

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

SLEDOVÁNÍ VÝVOJE PEVNOSTI MEZIFÁZE SKLO-KERAMIKA  
PŘI JEJÍ CHEMICKÉ MODIFIKACI

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

PETR NOWAK

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# SLEDOVÁNÍ VÝVOJE PEVNOSTI MEZIFÁZE SKLO-KERAMIKA PŘI JEJÍ CHEMICKÉ MODIFIKACI

STRENGTH DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMICS INTERPHASES  
DURING ITS CHEMICAL MODIFICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

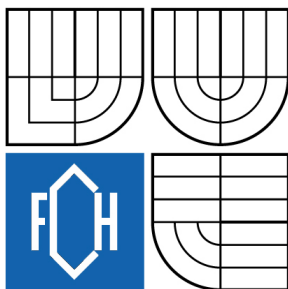
PETR NOWAK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAROMÍR HAVLICA, CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	<b>FCH-DIP0257/2007</b>	Akademický rok: <b>2007/2008</b>
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	<b>Nowak Petr</b>	
Studijní program	Chemie a technologie materiálů (M2808)	
Studijní obor	Chemie materiálů (2808T004)	
Vedoucí diplomové práce	<b>doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.</b>	
Konzultanti diplomové práce	Ing. Josef Polena	

### Název diplomové práce:

Sledování vývoje pevnosti mezifáze sklo-keramika  
při její chemické modifikaci

### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše v oblasti oxidiových keramických materiálů s cílem vyhodnocení vlivu chemických příměsí na vlastnosti mezifází s vývoj pevnosti kompozitu

### Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

---

Petr Nowak  
student(ka)

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT:**

Obsahem diplomové práce je studium oxidové mezifáze keramického kompozitu v závislosti na množství prekursoru, který se používá u sol – gel metody k nanášení tenké vrstvy oxidu titaničitého na korundový povrch.

Nejprve byl pomocí metod AFM a XRD specifikován korundový substrát, jehož povrch byl před samotným deponováním tenké vrstvy oxidu titaničitého upraven. Na tento substrát pak byla nanášena sol – gel metodou tenká vrstva oxidu titaničitého s různým množstvím prekursoru, která pak byla následně studována pomocí optické metody konfokální mikroskopie. Touto metodou byla zjišťována morfologie vrstev a z naměřených hodnot velikosti a tvaru nanesených částic oxidu titaničitého, jejich vzdálenosti a rozptylu všech těchto hodnot, byla usuzována kvalita a pevnost těchto vrstev.

## **ABSTRACT:**

Diploma thesis deals with the research of oxide interphase of ceramic composite in dependence on the amount of precursor used in sol – gel method for deposition of titanium dioxide thin layer on corundum.

Corundum substrate was specified using AFM and XRD methods at first. Surface of the substrate was modified before deposition of thin layer of titanium dioxide. Titanium dioxide layer was deposited by sol – gel method with different amounts of precursor. Layer of titanium dioxide was then studied by optical method of confocal microscopy which was used to find out what the morphology of the layers is. Quality and strength of the layers was judged according to measured values of the size and shape of the deposited titanium dioxide particles, their distance and dissipation of all values.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Keramické kompozity, oxidová mezifáze, sol – gel metoda, slinování, korund, oxid titaničitý, prekursor.

## **KEYWORDS:**

Ceramic composite, oxide film interphase, sol – gel method, sintering, corundum, titanium dioxide, precursor.

Nowak, P. *Sledování vývoje pevnosti mezifáze sklo - keramika při její chemické modifikaci*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Chtěl bych vyjádřit upřímné poděkování své rodině za materiální a duševní oporu během celého studia. Dále bych v nemalé míře chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Jaromírovi Havlicovi, CSc. a konzultantovi Ing. Josefovi Polenovi za ochotu, cenné rady a inspiraci při mé práci.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>CÍL PRÁCE</b> .....	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1</b>	<b>Keramika a její vlastnosti</b> .....	<b>9</b>
3.1.1	<i>Oxidová keramika</i> .....	10
3.1.2	<i>Oxid hlinitý</i> .....	11
<b>3.2</b>	<b>Keramické kompozity</b> .....	<b>13</b>
3.2.1	<i>Keramické kompozity obecně</i> .....	13
3.2.2	<i>Výroba keramických kompozitů</i> .....	14
3.2.3	<i>Typy keramických kompozitů</i> .....	15
3.2.4	<i>Mezifáze v keramických kompozitech</i> .....	15
<b>3.3</b>	<b>Charakteristika oxidové mezivrstvy TiO<sub>2</sub> s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>22</b>
3.3.1	<i>Charakteristika oxidové mezivrstvy TiO<sub>2</sub></i> .....	22
3.3.2	<i>Interakce oxidové mezivrstvy TiO<sub>2</sub> s keramickým Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	23
<b>3.4</b>	<b>Sol-gel metoda</b> .....	<b>24</b>
3.4.1	<i>Alkoxidová metoda</i> .....	24
3.4.2	<i>Semialkoxidová metoda</i> .....	24
3.4.3	<i>Vliv parametrů na výrobu nano – TiO<sub>2</sub> prášku sol – gel metodou</i> .....	25
<b>3.5</b>	<b>Slinování</b> .....	<b>27</b>
3.5.1	<i>Stádia slinování</i> .....	28
<b>3.6</b>	<b>Rastrovací mikroskopie založená na atomárních silách (AFM)</b> .....	<b>30</b>
3.6.1	<i>Konstrukce AFM</i> .....	30
3.6.2	<i>Vlastnosti AFM</i> .....	31
<b>3.7</b>	<b>Rentgenová difraktometrie (XRD)</b> .....	<b>31</b>
3.7.1	<i>Difrakce rentgenového záření na krystalech</i> .....	31
3.7.2	<i>Prášková RTG difrakce</i> .....	32
<b>3.8</b>	<b>Konfokální mikroskopie</b> .....	<b>33</b>
3.8.1	<i>Princip rastrovacího konfokálního mikroskopu</i> .....	33
3.8.2	<i>Rozlišovací schopnost</i> .....	33
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Použité přístroje a metody</b> .....	<b>35</b>
4.1.1	<i>Metalografická bruska</i> .....	35
4.1.2	<i>Rastrovací mikroskopie založená na atomárních silách (AFM)</i> .....	35
4.1.3	<i>Rentgenová difraktometrie (XRD)</i> .....	36
4.1.4	<i>Konfokální mikroskopie</i> .....	36
4.1.5	<i>Pec na slinování a vypalování vzorků</i> .....	36
4.1.6	<i>Magnetická mišička, sušárna a ultrazvuková čistička</i> .....	37
<b>4.2</b>	<b>Použité chemické sloučeniny</b> .....	<b>37</b>
4.2.1	<i>Řezná keramika DISAL 100 (D 100)</i> .....	37
4.2.2	<i>Tetrabutyl-orthotitanatan</i> .....	38
<b>4.3</b>	<b>Postup nanášení vrstvy TiO<sub>2</sub> na korund sol – gel metodou</b> .....	<b>38</b>
4.3.1	<i>Úprava povrchu korundu před nanášením TiO<sub>2</sub> vrstvy</i> .....	38
4.3.2	<i>Příprava roztoku na sol – gel výrobu TiO<sub>2</sub> vrstvy</i> .....	39

4.3.3	<i>Sol – gel tvorba TiO<sub>2</sub> vrstvy na korundu</i> .....	39
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>41</b>
5.1	Detekce povrchu korundu před a po slinutí metodou AFM .....	41
5.2	Detekce korundu metodou XRD .....	42
5.3	Nanesené vrstvy TiO <sub>2</sub> na vzorcích z korundu sol – gel metodou.....	43
5.4	Detekce vrstev TiO <sub>2</sub> metodou konfokální mikroskopie .....	45
5.5	Diskuze .....	50
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	<b>58</b>
<b>9</b>	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>59</b>

# 1 ÚVOD

Keramika je lidmi užívána prakticky od úsvitu civilizace. To je zapříčiněno jejími vynikajícími vlastnostmi, které neposkytuje žádný jiný materiál, přičemž to je ještě podporováno faktem, že surovin pro výrobu (běžné) keramiky je po celém světě velké množství, neboť je to nejběžněji se vyskytující skupina materiálů na naší planetě [1].

Většina keramických materiálů vykazuje v mikrostruktuře jistý stupeň heterogenity a neuniformity. Na druhé straně existují materiály, u nichž je mikrostrukturní heterogenita a neuniformita vytvářena záměrně. Hlavním cílem výroby keramických kompozitů je zvýšení lomové houževnatosti (nehledě na možné zvýšení pevnosti a možnost ovlivnění jiných vlastností), protože křehkost patří mezi hlavní nevýhody keramiky pro konstrukční aplikace. Tato nevýhoda se eliminuje zpevněním izometrickými částicemi, destičkami, whiskery (monokrystalické) nebo vlákny (monokrystalická třeba safirová, krátká nebo nekonečná), což vede ke zvýšení lomové houževnatosti až na hodnotu cca  $10 \text{ MPam}^{1/2}$  (maximálně cca  $20 \text{ MPam}^{1/2}$  u kompozitů s nekonečnými vlákny).

Keramické kompozity jsou kompozity s keramickou maticí s izolovanými inkluzemi nebo s bikontinuální skeletovou mikrostrukturou s alespoň jednou keramickou fází. (Pro dosažení maximálního zvýšení hodnoty pevnosti a tuhosti by inkluze měly být silně vázány v matici, zatímco pro maximální zvýšení lomové houževnatosti jsou v určitých případech lepší slabší vazby (např. vláknité žaromateriály) a výhodné mohou být dokonce mikrotrhlíčky kolem inkluzí (např. parciálně stabilizovaný oxid zirkoničitý, PSZ). Podobně, porézní keramiky a keramiky s více heterogenní mikrostrukturou, a nebo s velkými anizometrickými zrny mohou vykazovat vyšší lomovou houževnatost než jejich hutná, homogenní a jemně zrnitá obdoba (jejich pevnost je samozřejmě nižší).

Mechanismus zpevnění keramických kompozitů spočívá ve čtyřech krocích:

- odklonu a ohybu trhliny,
- přemostění trhliny a zaklínění lomu vláknem,
- mikrotrhlíkování,
- transformačním zpevněním.

Vlákna a whiskery, které se užívají pro zpevnění (typické průměry – vlákna  $10 \mu\text{m}$ , whiskery  $1-5 \mu\text{m}$ ), jsou uhlíková vlákna, SiC vlákna, oxidová vlákna (skelná, mullitová, zirkoničitá, korundová) a SiC whiskery [2].

## **2 CÍL PRÁCE**

Studium morfologie vrstvy oxidu titaničitého deponované pomocí sol – gel metody na korundový substrát.

Zjišťování vlivu složení solu na výsledný vzhled a vlastnosti vrstvy.

Stanovení nejvhodnějšího složení solu na výrobu mezivrstvy v kompozitech alumina / sklo.

### 3 TEORETICKÁ ČÁST

#### 3.1 Keramika a její vlastnosti

Ačkoliv se keramické materiály velice silně liší typ od typu – chemické složení, krystalografická struktura (různé typy krystalických mřížek s různou schopností zadržovat šíření trhlin, jakož i amorfní struktury), kvalita (množství krystalických poruch) a velikost krystalů, historie materiálu (mikrotrhliny, vnitřní pnutí), apod. – můžeme obecně shrnout vlastnosti keramiky do několika bodů.

Mezi její velké výhody patří její pevnost a tvrdost ruku v ruce s vysokým modulem pružnosti a relativně nízkou hustotou. Tato vlastnost je však velice proměnlivá, i když ve srovnání s ostatními materiály je vždy výjimečná, a je potřeba komplexních znalostí pro přípravu kvalitního, pevného keramického materiálu. Nejběžnějšími a nejlépe osvědčenými materiály pro výrobu keramiky, které jsou využívány již po celá staletí, jsou jílovité hlíny. Ty obsahují velké množství oxidů hliníku a křemíku, jejichž krystaly jsou velmi pevné, spolu tvoří sloučeninu mullit a jsou navzájem rozpustné v tuhé roztoky. To způsobuje, že při zvýšení teploty (výpalu) se na sebe jednotlivé jemné krystalky váží relativně silnou vazbou a materiál je pevný. Toto analogicky platí pro celé řady keramik - vícesložkových, ale i jednosložkových (!), oxidových i neoxidových, apod.

Naproti pevnosti a tvrdosti působí jako velká nevýhoda křehkost keramických materiálů. Ta je způsobena její velice malou, prakticky nulovou, schopností plastické deformace. To pak způsobuje, že při nárůstu vnějšího napětí na keramiku a překročení určité meze pevnosti dochází k velmi rychlému, nekontrolovatelnému šíření trhliny a tudíž i k destrukci materiálu, což je ve srovnání např. s kovy nebo plasty velice nepříznivá vlastnost. Kovy a plasty mají naproti keramice schopnost značné plastické deformace, která výrazně zlepšuje jejich lomové chování, čímž u mnohých aplikací získávají velkou výhodu vzhledem ke keramice.

Keramika má však i další výhodu a tou jsou její nezměněné dobré vlastnosti za zvýšené teploty. Její pevnost a tvrdost se totiž až do relativně vysoké teploty výrazně nesnižuje (v některých případech se dokonce zvyšuje), což značně posiluje její výhody ve vysokoteplotních aplikacích, kdy plasty již podstupují tavení a rozklad a kovy mají silně sníženu pevnost vzhledem k narůstajícímu creepovému chování. Mezi jedny z nejdůležitějších aplikací tohoto typu je např. využití pro výrobu vyzdívek pecí, apod.

Oxidová keramika má pak ještě velmi vysokou rezistenci k oxidaci i za vysokých teplot, což dále rozšiřuje možnosti její aplikace. Neoxidová pak naproti tomu za vysokých teplot relativně snadno oxiduje, což má za následek degradaci materiálu a neoxidovou keramiku tudíž lze za vyšších teplot užívat pouze v redukční atmosféře.

K důležitým vlastnostem dále patří tepelná roztažnost, resp. koeficient tepelné roztažnosti, který tuto vlastnost kvantifikuje. Keramiky mají samozřejmě tento koeficient relativně variabilní, celkově však má keramika ve srovnání s ostatními materiály nízkou tepelnou roztažnost. Některé speciální keramické materiály, jako například některé typy sklo - keramiky, mají tento koeficient dokonce blízký nule, či záporný a je tudíž možno používat je v aplikacích, kde dochází k častým tepelným šokům. U obecné keramiky pak lze tepelné šoky doporučit pouze ve směru pozitivní roztažnosti, vzhledem k několikanásobně vyšší pevnosti v tlaku než v tahu, tj. pro drtivou většinu keramik šokový ohřev.

Zajímavou a často využívanou vlastností některých keramik je jejich schopnost propouštět elektro-magnetické záření, konkrétněji viditelné světlo. Musejí splnit několik podmínek, jako je to, že atomy, z nichž jsou složeny, nemají absorpci ve viditelném spektru. To běžné složky keramik, jako je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  či  $\text{SiO}_2$ , splňují. Dále musí mít minimum center difrakce světla, která propustnost světla výrazně redukuje, což nejlépe splňují amorfni materiály (skla) a monokrystaly. Polykrystalické materiály pak musejí být připraveny za zvláštních podmínek, aby byla difrakce světla v jejich nitru redukována na minimum. Tak či onak se jedná o vlastnost, která výrazně rozšiřuje možnost využití těchto materiálů a v mnoha ohledech je to zásadní vlastnost, která výrazně zvýhodňuje keramiku (a především sklo) před jinými materiály, které touto vlastností nedisponují.

Mezi další důležité vlastnosti keramiky řadíme její vztah k vedení elektrického proudu. Problém u keramiky je, že tento vztah je různý a ač je většina typů keramiky silný elektrický izolant (čehož se využívá při výrobě izolátorů pro elektrická vedení vysokého a velmi vysokého napětí), jsou některé keramiky polovodiče (např. dopovaný ZnO) a některé speciální keramiky dokonce vykazují vysokoteplotní supravodivost (HTS; při teplotě kapalného dusíku, např. na bázi oxidů yttria, baria a mědi [3]). Je tedy nutno mít zjištěn vztah dané keramiky k elektrickému proudu, pokud ji chceme použít v elektrotechnických aplikacích.

Nakonec bychom měli zmínit i tepelnou vodivost. Ta je opět velmi proměnlivá, zásadně ji mění například vnitřní pórovitost, obecně však mají keramiky tepelnou vodivost o něco vyšší než plasty, ovšem značně nižší než kovy (které vedou teplo velmi dobře).

Vlastnosti keramiky tedy můžeme obecně shrnout, s tím, že mohou vzhledem k daným vlastnostem existovat jisté výjimky, takto:

- vysoká pevnost a tvrdost,
- vysoký modul pružnosti,
- křehkost,
- relativně nízká hustota,
- chemická odolnost,
- výborné vlastnosti i za vyšších teplot,
- nízká tepelná roztažnost,
- schopnost propouštět viditelné světlo,
- nízká elektrická a i tepelná vodivost [1].

### 3.1.1 Oxidová keramika

Pod pojmem oxidová keramika se zahrnují materiály tvořené jedním oxidem nebo směsí několika málo oxidů. Společným znakem těchto materiálů je, že základní výchozí látkou je syntetický práškový oxid definovaných vlastností. Příprava směsí probíhá suchým či mokřím mletím s minimální kontaminací dalšími nežádoucími příměsemi. Tvarování se provádí suchým lisováním, plastickým způsobem s použitím organických plastifikátorů, nebo litím ze suspenze do sádrových či polymerních forem. Kromě těchto tradičních způsobů se oxidové směsi tvarují izostatickým lisováním, tzv. horkým litím pod tlakem či injekčním vstřikováním, litím na pás, kalandrováním apod. Slinování vytvarovaných těles probíhá při teplotách obvykle vyšších než  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , většinou vyšších než  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Často se využívají netradiční postupy, jako je slinování pod tlakem, tj. žárové lisování (HP – Hot Pressing), nebo izostatické žárové lisování (HIP – Hot Isostatic Pressing) [4].

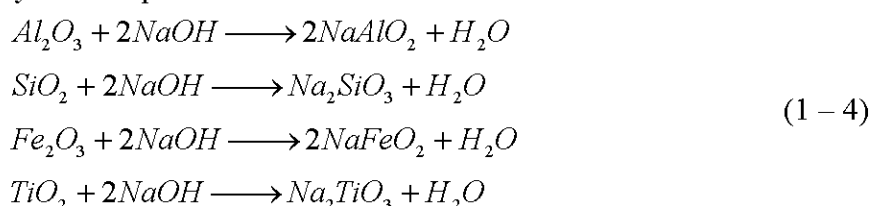
### 3.1.2 Oxid hlinitý

#### 3.1.2.1 Výroba oxidu hlinitého

Oxid hlinitý je v keramické technologii nejpoužívanějším oxidem. Jeho průmyslová výroba je převážně založena na zpracování přírodního bauxitu podle různě modifikovaného tzv. Bayerova postupu.

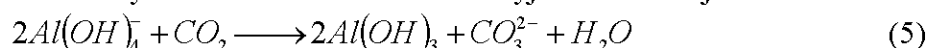
Bauxit je hornina, která obsahuje hydroxid hlinitý jako gibbsit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nebo některý z hydroxidů-oxidů hlinitých, jako jsou např. boehmit  $\gamma\text{-AlOOH}$  nebo diaspor  $\alpha\text{-AlOOH}$ . Dále může obsahovat jílové minerály, zejména kaolinit a jako pigment železité sloučeniny, např. goethit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apod.

Při Bayerově postupu se vysušený, jemně mletý bauxit rozkládá v ocelovém autoklávu koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného při teplotě 160 až 250 °C a tlaku 0,4 až 0,8 MPa. V podstatě proběhnou v reakční směsi následující reakce, kdy nerozpustné oxidy zreagují s hydroxidem sodným na rozpustné sodné soli:



Filtrační se oddělí hlinitanový roztok od tzv. červeného kalu. Odstraní se tak hlavní příměsí oxidu hlinitého v bauxitu, tvořené oxidy křemičitým  $\text{SiO}_2$ , železitým  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a titaničitým  $\text{TiO}_2$ . Hlinitanový roztok se zředí, aby dosáhl koncentrace 150 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na  $\text{m}^3$  roztoku a přidají se zárodečné krystaly  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pro požadovanou krystalizaci. Po průběhu této krystalizace se odfiltruje vykrystalovaný hydrargillit  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ , který se po důkladném promytí kalcinuje na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hlavní příměsí tímto postupem vyráběného oxidu hlinitého (min. 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je oxid sodný  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Modifikací Bayerova postupu je vylučování trihydrátu oxidu hlinitého z alkalického roztoku plynným oxidem uhličitým. Sumárně lze tuto reakci vyjádřit následující rovnicí:



(Správnější vyjádření je místo hydroxidu hlinitého  $2\text{Al}(\text{OH})_3$  uvádět jako produkt trihydrát oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , protože se jedná o hydratované oxidy hlinité).

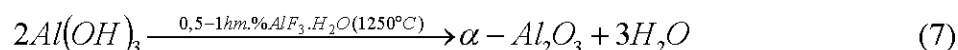
Výsledný oxid hlinitý se získá z hydratovaných forem kalcinací při teplotě cca 1200 °C podle rovnice:



Hlavní část světové produkce oxidu hlinitého (cca 90 %) se zpracovává při výrobě kovů. Zbytek se využívá při výrobě keramiky (cca 35 %), žárovzdorných materiálů (cca 30 %), brusiv (cca 25 %), skla a smaltů (cca 5 %) a v dalších aplikacích (cca 5 %).

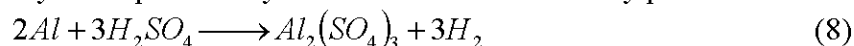
Nemalá spotřeba a odlišné požadavky na kvalitu oxidu hlinitého v technologii keramických a žárovzdorných materiálů si vyžádala přípravu speciálních oxidů hlinitých pro keramiku.

Jednou z nejjednodušších úprav běžné technologie výroby oxidu hlinitého je jeho příprava zajišťující vysoký obsah modifikace  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  tedy korundu. Je to tzv. mineralizace, což je kalcinace oxidu hlinitého za malého přídavku mineralizátoru, tj. látky, která urychluje jeho přeměnu. V tomto případě je mineralizátorem hydratovaný fluorid hlinitý  $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Reakce probíhá podle následující rovnice:

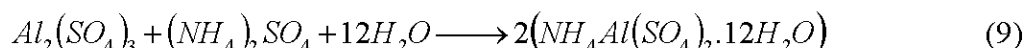


Krystaly takto připraveného korundu mají destičkovitý tvar a jejich velikost se v závislosti na podmínkách procesu pohybuje v rozsahu  $d = 5$  až  $10 \mu\text{m}$ .

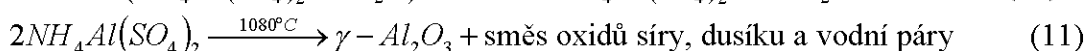
Velmi čisté oxidy hlinité pro keramiku se získávají dalšími postupy. Jednou z metod je tepelný rozklad podvojného síranu hlinito-amonného. Výchozí látkou je v tomto případě velmi čistý kovový hliník, který se rozpouští v kyselině sírové na síran hlinitý podle rovnice:



Krystalizace podvojného síranu hlinito-amonného se dosáhne přidávkem roztoku síranu amonného k roztoku síranu hlinitého:



Kalcinace podvojného síranu hlinito-amonného probíhá podle následujícího schématu:



Produkt této kalcinace  $\gamma - Al_2O_3$  se vyznačuje vysokým měrným povrchem  $S = 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , tzn. velmi malou velikostí částic  $d = 0,011$  až  $0,014 \mu\text{m}$  [4].

### 3.1.2.2 Keramika z oxidu hlinitého

Keramika z oxidu hlinitého, tzv. korundová keramika, je nejpoužívanější oxidovou keramikou. Dělí se podle obsahu oxidu hlinitého většinou do čtyř skupin. Jsou to materiály s obsahem 80 až 86 hmotn. %  $Al_2O_3$ , dále s obsahem 87 až 95 hmotn. %  $Al_2O_3$ , s obsahem 96 až 99 hmotn. %  $Al_2O_3$  a konečně s obsahem vyšším než 99 hmotn. %  $Al_2O_3$ . Obsah oxidu hlinitého a tedy i příměsí v materiálu výrazně ovlivňuje vlastnosti korundové keramiky, viz tab. 1.

Vlastnost	Symbol	Jednotka	Hodnota při obsahu $Al_2O_3$ (hmotn. %)			
			80 - 86	87 - 95	96 - 99	> 99
<b>hustota</b>	$\rho$	$\text{g.cm}^{-3}$	3,5 - 3,6	3,6 - 3,7	3,7 - 3,8	3,8 - 3,9
<b>objemová hmotnost</b>	$\rho_a$	$\text{g.cm}^{-3}$	3,2	3,4	3,5	3,7
<b>modul pružnosti</b>	E	GPa	200	300	400	400
<b>pevnost v ohybu</b>	$R_f$	MPa	200	250	280	300
<b>pevnost v tahu</b>	$R_{pt}$	MPa	120	130	140	150
<b>pevnost v tlaku</b>	$R_{pd}$	MPa	2000	2000	2000	3000
<b>tvrdost dle Vickerse</b>	$H_v$	MPa	1500	1500	1600	2000
<b>koeficient délkové tepl. roztažnosti</b>	$\alpha_{30-300^\circ C} \cdot 10^{-6}$	$\text{K}^{-1}$	6	7	7,5	8
<b>tepelná vodivost</b>	$\lambda_{30-300^\circ C}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	10 - 16	14 - 24	16 - 28	19 - 30

**Tab. 1** - Některé vlastnosti korundové keramiky různého složení [4]

Mechanická pevnost a tvrdost korundové keramiky se zvyšováním obsahu oxidu hlinitého roste. Zvyšuje se také koeficient délkové teplotní roztažnosti a tepelná vodivost.

Slinování keramiky z oxidu hlinitého probíhá buď v přítomnosti kapalné fáze nebo v pevné fázi. To závisí na obsahu příměsí ve směsi. Směsi s nižším obsahem oxidu hlinitého mají ve vsázce plavený kaolín či vysoce kaolinitický jí, mastek nebo uhličitany alkalických zemin, např.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  apod. Materiály s vysokým obsahem oxidu hlinitého nad 99 hmotn. % slinují s přísadou 0,1 až 0,5 hmotn. % oxidu hořečnatého  $\text{MgO}$  nebo hořečnatých sloučenin, které se při výpalu rozloží na  $\text{MgO}$ . Přísadou  $\text{MgO}$  se blokuje nežádoucí růst velkých krystalů na úkor malých. Tato rekrytalizace, která je samovolným procesem, vede ke snížení mechanické pevnosti materiálu. Při použití velmi čistého výchozího oxidu hlinitého s přísadou  $\text{MgO}$  a při výpalu ve vakuu nebo v prostředí vodíku je možné docílit při vhodné velikosti zrn korundu vymizení všech porů a získat tak průhledný korund.

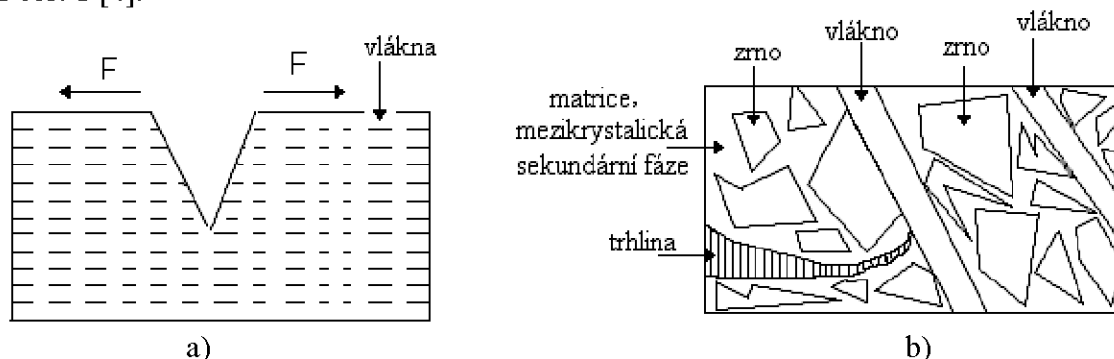
Téměř teoretické hustoty  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tedy korundu, je možné dosáhnout pouze u korundové keramiky s obsahem oxidu hlinitého vyšším než 99 hmotn. % a např. přidávkem 0,25 hmotn. %  $\text{MgO}$ , která je vypalována buď ve vakuu, ve vodíku nebo v kyslíku. Není to možné při výpalu ve vzduchové atmosféře nebo v dusíku či v argonu. Příčinou je rozdílná rozpustnost a rychlost difúze uvedených plynů v  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která hraje podstatnou roli v konečném stádiu slinování [4].

## 3.2 Keramické kompozity

### 3.2.1 Keramické kompozity obecně

Kompozitní materiál je složen z několika fází značně odlišných fyzikálních vlastností. Základní fáze, tzv. matrice, představuje cca 80 až 20 obj. % kompozitního materiálu a zbytek je vyztužující nebo zpevňující materiál. Matrice je tvořena polymerem, kovem nebo keramikou či sklem. Zpevňujícím materiálem s vysokým modulem pružnosti a vysokou pevností v tahu jsou např. vlákna, whiskery nebo jemně disperzní fáze.

Zpevňující materiál, umístěný v matici podle určité orientace nebo homogenně, brání šíření křehkého lomu, zvyšuje pevnost v tahu a lomovou houževnatost materiálu, viz obr. 1 [4].



**Obr. 1** - Schéma zpomalení šíření lomové plochy v kompozitním materiálu s vyztužujícími vlákny. a) šíření trhliny z povrchu tělesa při působení síly  $F$ , b) šíření trhliny uvnitř materiálu [4].

### 3.2.1.1 Vlákna

Vlákna jako polykrystalický zpevňující materiál se používají buď k tvorbě tzv. orientovaných zpevňujících struktur nebo jako tzv. sříž umístěná v materiálu bez orientace. Nejpoužívanější jsou uhlíková vlákna, vlákna z karbidu křemíku SiC a oxidu hlinitého Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, viz tab. 2. Průměr vláken používaných v kompozitních materiálech se pohybuje v rozmezí od 1 do cca 100 μm. Jejich pevnost v tahu je značně vysoká. Dále se uplatňují vlákna z SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, nebo směsi TiB<sub>2</sub> a W apod. [4].

Materiál	Hustota	Pevnost v tahu	Modul pružnosti	Poměr pevnost/hustota
	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$R_{pt}$ (GPa)	E (GPa)	$R_{pt}/\rho$ (10 <sup>4</sup> m)
C	1,6 - 1,96	1,4 - 2,9	120 - 540	3,6 - 16,7
SiC	3,5	1,7 - 3,7	210 - 430	6,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97	2,7 - 3,6	460	1,7 - 9,4

**Tab. 2 -** Vlastnosti nejpoužívanějších vláken v kompozitních materiálech [4].

*Poznámka: Čím je poměr  $R_{pt}/\rho$  vyšší, tím je materiál vhodnější.*

### 3.2.1.2 Whiskery

Whiskery jsou velmi tenké monokrystaly o průměru  $d < 1 \mu\text{m}$  a délce  $l = 10$  až  $80 \mu\text{m}$ . Whiskery mají a zachovávají si do vyšších teplot vyšší pevnost v tahu než vlákna, viz tab. 3. Použití whisker v kompozitních materiálech nedosahuje takového rozsahu jako vláken. Důvodem je jednak jejich obtížnější příprava a jednak podstatně vyšší nároky na bezpečnost práce při jejich použití [4].

Materiál	Hustota	Pevnost v tahu	Modul pružnosti	Poměr pevnost/hustota
	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$R_{pt}$ (GPa)	E (GPa)	$R_{pt}/\rho$ (10 <sup>4</sup> m)
SiC	3,22 - 3,33	15 - 40	480 - 1030	45 - 130
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,19	15 - 20	275 - 310	15 - 40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97	5 - 30	410 - 1000	10 - 60

**Tab. 3 -** Vlastnosti nejběžnějších whisker pro kompozitní materiály [4].

### 3.2.2 Výroba keramických kompozitů

Izometrickými resp. destičkovitými částicemi, whiskery a krátkými vlákny zpevněné kompozity mohou být vyrobeny obvyklými keramickými procesy užívanými pro výrobu vícefázových keramik. Kompozity se zpevňujícími whiskery a krátkými vlákny se vyrábí např. žárovým lisováním. V případě výroby kompozitů s nekonečnými vlákny je prvním krokem vytvoření trojrozměrné vláknité struktury postupy užívanými v textilním průmyslu (tkaním, štepováním, pletením a oplétáním). V případě kompozitů zpevněných vlákny a whiskery je nutné minimalizovat reakci mezi maticí a vlákny, resp. whiskery, tzn. teplota procesu nesmí být příliš vysoká → chemical vapor impregnation (CVI) nebo impregnace kapalinou (tj. infiltrace keramického prekurzoru) s termickým rozkladem (pyrolýza) [2].

### 3.2.3 Typy keramických kompozitů

Keramické kompozity se obecně dělí na oxidové a neoxidové. Oxidové kompozity jsou složeny, jak už samotný název napovídá z oxidů. Jsou to kompozity oxid / oxid (nejdříve se určuje vlákno). Například  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  kompozity, nebo nekonečná vlákna (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) / skelná matrice. Na druhou stranu neoxidové keramické kompozity neobsahují oxidy. Typickým představitelem jsou karbid / karbid kompozity, jako je například  $\text{SiC} / \text{SiC}$  kompozit. Dále zde patří  $\text{SiC}$  částice /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice nebo  $\text{SiC}$  whiskery /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice. Posledním případem mohou být smíšené kompozity, které mají jednu část oxidovou a jednu neoxidovou. Zde patří například  $\text{SiC}$  whiskery /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice [2].

### 3.2.4 Mezifáze v keramických kompozitech

Klíčové vlastnosti keramických kompozitů (CMCs) mohou být opačné oproti mnoha jiným polymerům nebo kovovým kompozitům. Jedná se o to, že veličina  $\varepsilon_m^R$ , která vyjadřuje poruchu v tahu u matrice, je mnohem nižší, než u vláken  $\varepsilon_f^R$ . Z toho vyplývá, že v těchto kompozitech prostupují mikroskopické trhlinky matricí. V CMCs jsou vlákna i matrice křehké, mikroskopické trhlinky by neměly navodit častou poruchu vláken vrubovým účinkem, což znamená že by měly být mikroskopické trhlinky prohnuté ve vlákno - matricových (FM) rozhraních. Tento efekt nastává v případě, že vlákno je s matricí spojeno dostatečně slabě. Dále mají FM rozhraní v CMCs další klíčovou funkci a tj. přenos zatížení, který je typický pro vláknově vyztužené kompozity. Předpokladem je dostatečně silné spojení vlákna s matricí. CMCs jsou vytvořené v relativně vysokých teplotách (okolo 1000 °C v tzv. procesu impregnace chemickými parami (CVI) a teplotě ještě vyšší u tepelného stlačování jílovitých surovin) a kritických podmínkách (vysoké teploty a oxidační atmosféry), které představují termochemické a termomechanické omezení kompatibility. Návrh FM meziplošné oblasti nebo mezifáze by měl brát v úvahu všechny tyto požadavky, které jsou často protikladné. Tento návrh se stává extrémně obtížnou výzvou pro vědecké studie, jestliže doba existence kompozitů musí být 1000 hodin (nebo ještě více), jak je třeba požadováno u pokročilých tryskových motorů.

Existují dva klasické přístupy, jak z výrobního hlediska navrhnout FM meziplošnou oblast v CMCs. První přístup je spojen s formováním slabé mezifáze na původním místě (in situ), vyplývající z určité chemické reakce ve FM rozhraní, během vysokého teplotního schodu, při výrobě kompozitu. Tento přístup byl užíván v dřívějších výrobcích sklo - keramických kompozitů. Druhý přístup nabízí mnohem více konstrukční flexibility vzhledem k tomu, že ten již nespolehá na reakci na původním místě, ale je založen na použití obalových vláken. Slabá mezifáze může být deponována na vláknovém povrchu před vložením samotné matrice. Tento přístup byl hojně užíván u neoxidových směsí, jako  $\text{C} / \text{SiC}$  a  $\text{SiC} / \text{SiC}$  kompozity vytvořené CVI procesem. Byly navrhovány různorodé mezifázové materiály, nejvíce však zaujaly pyrouhlík, hexagonální nitrid boru a komplexní oxidy jako slída,  $\beta$ -aluminy a vzácné zemské fosfáty. Cílem současných příspěvků je nejprve prezentovat základ mezifázového konceptu v CMCs (v rámci mezifázových funkcí a mezifázové přirozenosti materiálu), a poté ukázat, jak můžeme takový návrh použít pro meziplošnou oblast vláknové matrice, se zaměřením na některé důležité v současnosti používané kompozity [5].

### 3.2.4.1 Mechanické chování mezifáze v keramických kompozitech

CMCs jsou inverzní a choulostivé kompozity, které podléhají deformaci při tahovém zatížení a nekřehkému lomu. Nicméně toto chování, které je nezvyklé pro keramiku je silně závislé na spoji FM. V momentě, kdy je  $\varepsilon_m^R < \varepsilon_f^R$  selže jako první matrice v CMCs a objeví se první mikrotrhlina o malém napětí. Když je zatížení aplikované ve směru vláken (1D-kompozity), nebo podél jednoho z vláknových směrů (nD-kompozity), mikroskopické trhlinky se rozmnoží kolmo k vláknovému směru (mod I). Dokonce i když je objemový zlomek vlákna velký (tedy když  $V_f > V_f^c$ , kde  $V_f^c$  je kritický objemový zlomek vlákna), tvorba a propagace prvních mikroskopických trhlinek může porušit některá vlákna vrubovým účinkem, jestliže je spojení FM příliš silné.

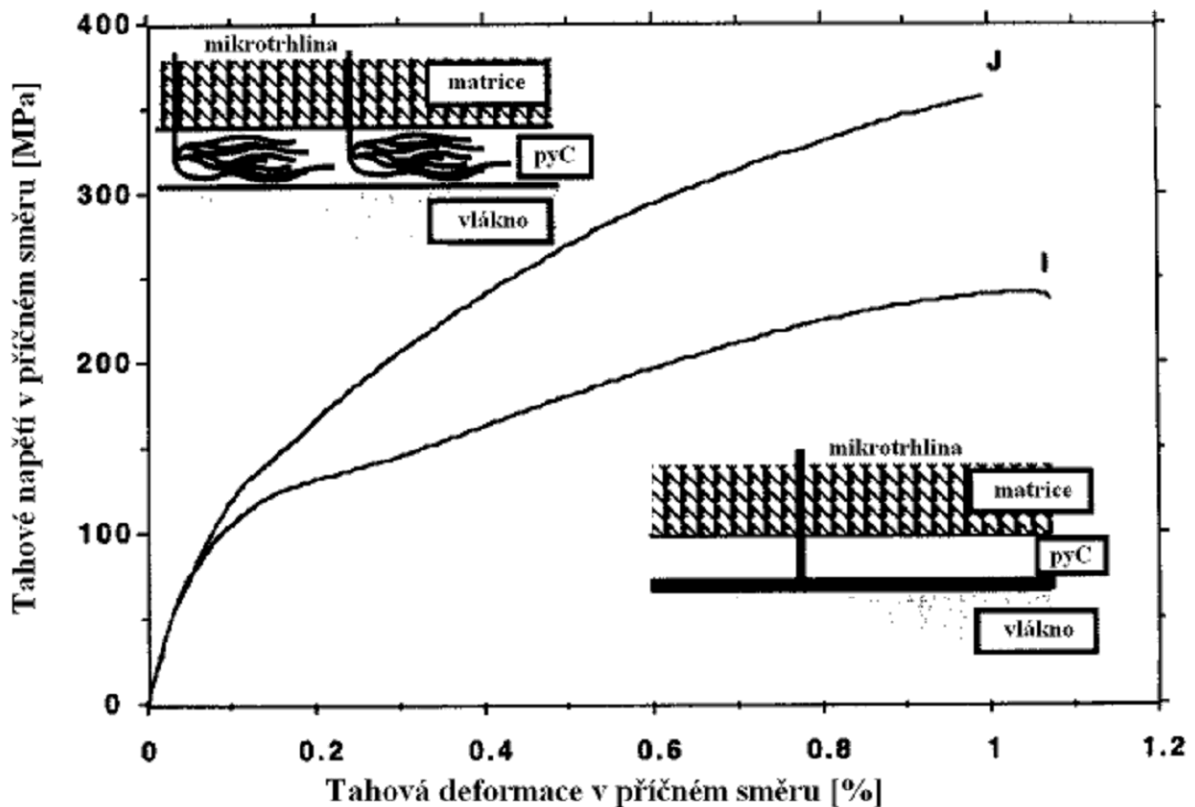
Proto je při zpracování CMCs nutným požadavkem zeslabování spojení FM. Když je tento požadavek splněný, mikroskopické trhliny se rozšíří všude po celém kompozitu v příčném řezu bez poškození vláken, které jsou tak chráněny oslabenými rozhraními ve funkci mechanické pojistky, mikroskopické trhlinky mohou být prohnuté i v rozhraních (mod II) přes mezeru 1, která závisí na spoji FM (ta může být široká 10 – 20  $\mu\text{m}$  pro poměrně silná spojení, nebo 100  $\mu\text{m}$  i více  $\mu\text{m}$  pro velmi slabé spojení FM). Mikrotrhlinky a nespojená mezifáze se vyskytuje uvnitř daného napětového rozsahu až do stavu nasycení. Hustota trhlin, jejich vzdálenost a počátek nasycení závisí opět na spojení FM. Mimo tento bod je zátěž přenášena hlavně vlákny samotnými a následkem toho je tuhost kompozitu redukována poškozením.

Rozhraní FM má také funkci přenosu zatížení. Tato funkce se nejvíce projevuje, když je spojení FM silné, zatímco u příliš slabých spojení FM jsou výnosy charakteristiky poruch slabé. Proto tvar tahové křivky deformace v tahu závisí na rozsahu poškození a přenosu zatížení rozhraním FM.

U kompozitů s příliš slabým spojením FM dochází k těmto jevům:

- mikrotrhlina vznikne v relativně úzkém napětovém rozsahu,
- při nasycení je hustota prasklin malá a vzdálenost rozpojení velká,
- tahová křivka deformace v tahu je rovná,
- u poruch jsou mikroskopické trhlinky široce rozevřené a vlákna lezou z matrice ven.

Naproti tomu u kompozitů s relativně silným spojením FM, které jsou preferované z mechanického hlediska mají přesně opačné rysy viz obr. 2. Při nasycení je hustota mikrotrhlinek velmi vysoká, ale otvor praskliny a vzdálenost rozpojení malá a tudíž je těžší pronikání základních prvků atmosféry do nitra praskliny (především kyslíku). Mimoto k přenosu zatížení dochází bez problémů až do chvíle, než dojde k porušení. Tahová křivka již dále nevykazuje rovný charakter, porucha nastane při vyšším tlaku a vlákna se ven tahají omezeně. Proto je nezbytné, aby porucha s rozsáhlým taháním vláken ven z matrice byla často uváděna jako hodnotné kritérium pro oceňování jakosti CMC [5].

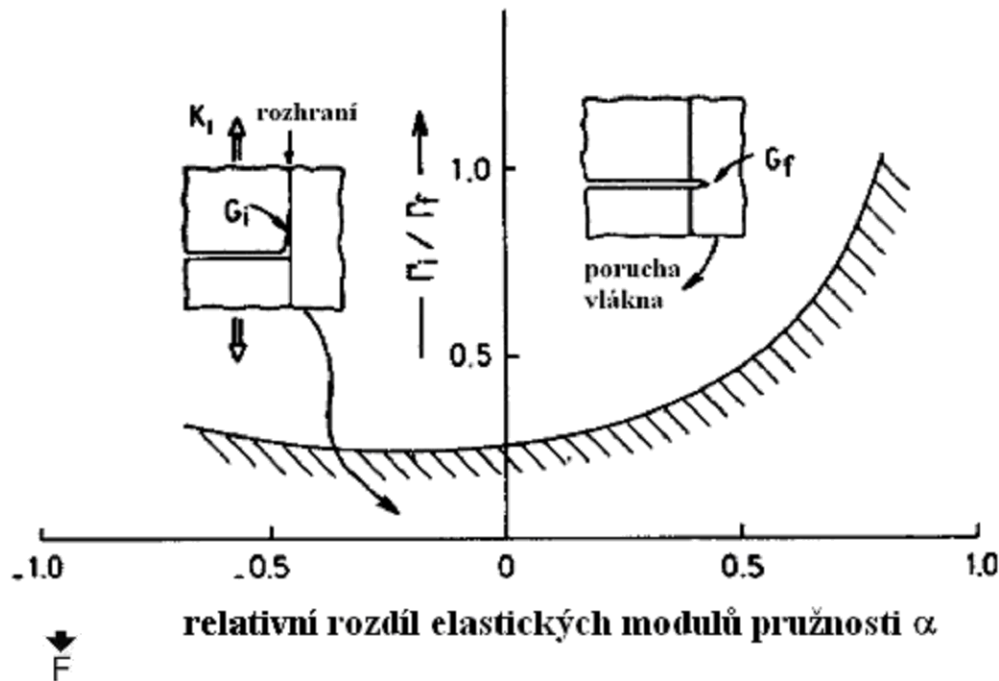


**Obr. 2 -** Tahové křivky a mechanismy sklonu trhliny pro 2D-Nicalon / PyC / SiC kompozity, odpovídající různým spojmům FM (vzorek I je kompozit typu A a vzorek J je kompozit typu B [5].

Z výše uvedené diskuze se zdá, že by spojení FM nemělo být ani příliš silné, ani příliš slabé. Proto vyvstává sporná otázka, zdali je charakterizace spoje FM kvantitativní (nebo přinejmenším semikvantitativní) hledisko, které by mohlo být užíváno pro optimalizaci výrobních podmínek. Spojení FM obvykle zobrazujeme dvěma příslušnými přidruženými parametry, a to lomovým a skluzovým. Lomový parametr je považovaný za jakousi mezíplošnou nespojitou energii  $\Gamma_i$  a skluzový parametr počítá s výskytem jakéhosi mezíplošného smykového odporu, který je popsán jako  $\tau_i = \tau_0 \mu \sigma_{rr}$ , kde  $\tau_0$  je konstanta související s nerovností (nejvíce jsou vlákna vystavená nerovnosti v nm stupnici),  $\mu$  je Coulombův koeficient tření a  $\sigma_{rr}$  je normálové napětí pro rozhraní. Nespojitost a skluz se vyskytují častěji, než šíření trhliny v matrici skrz vlákna. Nespojitá energie  $\Gamma_i$  nesmí překročit horní mez, která souvisí s lomovou energií vlákna  $\Gamma_f$ . Horní mez koeficientu  $\Gamma_i / \Gamma_f$  závisí na relativním rozdílu elastických modulů pružnosti  $\alpha$ , jak je ukázáno na obr. 3. Rozhraní bude působit jako mechanická pojistka při nerovnosti  $\Gamma_i / \Gamma_f \leq 1/4$ . Toto platí pro kompozity s malým rozdílem elastických modulů ( $\alpha \approx 0$ ). Většina keramických kompozitů má lomovou energii v řádu  $\Gamma_f = 20 \text{ J/m}^2$ , a tedy pro horní mez platí, že nespojitá energie  $\Gamma_i = 5 \text{ J/m}^2$ . Tento fakt je v souladu s většinou experimentálních dat, i když byly naměřeny i vyšší hodnoty. Dále byly navrhovány různé testy pro měření mezíplošných parametrů, z nichž nejběžnější užívanými jsou:

- Vtlačováním srovnaného diamantového hrotu do konce vláken kompozitu s rostoucím zatížením a vytvářením tenké folie řezem kolmým k vláknové ose.
- Tahové zkoušky se skládanými-překládanými hysterézními smyčkami, provedené na 1D modelových kompozitech nelineární deformací v tahu.

První test se může používat u skutečných kompozitů, zatímco druhý u modelových kompozitů, u nichž výsledná data nemusí vždy představovat skutečné kompozity. Oba dva testy vyžadují schopnost provedení na malém průměru vláken. Další zpracování dat počítá s tím, že modely nemusí být vždy adekvátní. Například většina modelů předpokládá, že rozhraní FM nemá žádnou tloušťku, zatímco ve většině kompozitů mezifázová zóna není stejnorodá a má tloušťku v rozsahu od 0,1 do 1  $\mu\text{m}$ . Zde obvykle narážíme na jakýsi rozpor. Na jedné straně je tu rozpor v mezifázových hodnotách parametru odvozených z různých testů a na druhé straně by tyto hodnoty měly být považované za odhad platný pro optimální výrobu, podle daného experimentálního postupu a počítání s daty.



**Obr. 3** - Nespojité diagram CMCs. Relativní rozdíl elastických modulů pružnosti  $\alpha$  je definovaný jako:

$$\alpha = \frac{(E'_2 - E'_1)}{(E'_2 + E'_1)}, \quad (12)$$

pro trhlinu procházející z materiálu 1 do materiálu 2, kde  $E'_1$  a  $E'_2$  jsou rovinná napětí Yangových modulů těchto dvou materiálů [5].

### 3.2.4.2 Funkce mezifáze

CMCs se tvořili ve vysokých teplotách, řízených silnou interakcí rozšiřování pevné fáze, která vznikala během zpracování v rozhraních FM, což mělo za následek silné spojení FM, oslabení vláken a křehkost. Dále se ve specifických FM systémech, zobrazujících významné relativní rozdíly elastických modulů, nemuselo spojit FM rozhraní při ochlazování materiálu na pokojovou teplotu, nebo se spojení FM zesílilo u upínacího napětí v závislosti na popisu rozdílu  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_f$ . V moderních CMCs jsou mezifáze, tj. tenké vrstvy z materiálu s nízkou pevností ve smyku, systematicky vsazené na povrch vláken před zpracováním kompozitu, nebo se tvoří na původním místě v FM rozhraní, ovládaném spojem FM. Tloušťka mezifáze je obvykle v rozsahu asi od 0,1  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  pro průměr vlákna 7 – 20  $\mu\text{m}$ . Nicméně se již podařilo připravit i mezifáze o tloušťce pouhých 4 – 14  $\mu\text{m}$ .

Mezifáze má dvě hlavní funkce, a to:

- Působí jako mechanická pojistka, tj. odkloňuje makroskopickou trhlinu v matrici.
- Udržuje dobré přenosy zatížení mezi vlákny a matricí, jak už bylo řečeno dříve.

Navíc může mezifáze působit jako buffer (nárazník), kdy přinejmenším částečně pohlcuje vlastní pnutí ve FM rozhraních, vyplývajícího z relativního rozdílu elastických modulů. Pro splnění této funkce musí být mezifáze vyhovující a dostatečně silná. Dále ve velmi reaktivních systémech, jako např. neoxidová vlákna začleněná do křemene ve sklo - keramické metrici, může mezifáze působit také jako porézní přepážka, která na jedné straně předpokládá termodynamickou slučitelnost s vláknem i matricí a na druhé straně dostatečnou tloušťku. Koneckonců většina CMCs bývá používána ve vysokých teplotách a oxidační atmosféře, proto by měly být mezifáze dobře odolné vůči oxidaci. Tento požadavek je zvláště důležitý, jestliže se v CMCs vyskytují mikrotrhlinky, protože síť mikrotrhlinek totiž usnadňuje šíření kyslíku do hloubky směrem k mezifázím a vláknům. Bohužel, jak je zřejmé z následujících profilů, nejlepší mezifázové materiály, v rámci funkce mechanické pojistky, jsou neoxidové, např. pyrokarbon, nebo hexagonální bornitrid. Z tohoto důvodu je účinek prostředí na mezifáze a vlákna, oba jsou obvykle neoxidové, hlavní spornou otázkou v navrhování moderních CMCs [5].

### 3.2.4.3 Typy mezifáze

Jak je vidět na obr. 4, byly navrhovány a testovány různé druhy mezifází v různorodých CMCs. Hlavním cílem bylo zjistit oslabené spoje v silně spojených FM systémech.

Typ I mezifáze znázorňuje jednoduché slabé rozhraní, obvykle mezi vláknem a mezifází. FM meziplošná zóna plní funkci mechanické pojistky. Příkladem takovýchto slabých rozhraní mohou být buďto:

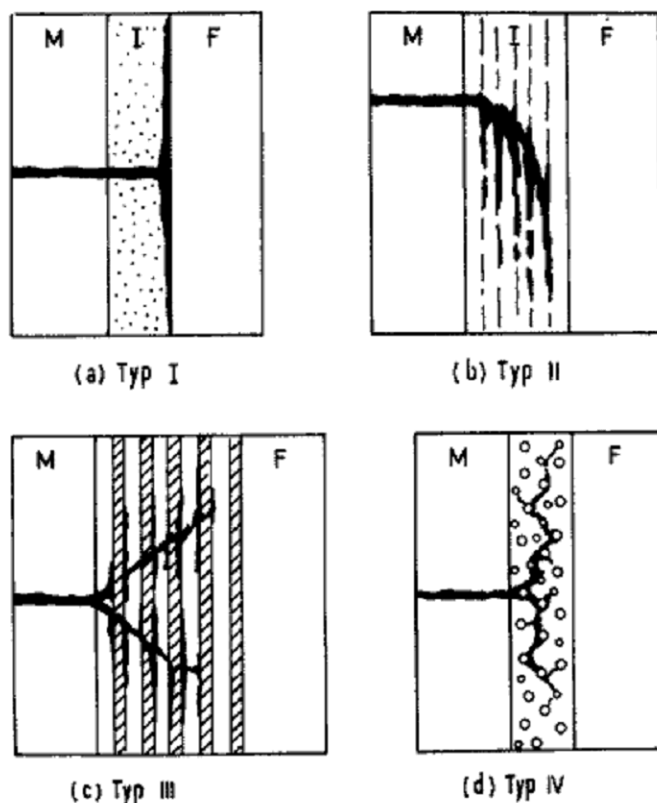
- křemičité sklo / anizotropní pyrokarbonové rozhraní, které je často současně v nicalon / PyC / SiC, nebo nicalon / BN / SiC směsi vytvořené CVI metodou z již obdržených nicalon Si – C – O vláken,
- nebo  $\text{LaPO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ .

U typu II mezifáze, který je zdaleka nejvíce užívaný, je mezifáze materiální vrstvy rozhraní vystavována navrstvenou krystalovou strukturou. Vrstvy jsou rovnoběžné s vláknovým povrchem a jsou navzájem slabě spojené. Příkladem takovýchto mezifází jsou turbostatický pyrokarbon a hexagonální bornitrid v neoxidových skupinách a taktéž fylosilikáty (podobné fluoroflogopitní slídě  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$ ), které jsou strukturně příbuzné syntetickým fylooxidům (např.  $\text{KMg}_2\text{Al-Si}_4\text{O}_{12}$ ) a štěpeným hexaaluminátům, jako je hibonit  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ , který krystalizuje ve strukturním typu olovnatanu hořečnatém, příbuzným  $\beta$ -alumině. Teoreticky by tyto mezifáze měli být silně spojené s povrchem vláken a vrstvy by měli být dokonale rovnoběžné s povrchem vláken. Za podmínky, že máme slabý povrch vláken / mezifázové rozhraní, již není mechanická pojistka, trhliny v matrici uvnitř mezifáze jsou odchýlené a různě rozptýlené. Nicméně jak bude řečeno dále, takové mezifáze jsou málokdy používané v optimalizovaném stavu. Dále jsou často špatně krystalické a orientované (ne-li přímo amorfní) s příliš slabým spojením k povrchu vláken, z čehož vyplývá, že se tyto mezifáze přibližují typu I, nebo typu I / II hybridní mezifáze. V konečném důsledku je tedy počet materiálů s navrstvenou krystalovou strukturou, u kterých jsou lehké pukliny rovnoběžné s vrstvami, a které tudíž můžeme užívat jako mezifáze v CMCs, extrémně omezený.

Typ III mezifáze je pojat podobně jako typ II mezifáze s rozšířením do nano-, nebo mikrostruktury. Tyto mezifáze se skládají z hodně vrstev různé povahy  $(X - Y)_n$ , které jsou silně spojené k povrchu vláken, ale se slabými vnitřními rozhraními. Tyto rozhraní mohou být buďto X / Y rozhraní, nebo dokonce atomární, jestliže jedna z vrstev, řekněme X, má vrstevnatou krystalovou strukturu, pokud jde o typ II mezifáze. Na rozdíl od II typu mezifáze je III typ mezifáze široce přizpůsobivý, nastavitelné parametry jsou povahy X a Y, počet X – Y sekvencí je n a vrstvy z X a Y vrstev jsou ve sledu. Další důležitou výhodou těchto mezifází je skutečnost, že mezifázové funkce nyní mohou plnit každá jinou funkci. Například vrstva X může působit jako mechanická pojistka a vrstva Y jako porézní přepážka. Největší pozornost byla věnována dvěma mezifázím tohoto typu, a to:

- dvojitá BN – SiC ( $n = 1$ ) mezifáze použitá v křemenu a umístěná ve sklo - keramické matrici kompozitu a
- $(\text{PyC} - \text{SiC})_n$  vícevrstevná mezifáze, pro níž platí  $1 < n < 10$ , která je používaná v SiC / SiC kompozitech.

U typu IV mezifáze je mezifází vrstva z porézního materiálu. Příkladem takovýchto mezifází jsou vrstvy z pórovitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nebo  $\text{ZrO}_2$  v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vlákně /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici kompozitu. Jednoduchá cesta, jak vytvořit tyto pórovité oxidy je nejprve nanést směs uhlíku a oxidu na povrch vláken, pak vložit pokrytá vlákna do matrice a nakonec vypálit uhlík z mezifáze [5].



**Obr. 4** - Různé typy mezifází v CMCs: Slabé vlákno / mezifázové rozhraní, mezifáze s vrstvou krystalové struktury, vícevrstevné  $(X - Y)_n$  mezifáze a pórovitá mezifáze. Šíření trhliny je schématicky znázorněné na obrázku [5].

### 3.2.4.4 Tvorba mezifáze

Mezifáze udává oslabení spojení FM a přináší kompozity vytvořené pravděpodobně nahodilým způsobem. Následkem toho probíhá během zpracování u rozhraní FM chemická reakce na původním místě. Pro obě, jak sklo - keramickou matici vytvořenou lisováním za horka, tak SiC matici vytvořenou metodou CVI, se využije Si – C – O Nicalonové vlákna. Jsou metastabilní ve vysokých teplotách, rozkládají se za teploty asi 1100 °C a nejvíce reagují s SiO<sub>2</sub>, který se vyskytuje ve sklo - keramice kompozitů při formování volného uhlíku, který může působit jako mechanická pojistka, jak bude diskutováno v příští kapitole. Toto utváření mezifáze, ačkoli omezuje ohebnost, je úspěšně použitelné v různých reakčních systémech. Například vzácná zemina hexagonální Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezifáze, která se přibližuje strukturnímu vzorci Ce<sub>1-x</sub>Al<sub>12-y</sub>O<sub>19-z</sub> (magnetoplumbite alumina) a zhruba zobrazující orientaci pravé štěpné roviny, byla vytvořena uvnitř dvojitého nanosu na původním místě pevné fáze reakcí v nízké atmosféře p<sub>O2</sub>. Mezi cerem legovaným ZrO<sub>2</sub> se nanos deponoval na Saphikon korundu monokrystalického vlákna a vnější nanos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (simulující jakousi matici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

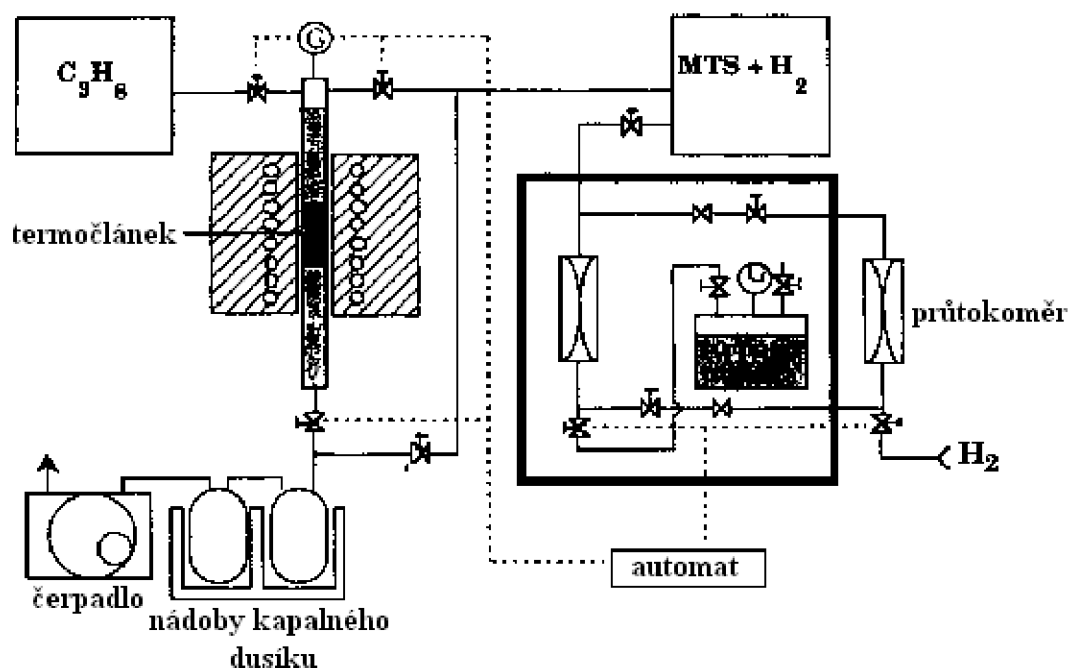
Depozice chemickými parami (CVD) nebo impregnace chemickými parami (CVI) jsou nejběžnější užívané techniky nanosu neoxidové mezifáze, jako například PyC, hexagonálního BN nebo s tím souvisejících vícevrstevných režimů. Použití těchto technik pro oxidy je velmi obtížné, přesto ve většině případů možné. Jejich použití je provázáno několika důležitými výhodami, jako jsou:

- Dostupnost jednoduchých nestálých prekurzorů pro mezifázové materiály tj. uhlovodíky, jako např. CH<sub>4</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> nebo C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pro pyrokarbon, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (MTS) / H<sub>2</sub> pro SiC a BX<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> (kde X = F, Cl, Br) pro BN.
- Můžou být prováděné se stejnými materiály, které se používaly u CVI neoxidových matic.
- Výslednými produkty jsou dobře řízené mezifázové depozity co se týče složení a struktury.

Mimoto v jedné z posledních verzí přípravy, a to sice tlakovým impulzním CVD nebo CVI (P-CVD / CVI), se připravila mezifáze tenká pouhý 1 nm, což dodává extrémně rozsáhlou flexibilitu těchto procesů. Například, jestliže je povaha plynového prekurzoru pravidelně měněna, získáme vícevrstevné mezifáze, jako (PyC – SiC)<sub>n</sub> vrstvy z PyC a SiC. Vrstvy jsou přímo řízeny počtem uhlovodíků a MTS / H<sub>2</sub> pulzy, jak je znázorněno na obr. 5.

Roztok / gel nebo sol / gel procesy jsou zvláště vhodné pro jednoduché nanosy, jako jsou dvojité nebo trojité oxidové mezifáze. Mezifáze je na povrchu vláken tvořena počtem opakování sekvencí ponor / gelifikace / sušení / výpal. Jako prekurzory jsou často vybírány kovové alkoxidy ve vodném – alkoholovém roztoku vzhledem k tomu, že alkoxidy mohou být v molekulárním poměru se zaměřením na tvorbu konečných komplexních oxidačních mezifází, které poté podléhají hydrolyze a polykondenzaci. Homogenní fáze gelovatí. Naopak použití směsí solů nebo solů a organokovových sloučenin nám dávají dvoufázové gely. Například fluoroflogopitní slídková mezifáze KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> a jí příbuzná fylosiloxidová mezifáze KMg<sub>2</sub>AlSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> byly obě připravené celoalkoxidovou cestou. Prekurzorem byla příměs KOCH<sub>3</sub>; Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> a Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> v 2-metoxyetanolu. Oxidační číslo alkoxidových roztoků je nízké, je tedy nezbytné dosáhnout několika sekvencí gelových depozitů podstatné tloušťky 1 μm.

Dále gel-oxidová konverze, včetně rozpouštěcího napařování, odstraněním nestálého a slinování / krystalizací porézního amorfního depozitu, nastane s nezbytným srážením. Je potřeba, aby tato operace byla řízena opatrně, abychom se vyvarovali tvoření trhlin v depozitu. Roztok / gel nebo sol / gel procesy by mohli být rozšířené pro vícevrstevné mezifáze  $(X - Y)_n$ , kde X a Y jsou oxidové vrstvy různých kompozitů [5].



**Obr. 5 -** Depozice vícevrstevné mezifáze  $(PyC - SiC)_n$  metodou P-CVD / CVI. (G: snímač tlaku ovládající vzduchové armatury) [5].

### 3.3 Charakteristika oxidové mezivrstvy $TiO_2$ s $Al_2O_3$

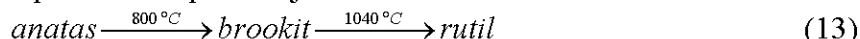
#### 3.3.1 Charakteristika oxidové mezivrstvy $TiO_2$

V soustavě titan – kyslík je známo několik oxidů, z nichž technický význam má nejstálější  $TiO_2$ . V přírodě se vyskytuje v podobě minerálů rutilu, brookitu a anatasu, avšak pro průmyslové účely se vyrábí hlavně z ilmenitu ( $FeTiO_3$ ), který je rozšířeným akcesorickým minerálem zásaditých vyvěřelých hornin. Ilmenit se louží kyselinou sírovou a z roztoku se sráží hydroxid, který se kalcinuje na  $TiO_2$ . Výchozí surovinou pro výrobu  $TiO_2$  mohou být také strusky bohaté na titan. Většina komerčního  $TiO_2$  slouží jako vysoce účinný bílý pigment. V technologii silikátů se  $TiO_2$  používá k výrobě titaničitých smaltů, jako složka speciálních skel a glazur, jako nukleátor ve sklo - keramice a jako základní surovina při výrobě titaničité keramiky. Zatímco pro pigmentační účely se vyžaduje určitá velikost částic a vhodná krystalová struktura, pro některá výše uvedená použití stačí  $TiO_2$  bez těchto speciálních vlastností, neboť konečná forma  $TiO_2$  je dána nezbytným tepelným zpracováním. Požaduje se nízký obsah barvicích a jiných doprovodných látek, jež by byly pro daný účel škodlivé.

TiO<sub>2</sub> se vyskytuje ve čtyřech polymorfních formách:

- tetragonální anatas o hustotě 3,84 g.cm<sup>-3</sup>,
- rhombický brookit (4,065 g.cm<sup>-3</sup>),
- tetragonální rutil (4,235 g.cm<sup>-3</sup>) a
- vysokotlaká rhombická modifikace TiO<sub>2</sub> (II) o hustotě 4,35 g.cm<sup>-3</sup>, již našli Benděliani et al. (1966).

Podle současných názorů je TiO<sub>2</sub> bez stabilizujících příměsí stálý pouze ve formě rutilu. Anatas a brookit jsou za normální teploty metastabilní a existují pouze v přítomnosti příměsí. Sled modifikačních přeměn v přítomnosti příměsí je:



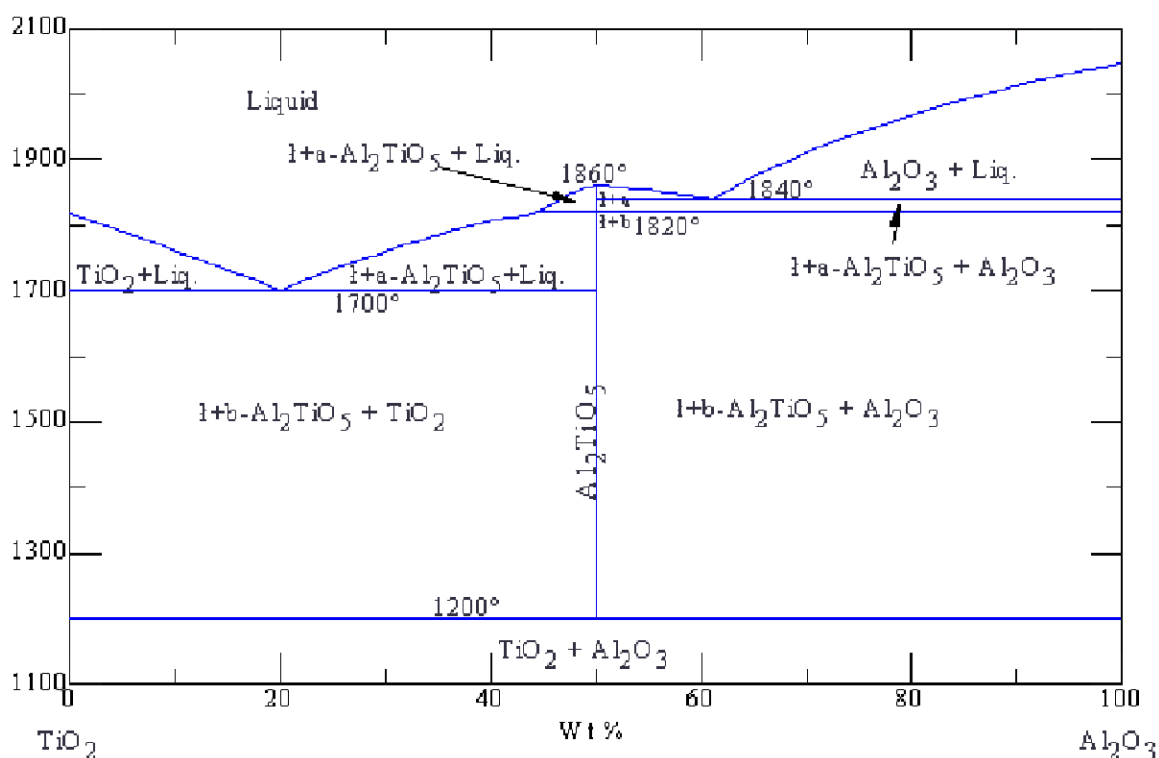
Při sledování kinetiky přeměny anatasu v rutil Shannon a Pask (1964) zjistili, že rychlost mezi 400 a 1200 °C závisí také na způsobu přípravy TiO<sub>2</sub>, atmosféře a přítomnosti doprovodných látek. Teplota tání TiO<sub>2</sub> na vzduchu je 1843 ± 15 °C (nestechiometrický TiO<sub>1,98</sub>), v kyslíku kolem 1900 °C. Při zahřívání rutilu na vzduchu nastává zřetelná redukce za tvorby aniontových vakancí; projevuje se tmavým zbarvením již nad 1500 °C a polovodivostí typu n. Také monokrystaly TiO<sub>2</sub> připravené Verneuillovou metodou jsou tmavě modré a lze je asi při 800 °C zpětně oxidovat za přírůstkem hmotnosti asi 0,01 % a za změny zbarvení na slámově žluté. Zahřátím práškového rutilu na 1700 °C se dosáhne intenzivnější redukce než u monokrystalů.

De Vries a Roy (1954) se pokusili shrnout různorodé údaje o redukci TiO<sub>2</sub> za vysokých teplot a vyjádřit je obvyklou formou fázového diagramu soustavy titan – kyslík. Jestliže uvažujeme část diagramu přiléhající k rutilu, vzniká při samovolné redukci TiO<sub>2</sub> na vzduchu pevný roztok o složení mezi TiO<sub>2</sub> a TiO<sub>1,9</sub>. Redukovaná fáze se neliší mřížkovými parametry od rutilu. Teplota liquidus s klesajícím obsahem kyslíku klesá a dosahuje nejnižší hodnoty v eutektiku mezi TiO<sub>2</sub> a Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Jako další stabilní fáze jsou v diagramu citovaných autorů uvedeny Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO se širokou řadou pevných roztoků a konečně široké rozmezí pevných roztoků kyslíku v Ti. Nově se také uvádí Ti<sub>2</sub>O [4].

### 3.3.2 Interakce oxidové mezivrstvy TiO<sub>2</sub> s keramickým Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.2.1 Fázový diagram soustavy TiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Z diagramu dvousložkové soustavy na obr. 6 je patrné, že obě složky jsou k sobě inertní v každém poměru zhruba do teploty 1200 °C. Nad touto teplotou se již začíná vedle těchto složek objevovat i tavenina, složky podle vzájemného složení tvoří dvě eutektika a jedno peritektikum, jsou částečně mísitelné a vytvářejí sloučeninu Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.



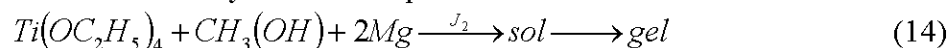
**Obr. 6** - Fázový diagram soustavy  $TiO_2 - Al_2O_3$  [6].

### 3.4 Sol-gel metoda

Je to jeden ze zvláštních způsobů přípravy keramických směsí. Tato metoda je vhodná pro přípravu velmi čistých prášků s řízenou velikostí částic. V podstatě je možno metody sol-gel rozdělit na alkokoxidové a semialkokoxidové. Podmínky přípravy prášků ovlivňují jejich výsledné vlastnosti [4].

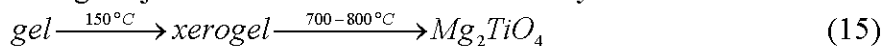
#### 3.4.1 Alkokoxidová metoda

Příkladem alkokoxidového postupu je příprava titaničitanu hořečnatého reakcí etylátu titaničitého s metylalkoholem a kovovým hořčíkem podle rovnice:



Tato reakce probíhá pod atmosférou dusíku a je katalyzována jódem.

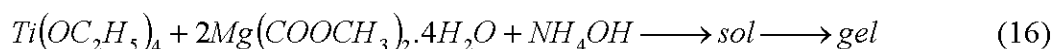
Vysušením gelu vzniká xerogel a jeho kalcinací titaničitan hořečnatý:



Touto přípravou se dá získat neaglomerovaný prášek s částicemi o velikosti pod  $0,1 \mu m$  v úzké frakci [4].

#### 3.4.2 Semialkokoxidová metoda

Semialkokoxidový postup využívá jako výchozích látek alkokoxidů a solí. Při přípravě titaničitanu hořečnatého se vychází z alkoholických roztoků etylátu titaničitého a octanu hořečnatého a amoniaku:



Tímto způsobem se získá aglomerovaný polydisperzní prášek  $Mg_2TiO_4$  v relativně široké granulometrické frakci  $d = 0,05$  až  $0,2 \mu m$  [4].

### 3.4.3 Vliv parametrů na výrobu nano – TiO<sub>2</sub> prášku sol – gel metodou

Nano – rutil – TiO<sub>2</sub> může být vyrobený sol – gel metodou z tetrabutyl - orthotitanatanu jako prekurzoru a ethanolu, jako rozpouštědla při nízké teplotě 80 °C. Kde použitím HCl, jako katalyzátoru, probíhá krystalizace prášku bez výpalu, zatímco materiály připravované z acetylacetonu, jako katalyzátoru, vyžadují teplotu okolo 300 °C, aby došlo ke krystalizaci. Teplota transformace anatasu na rutil se snižuje s rostoucím obsahem vody.

Nano – TiO<sub>2</sub> materiály nacházejí uplatnění v pigmentech, absorbentech, podpůrných katalyzátorech, senzorech vlhkosti a nátěrech pro samočisticí povrchy. Mnoho metod výroby nano – TiO<sub>2</sub> prášku využívá procesů chemického vakuového napařování, hydrolyzy, mikroemulze a sol – gel metody. Z těchto procesů se sol – gel metoda ukázala být nejlepší technikou, zahrnující hydrolyzu a polykondenzaci molekulových prekurzorů, jako např. kovové alkokidy, které za různých podmínek nesou hydroxylové skupiny nebo oxidy.

Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole rutil vzniká za vysoké teploty, zatímco ostatní jsou metastabilní. Použití nano – TiO<sub>2</sub> prášku závisí na krystalické fázi, velikosti částic, ploše povrchu a tepelné stabilitě. Například anatas je lepším katalyzátorem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub>, zatímco rutil je považovaný za vhodný katalyzátor pro rozklad H<sub>2</sub>S. Je obecně známo, že anatas má vyšší fotokatalytickou aktivitu, než má rutil TiO<sub>2</sub>, zatímco rutil je vhodný pro bílé pigmenty a nátěry kvůli jeho vysokému indexu lomu, odolnosti vůči oxidaci a proti opotřebením a vysoké tepelné a chemické stabilitě. Z tohoto důvodu je důležité dobře znát vliv výrobních parametrů na fázové transformace.

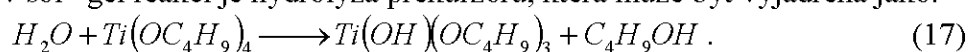
Ding a Liu vytvořili nano – TiO<sub>2</sub> prášek sol – gel metodou použitím tetrabutyl - orthotitanatanu jako prekurzoru, kde byla teplota krystalizace vyšší než 250 °C a použitím anatasu okolo 500 °C, kde pro úplnou transformaci na rutil byla použita teplota výpalu vyšší než 800 °C. Li et al. používal stejnou výrobní cestu pro získání rutilu. V současnosti se rutil utváří v mnohem nižších teplotách okolo 80 °C sol – gel metodou. Fakt, že dřívější pokusy pro přípravu nano – TiO<sub>2</sub> rutilu byly provázeny vysokou teplotou výpalu anatasu, vedl k seskupování a částicovému zdrsňování, které mělo za následek horší vlastnosti [7].

#### 3.4.3.1 Postup výroby nano – TiO<sub>2</sub> prášku sol – gel metodou

Byla použita sol – gel technika pro výrobu nano – TiO<sub>2</sub> prášku, počínaje tetrabutyl – orthotitanatanem, jako prekurzorem. Směs katalyzátoru (kyseliny chlorovodíkové), vody a 50 % rozpouštědla (ethanolu) byla přidávána po kapkách k neustále míchané směsi prekurzoru a zbylého rozpouštědla. Míchání pokračovalo 30 minut, během nichž se vytvořil homogenní sol, který byl zanechán na vzduchu, kde probíhala hydrolyza a polykondenzace. Tyto reakce vytvořily vazký mokřý gel. Tento gel byl sušen při teplotě 80 °C. Po deseti hodinách se odstranila většina vody a organického obsahu. Vzorek byl připraven v poměru: prekurzor:rozpouštědlo:katalyzátor:voda, jako 1:15:0,3:x, kde x bylo v intervalu od 1 – 4 a katalyzátorem byla HCl. Byl studovaný také vliv na změnu katalyzátoru za acetylaceton s obsahem vody x = 4. Připravený prášek byl pálen při různých teplotách (200 – 600 °C) po dobu dvou hodin.

Vzorky byly charakterizovány rentgenovou difrakcí (XRD). Teplota transformace anatasu na rutil byla určena jako funkce stupně hydrolyzy. V připravených vzorcích bylo pozorováno znatelné procento rutilu, zvláště u vzorků s vyšším obsahem vody. Dokonce i když byly tyto vzorky sušené při pokojové teplotě 70 dní, obsahovali okolo 50 % rutilu. Bez ohledu na použitou vlhkost, vedly experimentální podmínky k utváření krystalického TiO<sub>2</sub> přímo z gelu, což bylo odlišné od amorfního materiálu získaného většinou výzkumů. Tato zpráva není první, která popisuje přímou výrobu (žádné tepelné zpracování) z krystalického TiO<sub>2</sub> rutilu, použitím sol – gel metody zahrnující malý stupeň hydrolyzy. Množství rutilu v takto připravených podmínkách zvyšuje stupeň hydrolyzy (obsah vody). Teplota nezbytně řídí dokončení transformace anatasu na rutil a je ovlivňována funkcí vlhkosti tak, že když  $x = 1$ , tak Braggův odraz u anatasu zmizí po výpalu na 600 °C, zatímco při  $x = 4$  je transformace kompletní při 500 °C.

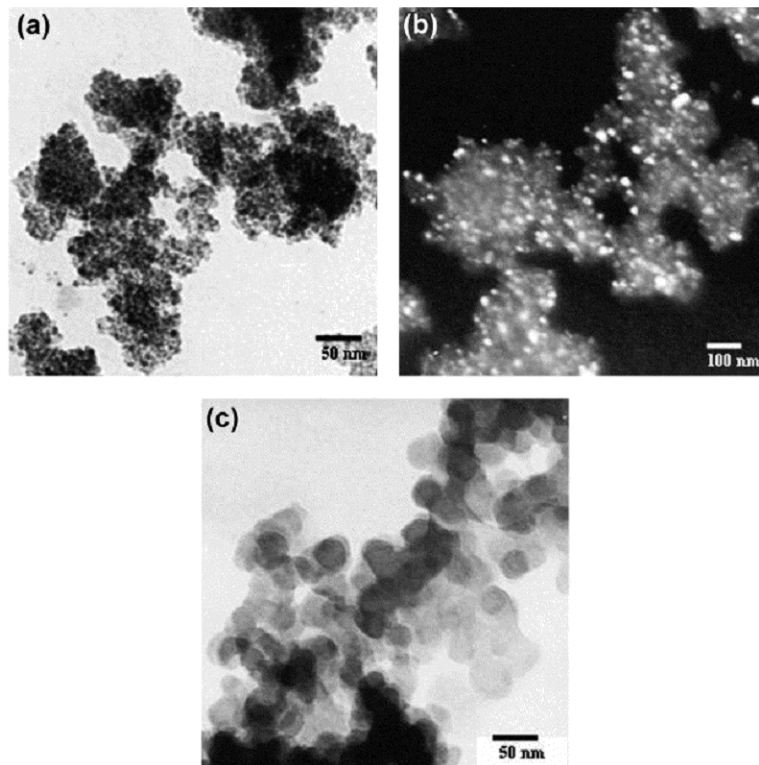
Prvním krokem v sol – gel reakci je hydrolyza prekursoru, která může být vyjádřena jako:



Vyšší obsah vody má za následek větší částičky počátečního produktu, které jsou termodynamicky ochotné k transformaci nano – rutilu. Z toho důvodu rostoucí vodní koeficient prekursoru urychlí následující reakce včetně krystalizace a fázové transformace. V souladu s tím je i snížení teplotní přeměny anatasu na rutil se zvyšujícím se obsahem vody. Tento fakt umožňuje získat jednofázový rutil při daných podmínkách přípravy. Nicméně Li et al. nemohl získat systematickou souvztažnost mezi tepelnou transformací a obsahem vody. Navíc tepelné transformace pozorované v současném studiu jsou mnohem nižší. Použitím acetylacetonu jako katalyzátoru místo kyseliny chlorovodíkové má za následek omezení krystalizace a vyšší tepelnou transformaci anatasu na rutil. Dokonce i s nejvyšším obsahem vody ( $x = 4$ ) nemůže být dosaženo kompletní krystalizace pod teplotou 300 °C (250 – 350 °C). K přetvoření anatasu na rutil dochází při teplotě 550 až 650 °C.

Používáním kyseliny chlorovodíkové jako katalyzátoru, ačkoli velikost krystalitu se zvětšuje s výpálnou teplotou, je zhrubnutí zrn nejrychlejší během transformace anatasu na rutil. Velikost krystalitu rutilové fáze (vysoká teplota fáze) je větší, než anatasu při jakékoli teplotě. Jemnější krystaly anatasu se slučují a tvoří větší krystaly rutilu. Jakmile je transformace kompletní, poměr zhrubnutých zrn se snižuje k řízenému Ostwaldovu zrání. Podobné výsledky byly pozorované pro acetylaceton, kde se také zvyšuje velikost krystalitu se stupněm hydrolyzy. Formování ve větším obsahu vody může být kvůli větší frakci rutilu (mající větší velikost částic).

TiO<sub>2</sub> částičky vyrobené s nižším obsahem vody ( $x = 1$ ) jsou jemnější, než ty vyrobené s vyšším obsahem vody ( $x = 4$ ) viz. obr. 7. Důležitým faktem je, že po výpalu na 400 °C se zvýší velikost částic TiO<sub>2</sub> asi do 25 nm. Povrchová plocha se snižuje s rostoucí výpálnou teplotou kvůli růstu krystalu. Pro nano – TiO<sub>2</sub> katalyzovaný při výrobě acetylacetonem je povrchová plocha extrémně nízká a mohla by být dána nadměrným seskupováním [7].



**Obr. 7 - TEM znázornění (a) připraveného nano – TiO<sub>2</sub> (jasné pozadí obrazu) s  $x = 1$ , (b) připraveného nano – TiO<sub>2</sub> (temné pozadí obrazu) s  $x = 4$  a (c) po dvouhodinovém výpalu na 400 °C (jasné pozadí obrazu) s  $x = 4$  [7].**

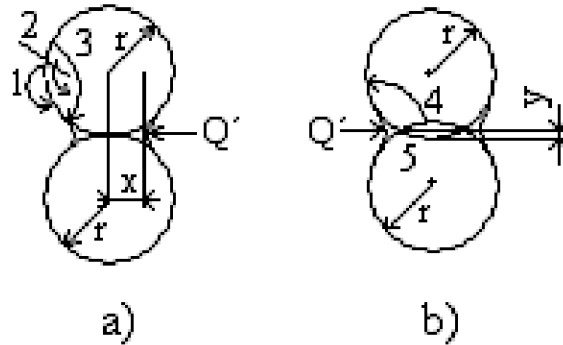
### 3.5 Slinování

Slinováním nazýváme proces, kterým se dvě dotýkající se mikroskopické částice pevné fáze samovolně spojují v jediné těleso. V technice se pod tímto pojmem rozumí proces, kterým se práškový materiál zhutněný nejčastěji lisováním, spojí v kompaktní pevné těleso zahřátím na teplotu obvykle značně nižší, než je teplota tání, resp. vzniku taveniny. Tento proces je základem výroby keramiky a práškové metalurgie a využívá se ho pro výrobu rozmanitých součástek [8]. Hnací silou slinování je snižování povrchové energie soustavy.

Počáteční stadia slinování pevných částic byla studována na kulových modelech, které byly odvozeny z řady zjednodušujících předpokladů. Reálné soustavy však často obsahují velmi malé částice, které nejsou monodisperzní a mají nepravidelný tvar. Během slinování reálného prášku se také může změnit řídicí mechanismus slinování. Přesto aplikace poznatků získaných na modelech umožňuje kvantitativně popsat slinování reálných soustav.

Model slinování bez přítomnosti kapalné fáze představují dvě kulové částice na jejichž kontaktu se tvoří spoj, tzv. krček. Jsou možné dva případy:

- krček se tvoří bez přibližování středu obou koulí, tzn. bez smršťování soustavy, viz obr. 8 a).
- při tvorbě krčku se středy obou koulí přibližují, soustava se smršťuje, viz obr. 8 b).



**Obr. 8 - Model slinování dvou kulových částic bez přítomnosti kapalné fáze.**

- tvorba krčku bez smrštění soustavy: 1. vypařování a kondenzace, 2. povrchová difúze, 3. vnitřní difúze z povrchu.
- tvorba krčku se smrštěním soustav ( $y$  označuje velikost přiblížení středů kouli): 4. objemová difúze, 5. hraniční difúze [4].

Slinování bez smrštění soustavy, podle modelu a) na obr. 8, se může uskutečnit třemi mechanismy:

- vypařováním a kondenzací,
- povrchovou difúzí,
- vnitřní difúzí z povrchu částic.

Slinování se smrštěním soustavy, podle modelu b) na obr. 8, se může uskutečnit dvěma mechanismy:

- objemovou difúzí z hranice mezi částicemi,
- hraniční difúzí podél hranice mezi částicemi.

Kromě vypařování a kondenzace jsou všechny ostatní mechanismy slinování založeny na difúzi. Difúzi umožňuje rozdílná koncentrace vakancí v mřížce slinované látky. Vakance difundují z oblastí s vysokou koncentrací na místa s koncentrací nízkou. V protisměru tohoto toku vakancí difundují částice hmoty. Hnací silou difúze vakancí je jejich koncentrační gradient. Ten se vytvoří tím, že na zakřivených površích se zvyšuje koncentrace vakancí [4].

### 3.5.1 Stádia slinování

Slinování v pevné fázi jednosložkové jednofázové disperzní soustavy je možné rozdělit na čtyři stádia.

Nulté stádium, které představuje slisování (kompaktaci) práškové soustavy za pokojové teploty. Bodový kontakt kulových částic se změní vlivem sil Van der Waalsova typu. Dojde k elastické deformaci částic a vznikne mezi nimi elementární krček.

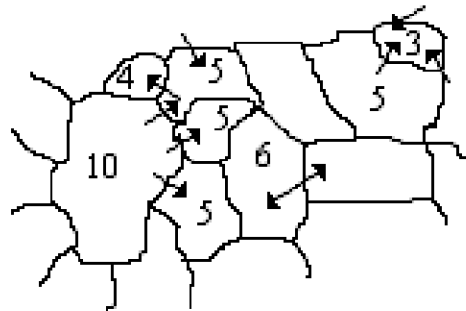
Počáteční stádium slinování zahrnuje údobí, kdy krčky, které se tvoří mezi zrny, dosahují asi 20 % plochy průřezů zrn. V tomto stádiu zrna nemění svůj počet, svoji velikost ani strukturu. Nemění se ani počet pórů.

Střední stádium slinování se vyznačuje dosažením asi 6 % lineárního smrštění slinovaného tělesa. Pórovitost materiálu v stádiu se sníží z 20 % otevřené pórovitosti na cca 8 % (prakticky na 15 až 5 %). Během tohoto stádia slinování klesá v materiálu nejen počet pórů, ale vznikají kanálkovité póry a začínají růst zrna. Plochy krčků se přibližně rovnají ploše průřezů zrn. Toto stádium končí s počátkem tvorby uzavřených pórů.

Konečné stadium slinování je charakterizováno přerušením kanáلكovitých pórů a tvorbou kulovitých uzavřených pórů. Tyto póry se zmenšují a jejich počet klesá. Současně se zvyšuje rychlost růstu některých zrn. V dalším vývoji mohou nastat dva případy:

- s růstem velikosti zrn se zmenšují póry až do úplného vymizení, aniž by se změnilo rozdělení jejich velikosti. V tomto případě se dosáhne teoretické hustoty materiálu;
- při dosažení 92 až 98 % teoretické hustoty ( $0,92$  až  $0,98 \rho$ ) začnou růst v materiálu některá zrna tak rychle, že dojde k uzavření pórů, které jsou na jejich hranicích, do těchto zrn. V tomto případě se nedosáhne teoretické hustoty materiálu  $\rho$ .

V bodech dotyku tří zrn stejného složení se tvoří úhly  $120^\circ$ . Rovné hranice mezi zrny mohou mít pouze zrna, která mají na průřezu šest stran, viz obr. 9. U zrn s nižším počtem stran vznikne konvexní hranice. U zrn s vyšším počtem stran vznikne naopak hranice konkávní. Tento konkávní povrch zrn má vyšší povrchovou energii než povrch konvexní a proto se budou hranice zrn s konkávním povrchem pohybovat směrem do středu menších zrn.



**Obr. 9** - Znárodnění pohybu hraničních ploch velkých zrn ve směru středu malých zrn až do jejich vymizení. Čísla značí počet stran průřezu zrna [4].

Teoreticky by při slinování disperzních soustav měl vzniknout v konečném stadiu monokrystal. Ve skutečnosti se slinování zastaví na určitém rozdělení zrn. Pohyblivost hraničních ploch omezují jak nečistoty, tak póry v jejich blízkosti.

Při pórovitosti vyšší než 10 % je růst zrn řízen rychlostí zániku pórů. Při pórovitostech nižších však již póry často nestačí bránit růstu zrn a jsou do nich dokonce pohlcovány. Dochází k tzv. abnormální rekrystalizaci, která je zejména typická pro slinování jednosložkových soustav. Výsledkem je, že v materiálu vzniknou velká nepravidelně omezená zrna, která mají v sobě uzavřené póry. Abnormální růst krystalů je možné blokovat vnesením vhodných příměsí či přítomností pórů. Příměsi by měly komplikovat difúzi na hranici zrna a malé póry by měly být homogenně umístěny na hranicích zrn.

Kromě dosažení požadovaného rozdělení velikosti zrn ve slinovaném materiálu je třeba často dosáhnout téměř teoretické hustoty materiálu. Je tedy třeba eliminovat zbylé póry. Především je třeba zabránit pohlcení pórů rostoucími zrny a docílit jejich eliminaci z hraničních ploch mezi zrny. Toho není možné vždy dosáhnout pouhým zvýšením teploty a prodloužením doby slinování, protože zvyšování teploty a prodloužení doby slinování také urychluje rekrystalizaci zrn [4].

### 3.6 Rastrovací mikroskopie založená na atomárních silách (AFM)

AFM je mikroskopická technika, která se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Prvně ji realizovali v roce 1986 Binnig, Quate a Gerber. Obraz povrchu se zde sestavuje postupně, bod po bodu. Metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení – může zobrazovat i atomy. Techniku AFM lze použít nejen k zobrazování, ale také k tvorbě struktur či zpracování povrchů v nanometrové oblasti.

V principu je AFM podobná metoda jako tunelová mikroskopie. K detekci však neslouží elektrický proud, ale vzájemná meziatomová přitažlivost. Detekuje se pohyb zkoumacího hrotu při průchodu nad vzorkem. Umí zobrazovat i nevodivé vzorky. Nazývá se někdy také SFM (scanning force microscopy).

Základem AFM je velmi ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku (angl. cantilever, tento termín se používá i v češtině). Hrot je mírně vtlačován do vzorku a následkem působících sil je nosník ohnutý, v souladu s Hookovým zákonem. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru (skenuje) tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Je-li povrch vzorku nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí a sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku můžeme sestavit zvětšený obraz vzorku.

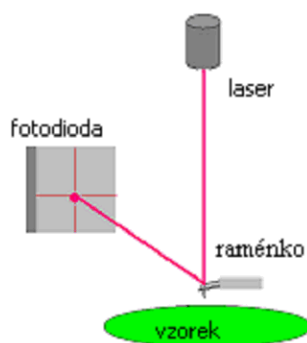
Předchozí způsob měření však vede k poškození hrotu, pokud by nerovnost vzorku byla příliš velká. Proto se častěji používá režim využívající zpětné vazby, tzv. režim s konstantním ohnutím, ve kterém se v každém bodě rastru porovná současná hodnota ohnutí s přednastavenou hodnotou, a pokud se liší, nosník s hrotem se přiblíží nebo oddálí od vzorku o takovou vzdálenost  $z$ , aby se hodnota ohnutí opět shodovala s přednastavenou hodnotou. Místo velikosti ohnutí se pak k sestavení obrazu použijí hodnoty  $z$ . Konstantní hodnota ohnutí zároveň znamená, že na vzorek působí konstantní síla. Uvedený režim může zobrazovat i drsnější vzorky, ale je pomalejší (sběr obrázku trvá delší dobu).

Oba uvedené režimy, tzv. kontaktní, však mohou vést k poškození vzorku, protože během přesunu z jednoho bodu do druhého působí mezi hrotem a vzorkem velké třecí síly. Proto se používají tzv. bezkontaktní režimy, v nichž není mezi hrotem a vzorkem přímý mechanický kontakt. Hrot a vzorek na sebe působí především skrze Van der Waalovu sílu. Protože tato síla je velmi malá, provozuje se bezkontaktní režim tak, že je nosník rozkmitáván a místo jeho ohnutí se měří velikost amplitudy. Protože velikost amplitudy závisí na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, lze sledováním změn amplitudy sestavit obraz povrchu vzorku [9]. Tento režim se nazývá semikontaktní.

#### 3.6.1 Konstrukce AFM

Přesnost AFM je podmíněna přesností udržování polohy hrotu, přesností jeho pohybu a schopností detekce ohnutí. Pro pohybování hrotem se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopny realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Aby bylo možno udržet přesnou polohu hrotu, staví se mikroskopy AFM mechanicky velmi pevné a bývají umístěny na antivibračních stolech.

Detekce ohnutí nosníku se provádí nejčastěji pomocí laseru. Laserový svazek z laserové diody se nechá dopadat na nosník, od něho se odráží podle zákona odrazu a dopadá na fotodetektor. Změní-li se ohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu svazku na nosník a proto svazek dopadne do jiného místa fotodetektoru. Bude-li fotodetektor citlivý na místo dopadu svazku, může se z jeho výstupu určit ohnutí nosníku [9].



**Obr. 10** - Schématické znázornění konstrukce mikroskopické techniky AFM [9].

### 3.6.2 Vlastnosti AFM

AFM může zobrazovat pouze povrch vzorků, nikoliv jejich objemovou strukturu (vzorek vyžaduje fixaci, nemůže například plavat v roztoku). Ve srovnání s optickou mikroskopií však dosahuje značně většího rozlišení, které je srovnatelné s rozlišením elektronové mikroskopie. AFM však poskytuje trojrozměrný obraz, kdežto elektronová mikroskopie dvojrozměrnou projekci.

AFM zpravidla nevyžaduje, aby se vzorek speciálně připravoval (např. pokovením) ani nevyžaduje vysoké vakuum. AFM může dokonce pracovat v kapalném prostředí, což je výhodné především pro studium biologických vzorků, které mohou být při zobrazování ve svém fyziologickém prostředí a lze v některých případech sledovat jejich funkci nebo reakci na změnu prostředí (změna pH, teploty, chemického složení).

Nevýhodou AFM je velmi omezený rozsah velikostí obrázku a pomalost snímání. Maximální velikost obrazu bývá řádově stovky mikrometrů a sestavení jednoho obrazu trvá řádově minuty. Dále je v AFM omezen i vertikální rozsah (maximální výška vzorku), který bývá typicky desítky mikrometrů. Problémy způsobuje také blízkost hrotu a vzorku (silná interakce, možnost zachycení hrotu, znečištění hrotu, poškození vzorku) a nenulová šířka hrotu, která vede k deformaci artefaktů [9].

## 3.7 Rentgenová difraktometrie (XRD)

Rentgenová difraktometrie je postup užívaný ke zjištění krystalových rozměrů a tvarů, zejména však k určení typu krystalové mřížky. Sledujeme difrakci na vzorcích, jimiž jsou polykrystalické látky. Instrumentace umožňuje prostorové sledování difrakce [10].

### 3.7.1 Difrakce rentgenového záření na krystalech

Při dopadu rentgenového záření na hmotu se elektrony v obalech atomů rozkmitají s frekvencí odpovídající vlnové délce záření. Kmitající elektrony se stávají zdrojem sekundárního rentgenového záření, které se od nich šíří všemi směry. Důsledkem interference těchto parciálních vlnění je za jistých okolností zesílení rozptýleného rentgenového záření v určitých diskrétních směrech a zrušení v ostatních. Tento jev se nazývá difrakce, paprsky zesíleného záření se označují termínem reflexe. Co znamená "za jistých okolností"? Na trojrozměrně periodické struktuře může dojít k difrakci rentgenového záření, musí však být splněny jisté geometrické podmínky mezi svazkem dopadajícího rentgenového záření a orientací struktury krystalu. Tyto podmínky lze vyjádřit dvěma způsoby:

- Braggovou rovnicí:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (18)$$

kde  $d$  je mezifázová vzdálenost,  $\Theta$  je difrakční úhel,  $n$  je celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn (řád interference resp. difrakce) a  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření,

- nebo soustavou tří Laueho rovnic:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= h\lambda, \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= h\lambda \end{aligned} \quad (19 - 21)$$

kde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jsou velikosti vektorů charakterizujících směry řady atomů a vzdálenosti mezi nimi,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  jsou vrcholové úhly difrakčního kužele,  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  jsou úhly dopadu rentgenového záření,  $h$  je celé číslo a  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření.

Oba způsoby jsou popisem téhož jevu a nikterak si nekonkurují. Jsou výsledkem odlišného pohledu na jev difrakce [11].

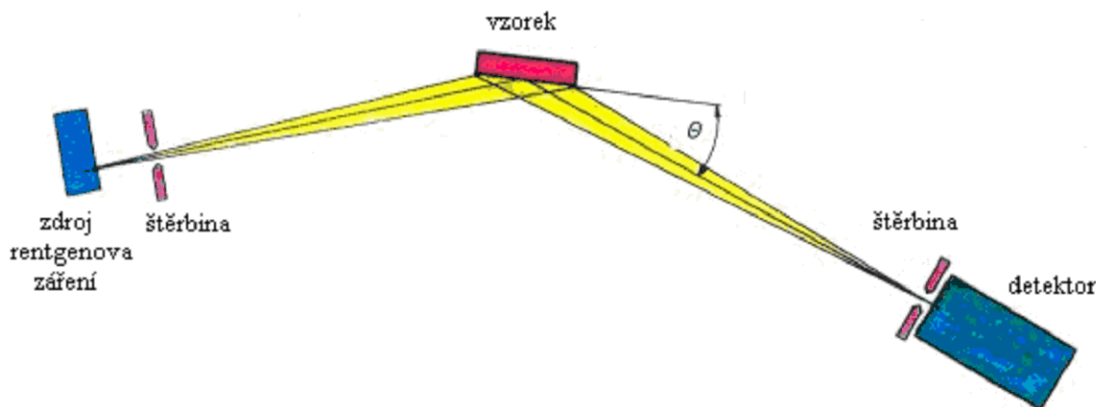
### 3.7.2 Prášková RTG difrakce

Metod práškové RTG difrakce je celá řada a jejich společným rysem je použití vzorku, který je napráškován, takže je složen z obrovského množství náhodně orientovaných krystalků. Při ozařování rentgenovým svazkem je pak větší pravděpodobnost, že část krystalků bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu rovnici a dojde k zesílení difraktovaného záření a jeho detekci [12].

#### 3.7.2.1 Uspořádání experimentů

Při měření strukturních dat v práškové difrakci existuje řada možností, jak experiment uspořádat. Každý způsob sestavení experimentů má některé výhody (např. vyšší intenzity difraktovaného paprsku) nebo některé nevýhody (např. zvýraznění přednostního uspořádání strukturních rovin). Při měření musíme vědět, co od výsledků očekáváme a jaké uspořádání je tedy nejlépe zvolit. V dnešní době je vyráběna řada typů rentgenových přístrojů, které jsou označovány jako RTG práškové difraktometry a můžeme se na nich setkat s různými typy uspořádání.

Obecně může být uspořádání experimentů podle obr. 11. Zdrojem rentgenového záření je RTG lampa, ze které vychází primární paprsek, který může ale nemusí být upraven na monochromátoru. Toto záření dopadá na práškový vzorek umístěný ve středu goniometru a tento vzorek se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Rentgenový svazek dopadá pod určitým úhlem  $\Theta$  a má definovanou vlnovou délku  $\lambda$  takže nejde-li se ve struktuře strukturní rovina s takovou mezirovinnou vzdáleností  $d$ , která splní Braggovu rovnici, dojde ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno detektorem. Detektor se pohybuje kolem vzorku dvojnásobnou úhlovou rychlostí a zaznamenává úhel  $\Theta$  difraktovaného záření. Poloha detektoru a detekovaná intenzita difraktovaného záření se zaznamenává a vyneseme-li tuto závislost graficky dostaneme tzv. difraktogram [12].



**Obr. 11 - Schématické uspořádání práškového difraktometru [13].**

### 3.8 Konfokální mikroskopie

Konfokální mikroskop je druhem optického mikroskopu, jehož výhodou je vyšší rozlišovací schopnost daná detekcí světla pouze z ohniskové roviny mikroskopu. V obecné vědecké mluvě se též mluví o konfokálu.

Známy jsou tyto typy mikroskopu:

- Rastrující konfokální mikroskop - skenující zařízení zařizuje posun ohniska excitujícího laserového paprsku.
- Konfokální mikroskop s rotujícím diskem - místo skenujícího zařízení obsahuje rotující Nipkowovův kotouč, na kterém je mnoho navzájem oddělených clonek [14].

#### 3.8.1 Princip rastrovacího konfokálního mikroskopu

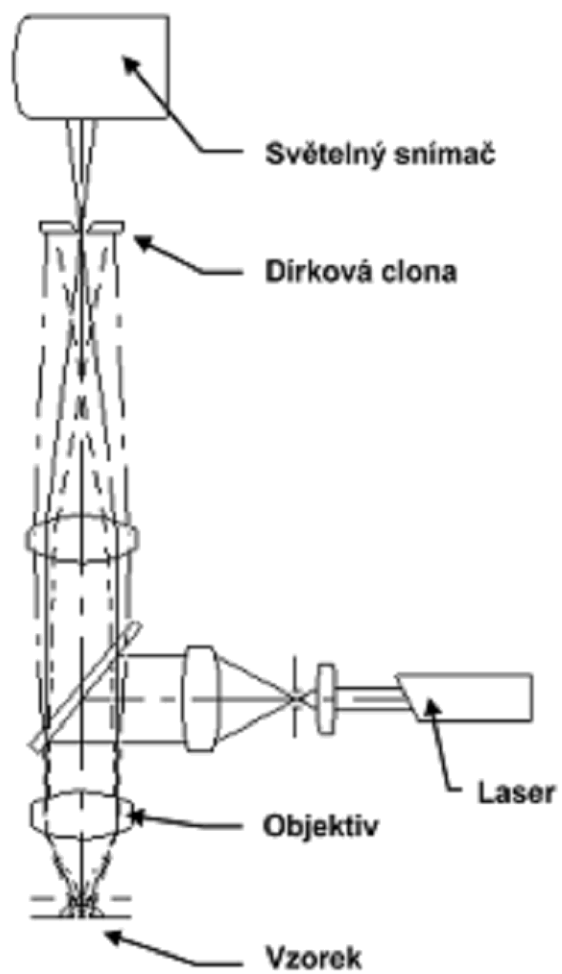
Laserový paprsek (intenzivní bodový zdroj světla) je fokusován na clonku, dále prochází objektivem až na vzorek, kde je obraz clonky fokusován do bodu, jehož průměr odpovídá difrakční mezi (rozlišovací mez).

Přes stejný objektiv jde zpětně i světlo na vzorku odražené či rozptýlené, případně fluorescence. Sekundární světlo putující zpět prochází opět clonkou, jejichž bodový obraz je s pomocí děliče paprsků lokalizován před fotonásobič, kde je umístěna druhá konfokální bodová clonka, která filtruje světlo pocházející z oblastí mimo ohniskovou rovinu mikroskopu. Obraz celé zaostřené roviny lze pak získat rastrováním bod po bodu některým z těchto postupů:

- rozmítáním laserového paprsku,
- příčným posuvem vzorku před objektivem,
- nebo posuvem objektivu nad vzorkem [14].

#### 3.8.2 Rozlišovací schopnost

Při použití objektivu o NA (numerická apertura) cca 1,3 a s využitím modrozelené čáry Ar laseru ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) by odpovídala tloušťka optických řezů asi 0,4 mikrometru. Dále při maximálním průměru konfokální clonky odpovídajícímu 1/4 průměru centrálního maxima Airyho kroužku, lze tvrdit, že rozlišovací schopnost konfokálního mikroskopu je přibližně 1,4x lepší než klasického mikroskopu o téže NA objektivu [14].



**Obr. 12** - Schéma konfokálního mikroskopu.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité přístroje a metody

#### 4.1.1 Metalografická bruska

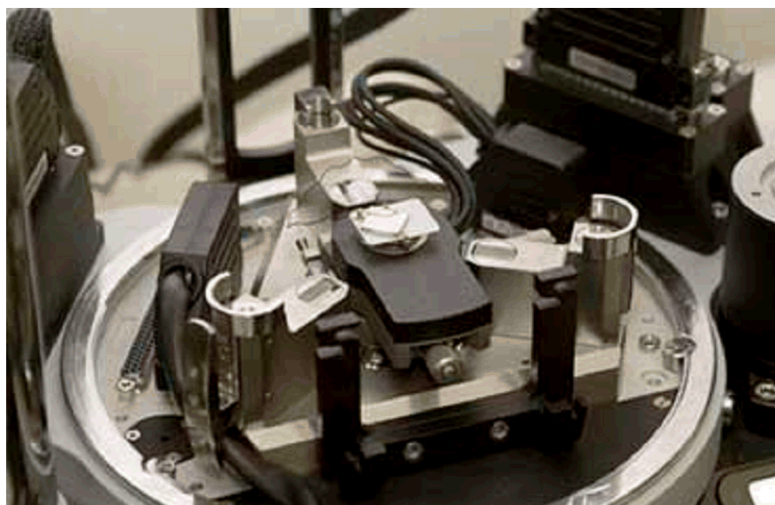
Na leštění vzorků metalografickou bruskou MTH Kompakt 1031 byly použity postupně diamantové kotouče s velikostí zrn 20 – 10, 6, 3 a nakonec 1  $\mu\text{m}$ . Na kotouče byly použity suspenze DP firmy Struerse.



**Obr. 13** - Metalografická bruska MTH Kompakt 1031 [15].

#### 4.1.2 Rastrovací mikroskopie založená na atomárních silách (AFM)

Byla použita rastrovací sondová mikroskopie Negra Prima (NT – MDT) s bezkontaktním módem s řádkováním 256. Aby byla možná detekce povrchu korundu, bylo potřeba jeho povrch vyleštit na diamantových kotoučích.



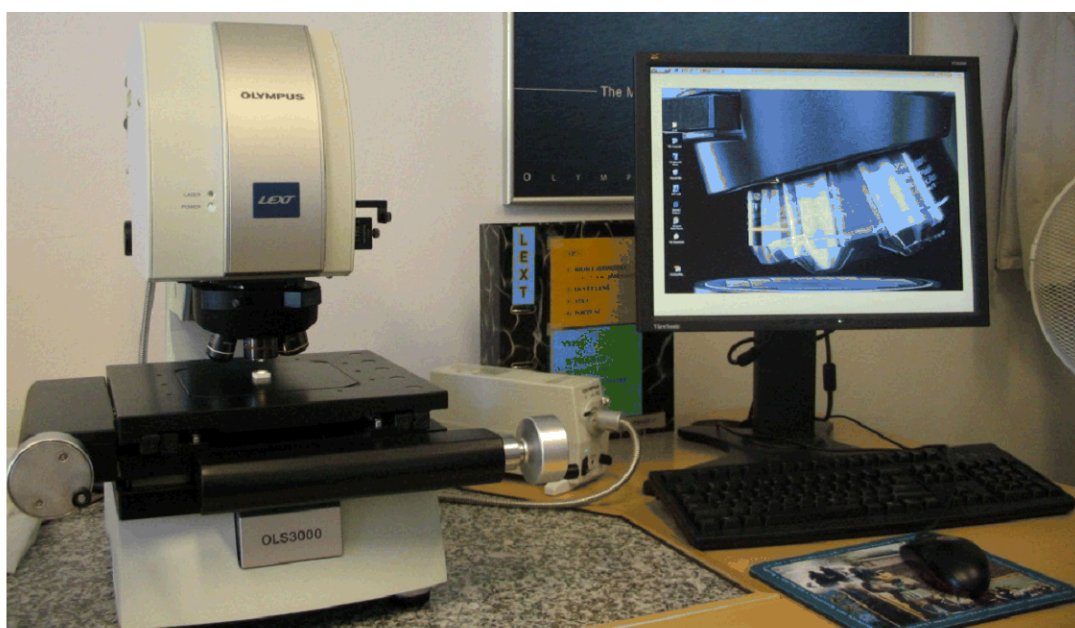
**Obr. 14** - Rastrovací sondová mikroskopie Negra Prima (NT – MDT) [16].

#### 4.1.3 Rentgenová difraktometrie (XRD)

Byla použita rentgenová difrakční analýza na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity.

#### 4.1.4 Konfokální mikroskopie

Detekce  $\text{TiO}_2$  vrstev na korundové keramice byla prováděna konfokálním mikroskopem firmy Olympus, Lext OSL3000. Určitá část jednotlivých vzorků byla vždy zvětšena. Tato zvětšená oblast byla vyfocena a provedlo se měření tloušťky vrstvy a velikosti vybraných zrn vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Dále se pomocí programu malování vyznačili na fotografiích vzorků vrstev s velikostí měřítka 15  $\mu\text{m}$  předpokládané oblasti výskytu zrn před sušením a před výpalem.



**Obr. 15** - Konfokální mikroskop Olympus, Lext OSL3000 .

#### 4.1.5 Pec na slinování a vypalování vzorků

Byla použita pec A – CLASIC typu 5014. Pro slinování korundové keramiky byl použit program s rychlostí ohřevu 20  $^{\circ}\text{C}$  za minutu do teploty 1590  $^{\circ}\text{C}$  a udržení se na této teplotě po dobu 150 minut. Pro výpal korundu s nanesenou vrstvou  $\text{TiO}_2$  byl použit program s rychlostí ohřevu 20  $^{\circ}\text{C}$  za minutu do teploty 600  $^{\circ}\text{C}$  a udržení se na této teplotě po dobu 120 minut. Vzorky byly vypalovány na platinových plíšcích.



**Obr. 16** - Pec A – CLASIC typ 5014.

#### 4.1.6 Magnetická míchačka, sušárna a ultrazvuková čistička



**Obr. 17** - Magnetická míchačka ika – colorsquid. Sušárna WTE BINDER 78532 Tutlingen/Německo. Ultrazvuková čistička PS04000A 4 l, výrobce Notus – Powersonic s.r.o. Slovensko .

### 4.2 Použité chemické sloučeniny

- Korundová keramika (99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),
- tetrabutyl-orthotitanatan (97 %  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ),
- kyselina chlorovodíková (35 %  $\text{HCl}$ ),
- technický ethanol (98 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),
- destilovaná voda ( $\text{H}_2\text{O}$ )

#### 4.2.1 Řezná keramika DISAL 100 (D 100)

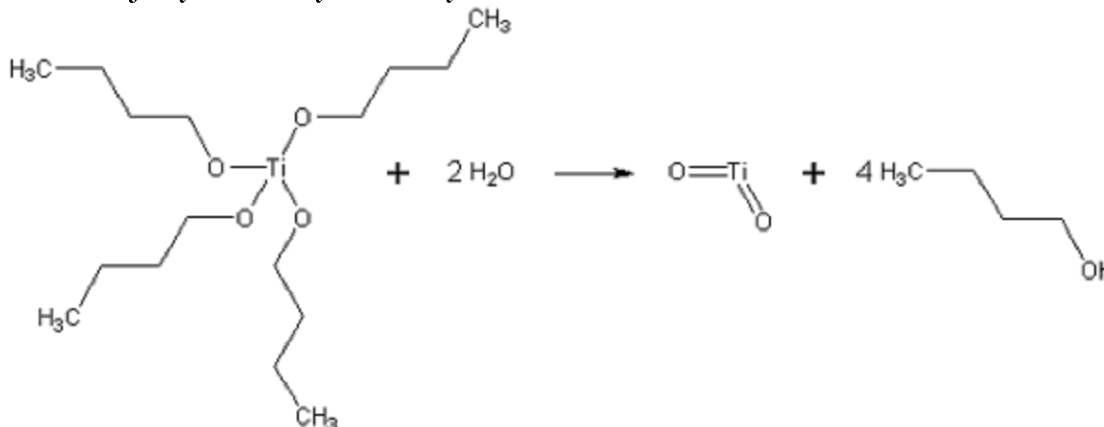
Výrobcem je firma Saint – Gobain Advanced Ceramics, s.r.o.

DISAL 100 je čistá oxidová keramika (99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), která vyniká tvrdostí a odolností proti opotřebení za vysokých řezných teplot až 1200 °C. S výhodou lze použít řezných rychlostí až 1000 m/min, zvláště při obrábění šedé litiny a konstrukčních ocelí nepřerušovaným řezem [17].

## 4.2.2 Tetrabutyl-orthotitanatan

Výrobce je firma Fluka.

Čistota tohoto prekurzoru je  $\geq 97,0\%$ . Při reakci tetrabutyl-ortotitanatanu s vodou vzniká oxid titaničitý a butanol podle rovnice na obr. 18. Reakce probíhá v ethanolovém rozpouštědle a je kyselě katalyzována kyselinou chlorovodíkovou.



**Obr. 18** - Reakce tetrabutyl-ortotitanatanu s vodou.

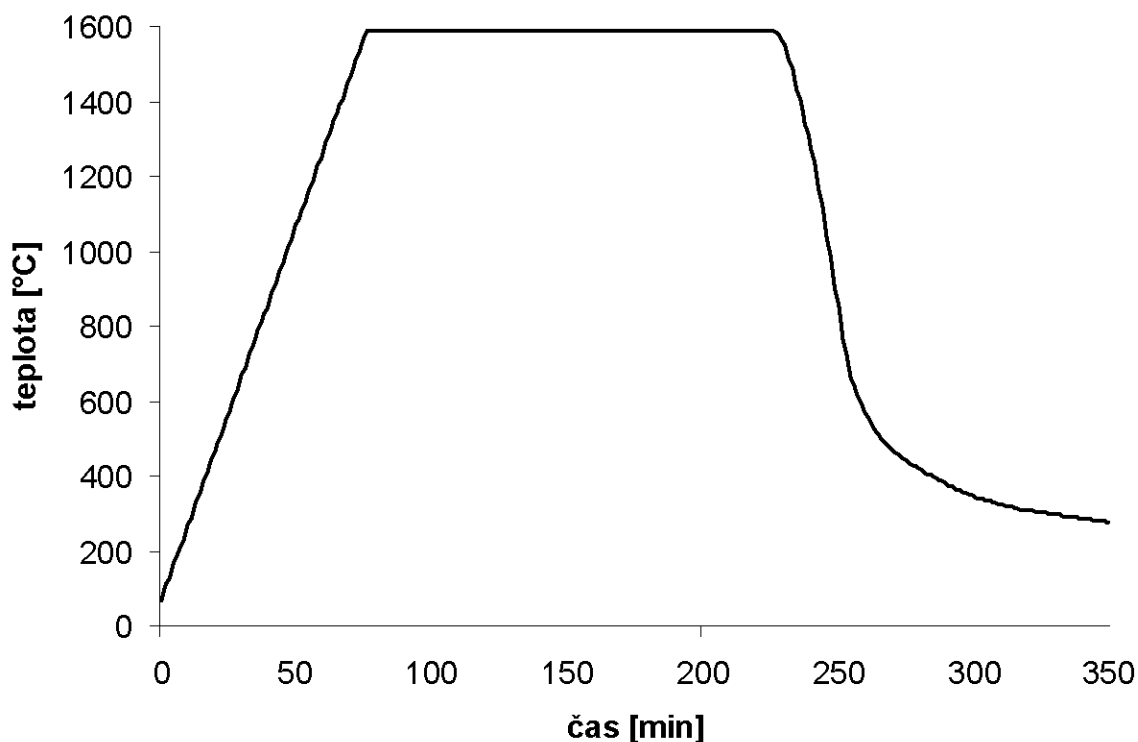
## 4.3 Postup nanášení vrstvy $\text{TiO}_2$ na korund sol – gel metodou

### 4.3.1 Úprava povrchu korundu před nanesením $\text{TiO}_2$ vrstvy

Před samotným nanášením  $\text{TiO}_2$  vrstvy na korundovou keramiku musel být její povrch řádně vyleštěn, zbaven pórů a mechanických nečistot.

Pórů byl povrch korundu zbaven slinutím na teplotu  $1590\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 150 minut. Průběh slinování probíhal podle teplotního režimu na obr. 19. Následně se slinutý vzorek podélně rozřezal na dvě identické poloviny, přičemž se vrstva nanášela na řeznou plochu vzorku. Tato plocha musela být před nanášením  $\text{TiO}_2$  vrstvy řádně vyleštěna. Postupně byly použity diamantové kotouče s velikostí zrn 20 – 10, 6, 3 a nakonec  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Leštění na jednotlivých kotoučích probíhalo manuálně vždy až do hladkého povrchu leštěné plochy, která byla kontrolována vizuálně proti světlu. Doba leštění na jednotlivých kotoučích probíhala od dvaceti minut do půl hodiny. Celý průběh odstraňování pórů z povrchu korundu byl detekován metodou AFM.

Poslední úpravou povrchu korundu bylo odstranění mechanických nečistot. To se provádělo v ultrazvukové čističce. Čištění probíhalo minutu a půl, poté byl vzorek opláchnut v destilované vodě a nakonec v technickém ethanolu.



**Obr. 19** - Teplotní režim slinování korundové keramiky.

#### 4.3.2 Příprava roztoku na sol – gel výrobu TiO<sub>2</sub> vrstvy

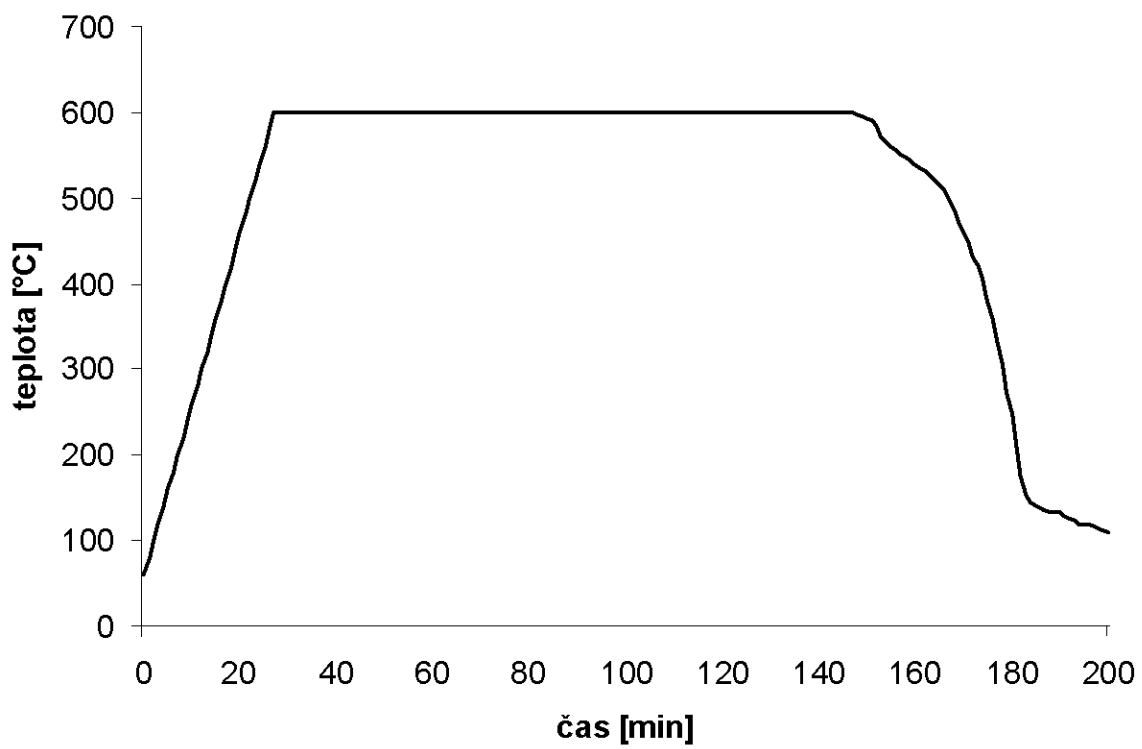
Jednotlivé roztoky byly připraveny podle tab. 4. Nejprve byla smíchána v kádince destilovaná voda s ethanolem a kyselinou chlorovodíkovou. Do této směsi byl postupně za stálého míchání na magnetickém míchadle přikapávan prekurzor tetrabutyl-orthotitanatan. Poté byla směs míchána dalších 30 minut.

chemické sloučeniny	roztok 1	roztok 2	roztok 3	roztok 4	roztok 5
destilovaná voda	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
technický ethanol	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
kyselina chlorovodíková	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml
tetrabutyl-ortotitanatan	1,5 ml	1 ml	0,6 ml	0,3 ml	0,45 ml

**Tab. 4** - Složení jednotlivých roztoků.

#### 4.3.3 Sol – gel tvorba TiO<sub>2</sub> vrstvy na korundu

Do připraveného průzračného roztoku solu, který byl míchán 30 minut byl vložen slinutý a vyleštěný vzorek korundu a roztok solu byl takto ponechán za laboratorní teploty (25 °C) 24 hodin v klidu. Během této doby docházelo v roztoku ke krystalizaci, hydrolyze a polykondenzaci. Poté byl vzorek vyjmut z roztoku, který se během dne stání přetvořil na mokrý gel, byl vložen do sušárny a sušen při teplotě 80 °C po dobu tří hodin. Konečnou procedurou sol – gel výroby byl výpál vysušeného vzorku v peci na 600 °C po dobu dvou hodin. Výpál probíhal podle teplotního režimu na obr. 20.



**Obr. 20** - Teplotní režim výpalu korundu s  $TiO_2$  vrstvou.

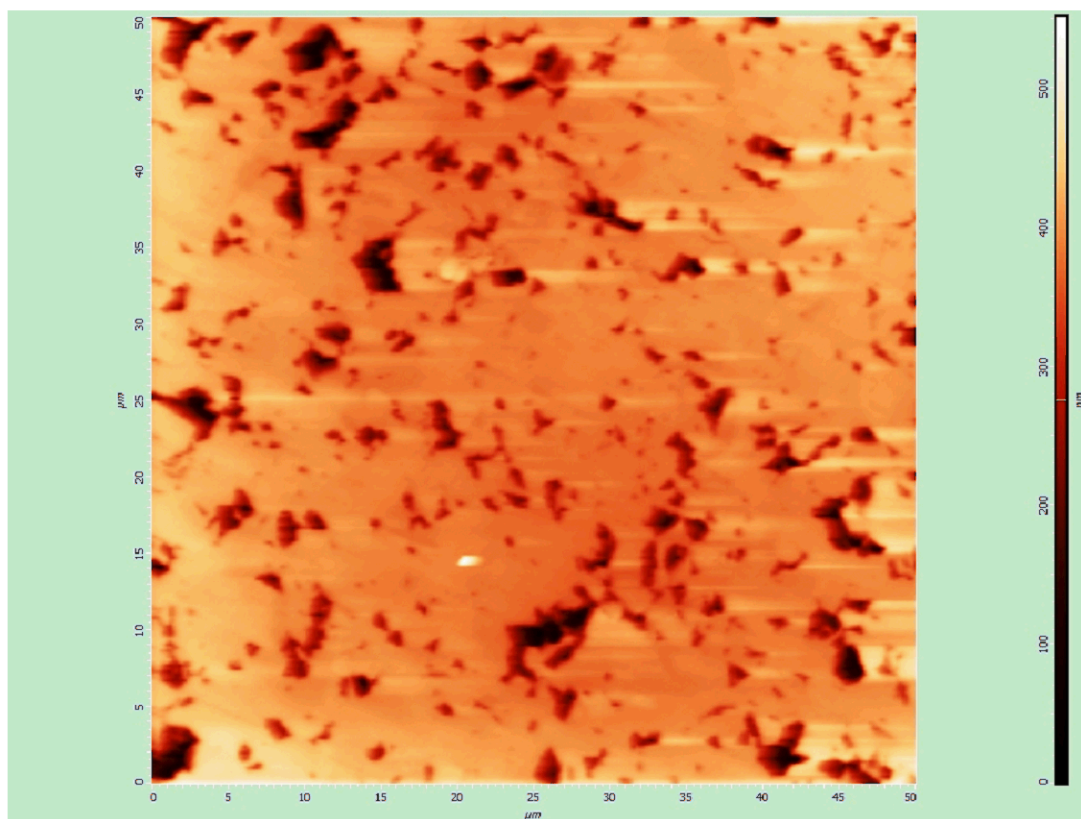
## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Detekce povrchu korundu před a po slinutí metodou AFM

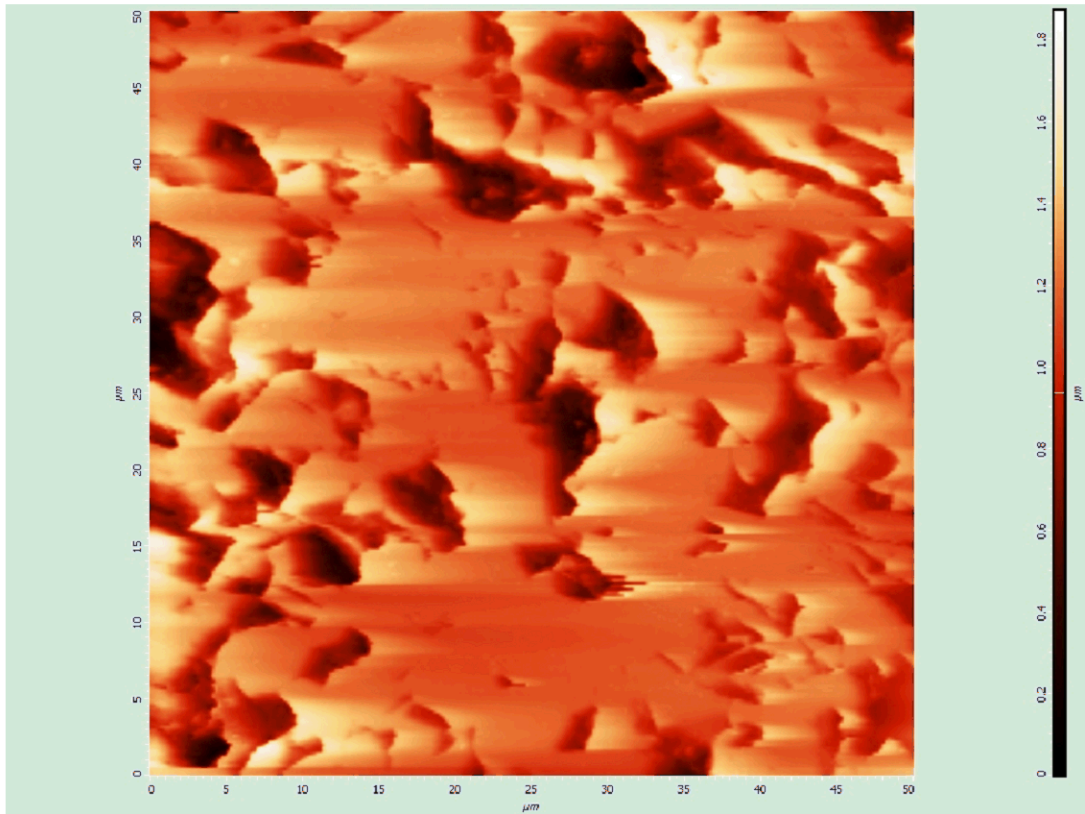
Na obr. 21 je fotografie části povrchu neslinutého korundu pořízená metodou AFM. Je to čtvercová oblast o velikosti strany 50  $\mu\text{m}$ . Jak je z fotografie vidět, povrch korundu byl poset četnými póry, a proto musel být vzorek vystaven vysoké teplotě, aby slinul v jeden kompaktní celek. Po slinování byl vzorek znovu vyleštěn a opět byl jeho povrch detekován metodou AFM.

Z obr. 22, kde je vyfocena opět část povrchu tentokrát již slinutého korundu, je vidět, že póry nezmizeli, ale pouze se jejich počet zmenšil, jejich velikost se zvětšila a ze středu vzorku se přesunuli na povrch. Abychom na vzorek mohli nanášet sol – gel metodou tenkou vrstvou  $\text{TiO}_2$ , musel se jeho povrch zbavit pórů. Proto musel být vzorek podélně rozříznut na dvě poloviny a použit povrch z řezné strany. Ta musela být před deponováním  $\text{TiO}_2$  vrstvy ještě naposledy vyleštěna na diamantových kotoučích.

Metoda AFM byla příliš zdlouhavá, a proto byla pro pozdější detekci povrchu vzorku po nanesení vrstvy  $\text{TiO}_2$  použita dostačující optická metoda konfokální mikroskopie.



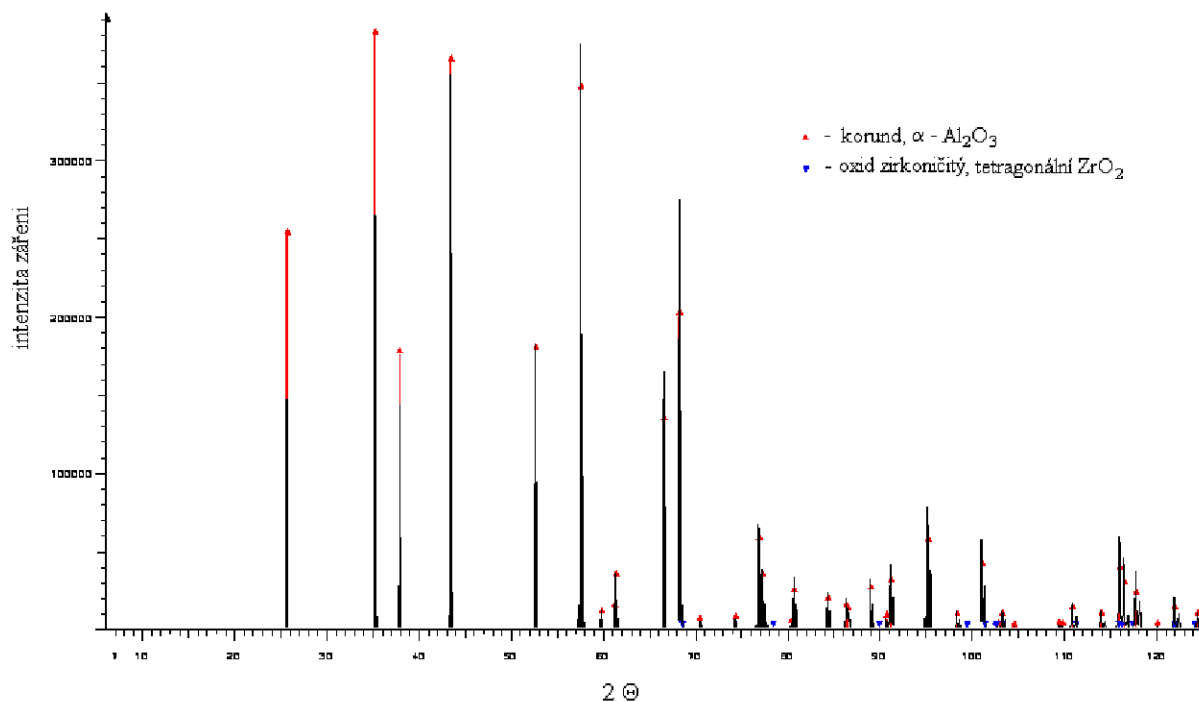
**Obr. 21** - Detekce povrchu korundu před slinutím.



**Obr. 22** - Detekce povrchu korundu po slinutí.

## 5.2 Detekce korundu metodou XRD

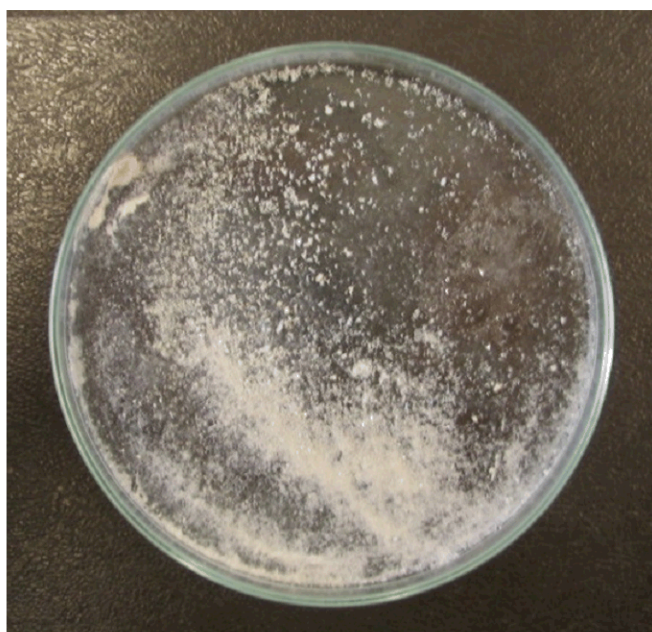
Metodou XRD byli identifikovány složky, které vzorek korundu obsahoval. Z grafu na obr. 23 je patrné, že vzorek byl tvořen z převážné většiny (více než 98 %) z rhomboedrické  $\alpha$  modifikace  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . V grafu je ještě vyznačen tetragonální  $\text{ZrO}_2$ , který byl ve vzorku obsažen z 0,23 %. Dále vzorek obsahoval ještě detekovatelná množství kubického a monoklinického  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kubického a hexagonálního  $\text{ZrO}_2$  a tetragonálního  $\text{ZrSiO}_4$ . Tyto látky však byly ve vzorku obsaženy jen v nepatrném množství, proto nebyly pro přehlednost v grafu uvedeny.



**Obr. 23** - Difraktogram zkoumaného vzorku.

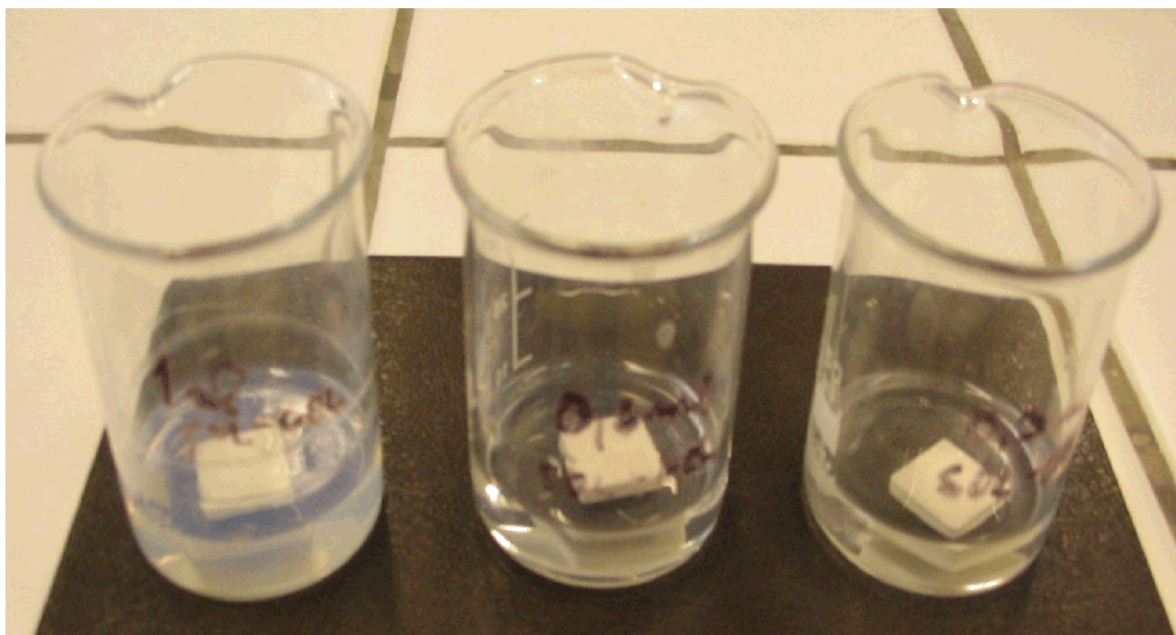
### 5.3 Nanosené vrstvy TiO<sub>2</sub> na vzorcích z korundu sol – gel metodou

Při prvním pokusu vytvořit tenkou kompaktní vrstvičku TiO<sub>2</sub> byl vytvořen roztok solu se složením 1 ml destilované vody, 10 ml ethanolu, 0,3 ml kyseliny chlorovodíkové a 1,5 ml tetrabutyl-ortotitanatanu postupem uvedeným v kap. 4.3. Jak je vidět z obr. 24, množství použitého prekurzoru bylo příliš vysoké a místo tenké vrstvičky TiO<sub>2</sub> vznikl po vysušení a výpalu gelu bílý prášek TiO<sub>2</sub>, který neměl prakticky žádnou přilnavost k povrchu korundového vzorku.



**Obr. 24** - Prášek TiO<sub>2</sub> v Petriho misce po vysušení v sušárně, množství prekurzoru 1,5 ml.

Po prvním nezdařeném pokusu vytvořit tenkou kompaktní vrstvičku  $\text{TiO}_2$  byly vytvořeny tři různé roztoky solí s menšími obsahy prekursoru, než v prvním případě. Složení destilované vody, ethanolu a kyseliny chlorovodíkové se od prvního případu nelišilo. Rozdíl byl pouze v množství použitého prekursoru. Byly vytvořeny roztoky s množstvím prekursoru 1, 0,6 a 0,3 ml. Už po jednodenním odstavení, kdy docházelo k hydrolyze a polykondenzaci a ze solí se začal tvořit gel, byly vidět pouhým okem patrné rozdíly v zakalení u jednotlivých gelů. Rozdíl byl patrný zejména mezi gelem, který obsahoval 1 ml prekursoru a gely s menšími obsahy prekursoru. Zatímco gel s obsahem 1 ml prekursoru byl poměrně silně zakalený a viskózní, gely s obsahem prekursoru 0,6 a 0,3 ml byly ještě částečně čiré s nízkou viskozitou viz obr. 25.



**Obr. 25** - Vzorky korundu ponořené v gelech vzniklých po jednodenním odstavení solí, množství použitého prekursoru od leva 1, 0,6 a 0,3 ml.

Po vysušení a výpalu se  $\text{TiO}_2$  vrstvičky na korundových vzorcích s obsahem prekursoru 0,6 a 0,3 ml na první pohled nelišili. Měli poměrně dobrou přilnavost k povrchu korundu a byly také kompaktní, zatímco vrstva  $\text{TiO}_2$  na vzorku korundu, u jejíž výroby se použil 1 ml prekursoru byla mnohem hrubější, nevykazovala dobrou přilnavost, ani kompaktnost. Od ostatních dvou vzorků se poměrně výrazně vizuálně lišila a připomínala spíše  $\text{TiO}_2$  prášek vytvořený při prvním experimentu viz obr. 26.



**Obr. 26** - Vzorky korundu s nanesenou vrstvou  $TiO_2$  sol – gel metodou po výpalu na  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , množství použitého prekurzoru od leva 1, 0,6 a 0,3 ml.

Po druhém experimentu, kde byly vyrobeny tři vrstvičky s různým množstvím prekurzoru, z nichž nejideálnější množství se jeví mezi 0,3 až 0,6 ml, byla vyrobena ještě jedna vrstva, při jejíž výrobě bylo použito 0,45 ml prekurzoru. Dle očekávání vykazovala na první pohled podobné vlastnosti, jako vrstvičky s množstvím prekurzoru 0,6 a 0,3 ml.

#### 5.4 Detekce vrstev $TiO_2$ metodou konfokální mikroskopie

V tab. 5 jsou zaznamenány průměrné hodnoty a rozsahy velikosti zrn a tloušťek vrstev  $TiO_2$  na korundové keramice naměřené metodou konfokální mikroskopie.

<b>použité množství prekurzoru [ml]</b>	1	0,6	0,45	0,3
<b>průměrná velikost zrn <math>TiO_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	4,7	4,2	8,3	5,7
<b>rozsah velikosti zrn <math>TiO_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	1,6 - 13,0	2,2 - 7,1	4,6 - 17,2	2,3 - 11,3
<b>průměrná tloušťka vrstvy <math>TiO_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	1,0	1,3	2,5	1,9
<b>rozsah tloušťky vrstvy <math>TiO_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	0,7 - 1,4	1,0 - 1,6	1,8 - 3,3	1,4 - 2,3

**Tab. 5** - Hodnoty naměřené konfokálním mikroskopem.

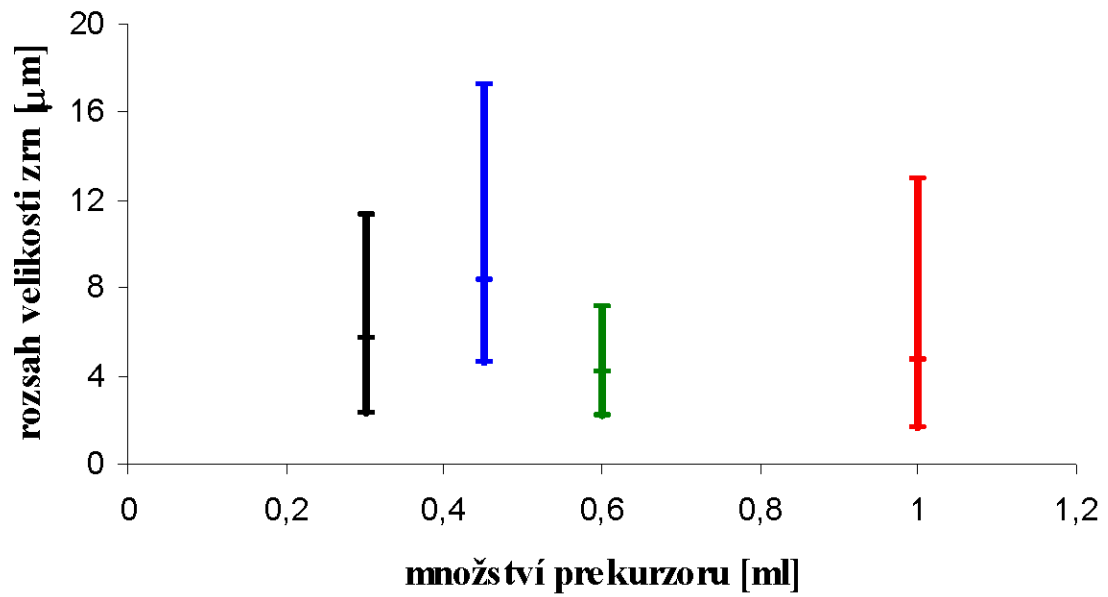
Na obr. 27 a 28 jsou názorné grafy závislosti rozsahu velikosti zrn a tloušťky vrstvy i s průměrnými hodnotami na množství použitého prekurzoru.

Na obr. 29 – 32, kde jsou fotografie nahodile vybraných částí jednotlivých vzorků po výpalu s velikostí měřítka  $5\text{ }\mu\text{m}$ , je vidět detailní záběr zrn jednotlivých vrstev  $TiO_2$ .

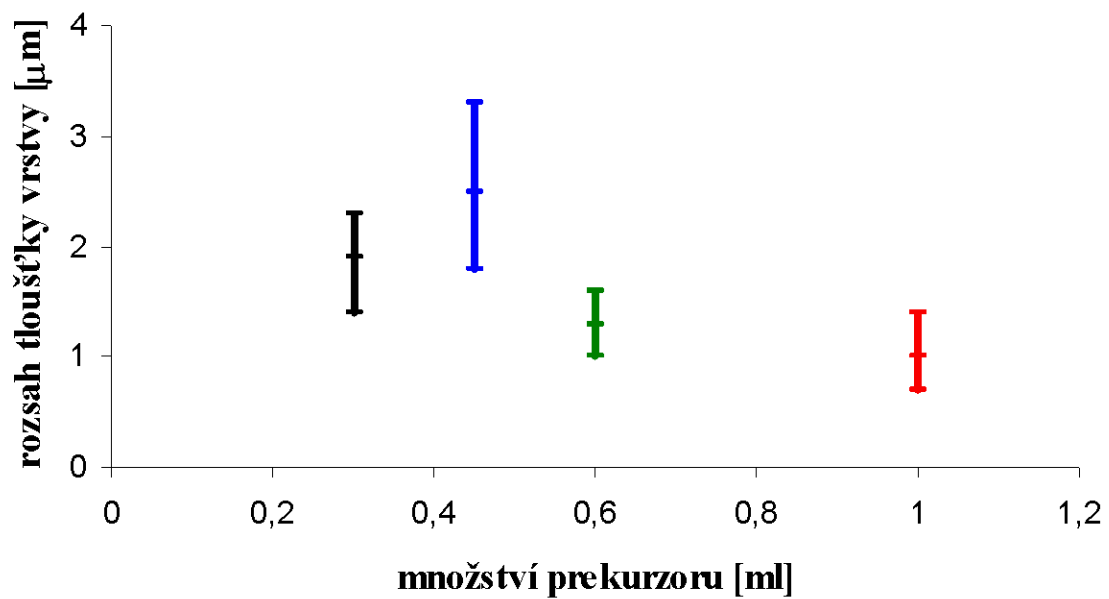
Na obr. 28 je naznačeno, jakým způsobem se měřila velikost jednotlivých zrn.

Obr. 33 demonstruje, jakým způsobem se měřila tloušťka vrstev jednotlivých vzorků.

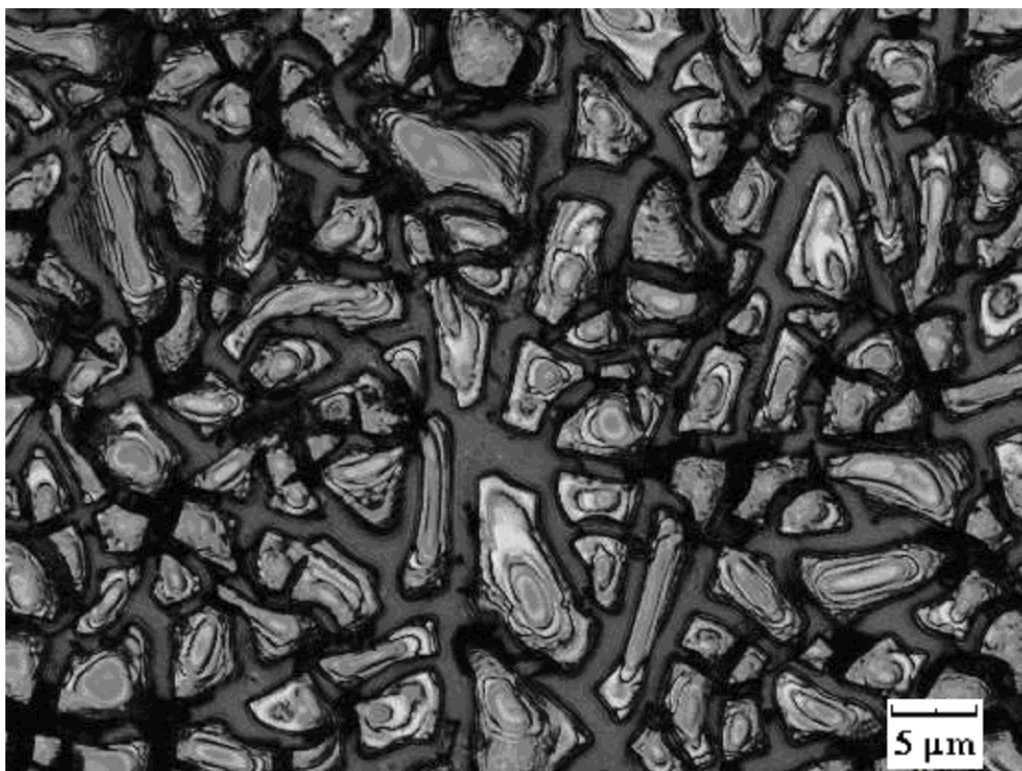
Na obr. 34 a 35 jsou zobrazeny 3 D projekce vrstev  $TiO_2$  na korundové keramice.



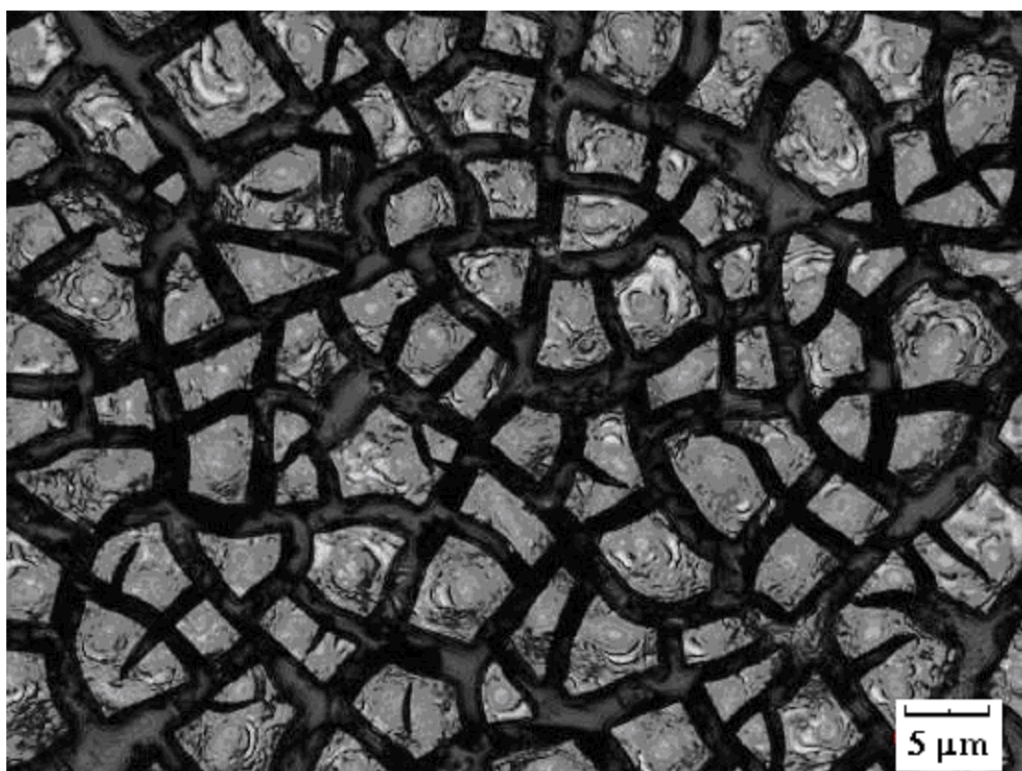
**Obr. 27** - Graf závislosti rozsahu velikosti zrn i s průměrnými hodnotami na množství použitého prekursoru.



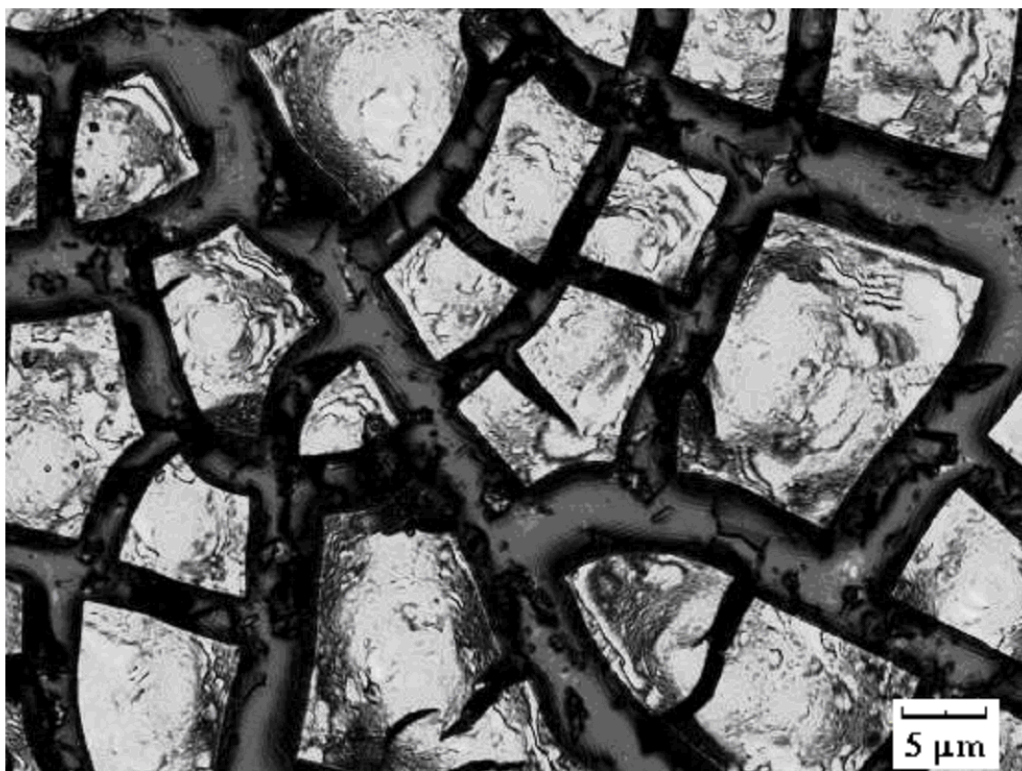
**Obr. 28** - Graf závislosti rozsahu tloušťky vrstvy i s průměrnými hodnotami na množství použitého prekursoru.



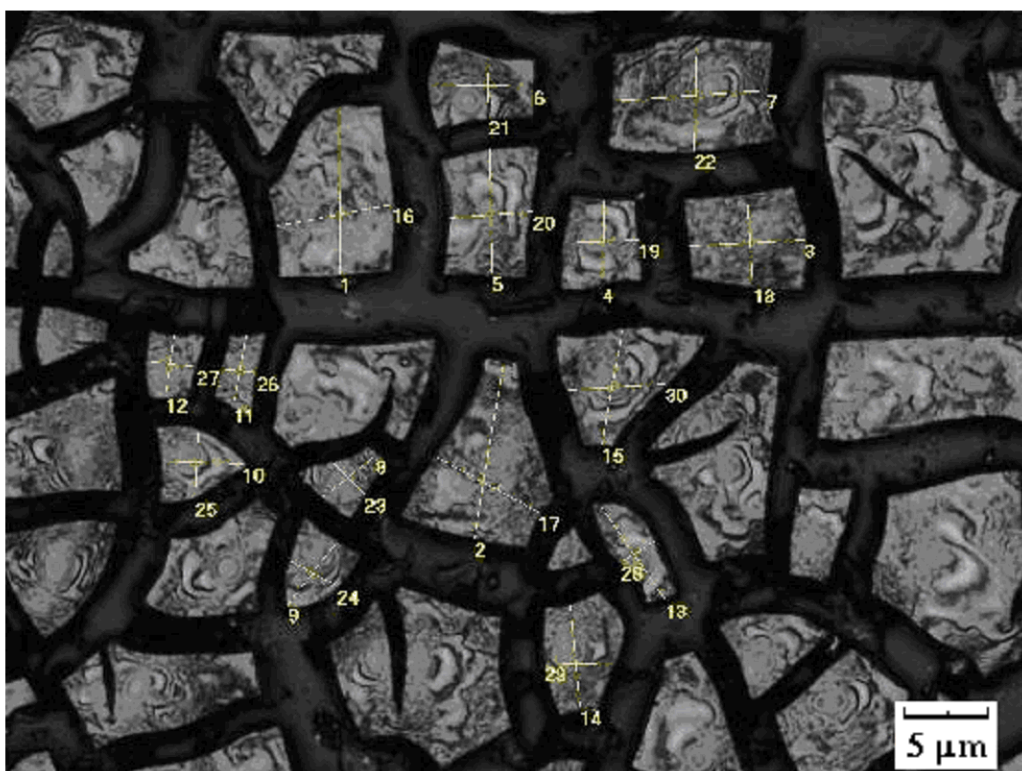
**Obr. 29** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru 1 ml.



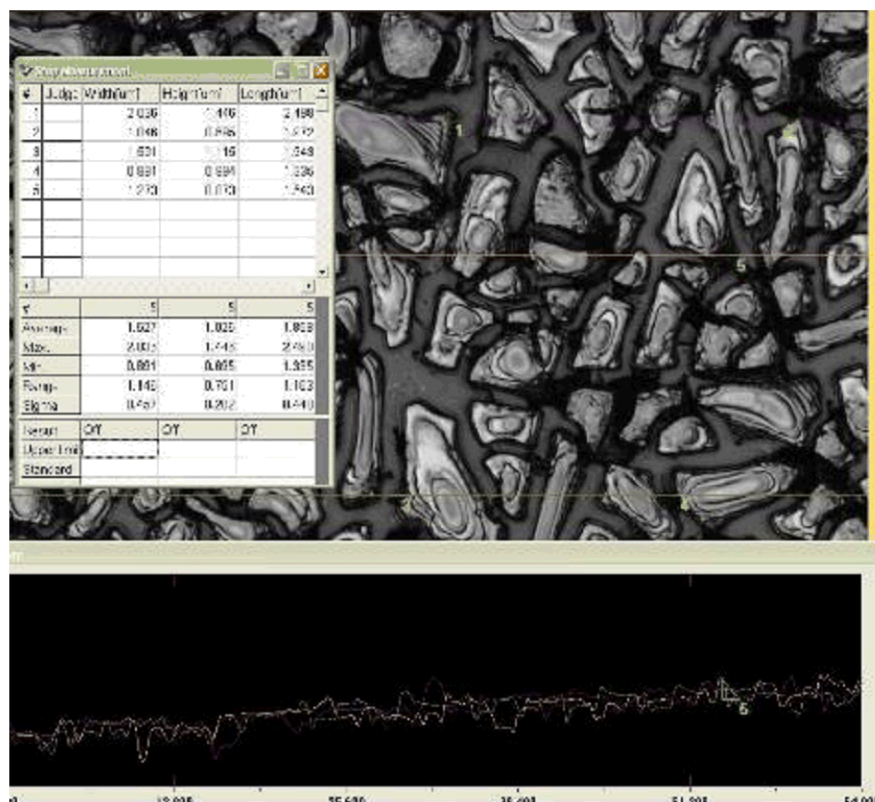
**Obr. 30** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru 0,6 ml.



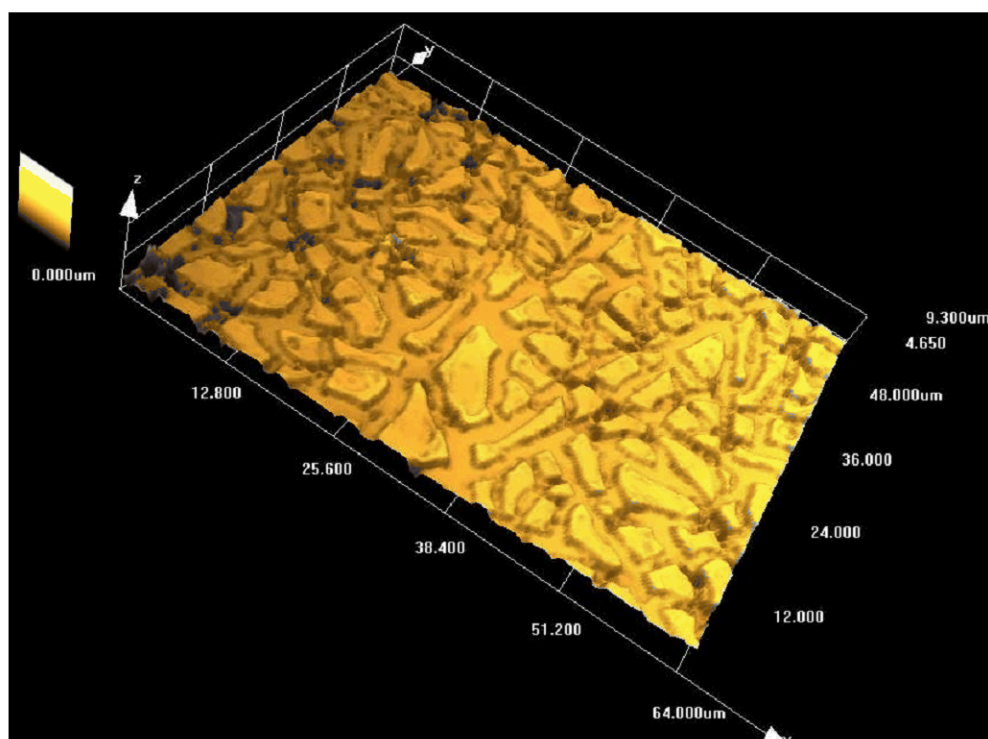
**Obr. 31** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5\ \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $0,45\ \text{ml}$ .



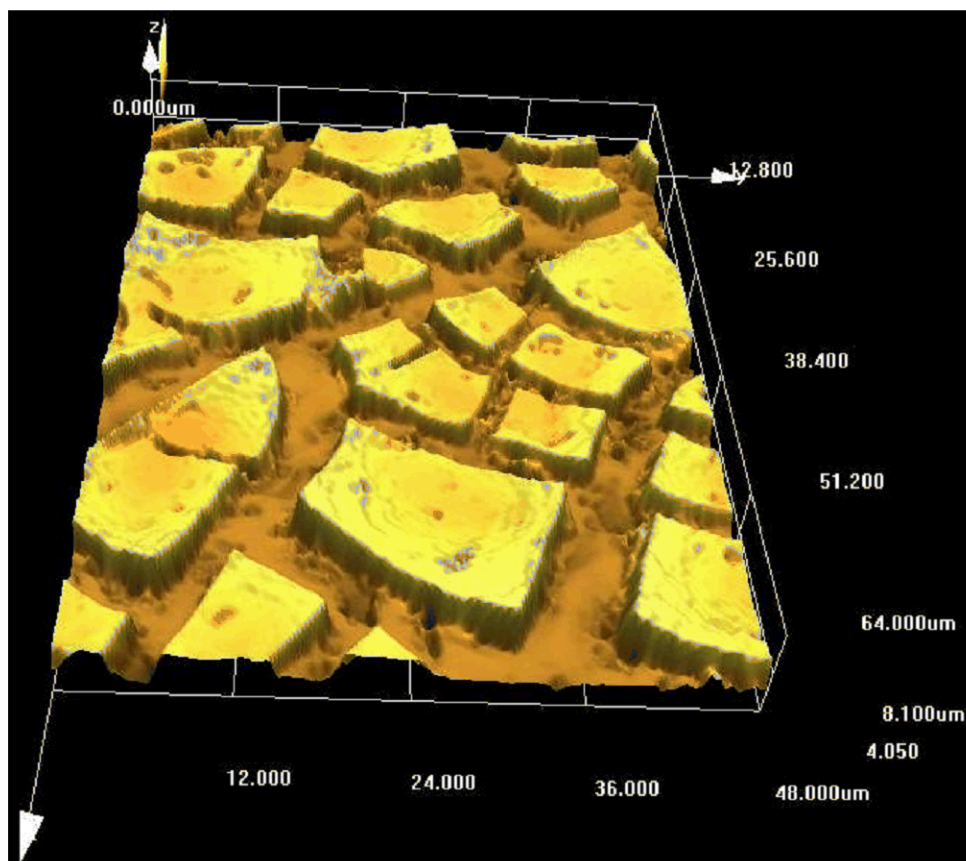
**Obr. 32** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5\ \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $0,3\ \text{ml}$ , ukázka měření velikosti částic.



**Obr. 33** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $1 \text{ ml}$ , ukázka měření tloušťky vrstvy.



**Obr. 34** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, 3 D projekce vrstvy  $\text{TiO}_2$ , množství použitého prekurzoru  $1 \text{ ml}$ .



**Obr. 35** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, 3 D projekce vrstvy  $\text{TiO}_2$ , množství použitého prekurzoru 0,45 ml.

## 5.5 Diskuze

Co se týče vzorku, u kterého byl použit při výrobě  $\text{TiO}_2$  vrstvy 1 ml prekurzoru, tak nevykazovala jeho vrstva příliš dobré adhezní vlastnosti. Už na začátku samotné výroby této vrstvy došlo k patrnému rozdílu oproti ostatním vzorkům ve vlastnostech vyrobeného gelu. Ten byl totiž podstatně viskóznější, a zakalenější a tudíž zde nemohlo docházet k tolik potřebnému stejnoměrnému rozložení a rozvrstvení částic po celém povrchu korundu. Jedním z faktorů, který znemožňoval dobrou adhezi vrstvy k povrchu korundu bylo tedy omezená sedimentace částic na povrchu. Po vysušení se vytvořil na povrchu korundu prášek  $\text{TiO}_2$ , který se držel u povrchu pouze slabými Van der Waalsovými silami. Po výpalu se částečně připekl k povrchu, ale jeho adheze se příliš nezvýšila viz obr. 26. Metodou konfokální mikroskopie bylo velmi obtížné vybrat nejvhodnější místo pro detekci vrstvy na povrchu tohoto vzorku. Nakonec byla vybrána nejsouvislejší a nejkompaktnější oblast povrchu vzorku viz obr. 36. Jednotlivá zrna  $\text{TiO}_2$  vrstvy měla velmi rozmanité tvary a bylo vidět, že v určitých směrech docházelo u těchto zrn k velkému vnitřnímu pnutí viz obr. 29, což byl další výrazný faktor snižující adhezi. Tak, jak byla velikost jednotlivých zrn velmi rozmanitá, byla i tloušťka vrstvy v různých oblastech vzorku velmi rozmanitá. Pro detekci povrchu byla vybrána oblast s jednou z nejtenějších vrstev.

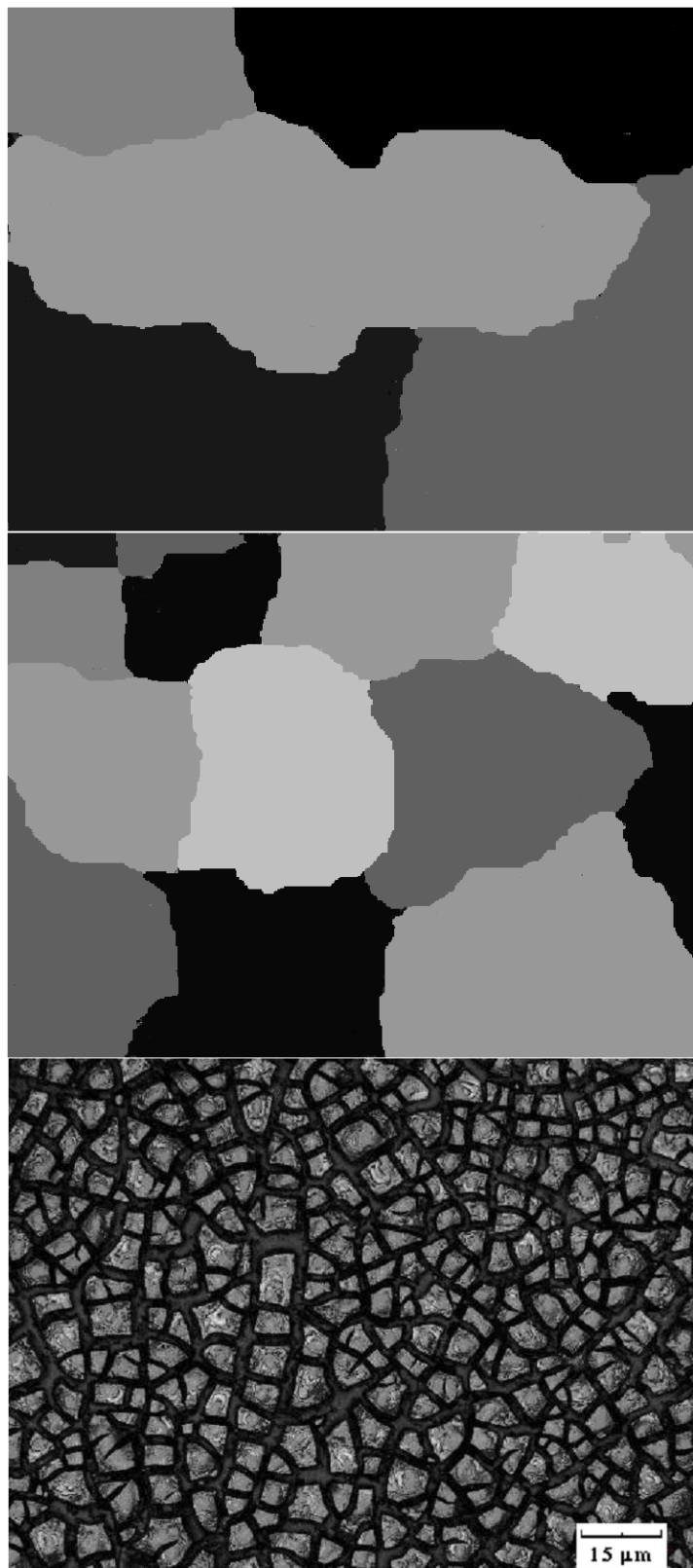


**Obr. 36** - Oblasti vrstvy s množstvím použitého prekurzoru 1 ml, vzorek po výpalu.

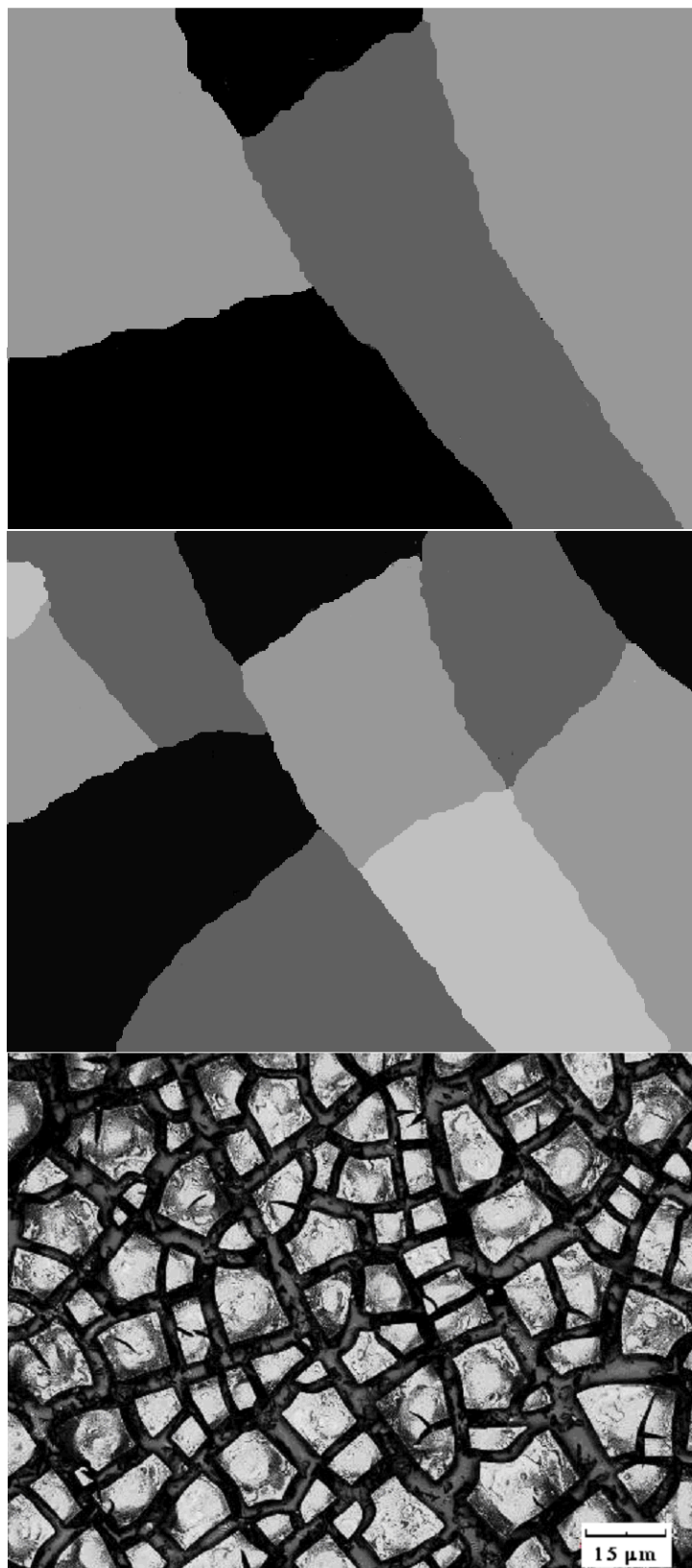
Co se týče vzorku, u kterého bylo použito při výrobě  $\text{TiO}_2$  vrstvy 0,6 ml prekurzoru, tak jeho vrstva vykazovala zřejmě nejlepší adhezni vlastnosti. Vizuálně se příliš nelišila od vrstev s množstvím použitého prekurzoru 0,45 a 0,3 ml viz obr. 26, ale po detekci této vrstvy metodou konfokální mikroskopie bylo patrné, že  $\text{TiO}_2$  zrna byla v poměrně úzkém rozsahu velikosti částic viz obr. 30 a co více, tento rozsah se pohyboval pouze v rozmezí 2 – 7  $\mu\text{m}$ , navíc byla vzdálenost mezi jednotlivými zrny nejmenší ve srovnání s ostatními vzorky. Fakt, že rozložení a kompaktnost celé vrstvy, jakožto malá rozdílnost mezi velikostí a tvarem částic, která byla způsobená plynulým rozpadem zrn  $\text{TiO}_2$  vrstvy během sušení a výpalu viz obr. 26, vypovídal o tom, že uvnitř této vrstvy nedocházelo k příliš velkému vnitřnímu pnutí, a tudíž byla adheze poměrně vysoká.

Co se týče vzorku, u kterého bylo použito při výrobě  $\text{TiO}_2$  vrstvy 0,45 ml prekurzoru, tak jeho vrstva byla vizuálně srovnatelná s vrstvami, u kterých bylo použito 0,6 a 0,3 ml prekurzoru, avšak detekce této vrstvy metodou konfokální mikroskopie odhalila rozdíly oproti ostatním dvěma vzorkům. Zatímco tvarově se zrna nejvíce podobala zrnům vrstvy s množstvím prekurzoru 0,3 ml viz obr. 31 a 32, velikostí zrn a tloušťkou vrstvy poměrně značně převyšovala ostatní vzorky. Tato anomálie byla pravděpodobně způsobena tím, že tento vzorek byl vyroben jako poslední se zhruba týdenním zpožděním oproti ostatním vzorkům. Prekurzor na výrobu  $\text{TiO}_2$  vrstvy by sice použit stejný, avšak během týdne částečně interagoval se vzdušnou vlhkostí a tento fakt zapříčinil rozdílné výsledky oproti očekávaným.

Co se týče vzorku, u kterého bylo použito při výrobě  $\text{TiO}_2$  vrstvy 0,3 ml prekurzoru, tak jak bylo řečeno v předchozím odstavci, vizuálně byla jeho vrstva srovnatelná s vrstvami, u kterých bylo použito 0,6 a 0,45 ml prekurzoru. Po detekci metodou konfokální mikroskopie bylo vidět, že zrna měla poměrně rozmanité tvary a stejně jako u předchozích vzorků, byl na některých zrnech vidět počátek rozpadu na dvě či více částí, který však nebyl dokončen díky omezené teplotě výpalu viz obr. 32. Velikost zrn byla zhruba o 1  $\mu\text{m}$  větší, než zrna vrstvy s množstvím použitého prekurzoru 0,6 ml. Také tloušťka vrstvy nebyla zdaleka tak kompaktní. Lze usuzovat, že i vnitřní pnutí bylo zřejmě větší a adheze tudíž nižší. Obecně lze říci, že množství napolo rozpadlých zrn bylo zdaleka největší, a tudíž by byla pro větší adhezi tohoto vzorku vhodnější vyšší teplota výpalu.



**Obr. 37** - Předpokládané rozložení zrn vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice před sušením, před výpalem a detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie po výpalu, použité měřítko  $15\ \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $0,6\ \text{ml}$ .



**Obr. 38** - Předpokládané rozložení zrn vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice před sušením, před výpalem a detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie po výpalu, použité měřítko  $15 \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $0,45 \text{ ml}$ .



**Obr. 39** - Předpokládané rozložení zrn vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice před sušením, před výpalem a detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie po výpalu, použité měřítko  $15\ \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $0,3\ \text{ml}$ .

Na obr. 37 - 39 jsou naznačeny předpokládané oblasti zrn před sušením a před výpalem a fotografie nahodile vybraných částí jednotlivých vzorků po výpalu s velikostí měřítka 15  $\mu\text{m}$ .

Na obr. 37 byla oblast vzorku s vrstvou, na jejíž výrobu bylo použito 0,6 ml prekurzoru. Před sušením byla tato oblast tvořena pěti velkými kompaktními zrn, které do sebe zapadaly. Tvar těchto zrn byl spíše kulový. Po sušení a tedy těsně před výpalem se v této oblasti zrna rozpadla na 14 menších ještě více kulových zrn, která se po výpalu rozdělila na zrna s velikostí 2 – 7  $\mu\text{m}$  a měla poměrně stejnorodé tvary a vzdálenost mezi těmito zrn byla také poměrně malá. Průběh rozpadu zrn na menší částice během sušení a výpalu byl u tohoto vzorku plynulý a dal tudíž základ pro vytvoření kompaktní a souměrné vrstvy s poměrně velkou adhezí k povrchu vzhledem k nízkému vnitřnímu pnutí.

Na obr. 38 byla oblast vzorku s vrstvou, na jejíž výrobu bylo použito 0,45 ml prekurzoru. Před sušením byla tato oblast tvořena pěti velkými kompaktními zrn, které do sebe zapadaly. Tvar těchto zrn byl spíše hranatý. Po sušení a tedy těsně před výpalem se v této oblasti zrna rozpadla na 11 menších hranatých zrn, které připomínaly geometrické tvary obdélníků a trojúhelníků. Po výpalu se tyto zrna rozdělila na ještě menší fragmenty, které však v porovnání s předchozím vzorkem byly větší a vzdálenost mezi nimi byla také větší a tudíž vnitřní energie jednotlivých zrn a tedy i energie celého povrchu vzorku byla větší, než u předchozího vzorku. Lze tedy usuzovat, že adheze byla v tomto případě menší. Průběh rozpadu zrn na menší částice byl během sušení sice plynulý, ale během výpalu již nedošlo k takovému rozpadu zrn jako u předchozího vzorku.

Na obr. 39 byla oblast vzorku s vrstvou, na jejíž výrobu bylo použito 0,3 ml prekurzoru. Před sušením byla tato oblast tvořena šesti velkými kompaktními zrn, které do sebe zapadaly. Tvar těchto zrn byl spíše hranatý a připomínal předchozí vzorek. Po sušení a tedy těsně před výpalem se v této oblasti zrna rozpadla na 13 menších hranatých zrn, které opět připomínaly geometrické tvary obdélníků a trojúhelníků. Po výpalu se tyto zrna rozdělila na ještě menší fragmenty, které měly opět podobnou velikost, jako u předchozího vzorku. Lze tedy usuzovat, že adheze byla rovněž podobná. Průběh rozpadu zrn byl podobný jako v předchozím případě.

## 6 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem pevnosti mezifáze v závislosti na množství použitého prekurzoru. Mezifázi tvořil oxid titaničitý, který se nanášel na povrch korundové keramiky. Metodou XRD bylo zjištěno, že daná korundová keramika obsahovala z více, než 98 % rhomboedrickou  $\alpha$  modifikaci oxidu hlinitého, což bylo v souladu s informacemi, které udával výrobce.

Před samotným deponováním oxidové vrstvy musel být povrch korundu zbaven nečistot a pórů. Musel být proto slinut a podélně rozříznut, aby mohl být použit povrch slinutého korundu. Proces úpravy povrchu korundu byl detekován metodou AFM, která však byla příliš zdlouhavá, a proto se při dalších detekcích povrchů vzorků používala dostačující metoda konfokální mikroskopie, která byla na vyhodnocení podstatně rychlejší.

Po úpravě korundového povrchu byla na tento povrch metodou sol – gel deponována tenká vrstva oxidu titaničitého. Při prvním pokusu vytvořit tenkou kompaktní vrstvu byl vytvořen pouze jemný prášek oxidu titaničitého s téměř nulovou adhezí k povrchu. Množství prekurzoru bylo 1,5 ml, což odpovídalo 11,7 obj. %. Další vytvořené vrstvy byly tudíž vyrobeny s menším množstvím prekurzoru, a to 1, 0,6, 0,45 a 0,3 ml prekurzoru, což odpovídalo 8,1, 5, 3,8 a 2,6 obj. %.

Z těchto čtyř vzorků vykazovala největší adhezi, kompaktnost, souměrnost a soudržnost vrstva s množstvím použitého prekurzoru 0,6 ml. Její průběh rozpadu zrn při sušení a výpalu byl nejplynulejší a zrna měla spíše kulovitý tvar. Po výpalu měly zrna nejpravidelnější tvar a vzdálenost mezi těmito zrny byla v porovnání s ostatními vrstvami nejmenší.

Na druhou stranu vrstva s množstvím prekurzoru 1 ml vykazovala nejhorší adhezni vlastnosti. Při sol – gel výrobě byl gel příliš viskózní, a proto nevytvořil na povrchu korundu kompaktní vrstvu. Už po sušení se na místech s největším nánosem gelu utvořil jemný prášek oxidu titaničitého s téměř nulovou adhezí, který nápadně připomínal vrstvu vyrobenou s 1,5 ml prekurzoru. Tvar zrn i tloušťka vrstvy byla značně nesouměrná.

Vrstva s 0,3 ml prekurzoru neměla zdaleka tak plynulý rozpad zrn při sušení a výpalu, jako u vrstvy s 0,6 ml prekurzoru. Tvar zrn byl spíše hranatý a po výpalu byla spousta z nich polorozpadlá, což vypovídalo o velkém vnitřním pnutí z čehož vyplývá i menší adheze.

Vrstva s 0,45 ml prekurzoru byla specifická v tom, že při její výrobě byl použit prekurzor, který již částečně interagoval se vzdušnou vlhkostí, a tudíž byly výsledky poněkud odlišné od očekávaných. Rozsah tloušťky vrstvy i velikosti zrn byl z těchto čtyř vzorků největší. Průběh rozpadu zrn během sušení a výpalu byl podobný, jako u vrstvy s 0,3 ml prekurzoru i vzhledem k tomu, že byla zrna této vrstvy před sušením spíše hranatá podobně, jako u předchozí vrstvy.

Závěrem lze tedy říci, že nejkompaktnější, nejsouvislejší, nejpevnější a nejsoudržnější vrstva oxidu titaničitého na korundovém povrchu pomocí sol – gel metody byla vytvořena poměrem reagentů voda:ethanol:kyselina chlorovodíková:tetrabutyl-ortotitanatan, jako 1:10:0,3:0,6 objemových dílů, což odpovídá množství použitého prekurzoru zhruba 5 obj. %. Tento poměr lze tudíž předběžně považovat za nejvhodnější na výrobu mezivrstev v kompozitech alumina / sklo.

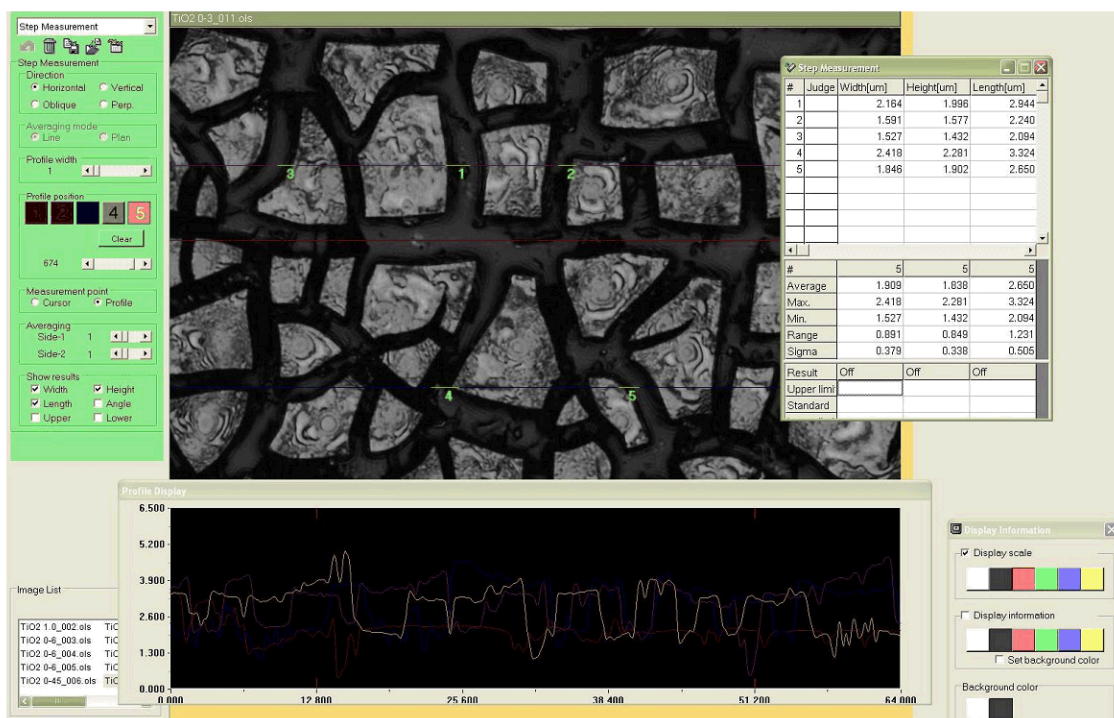
## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Polena, J., Dlouhý, I.: Transparentní kompozity s keramickou a skelnou maticí. *Křehký lom*, 2007, pp. 231–242
- [2] *Keramické kompozity a funkčně gradované materiály*: dostupné na [www](http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-10-C.pdf): [http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic\\_Technology/SM-Lect-10-C.pdf](http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-10-C.pdf), (cit. 13.1. 2008)
- [3] New York bude zásobován elektrickou energií supravodivými kabely. *Technický týdeník*, 12, ročník 55, 2007, pp. 36
- [4] Hanykář, V., Kutzendörfer, J.: *Technologie keramiky*, Vega s.r.o., 2000, I. vydání, 80-900860-6-3, pp. 287
- [5] Naslain, R. R.: *The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*, Composites Part A 29A, 1998, 1145-1155
- [6] Pena, P., DeAza, S.: „*The system zirconium dioxide – aluminium oxide – titanium dioxide*“, *Ceramica* (Florence), 33 [3] 23 – 30 (1980)
- [7] Sahni, S., Reddy, S., B., Murty, B., S.: *Influence of process parameters on the synthesis of nano – titania by sol – gel route*, *Materials science and Engineering A* 452 – 453, 2007, 758 – 762
- [8] Šatava, V.: *Fyzikální chemie silikátů II.*, VŠCHT v Čs. Redakcí VN MOV, 1987, I. vydání, pp. 207
- [9] *Mikroskopie atomárních sil*: dostupné na [www](http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/3793-afm): <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/3793-afm> (cit. 17.4. 2008)
- [10] Klouda, P., *Moderní analytické metody*, Pavel Klouda, 2003, 80-86369-07-2, I. vydání, pp. 132
- [11] *Difrakce rentgenového záření na krystalech*: dostupné na [www](http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_351.php): [http://skripta.dictor.net/obecna\\_min/o\\_351.php](http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_351.php) (cit. 21.4. 2008)
- [12] *Metody výzkumu struktur minerálů*: dostupné na [www](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm#5.2.1): [http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap\\_5\\_2\\_metody\\_strukt/kap\\_5\\_2\\_metody\\_strukt.htm#5.2.1](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm#5.2.1) (cit. 22.4. 2008)
- [13] *Metody výzkumu struktur minerálů*: dostupné na [www](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_5_2_metody_strukt/obrazek52_7.htm): [http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap\\_5\\_2\\_metody\\_strukt/obrazek52\\_7.htm](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_5_2_metody_strukt/obrazek52_7.htm) (cit. 22.4. 2008)
- [14] *Konfokální mikroskop*: dostupné na [www](http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/134976-konfokalni-mikroskop): <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/134976-konfokalni-mikroskop> (cit. 24.4. 2008)
- [15] *Bruska a leštička KOPMAKT 1031*: dostupné na [www](http://www.mth-hrazdil.cz/bruska_kompakt.html): [http://www.mth-hrazdil.cz/bruska\\_kompakt.html](http://www.mth-hrazdil.cz/bruska_kompakt.html) (cit. 4.5. 2008)
- [16] *Mikroskopické metody + příslušenství*: dostupné na [www](http://www.fch.vutbr.cz/cs/veda/pristroje-a-metody/mikroskopicke-metody-prislusenstvi.html): <http://www.fch.vutbr.cz/cs/veda/pristroje-a-metody/mikroskopicke-metody-prislusenstvi.html> (cit. 17.4. 2008)
- [17] *Britové destičky a řezné keramiky*: dostupné na [www](http://www.sgac-turnov.cz/index.php?content=210&lang=cs): <http://www.sgac-turnov.cz/index.php?content=210&lang=cs> (cit. 22.4. 2008)

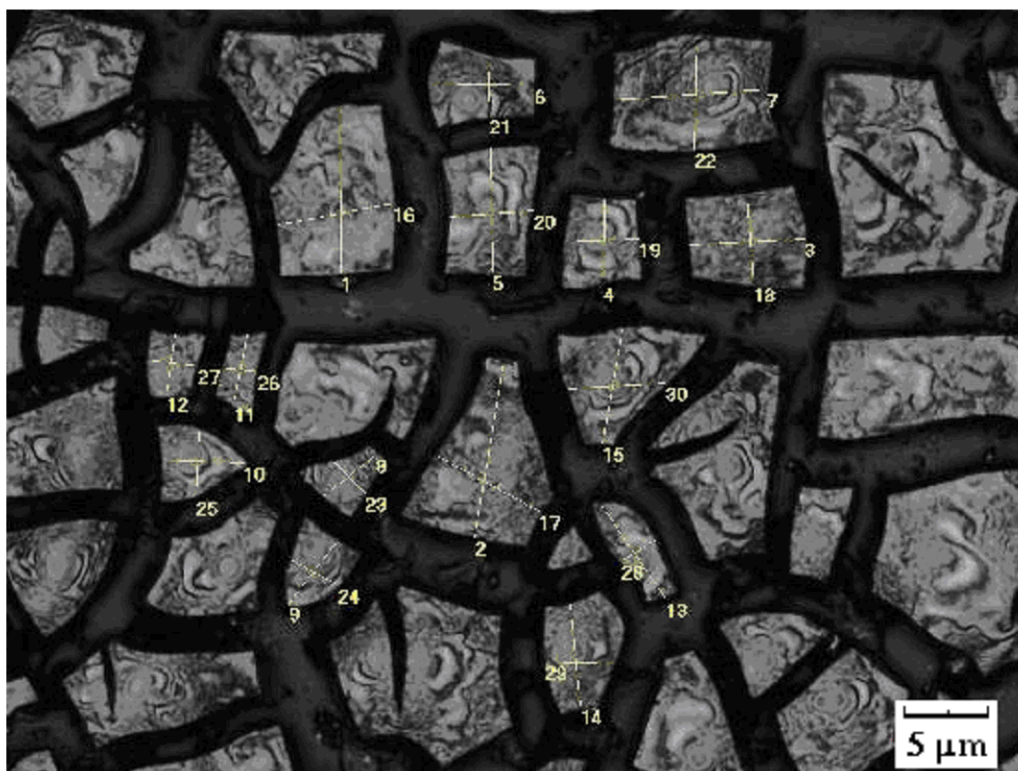
## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

HTS	vysokoteplotní supravodivost
HP	žárové lisování
HIP	izostatické žárové lisování
$\rho$	hustota
$\rho_a$	objemová hmotnost
E	modul pružnosti
$R_f$	pevnost v ohybu
$R_{pt}$	pevnost v tahu
$R_{pd}$	pevnost v tlaku
$H_v$	tvrdost dle Vickerse
$\alpha_{30-300^\circ\text{C}}$	koeficient délkové teplotní roztažnosti
$\lambda_{30-300^\circ\text{C}}$	tepelná vodivost
CMCs	keramické kompozity
FM	vlákno – matrice
$\varepsilon_m^R$	porucha v tahu u matrice
$\varepsilon_f^R$	porucha v tahu u vlákna
$V_f$	objemový zlomek vlákna
$V_f^c$	kritický objemový zlomek vlákna
PyC	pyrolytický uhlík
$\Gamma_i$	meziplošná nespojitá energie
$\tau_i$	meziplošný smykový odpor
$\tau_0$	konstanta související s nerovností
$\mu$	Coulombův koeficient tření
$\sigma_{\pi}$	normálové napětí pro rozhraní
$\Gamma_f$	lomová energie vlákna
$\alpha$	relativní rozdíl elastických modulů pružnosti
CVI	impregnace chemickými parami
CVD	depozice chemickými parami
r	poloměr koule
x	poloměr krčku
AFM	rastrovací mikroskopie založená na atomárních silách
XRD	rentgenová difraktometrie
d	mezifázová vzdálenost
$\Theta$	difrakční úhel
n, h	celá čísla
$\lambda$	vlnová délka rentgenového záření
a, b, c	velikosti vektorů
$\alpha, \beta, \gamma$	vrcholové úhly difrakčního kužele
$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$	úhly dopadu rentgenového záření
NA	numerická apertura

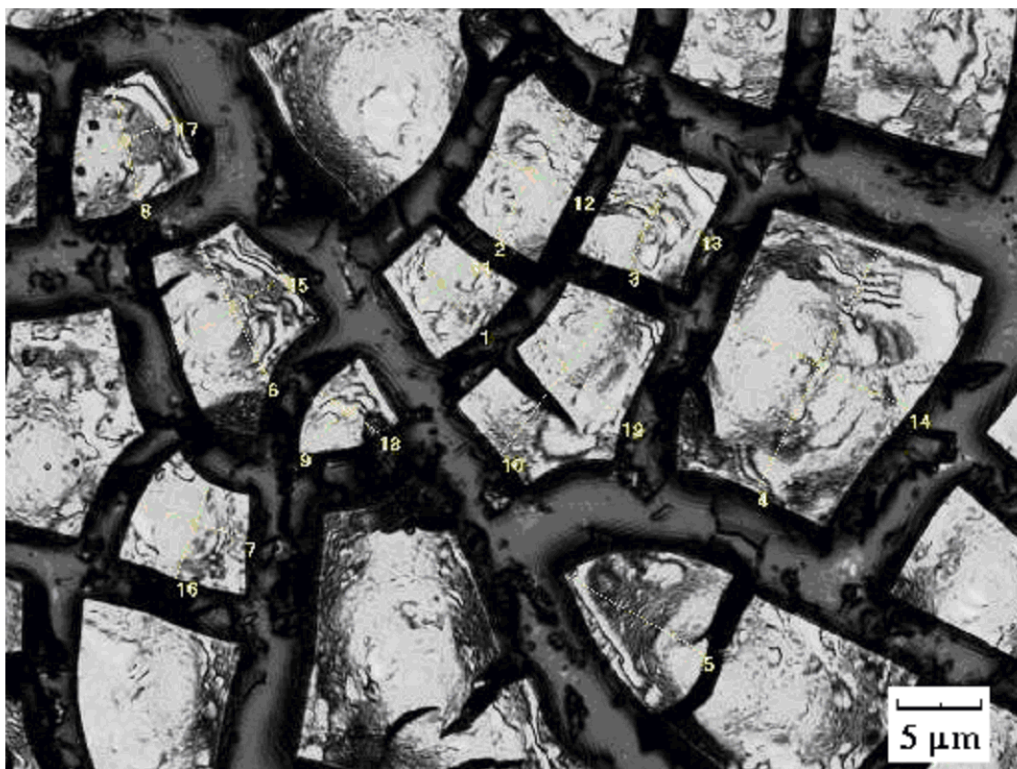
## 9 PŘÍLOHY



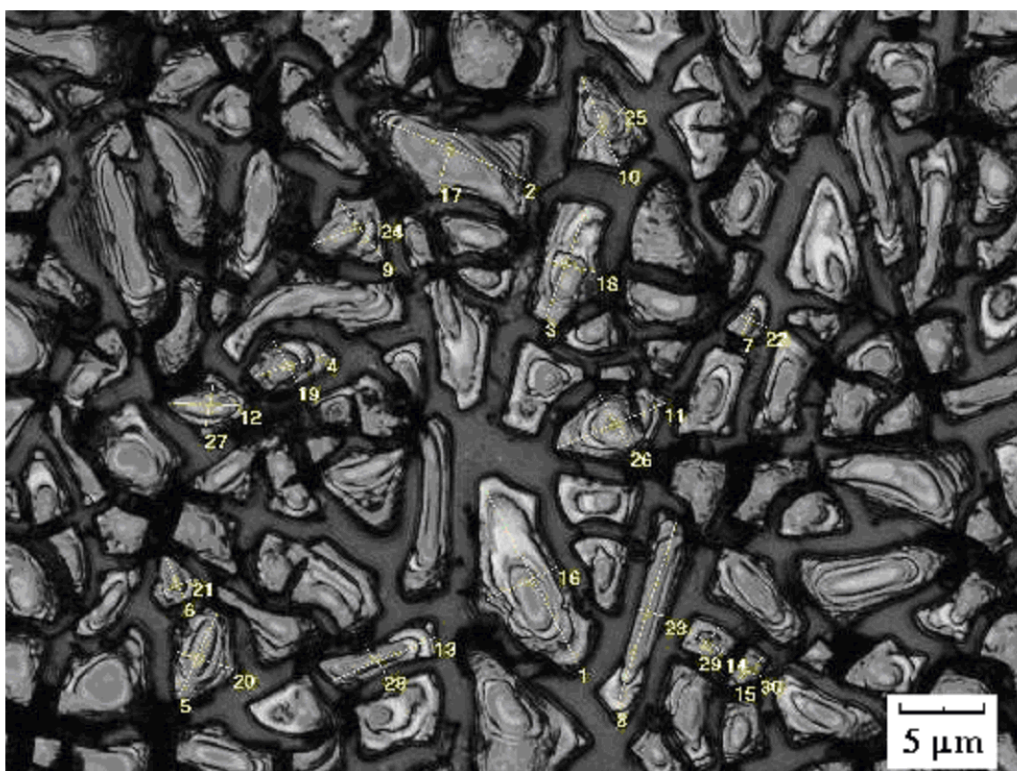
**Obr. 40** - Detekce vrstvy  $TiO_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu m$ , množství použitého prekurzoru  $0,3 ml$ , ukázka měření tloušťky vrstvy.



**Obr. 41** - Detekce vrstvy  $TiO_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu m$ , množství použitého prekurzoru  $0,3 ml$ , ukázka měření velikosti částic.



**Obr. 42** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $0,45 \text{ ml}$ , ukázka měření velikosti částic.



**Obr. 43** - Detekce vrstvy  $\text{TiO}_2$  na korundové keramice metodou konfokální mikroskopie, použité měřítko  $5 \mu\text{m}$ , množství použitého prekurzoru  $1 \text{ ml}$ , ukázka měření velikosti částic.