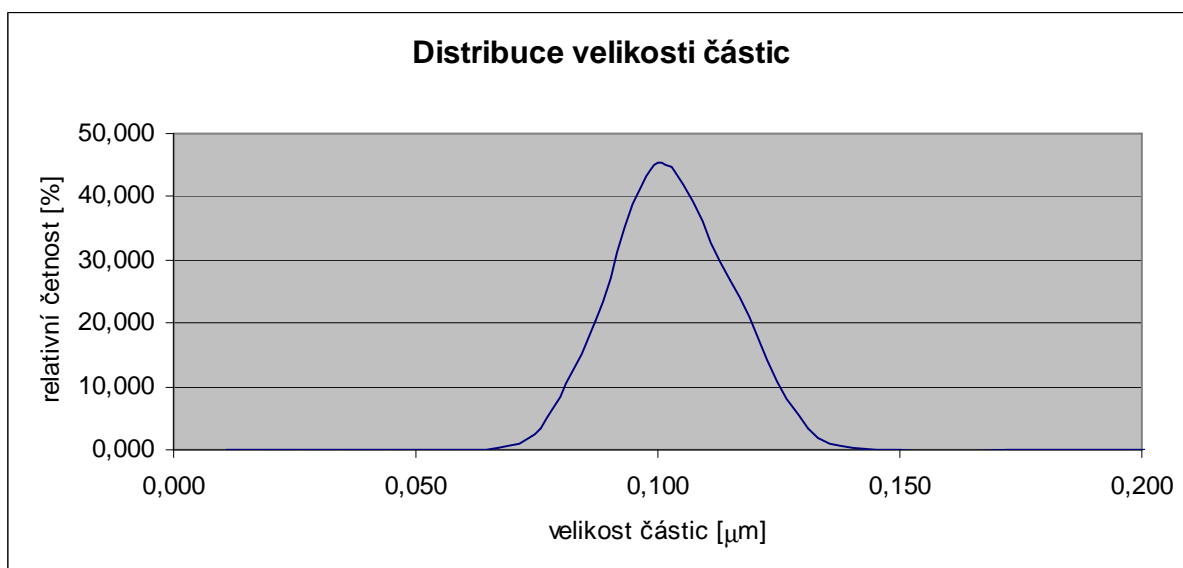
4. Experimentální část

4.1. Materiály

Pro přípravu keramických těles byl použit vysoce čistý keramický prášek Al_2O_3 Taimicron TM-DAR od japonského výrobce Taimei Chemicals. Prášek byl odebírán vždy ze stejné výrobní série. Čistota tohoto prášku byla $> 99,99\%$ a měrný povrch prášku, stanovený metodou BET, byl $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Z měrného povrchu prášku lze vypočítat teoretickou velikost částic podle vztahu (3)

$$d = \frac{6}{\rho_{teor} \cdot BET} \quad (3)$$

kde ρ_{teor} je teoretická hustota prášku v g/cm^3 a d je velikost částic v μm . Velikost částic d byla vypočtena na 104 nm . Distribuce velikosti částic prášku v připravených suspenzích, stanovená experimentálně pomocí laserového difrakčního analyzátoru (LA-500, Horiba, Japonsko), je uvedena na obr.12.



Obr.12 Distribuce velikosti částic

Z grafu je patrné, že velikost částic použitého keramického prášku se pohybuje v poměrně úzkém intervalu hodnot kolem $0,1 \mu\text{m}$. Z měření byla stanovena hodnota mediánu této distribuce $d_{50} = 94,33 \text{ nm}$. Ze srovnání této hodnoty s teoretickou hodnotou velikosti částic, vypočtenou z měrného povrchu, vyplývá, že částice byly v suspenzích neaglomerované, rozdispergované na individuální částice.

Jako disperzant byl použit Dolapix CE 64 od německého výrobce Zschimmer & Schwarz, který funguje na principu elektrostatické stabilizace.

4.2. Příprava vzorků

4.2.1. Příprava suspenze

Do baňky o objemu 250ml bylo na elektronické váze SCALTEC SBC 51 naváženo 40,66g deionizované vody a přidáno 1263 μ l disperzantu. Tato směs byla míchána po dobu cca 5 minut na magnetické míchačce Heipolph MR Hei-Mix D. Do této směsi byl následně za soustavného míchání rychlostí cca 300 ot./min. postupně přisypáván prášek o hmotnosti 151,51g, což odpovídá 47,5 obj. % prášku v suspenzi. Po přidání posledního množství prášku byla celá suspenze 15 minut míchána vyššími otáčkami za účelem dostatečného promísení všech složek. Poté byla ponořena do kapaliny v přístroji Power Sonic 10 000 a po dobu 10 minut vystavena působení ultrazvuku, což mělo za následek důkladnější disperzi částic. Celá suspenze byla v konečné fázi přípravy míchána ještě 24 hodin rychlostí 300 ot./min. Takto připravených 80ml suspenze bylo označeno jako Suspenze TM 47,5. Suspenze TM 20 byla připravena obdobně, ovšem pouze s 20 obj. % prášku. Přesné složení suspenzí shrnuje tabulka 1.

Tabulka 1: Složení použitých suspenzí

Suspenze	Objemová koncentrace	hmotnost prášku	hmotnost vody	objem disperzantu	množství suspenze
TM 47,5	47,5 %	151,51 g	40,66 g	1263 μ l	80 ml
TM 20	20 %	63,79 g	63,34 g	533 μ l	80 ml

4.2.2. Odstředění

Kvalitně rozmíchaná a stabilizovaná suspenze o hmotnosti cca 25-30g byla nalita do gumové části formy a tato vložena do samotné dvoudílné formy z duralu, která byla oblepena izolepou k zachování stálého tvaru při vysokých otáčkách odstředování. Rozloženu i složenou formu znázorňuje obr.13. Celá tato soustava měla hmotnost maximálně 50g.



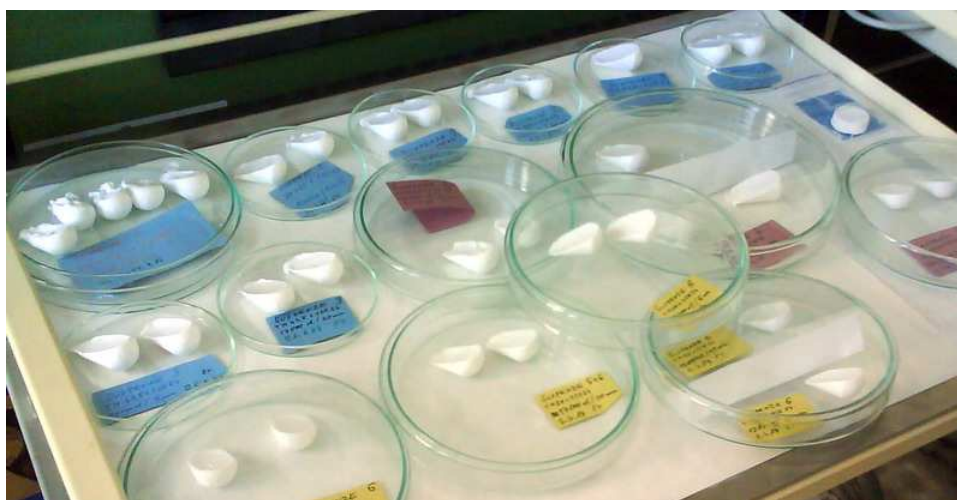
Obr.13 Forma pro odstředování

Dále byla vytvořena druhá, pomocná soustava o stejné hmotnosti a také stejném rozložení hmotnosti z důvodu vyvážení rotoru v odstředivce. Tyto dvě formy byly vloženy do dvou protilehlých otvorů rotoru odstředivky (SIGMA 3K30, Německo) a odstředěny při 24°C v jednom ze zvolených režimů odstředování. Jednotlivé režimy shrnuje tabulka 2.

Tabulka 2: Režimy odstředování

Režim odstředování	Rychlost [ot./min.]	Násobek gravitačního zrychlení	Čas [min.]
1.	25 000	55 201	5
2.	25 000	55 201	10
3.	25 000	55 201	20
4.	17 000	25 525	5
5.	17 000	25 525	10
6.	17 000	25 525	20
7.	12 000	12 718	5
8.	12 000	12 718	10
9.	12 000	12 718	20

Po odstředění byla forma vyjmuta z rotoru, rozlepena a z gumové části byl vzorek vyjmut na Petriho misku a vysušen. Obr.14 představuje sušení zhotovených vzorků na Petriho miskách



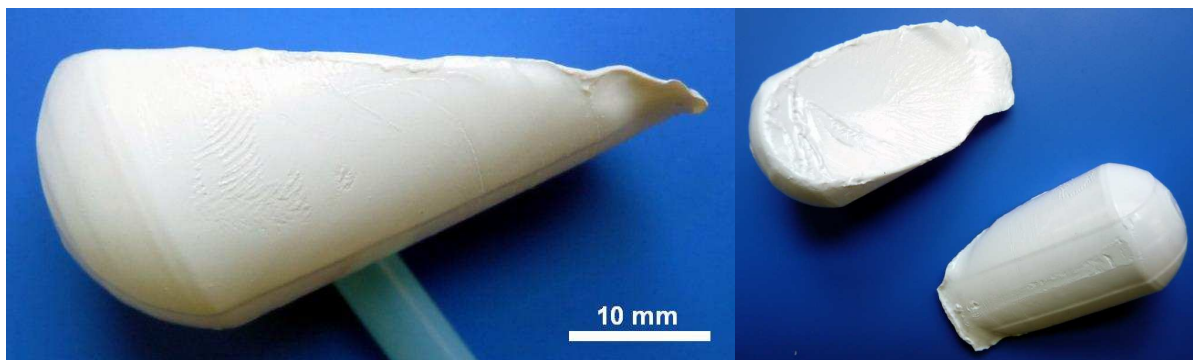
Obr.14 Sušení keramických vzorků

4.2.3. Sušení

V uzavřené Petriho misce byly vzorky sušeny po dobu jednoho týdne a poté ještě volně na vzduchu minimálně 3 dny. Tímto postupem bylo zamezeno nerovnoměrnému vysychání na povrchu a uvnitř vzorku, což by mohlo vést k jeho popraskání.

4.2.4. Žíhání

Po deseti dnech sušení byly vzorky vyžháný v peci při teplotě 800°C po dobu 1h s nárůstem teploty 120°C/h a volným ochlazením na pokojovou teplotu. Obr.15 představuje vyžháné vzorky, připravené k mechanickému opracování.



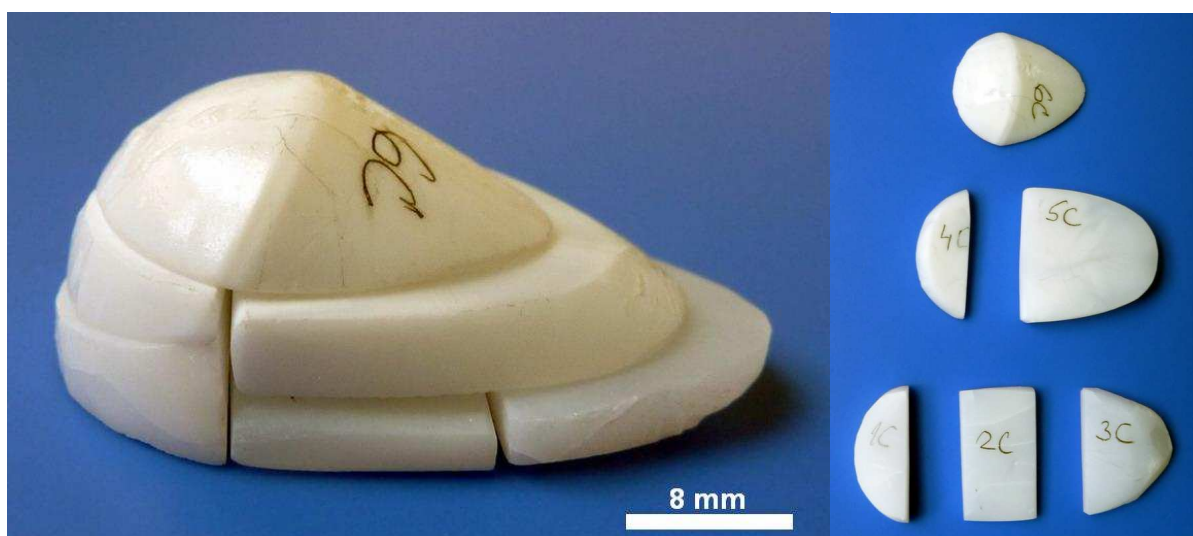
Obr.15 Vyžíhané vzorky, připravené k mechanickému opracování

4.2.5. Řezání a broušení

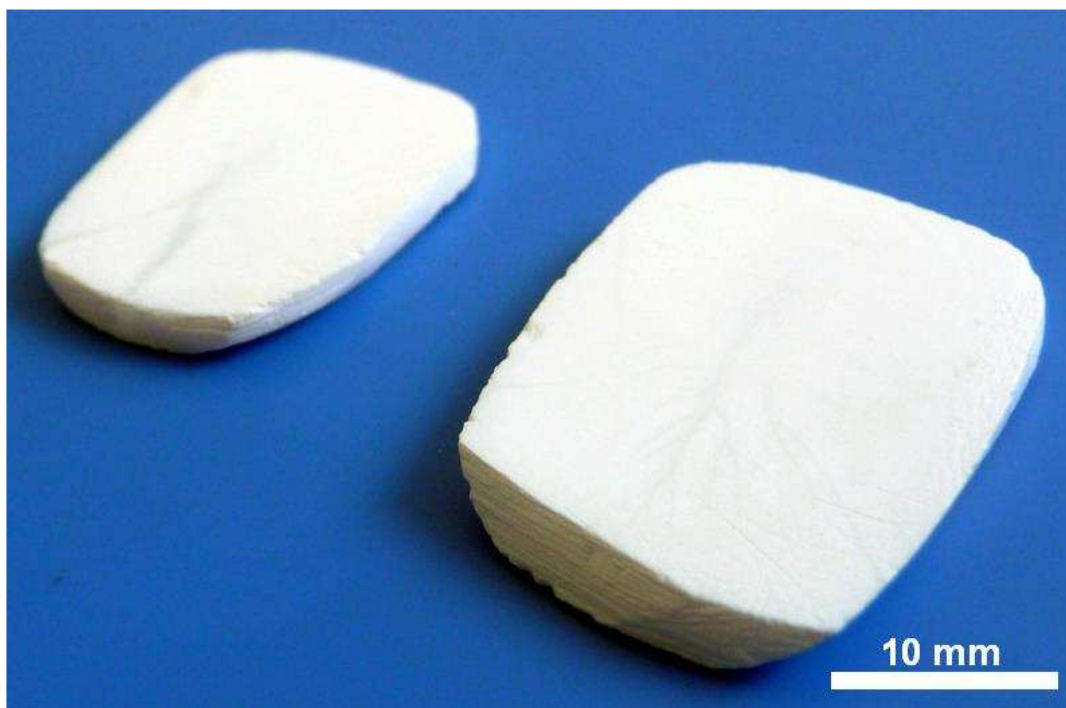
Základní skupina vzorků, obsahující všechny varianty odstředování, byla rozřezána na poloviny (obr.16), u kterých byla stanovena nasákavost a hustota po slinutí. Vybrané vzorky byly rozřezány na 6 předem stanovených částí (obr.17) pro posouzení homogenity odstředěných vzorků. U dvou variant odstředování byly ze sedimentovaných vzorků vybroušeny destičky ihned po odstředění (obr.18), které byly teprve poté sušeny. Všechny vzorky byly ručně broušeny na brusných papírech s hrubostí zrna 80, 180 a 600.



Obr.16 Vzorky rozřezané na poloviny



Obr.17 Vzorky rozřezané na 6 částí



Obr.18 Vzorky ve tvaru destiček

4.2.6. Slinování

Vzorky byly slinuty po dobu 2 hodin při teplotě 1300°C. Tato teplota byla nižší než teplota slinování, běžně používaná pro tento práškový materiál. Nižší teplota slinování však umožnila zvýraznit rozdíly mezi různým uspořádáním částic, které vyplývalo ze způsobu zhutňování. Nárůst teploty byl 10°C/min do 800°C a 5°C/min do 1300°C. Slinování bylo provedeno v upravené vysokoteplotní superkhantalové peci (K2, Heraeus, Německo).

4.3. Metody hodnocení vzorků

4.3.1. Hustota a pórovitost

Zkouška byla provedena dle normovaného postupu (ČSN EN 993-1) pro měření hustoty a pórovitosti slinutých i neslinutých vzorků. Při měření se využíval Archimédův princip vážení ve vodě.

4.3.2. Porozimetrie

Zkouška byla provedena za účelem zjištění distribuce velikostí pórů ve vzorku na rtuťovém porozimetru Pascal 440 od německého výrobce Porotec. Velikost a množství pórů v keramických polotovarech, přezíhaných na 800°C, bylo určeno výpočtem z tlaku a množství rtuti vtlačené do pórů tělesa.

4.3.3. Dilatometrie

V průběhu slinovacího procesu bylo pozorováno chování vzorků pomocí dilatometru L 75/50 od německého výrobce Linseis. Bylo měřeno smrštění vzorku v závislosti na teplotě, popř. čase. Smrštění vzorků bylo poté přepočteno na relativní hustotu. Režim slinování byl stejný jako u ostatních těles, teplota slinování však byla zvolena vyšší 1350°C s výdrží 1 hod.

5. Výsledky a diskuse

Pro srovnání vlastností s odstředěnými vzorky byl použit vzorek ze stejného práškového materiálu zhutněný metodou izostatického lisování za studena (CIP z angl. Cold Isostatic Pressure). Vzorek lisovaný při tlaku 300 MPa před a po slinování je zobrazen na obr.19.



Obr.19 Vzorek vytvořený metodou CIP

5.1. Vliv koncentrace keramické suspenze

Pro zhotovení vzorků byly vytvořeny 2 typy suspenze, lišící se koncentrací. První suspenze obsahovala 47,5 obj. % prášku, druhá 20 obj. %. Naměřené hodnoty relativní hustoty po přežhání na 800°C a po slinování na 1300°C/2 h shrnují tabulky 3 a 4.

Tabulka 3: Relativní hustoty vzorků po žhání

TM 47,5		800°C/0h		TM 20		800°C/0h	
otáčky/minuty	ρ_{rel}			otáčky/minuty	ρ_{rel}		
25000/5	62,48			25000/5	61,45		
25000/10	62,29			25000/10	61,47		
25000/20	62,70			25000/20	62,37		
17000/5	62,42			17000/5	61,44		
17000/10	62,30			17000/10	61,62		
17000/20	62,52			17000/20	61,78		
12000/5	62,37			12000/5	61,59		
12000/10	62,46			12000/10	61,77		
12000/20	62,60			12000/20	62,04		
CIP 300MPa	56,34			CIP 300MPa	56,34		

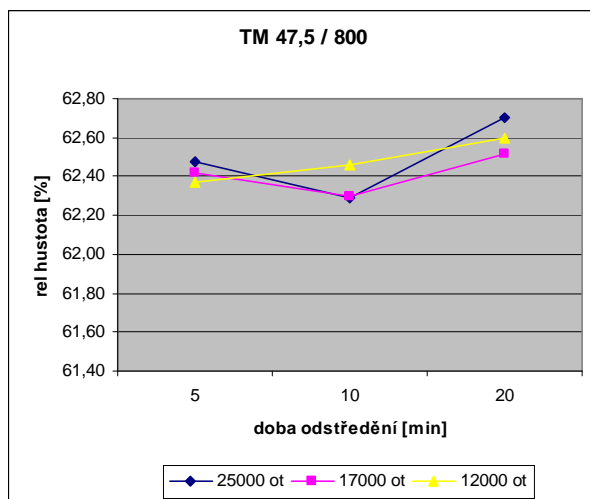
Tabulka 4: Relativní hustoty vzorků po slinutí

TM 47,5		1300°C/2h		TM 20		1300°C/2h	
otáčky/minuty	ρ_{rel}	otáčky/minuty	ρ_{rel}	otáčky/minuty	ρ_{rel}	otáčky/minuty	ρ_{rel}
25000/5	99,13	25000/5	99,25	25000/5	99,25	25000/5	99,25
25000/10	99,11	25000/10	99,48	25000/10	99,48	25000/10	99,48
25000/20	99,24	25000/20	99,46	25000/20	99,46	25000/20	99,46
17000/5	99,13	17000/5	99,49	17000/5	99,49	17000/5	99,49
17000/10	99,07	17000/10	99,51	17000/10	99,51	17000/10	99,51
17000/20	98,95	17000/20	99,60	17000/20	99,60	17000/20	99,60
12000/5	99,08	12000/5	99,50	12000/5	99,50	12000/5	99,50
12000/10	98,99	12000/10	99,58	12000/10	99,58	12000/10	99,58
12000/20	99,10	12000/20	99,64	12000/20	99,64	12000/20	99,64
CIP 300MPa	99,15	CIP 300MPa	99,15	CIP 300MPa	99,15	CIP 300MPa	99,15

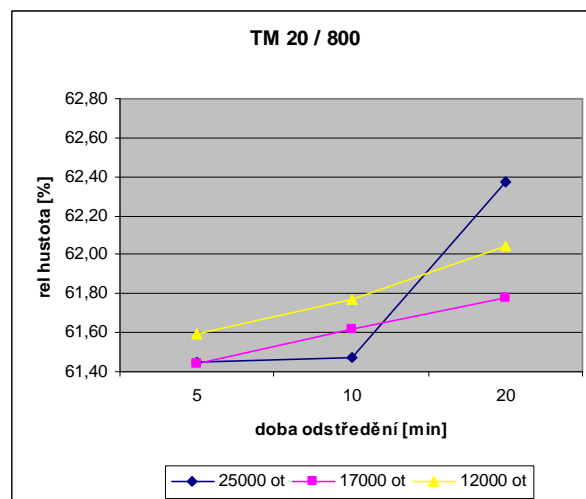
Z naměřených hodnot je patrné, že u žíhaných vzorků, připravených z koncentrovanější suspenze, byly hodnoty relativní hustoty vyšší než u suspenze méně koncentrované. Naopak u slinutých vzorků byly naměřeny vyšší hodnoty relativní hustoty u méně koncentrované suspenze. Co se týče lisovaného vzorku, v žíhaném stavu byla hodnota relativní hustoty výrazně nižší, než u vzorků odstředěných. Slinutím však tento rozdíl téměř vymizel.

5.2. Vliv rychlosti a doby odstředování

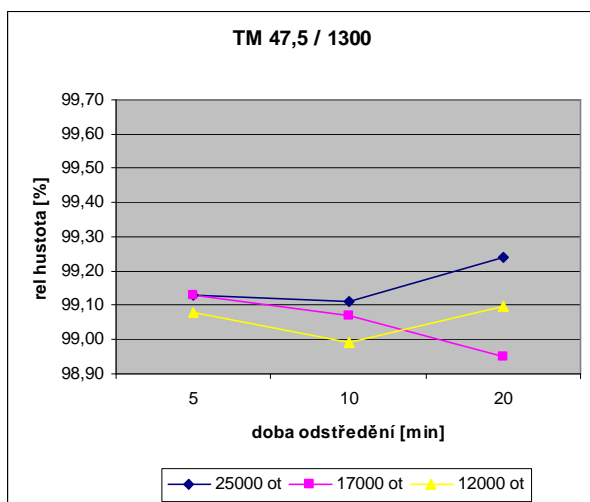
Z naměřených hodnot byly zkonstruovány grafy na obr.20-23 ukazující vliv rychlosti a doby odstředování na relativní hustotu vzorků po žíhání a po slinování.



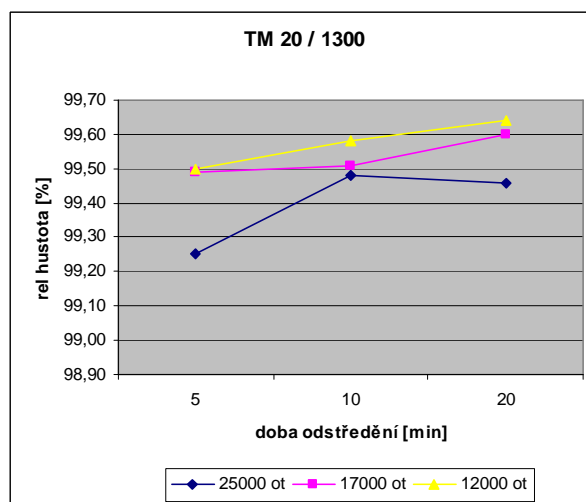
Obr.20 Koncentrace 47,5 obj. %, žíháno



Obr.21 Koncentrace 20 obj. %, žíháno



Obr.22 Koncentrace 47,5 obj. %, slinuto

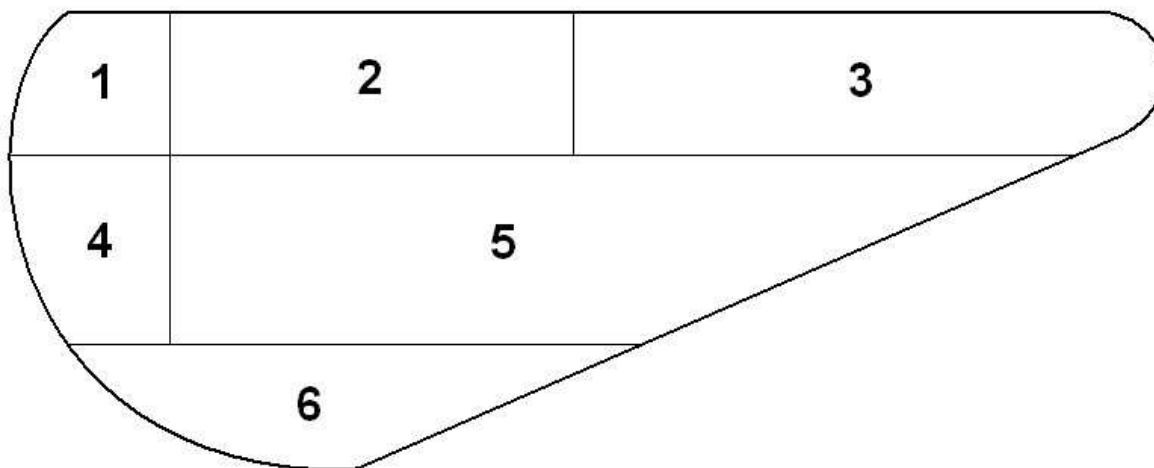


Obr.23 Koncentrace 20 obj.%, slinuto

Z grafů je patrné, že ve slinutém stavu bylo u vzorků z koncentrovanější suspenze dosaženo nejvyšší relativní hustoty při rychlosti 25000 ot/min a u suspenze s nižší koncentrací bylo dosaženo nejvyšší relativní hustoty při rychlosti 12000 ot/min. U vzorků obou suspenzí bylo v žíhaném stavu dosaženo nejvyšších relativních hustot při nejdelší době odstředování.

5.3. Homogenita uspořádání částic ve vzorcích

Vzhled slinutých těles (nerovnoměrná průsvitnost keramiky) a některé praskliny ve slinutých tělesech naznačovaly, že uspořádání částic v odstředěných vzorcích nebylo úplně homogenní. Proto byly vzorky rozřezány na jednotlivé sektory, vyznačené na obr. 24, a ty byly následně analyzovány separátně.



Obr.24 Vzorek rozdělený na sektory

Analyzovány byly vzorky obou suspenzí (TM 47,5 a TM 20), odstředěných po dobu 10 minut na nejvyšší a nejnižší rychlosti (25000ot/min a 12000ot/min) v žíhaném i slinutém stavu. Naměřené hodnoty relativních hustot jsou shrnuty v tabulce 5. Obr.25 graficky znázorňuje rozložení hustot ve vzorcích.

Tabulka 5: Relativní hodnoty hustoty jednotlivých částí odstředěných vzorků při různých podmínkách po přezhánání na 800°C a po slinutí na 1300°C/2 h

TM 47,5	800°C/0h
25000ot/10min	ρ_{rel}
1	62,99
2	63,25
3	64,24
4	62,66
5	62,83
6	60,13

TM 47,5	1300°C/2h
25000ot/10min	ρ_{rel}
1	99,75
2	99,85
3	99,85
4	99,03
5	99,53
6	98,21

TM 47,5	800°C/0h
12000ot/10min	ρ_{rel}
1	63,46
2	63,35
3	63,90
4	62,81
5	63,18
6	59,44

TM 47,5	1300°C/2h
12000ot/10min	ρ_{rel}
1	99,70
2	99,69
3	99,79
4	98,98
5	99,64
6	97,47

TM 20	800°C/0h
25000ot/10min	ρ_{rel}
1	60,88
2	61,65
3	61,17
4	61,23
5	62,29
6	61,61

TM 20	1300°C/2h
25000ot/10min	ρ_{rel}
1	99,56
2	99,61
3	99,48
4	99,22
5	99,40
6	98,38

TM 20	800°C/0h
12000ot/10min	ρ_{rel}
1	62,74
2	62,74
3	62,86
4	62,77
5	63,10
6	62,56

TM 20	1300°C/2h
12000ot/10min	ρ_{rel}
1	99,51
2	99,61
3	99,69
4	99,41
5	99,60
6	98,92

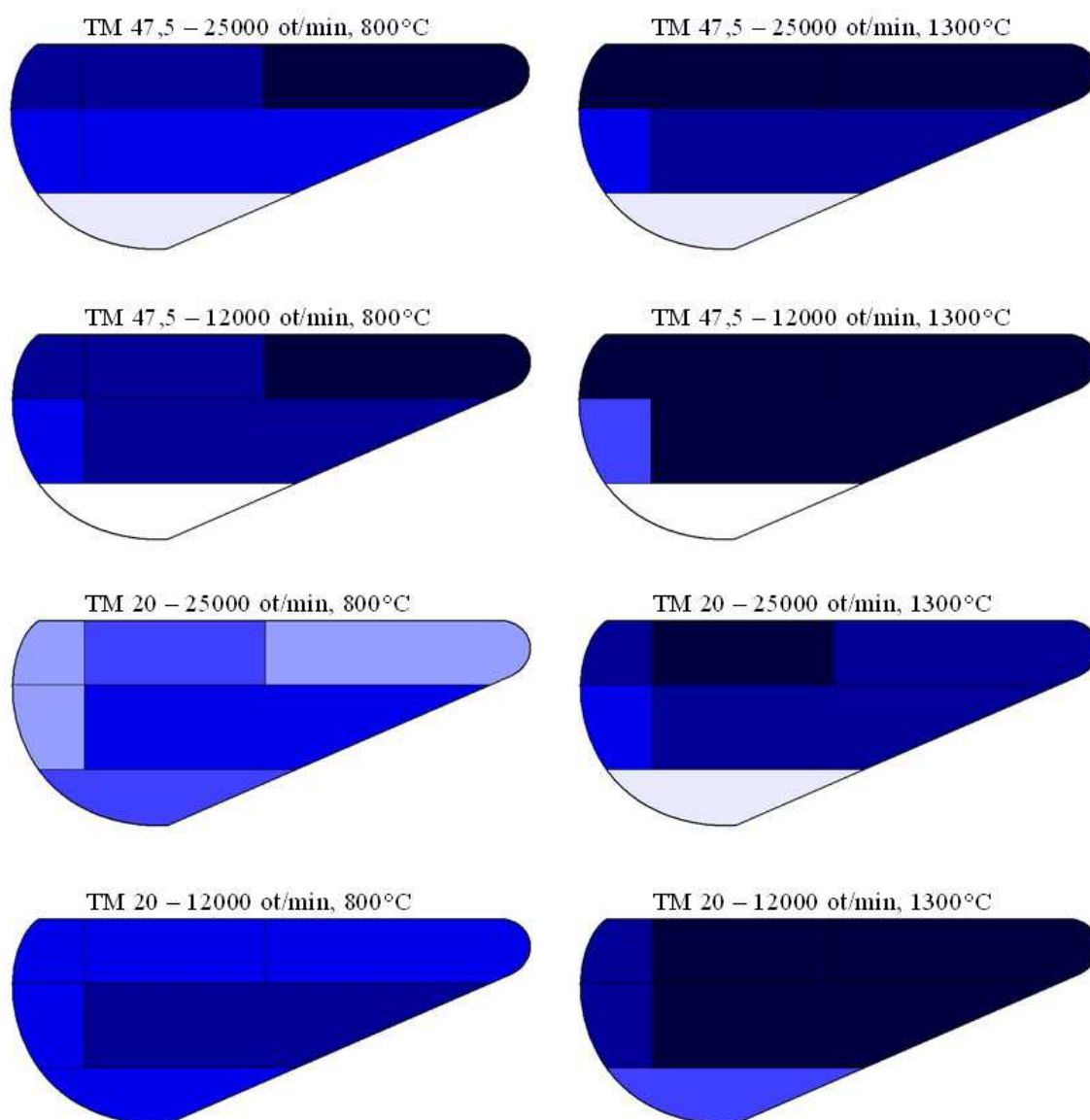
Žíhané vzorky



Slinuté vzorky

[% teor. hustoty]

Rostoucí hustota



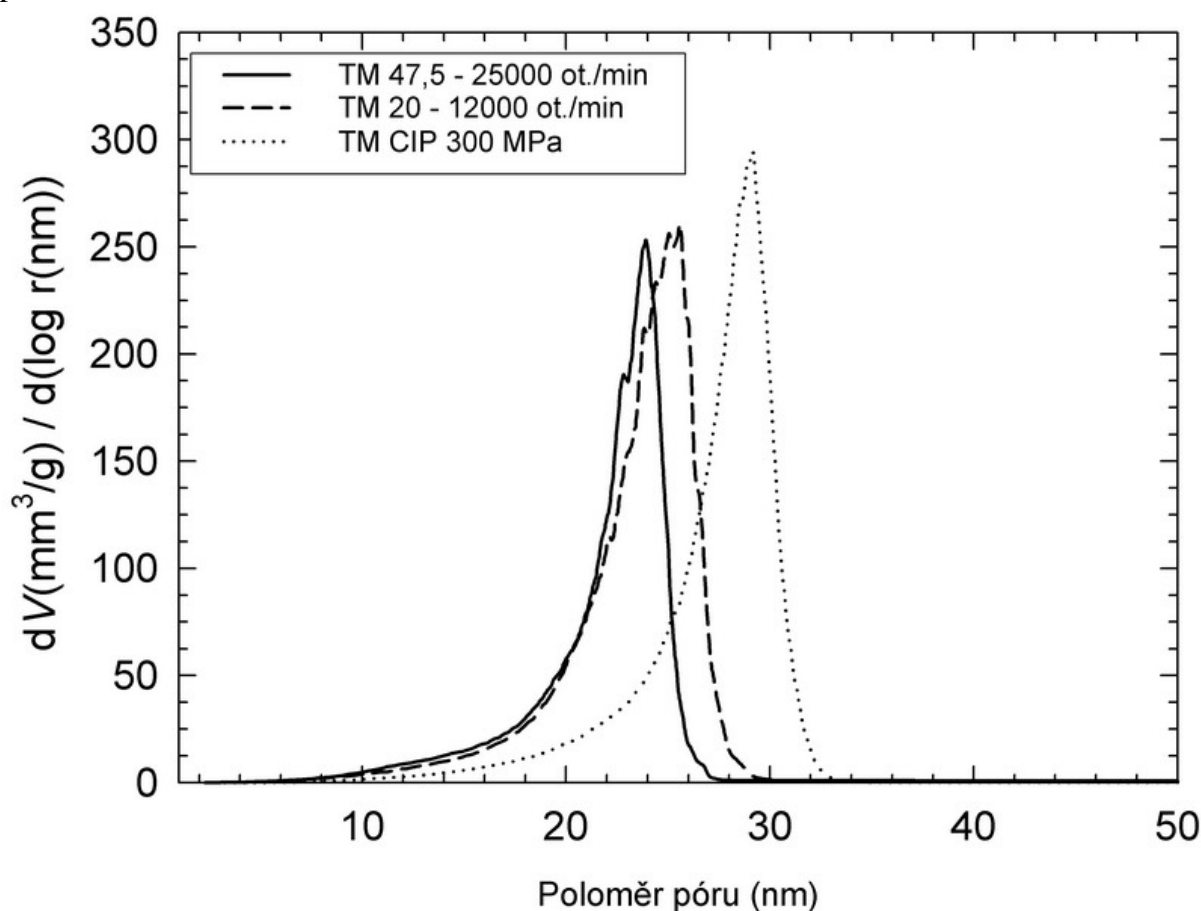
Obr. 25 Grafické znázornění homogenity keramických těles připravených ze suspenzí TM 47,5 a TM 20 při různých podmínkách odstředování po žíhání (800°C) a po slinování (1300°C)

Výsledky ukázaly, že odstředěná tělesa byla značně nehomogenní. Nehomogenita v tělesech po slinování kopírovala uspořádání částic v přežíhaných polotovarech. Nejvyšší hodnoty relativní hustoty po žíhání i po slinování byly zjištěny v částech tělesa připraveného z koncentrované suspenze a odstředěné nejvyššími otáčkami (TM 47,5/25 000 ot./min). Vysoké rozdíly hodnot relativní hustoty v jednotlivých částech tohoto tělesa však způsobily, že celková hustota tělesa byla nižší než u těles připravených ze suspenze s nižší koncentrací. Tělesa připravená ze suspenze s nižší koncentrací (TM 20) byla mnohem homogennější, i když maximální hustoty v jednotlivých částech nedosahovaly hodnot jako u těles TM 47,5. Zajímavé zjištění bylo, že nejhomogennější uspořádání částic bylo dosaženo u těles TM 20 odstředěných nejnižší rychlostí (12 000 ot./min). Přitom však toto těleso dosáhlo místně i celkově vyšší hustoty než těleso odstředěné rychleji (TM 20/25 000 ot./min). Z grafického znázornění rozložení hustot ve vzorcích je patrné, že nejvyšších hustot uspořádání bylo dosaženo zpravidla v oblastech 2, 3 a 5, čili v místech, kde částice sedimentovaly jako poslední a na částice již působily menší síly.

5.4. Příprava homogenních destiček s optimálním uspořádáním

Z předchozích výsledků vyplývá, že odstředěné vzorky mají homogenní strukturu s optimálním uspořádáním částic pouze v části 2, 3, a 5. Proto byly z odstředěných těles ještě před vysušením vybroušeny vzorky ve tvaru destiček (s tloušťkou 2-4 mm), zahrnující materiál převážně z výše zmíněných částí (viz obr. 18). Destičky byly připraveny z těles TM 47,5/25000 ot./min a TM 20/12000 ot./min, doba odstředování byla v obou případech 10 min.

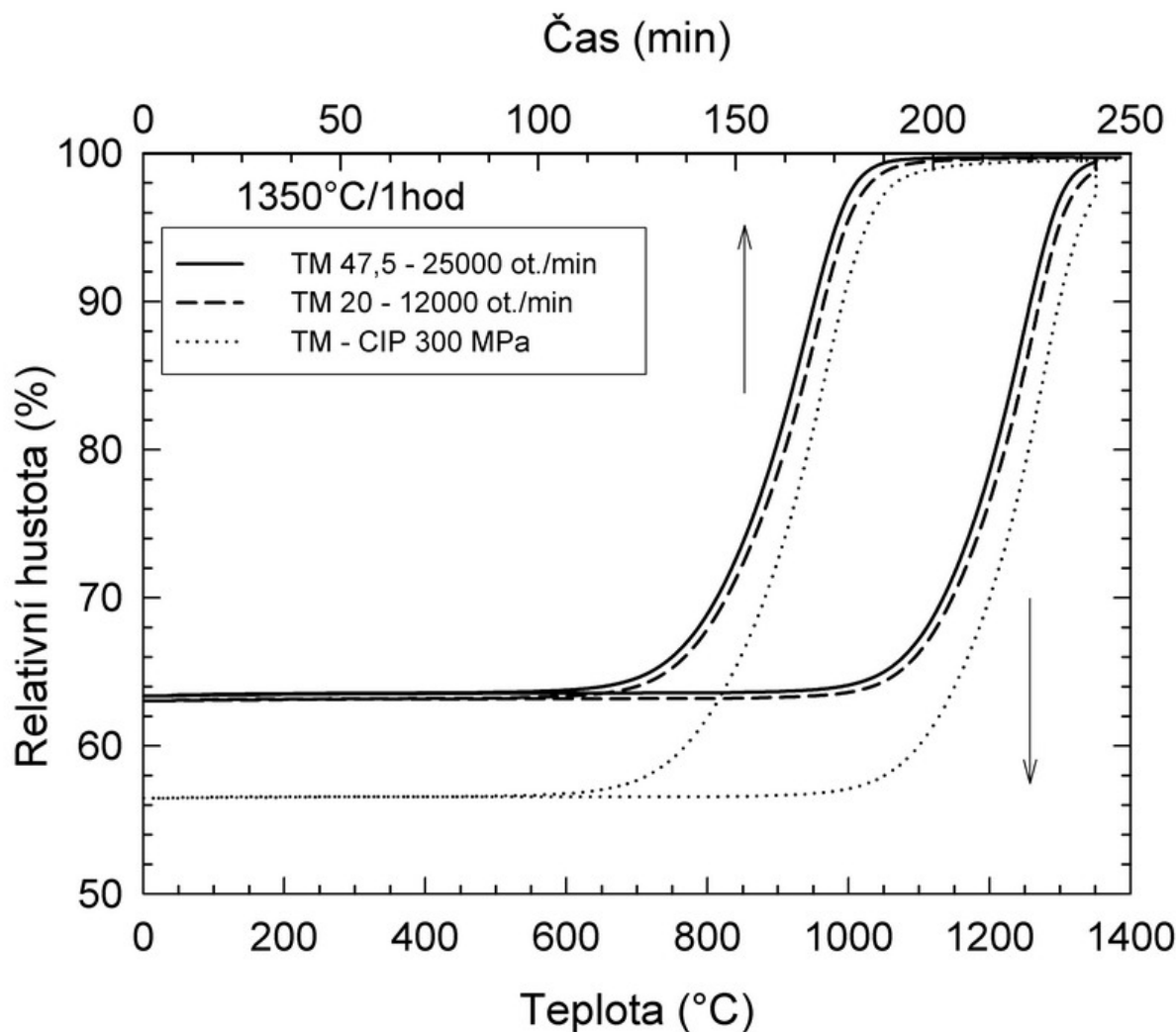
Graf na obr. 26 zobrazuje distribuci velikostí pórů pro vybrané destičkové vzorky po přežíhání na 800°C.



Obr.26 Graf distribuce velikostí pórů ve vybraných destičkových vzorcích

Z grafu je patrné, že nejlepších výsledků bylo dosaženo s koncentrovanou suspenzí, odstředěnou při nejvyšších otáčkách, přičemž průměr největšího póru byl cca 55 nm. Pro srovnání je uvedena distribuce velikostí pórů pro isostaticky lisované těleso. Je zřejmý vliv koloidního zpracování na lepší uspořádání částic v keramickém polotovaru.

Graf na obr. 27 znázorňuje slinovací křivky pro vybrané vzorky, nebo-li závislost relativní hustoty na teplotě, popř. času. Z grafu lze určit dobu či teplotu, potřebnou k úplnému slinutí tělesa.



Obr.27 Slinovací křivky vybraných destičkových vzorků

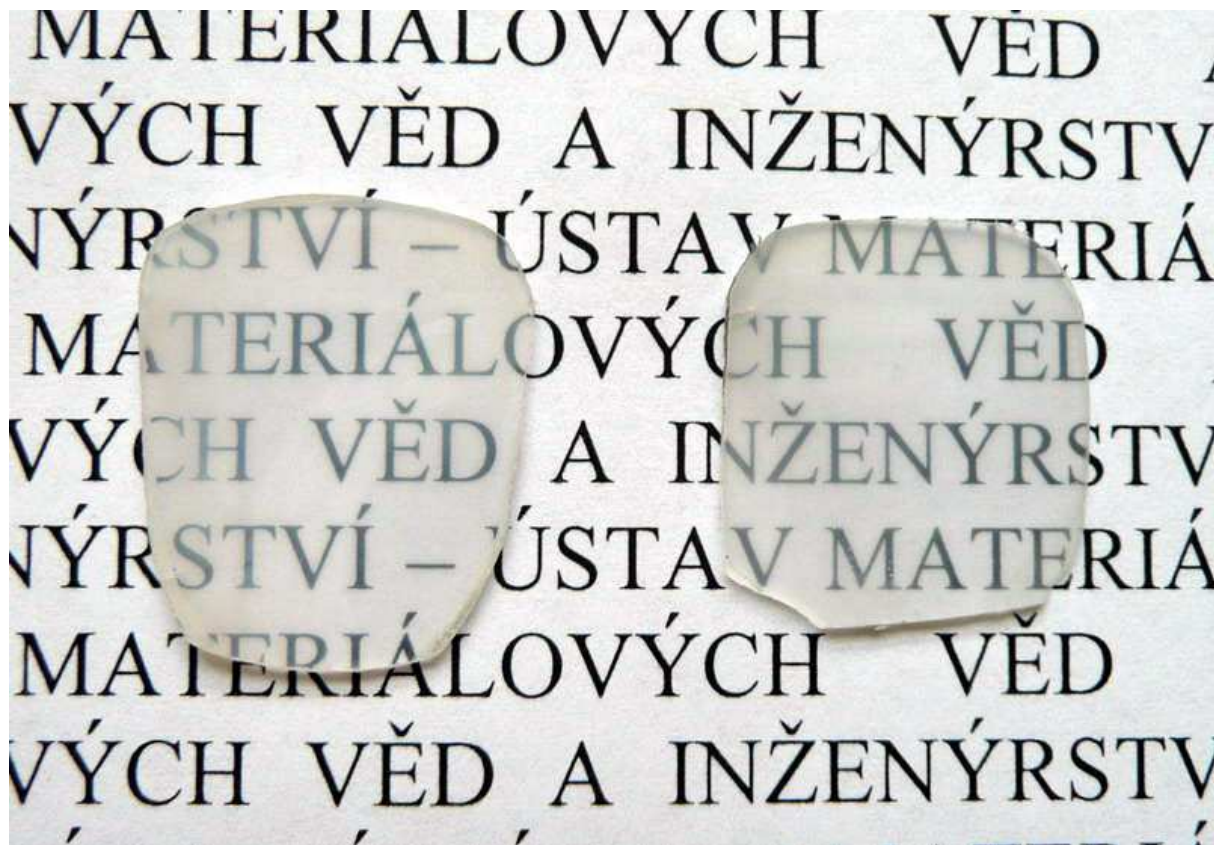
Slinovací křivky potvrdily lepší uspořádání částic ve vzorku TM 47,5-25 000 ot./min než ve vzorku TM 20-12000 ot./min, které bylo zjištěno rtuťovou porozimetrií. Oba odstředěné vzorky však bylo možné slinout podstatně rychleji, popř. při nižší teplotě než vzorek isostaticky lisovaný. Hodnoty relativní hustoty po žíhání a po slinování pro odstředěné destičkové vzorky a pro lisovaný vzorek (viz tabulka 6) potvrzují slinovací vlastnosti stanovené předchozími analýzami. Vyšší hodnota hustoty po slinování u odstředěného vzorku ve srovnání s isostaticky lisovaným vzorkem (99,79 vs. 99,15 %) ukazuje na výhodu zhutňování jemných až nanometrových částic metodou odstředování koloidně upravené suspenze.

Tabulka 6: Hodnoty relativních hustot po žíhání a po slinutí pro destičky a CIP

TM 47,5 - žíháno		TM 47,5 - slinuto	
	ρ_{rel}		ρ_{rel}
destička 25000ot.	63,46	destička 25000ot.	99,79
CIP 300MPa	56,34	CIP 300MPa	99,15

TM 20 - žíháno		TM 20 - slinuto	
	ρ_{rel}		ρ_{rel}
destička 12000ot.	62,11	destička 12000ot.	99,70
CIP 300MPa	56,34	CIP 300MPa	99,15

Výhoda hutného a pravidelného uspořádání částic v keramických polotovarech destičkových vzorků byla demonstrována na přípravě transparentních vzorků. Pro dosažení transparentnosti je nezbytné slinout keramický vzorek do hustoty blízké 100 % teoretické hustoty bez vad a defektů, na kterých by docházelo k rozptylu světla. Takové slinutí lze získat pouze u keramického polotovaru s velmi pravidelným uspořádáním částic a za pomoci tlakového slinování (isostatického lisování za tepla). Destičkové vzorky byly předslinuty při 1200°C/2 h (TM 47,5) a 1220°C/2 h (TM 20) do uzavřené pórovitosti a následně isostaticky slinovány při teplotě 1200°C po dobu 3 h za tlaku 196 MPa argonové atmosféry. Na obr. 28 a 29 jsou ukázány transparentní vzorky vybroušené na tloušťku 1 mm. Je třeba poznamenat, že transparentnost Al₂O₃ je omezena dvojlomností jeho krystalové mřížky. Z obrázku je však patrné, že vzorky slinuly bez jakýchkoliv defektů, které by lokálně rozptylovaly procházející světlo.



Obr. 28 Transparentní vzorky vybroušené na tloušťku 1 mm



Obr. 29 Transparentní vzorek 3cm nad textem

6. Závěr

Výsledky práce ukazují na přednosti zhutňování keramických částic v suspenzích pomocí odstředivých sil. Touto metodou lze připravit hutná tělesa i při použití suspenze s nižší objemovou koncentrací (20 obj.%) nanočásticového prášku. Odstředěné vzorky vykazovaly lepší uspořádání částic s menšími póry v keramickém polotovaru než referenční vzorek vytvořený metodou isostatického lisování. Za předpokladu dobře stabilizované suspenze, vhodně zvolené rychlosti a doby odstředování a separování homogenní části vzorku bylo možné metodou HIP dosáhnout transparentnosti slinutého tělesa. Transparentnost vzorku potvrzuje bezdefektní strukturu v celém objemu tělesa. Další výzkum by měl potvrdit, zda lze tuto metodu zhutňování použít i pro částice o velikosti podstatně menší než současných 100 nm, v optimálním případě pro částice o velikosti 10 nm.

7. Literatura

[1] *Materiálový výzkum.*

URL: <<http://www.zelenykruh.cz/vyzkum/docs/4%20Priorita%20Materialovy%20vyzkum.doc>> [cit. 2009-4-25].

[2] *Keramická technologie.*

URL: <www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-2-C.pdf> [cit. 2009-5-5].

[3] RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design.* Marcel Dekker, 1992. ISBN 0824786343.

[4] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu II.* CERM, 2002. ISBN 8072042483.

[5] *Ceramic forming methods.*

URL: <http://www.sintef.no/static/mt/2423/functional_ceramics/cerform.htm> [cit. 16-5-2009].

[6] SOMASUNDARAN, P. *Encyclopedia of Surface And Colloid Science.* CRC Press, 2006. ISBN 0849396077.

[7] SIGMUND, W. M. – BELL, N. S. – BERGSTROM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 7, s. 1557-74.

[8] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 10, s. 2341-59.

[9] BOCH, P. NIEPCE, J. C. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications.* ISTE Ltd, 2007. 573 s. ISBN 13: 978-1-905209-23-1.

[10] RAHAMAN, Mohamed N. *Ceramic Processing and Sintering.* CRC Press, 2003. 875 s. ISBN 0824709888.

[11] FANG, Y. - AGRAWAL, D. K. - ROY, D. - ROY, R. J. Microwave Sintering of Hydroxyapatite Ceramics. *J. Mater. Res.*, 1994, Vol. 9, no.1, s. 180-187.

[12] BENNISON, S. J. - HARMER, M. P. Swelling of hot-pressed Al₂O₃. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1985, Vol. 68, s. 591-597.