

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 207*

*ISSN 1213-418X*

**Karel Maca**

**VYUŽITÍ FYZIKÁLNÍCH PŘÍSTUPŮ  
PŘI PŘÍPRAVĚ POKROČILÝCH  
KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

**RNDr. Karel Maca, Dr.**

**VYUŽITÍ FYZIKÁLNÍCH PŘÍSTUPŮ PŘI PŘÍPRAVĚ  
POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

PHYSICAL APPROACHES IN ADVANCED CERAMICS  
PROCESSING

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE



BRNO 2006

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Pokročilé keramické materiály, interakce kov-keramika, funkčně gradientní keramika, slinování, růst zrn, nanokeramika

## **KEY WORDS**

Advanced ceramics, ceramic-metal interactions, functionally graded ceramics, sintering, grain growth, nanoceramics

## **MÍSTO ULOŽENÍ HABILITAČNÍ PRÁCE**

Areálová knihovna FSI VUT v Brně

## OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA .....	4
1 ÚVOD.....	5
2 INTERAKCE KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ S ŽÁROPEVNÝMI SLITINAMI .....	6
3 VYUŽITÍ FYZIKÁLNÍCH PŘÍSTUPŮ PŘI PŘÍPRAVĚ FUNKČNĚ GRADIENTNÍCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ.....	8
4 SLINOVÁNÍ A RŮST ZRN V POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLECH .....	11
5 SLINOVÁNÍ NANOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ .....	13
6 ZÁVĚR.....	15
POUŽITÁ LITERATURA.....	16
ABSTRACT .....	18

## PŘEDSTAVENÍ AUTORA

Karel Maca se narodil 18. 9. 1964 ve Slavičíně, okres Zlín. V roce 1982 složil maturitu na Gymnáziu J. A. Komenského v Uherském Brodě a poté studoval obor Fyzika pevných látek na Přírodovědecké fakultě Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Brně (nyní Masarykova Univerzita). Studium na Přírodovědecké fakultě ukončil v roce 1987 obhajobou diplomové práce na téma Kramersova-Kronigova analýza optických spekter a složením Státní závěrečné zkoušky, po níž získal titul RNDr.



V roce 1988 nastoupil na studijní pobyt na katedře slévárenství FS VUT v Brně a v roce 1990 byl přijat do doktorského postgraduálního studia jako interní student. V roce 1993 se stal zaměstnancem FS VUT, na nově vzniklém Odboru keramiky Ústavu materiálového inženýrství pracoval jako výzkumný pracovník. V doktorském postgraduálním studiu pokračoval externí formou, které v roce 1997 ukončil obhajobou disertační práce na téma Interakce keramických materiálů s niklovými slitinami a obdržel titul Dr. (Ph.D.). Od roku 2003 je zástupcem vedoucího Odboru keramiky Ústavu materiálových věd a inženýrství.

V průběhu dosavadního působení na FSI vedl přednášky a cvičení celkem v sedmi předmětech základního a doktorského studia, byl školitelem 5 diplomantů a jednoho doktoranda a podílel se na zavedení bakalářského studijního oboru Materiálového inženýrství. Ve své vědecké práci se zabývá vysokoteplotními procesy v pokročilých keramických materiálech, technologií nanokeramických materiálů a vysokoteplotními interakcemi roztavených slitin s keramickými materiály. Své výsledky publikoval v 11 publikacích indexovaných v SCI a v dalších 30 příspěvcích ve sbornících vědeckých konferencí nebo v odborných časopisech. Podle SCI byly jeho práce 18× citovány.

Vědeckou činnost rozvíjel jako řešitel nebo spoluřešitel více než dvaceti výzkumných projektů. V současné době je odpovědným řešitelem projektu programu COST „Příprava elektrokeramiky z nanoprášků“ a zároveň je členem Výkonného výboru akce COST 539 „Electroceramics from Nanopowders Produced by Innovative Methods“. Jako člen International Advisory Committee se v současné době podílí také na přípravě evropské keramické konference pořádané European Ceramic Society.

# 1 ÚVOD

V roce 1993 byl na Fakultě strojní VUT v Brně založen Ústav materiálového inženýrství a v jeho rámci vznikl Odbor keramiky. Tento odbor se transformoval ze skupiny technické keramiky vedené v rámci tehdejší Katedry slévárenství RNDr. Jaroslavem Cihlářem, CSc. V průběhu následujících dvanácti let se vyvíjel předmět výzkumu Odboru keramiky od technické keramiky pro přesné lití (keramické formy a jádra) k pokročilé keramice pro biokeramické, konstrukční a elektrokeramické aplikace a nyní pokrývá celou oblast přípravy těchto materiálů: syntézu, tvarování, slinování a hodnocení vlastností keramických materiálů. V poslední době je výzkum intenzivně zaměřen také na nanokeramické materiály.

Materiálové inženýrství je typický multidisciplinární obor. Odbor keramiky měl již od svého vzniku vědecko-výzkumné pracovníky z různých oborů – chemika, fyzika pevných látek a strojírenského technologa. Ve své habilitační práci jsem se snažil formou komentovaného shrnutí vlastních publikací ukázat možné přínosy fyzika pevných látek v procesu vytváření a hodnocení pokročilé keramiky.

Práce je rozdělena do čtyř částí. Řazení těchto částí odráží výše uvedený vývoj předmětu zkoumání na našem pracovišti. První část se zabývá hodnocením interakce žáruvzdorných keramických materiálů s niklovými slitinami. Tato práce vedla jak k získání některých teoretických poznatků povahy základního výzkumu, tak i k řešení ryze aplikačních problémů spojených s těmito jevy. Vzhledem k tomu, že aplikační část této problematiky byla řešena z prostředků britské firmy Rolls&Royce a týkala se snížení zmetkovitosti při přípravě lopatek leteckých motorů, byly její výsledky publikovány jen velmi omezeně.

Ve druhé části práce jsou uvedeny některé fyzikální a fyzikálně chemické přístupy při navrhování keramických materiálů se strukturou šitou na míru. Jednalo se o aplikaci termodynamických přístupů při návrhu technologie přípravy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiky s gradientem pórovitosti s perspektivou použití např. v biokeramických aplikacích, nebo o modely kinetiky elektroforetické depozice využití při přípravě  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  kompozitní konstrukční keramiky.

Poslední dvě kapitoly habilitační práce jsou věnovány slinování oxidových keramických materiálů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Slinování je ze všech součástí technologie přípravy pokročilých keramických materiálů nejvíce postaveno na fyzikálních přístupech, neboť se jedná o přenos hmoty (nejčastěji uskutečňovaný difúzí) s cílem snížení povrchové energie systému. Nejdříve byla pozornost věnována problematice optimalizace slinovacího cyklu vzhledem k dosažení požadované mikrostruktury konečného produktu, poté některým specifickým při slinování nanokeramických materiálů.

Jsem si vědom toho, že práce zabývající se několika různými problémy může působit poněkud heterogenně, avšak podle mých zkušeností za 17 let práce v týmu zabývajícím se výzkumem pokročilé keramiky se ukázala jako prospěšná neustálá součinnost fyzika, chemika i technologa, přičemž jejich práce na sebe jak navazovala, tak se i v některých oblastech úzce prolínala. Proto i můj příspěvek do týmové práce se někdy dotýkal designu materiálu a experimentu (viz kap. 3), někdy vývoje technologie (viz kap. 4 a 5) a někdy také rozboru příčin určitého chování (viz kap. 2, 4 a 5).

Práce je koncipována tak, že v každé kapitole je stručný úvod do problému a cíle jeho řešení a poté jsou sumarizovány nejdůležitější výsledky jeho řešení. V práci jsou citovány pouze moje vlastní publikace, veškeré další literární zdroje použité při řešení dané problematiky je možno dohledat podle literárních odkazů v těchto publikacích.

## 2 INTERAKCE KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ S ŽÁROPEVNÝMI SLITINAMI

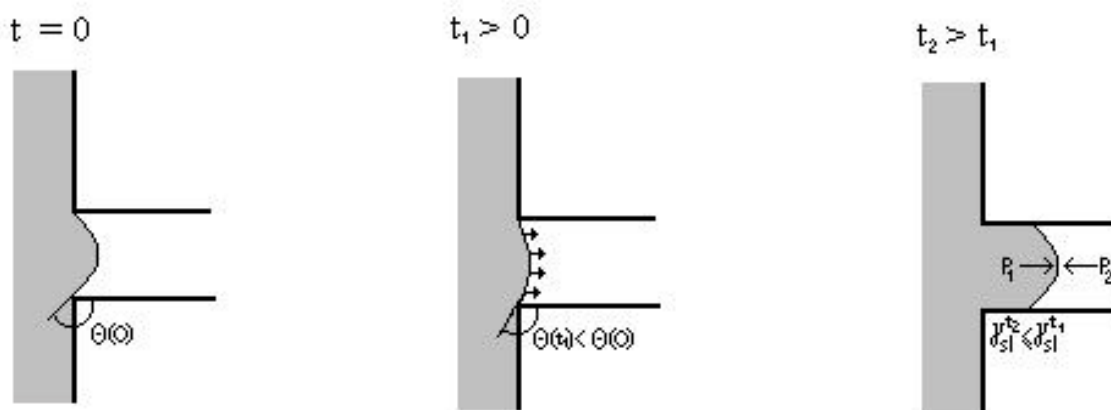
Problematika interakce keramických materiálů s žárovevnými niklovými slitinami byla na odboru keramiky řešena již v době, kdy skupina technické keramiky byla součástí Katedry slévárenství. Interakce roztavených kovů a slitin s keramickými materiály hraje důležitou roli v mnohých pokročilých technologiích, z nichž v některých je vhodná vysoká vzájemná afinita keramiky a kovu (pájení keramiky kovem, příprava kompozitů), u jiných naopak fyzikálně chemické interakce v systému keramika-roztavený kov mohou vést až k úplnému znehodnocení výrobků (přesné lití a usměrněná krystalizace žárovevných slitin, přesné lití titanových slitin a vakuová metalurgie uvedených typů slitin). V našem případě jsme tuto problematiku řešili s cílem odstranit nežádoucí fyzikálně-chemické reakce roztavené žárovevné slitiny s keramickými formami při usměrněné krystalizaci. K pokusům o zavedení technologie usměrněné krystalizace do našeho průmyslu docházelo zejména v osmdesátých letech minulého století a testovací experimenty probíhaly mimo jiné i se sovětskou žárovevnou niklovou polykomponentní slitinou ŽS6K, která byla do té doby v tehdejší Československu používána v technologii přesného lití.

Keramické korund-mullitové formy pro přesné lití a usměrněnou krystalizaci byly připraveny metodou vytavitelného (voskového) modelu a byly porézní. Samotné odlívání žárovevných kovů do těchto forem probíhalo za vysokých teplot (1 400–1 600 °C) a v případě usměrněné krystalizace (používané ve špičkových technologiích jako je např. výroba lopatek leteckých motorů) byla tato teplota udržována po dobu až několika hodin. Za těchto podmínek docházelo k penetraci roztavené slitiny do pórů formy, což vedlo po zchladnutí k drsnému povrchu odlitku nezřídka obsahujícího zbytky lícni vrstvy keramické formy. Odstraňování těchto defektů pak vedlo k vyšším výrobním nákladům a v případě krystalizovaných odlitků (tedy těch nejdražších) k vytvoření center rekrystalizace a následně pak ke znehodnocení výrobku.

Při popisu chování systému keramika (s)-kov (l)-plynná atmosféra (g) se za základní parametry považují mezipovrchová energie a úhel smáčení. Ke stanovení těchto parametrů se experimentálně téměř výhradně využívalo metody ležící kapky. Při této metodě se z důvodu minimalizace vlivu gravitační síly používá jen malého množství kovu, které pak v případě probíhající chemických reakcí může významně měnit své složení. V reálných systémech je poměr objem kovu/plocha reakčního rozhraní mnohem větší, složení kovu se tedy s časem významně nemění. Při metodě ležící kapky nemůže být zohledněna ani případná porézní struktura keramiky. V našich pracích jsme proto pro popis chování systému keramika-tavenina-plynná atmosféra použili experimentálního uspořádání, které se blížilo reálným podmínkám při přesném lití či při usměrněné krystalizaci [1–6].

Z podrobného teoretického rozboru třífázového systému roztavený kov (l)–porézní keramická forma (s)–okolní atmosféra (g) [1, 6] vyplynulo, že tento systém musí být nesmáčivý, v opačném případě by totiž roztavená slitina díky hydrostatickým a kapilárním silám vytekla z keramické formy, což je v rozporu s běžnou praxí. U nesmáčivého systému by teoreticky neměla nastat penetrace kovu do nitra formy, avšak ve skutečnosti došlo k prokazatelnému postupu taveniny do pórů keramiky. Ten byl po analýze struktury a chemického složení keramiky po interakci a s využitím termodynamického rozboru systému vysvětlen chemickou reakcí kovu s keramickou formou [1–6]. Ta způsobila pokles mezipovrchového napětí  $\gamma_{sl}$  a následně snížení kontaktního úhlu  $\theta$ . Původně nesmáčivý systém se tak díky probíhajícím chemickým reakcím mohl přiblížit k úhlu smáčení 90°. Za této situace (hydrostatický tlak  $p_1$  byl vyšší než tlak kapilárních sil  $p_2$  – viz obr. 1) došlo k objemové penetraci kovu do nitra pórů v lícni vrstvě keramiky. Penetrace se zastavila v místě, kde keramika nebyla zreagovaná

a  $\gamma_{sl}$  mělo opět svou původní, vysokou hodnotu. Poté se celý proces (chemická reakce → snížení úhlu smáčení → objemová penetrace kovu do póru) znovu opakoval. Schematicky je postup taveniny do nitra formy uveden na obr. 1 a je podrobně popsán v pracích [1–6].



Obr. 1 Schéma pronikání taveniny kovu do póru v lící vrstvě keramické formy

Bylo zjištěno, že snížení kontaktního úhlu způsobovaly chemické reakce některých reaktivních prvků (zejména Cr a Ti) slitiny s keramikou. Vývoj použité žárovečné slitiny trval mnoho let a vedl k optimalizaci mechanických (užitných) vlastností odlitků. Do jejího složení (ve smyslu eliminace reaktivních prvků) proto nebylo možné zasahovat. Jednou z možností, jak omezit nežádoucí interakci roztavené slitiny s keramickou formou, se ukázalo použití ochranné inertní (Ar) atmosféry v peci, která (na rozdíl od běžně používaného vakua) vedla k omezení vypařování a následné kondenzace par kovu do nitra pórů formy a tím způsobila významné snížení rychlosti penetrace taveniny do formy. Tato technologie byla patentována v roce 1990 [7].

Vzhledem k důležitosti chemické reakce mezi keramikou a roztaveným kovem byla náležitá pozornost věnována studiu tohoto jevu. Cenné informace byly získány studiem jednoduchých modelových systémů, kdy složitá polykomponentní slitina byla nahrazena jednoduššími binárními a ternárními slitinami (Ni-Cr, Ni-Ti, Ni-CrTi) a vícefázová, porézní keramická forma monokrystalickým  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8–11]. Výsledkem těchto experimentů bylo postulování reakčního mechanismu v těchto systémech a stanovení difúzních koeficientů chromu a titanu v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  včetně aktivačních energií této difúze. Tyto výsledky měly povahu základního výzkumu. Na základě termodynamického rozboru problému bylo dále zjištěno, že případná přítomnost hliníku ve slitině by bránila chemickým reakcím jak chromu, tak titanu s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a výpočtem podle tzv. Van't Hoffovy izotermy byly stanoveny koncentrace hliníku v uvedených modelových slitinách, které by těmto reakcím zabránily úplně. Tyto výpočty byly pro tyto slitiny ověřeny experimentálně. Výzkum interakcí roztavených niklových slitin s keramickými formami byl dále rozšířen z hlediska složení kovu na čisté kovy Cr a Ti (a jejich slitiny) [10, 11], z hlediska struktury keramiky zase na keramická jádra a kelímky [3, 4, 6].

Prostřednictvím Birmingham University, která s námi na dané problematice spolupracovala, byla v polovině devadesátých let navázána spolupráce s firmou Rolls&Royce, plc. (Bristol, UK). V rámci bilaterální smlouvy jsme v letech 1994–1996 spolupracovali na řešení problému zmetkovitosti lopatek leteckých motorů způsobenou právě interakcí forem se slití-



nami. Z pochopitelných důvodů mohly být jen omezeně publikovány některé obecné výsledky našeho výzkumu [12, 13]. Vzhledem k tomu, že ve firmě Rolls&Royce se používaly jiné žárovevné niklové slitiny (označené jako SRR99 a CMSX-4) i jiné keramické formy (lícni vrstva byla ze  $ZrSiO_4$ ), byly v první fázi výzkumu provedeny experimenty umožňující popis interakce v těchto systémech. Bylo zjištěno, že fyzikálně-chemická interakce na rozhraní keramika-kov byla méně intenzivní než v námi dosud popsáných systémech. Příčinou bylo zejména složení slitin. Již dříve byl konstatován význam chromu, titanu [1–11] a hliníku [8–11]. Podstatný vliv má také koncentrace uhlíku ve slitině. Jeho role nemohla být zjištěna u modelových binárních a ternárních slitin, protože uhlík neobsahovaly [8–11]. U komerčních polykomponentních žárovevných slitin byla situace jiná. Zatímco v Československu používaná slitina ŽS6K obsahovala asi 0,16hm.% uhlíku [5], ve firmě Rolls&Royce používané žárovevné niklové slitiny SRR99 a CMSX-4 obsahovaly maximálně desetinu tohoto množství [12, 13]. Obsah hliníku ve slitinách ŽS6K, SRR99 a CMSX-4 byl srovnatelný: 5–6hm.%. Zatímco v případě slitin SRR99 a CMSX-4 se díky vysoké afinitě hliníku ke kyslíku vytvořila na rozhraní kov-forma tenká kompaktní  $Al_2O_3$  vrstva zabraňující jak fyzikálním (penetraci), tak chemickým atakům formy roztaveným kovem [12], v případě slitiny ŽS6K vrstva  $Al_2O_3$  nevznikala, protože s kyslíkem místo hliníku reagoval přednostně ve slitině obsažený uhlík za vzniku plynného oxidu uhelnatého. Výsledky získané s komerčními slitinami SRR99 (patentovanou firmou Rolls&Royce) a CMSX-4 (patentovanou firmou Cannon-Muskegon, USA) potvrdily námi predikovaný pozitivní vliv koncentrace hliníku v žárovevné slitině v řádu 5hm.% na eliminaci nežádoucích interakcí žárovevných slitin s keramickými formami. Zároveň se ukázalo, že sovětská slitina ŽS6K používaná v přesném lití nebyla kvůli vysokému obsahu uhlíku vhodná pro usměrněnou krystalizaci (vyžadující mnohem delší vysokoteplotní kontakt roztavené slitiny s keramickou formou).

Dalším studiem interakce slitin SRR99 a CMSX-4 s keramickými  $ZrSiO_4$  formami přímo při usměrněné krystalizaci ve firmě Rolls&Royce bylo prokázáno, že rozhodující vliv na případný start znehodnocující rekrystalizace odlitků měla morfologie jejich povrchu [13]. Rekrystalizace se vyskytovala pouze v místech, kde vzniklá povrchová  $Al_2O_3$  vrstva zůstala spojená s povrchem keramiky, a naopak se nikdy nevyskytovala v místech, kde tato vrstva zůstala spojena s kovem. Detailní rozbor podmínek chování rozhraní keramická forma – žárovevná slitina v průběhu usměrněné krystalizace a chladnutí byl pak předmětem pouze interních výzkumných zpráv.

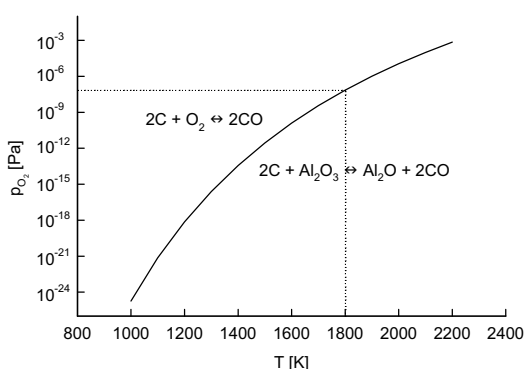
Výzkum vysokoteplotní interakce žárovevných slitin s keramickými materiály byl na našem pracovišti ukončen jednak s příchodem nových licencovaných technologií do našeho průmyslu, jednak z důvodu změny zaměření pracoviště na výzkum pokročilých materiálů pro biokeramické, konstrukční a elektrochemické aplikace. Znalosti získané studiem fázového rozhraní keramika–kov jsou však použitelné i v jiných moderních oborech, které jsou stále aktuální z hlediska výzkumných témat vypisovaných v rámci výzkumných struktur EU. Naše pracoviště se tak například stalo součástí konsorcia žádajícího o grant v rámci 6. Rámcového programu EU v oblasti spojování keramiky s kovem.

### **3 VYUŽITÍ FYZIKÁLNÍCH PŘÍSTUPŮ PŘI PŘÍPRAVĚ FUNKČNĚ GRADIENTNÍCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

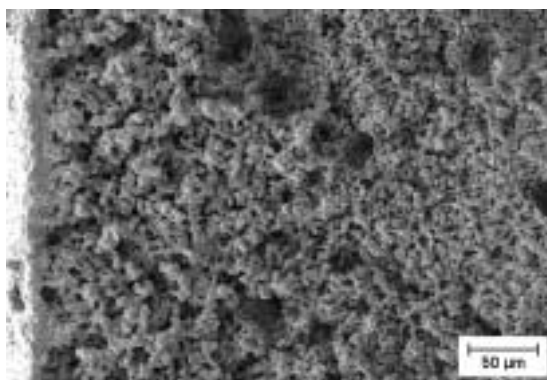
V současné době jsou hlavním předmětem výzkumu na Odboru keramiky a polymerů pokročilé nekovové materiály pro biokeramické, konstrukční a elektrokeramické aplikace. Vývoj moderních materiálů je mimo jiné veden snahou o dosažení zcela konkrétních vlastností materiálu. V souvislosti s tímto trendem hovoříme o tzv. materiálech šitých na míru (tailored materials), popř. o funkčně gradientních materiálech. Pod pojmem funkčně gradientní mate-

riál rozumíme heterogenní materiál, jehož strukturální složky jsou záměrně nerovnoměrně rozloženy. Důsledkem změny složení je změna fyzikálních a chemických vlastností v určitém směru. V této části habilitační práce jsou popsány fyzikální přístupy použité při designu experimentu pro přípravu funkčně gradientních keramických materiálů s gradientem porozity [14], vrstevnatých keramických kompozitů [15–18] a funkčně gradientních částicových keramických kompozitů [16].

Porézní keramiky s gradientem porozity jsou speciálním případem funkčně gradientních materiálů a jsou zajímavé z hlediska mnoha aplikací, např. u speciálních tepelných izolací a teplotních bariér, v keramických komponentech se zvýšenou odolností proti tepelnému šoku, v luminiscentních tenkých filmech s řízenou optickou transmisí, u keramických jader pro přesné lití, pro přípravu biokompatibilních kostních implantátů atd. Cílem naší práce bylo připravit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiku s hutnou povrchovou vrstvou a porézním středem. Taková struktura by napodobovala strukturu lidské kosti, jejíž porézní nitro zabezpečuje snížení hodnoty Youngova modulu a tedy tuhosti kosti, hutný povrch kosti zase zvyšuje její pevnost. V literatuře je zmíněno několik způsobů přípravy takových gradientních struktur keramiky. Jedním z nich je patent firmy General Electric z roku 1980, který využíval slinování práškové směsi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a uhlíku ve vodíku. Tímto způsobem byla připravena keramická jádra pro přesné lití, která měla porézní střed (umožňující vyluhování jader po ztuhnutí odlitku) a hutný okraj (zabraňující penetraci tekutého kovu během odlívání). My jsme použili (kromě menší velikosti částic práškového  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) místo vodíkové atmosféry vakuum. Tato varianta byla podložena následujícími termodynamickými úvahami a výpočty. Za vysokých teplot a při dostatečně nízkém parciálním tlaku kyslíku reaguje uhlík (rovnoměrně rozdispergovaný v keramické matici) spíše s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  než s kyslíkem. Tato reakce způsobuje porézní strukturu keramické matrice. Její plynné produkty  $\text{Al}_2\text{O}$  a  $\text{CO}$  jsou z nitra keramiky odsávány směrem k jejímu povrchu a v blízkosti povrchu (kde je vyšší parciální tlak kyslíku) pak dochází ke zpětné kondenzaci  $\text{Al}_2\text{O}$  na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a k růstu objemové hmotnosti keramiky v této oblasti. Vhodné podmínky pro zvolení správné teploty a tlaku pro tento děj byly zjištěny termodynamickými výpočty na základě Van't Hoffovy izotermy [14].



Obr. 2 Závislost rovnovážného parciálního tlaku kyslíku na teplotě pro reakci  $\text{Al}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

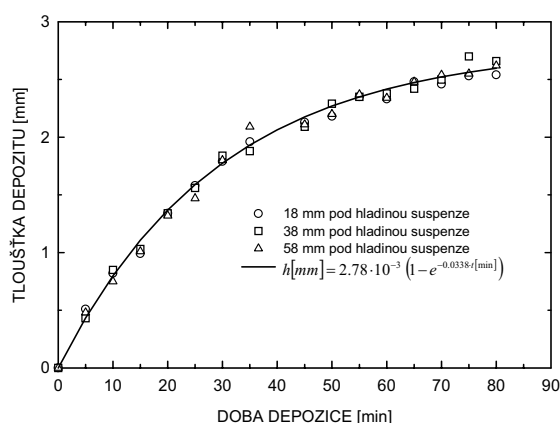


Obr. 3 Mikrostruktura řezu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiky s gradientem pórovitosti

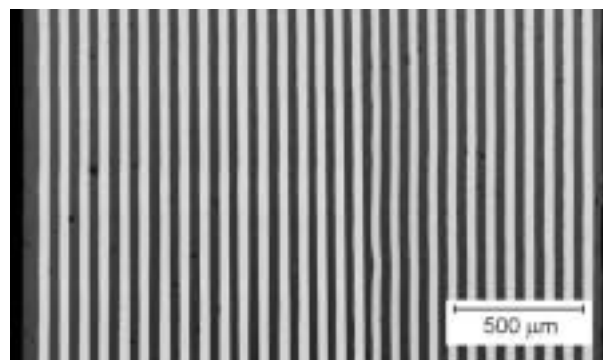
Na obr. 2 je uvedena vypočtená závislost rovnovážného parciálního tlaku kyslíku na teplotě pro reakci  $\text{Al}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ . Tato křivka odděluje oblasti, v nichž je termodynamicky pravděpodobnější reakce uhlíku buď s kyslíkem, nebo s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . V praxi je nutno zvolit teplotu dostatečně vysokou, aby docházelo ke slinování materiálu (na obr. 2 je znázorněna teplota 1800 K) a zároveň tlak v peci musí být zvolen tak, aby uvnitř vzorku (kde se předpokládá nižší parciální tlak kyslíku) byly podmínky odpovídající oblasti pod vypočtenou křivkou

a v blízkosti povrchu vzorku podmínky z oblasti nad touto křivkou. Příklad gradientní struktury  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiky získané slinováním směsi 90hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 10hm.%C při teplotě 1 530 °C a tlaku 1 Pa je uveden na obr. 3.

Další oblastí, kde se ukázalo prospěšné využít fyzikálních přístupů při návrhu pokročilých materiálů, byla příprava vrstevnatých a funkčně gradientních keramických kompozitů elektroforetickou depozicí. Elektroforetická depozice je relativně nenáročná a levná metoda přípravy keramických materiálů, kdy keramické částice ve vhodné suspenzi jsou ve stejnosměrném elektrickém poli díky svému povrchovému náboji přitahovány k jedné z elektrod, na níž pak depozitují. Tato metoda je vhodná i pro přípravu vrstevnatých a funkčně gradientních keramických kompozitů se širokým spektrem aplikací. V tomto textu je popsána příprava vrstevnatých  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  kompozitů připravovaných s cílem studia šíření trhlin přes tato rozhraní [16–18]. Z literatury je známo, že chování trhliny na rozhraní dvou vrstev je závislé na reziduálních napětích ve vrstvách kompozitu. Ta vznikají v keramických kompozitech během jejich vysokoteplotního zpracování a jejich velikost je závislá na tloušťce jednotlivých vrstev. Aby bylo možno připravit vrstevnaté kompozity přesně definovaných tlouštěk, bylo zapotřebí nejdříve zvládnout kinetiku elektroforetické depozice. Hmotnost depozitu v závislosti na čase depozice je dána Zhangovým vztahem. V práci [15] byla ověřena platnost tohoto vztahu a popsán vliv sedimentace keramických částic (způsobené gravitační silou při horizontálním uspořádání elektroforetické cely) na tvar depozitu a způsoby eliminace sedimentace. Závislost tloušťky depozitu na čase pak byla popsána teoretickým vztahem (viz plná čára na obr. 4), který následně umožnil přípravu vrstevnatých kompozitů s přesně definovanými tloušťkami vrstev (viz obr. 5).



Obr. 4 Teoretická (plná čára) a experimentální (body) závislost tloušťky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depozitu na době depozice



Obr. 5 Struktura vrstevnatého kompozitu  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$  připraveného elektroforetickou depozicí

V práci [15] je uvedeno, že elektroforetická pohyblivost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  částic vypočtená z regresního koeficientu teoretického vztahu na obr. 4 se mírně lišila od její hodnoty zjištěné jinou, nezávislou experimentální metodou. Tento rozdíl byl pak vysvětlen dalšími experimenty, kdy bylo zjištěno, že v průběhu depozice se měnila elektrická vodivost suspenze [18]. Po započtení těchto změn vodivosti se shodovala hodnota elektroforetické pohyblivosti zjištěná z kinetiky depozice s hodnotou určenou na základě měření zetapotenciálu.

S využitím experimentálního uspořádání umožňujícího průběžné změny složení suspenzí se elektroforetickou depozicí podařilo připravit také funkčně gradientní  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$  kompozit s plynulou změnou koncentrace od čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k čistému  $\text{ZrO}_2$  [16]. S pomocí výše zmíněného modelu kinetiky depozice a iterační procedury odvozené pro výpočet závislosti

složení suspenze na čase se v práci [16] podařilo prokázat, že složení depozitu v průběhu depozice přesně odpovídalo složení suspenze. Tím bylo také prokázáno, že částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  měly v použitých směsných suspenzích stejnou elektroforetickou pohyblivost, a také že vztahy odvozené pro kinetiku depozice jednosložkových systémů zůstaly v platnosti i pro jejich směsi.

V této kapitole shrnující vybrané výsledky uvedené v pracích [14–18] byly demonstrovány některé fyzikální přístupy, které podpořily vývoj technologie přípravy funkčně gradientních a kompozitních keramických materiálů s požadovanou mikrostrukturou. Práce materiálového inženýra navrhujícího vhodnou strukturu materiálu byla doplněna o aplikaci fyzikálních a fyzikálně-chemických modelů umožňujících a popisujících tuto přípravu.

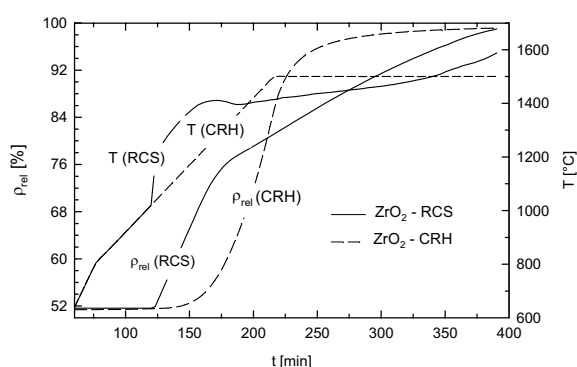
## 4 SLINOVÁNÍ A RŮST ZRN V POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLECH

Slinování keramických materiálů je důležitý a nezbytný krok přípravy pokročilých keramických materiálů. Hnací silou slinovacího děje je snižování povrchové energie systému, když energeticky nevýhodný volný povrch keramických prášků je nahrazován hranicemi zrn. I hranice zrn mají určitou mezifázovou energii, proto dochází k růstu zrn a tím ke snižování mezifázové energie díky celkovému snížení plochy hranic zrn. Oba dva děje se v případě vysokoteplotního zpracování pokročilých oxidových keramických materiálů uskutečňují stejným majoritním mechanismem – difúzí. Proto zároveň se slinováním probíhá v materiálu i růst zrn. Slinovací proces je vědecky studován již od čtyřicátých let minulého století, avšak vzhledem ke složité povaze vysokoteplotního přenosu hmoty v polykrystalických materiálech neexistuje dosud jednotná teorie kinetiky slinovacího děje a jejího vlivu na mikrostrukturu slinovaného materiálu.

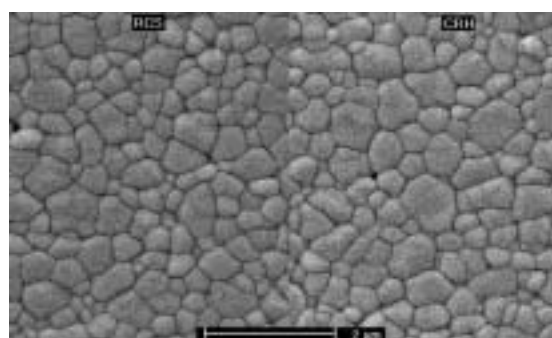
Mikrostruktura keramických materiálů významně ovlivňuje jejich vlastnosti. Velikost zrn má vliv např. na mechanické, tribologické, elektrické, biologické a optické vlastnosti. Cílem slinovacího procesu pokročilých keramických materiálů je nejčastěji materiál s vysokou relativní hustotou, homogenní mikrostrukturou a malými zrny. Je dobře známo, že slinovací chování a konečná velikost zrn jsou ovlivněny zejména velikostí částic vstupního keramického materiálu, stupněm jeho aglomerace a použitou tvarovací technologií. Avšak na to, zda velikost zrn konkrétního tělesa s danou konečnou hustotou je možné ovlivnit volbou slinovacího cyklu, není v literatuře jednotný názor. Objevují se práce, které tvrdí, že správnou volbou slinovacího cyklu lze dosáhnout jemnozrnnějších mikrostruktur, jiní autoři naopak dokazují, že při dosažení dané konečné hustoty nemá zvolený teplotní cyklus vliv na velikost zrn slinutého vzorku.

V roce 1970 byla na North Carolina State University patentována metoda „rate controlled sintering“ (dále jen RCS). Při této metodě je řízena rychlost slinování vzorku podle předem stanoveného režimu zohledňujícího aktuální hustotu vzorku. To mělo vést ke slinutým tělesům s homogennější strukturou a menšími zrny, než je tomu u běžně užívané metody „constant rate of heating“ (dále jen CRH), kdy je vzorek zahříván konstantní rychlostí ohřevu na zvolenou slinovací teplotu, kde je zařazena prodleva. Při aplikaci metody RCS na neznámý vzorek je zapotřebí slinovat vzorek v dilatometru a pomocí speciálního software řídit slinovací teplotu podle aktuální rychlosti slinování vzorku. Jakmile jsme naše pracoviště vybavili dilatometrem s potřebným programem, snažili jsme se ověřit možné výhody metody RCS [19–24]. První experimenty ukázaly, že  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  keramiky slinuté metodou RCS měly velikost zrn menší než tytéž vzorky slinuté metodou CRH [21]. Při těchto experimentech byly u metody CRH použity v praxi běžně používané slinovací teploty a časy (v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to bylo 1 530 °C/2 hod., v případě  $\text{ZrO}_2$  pak 1 500 °C/2 hod.). Dosažené konečné hustoty vzorků

po těchto cyklech pak byly o něco vyšší než v případě metody RCS. Aby bylo možno obě dvě metody slinování srovnat přesněji, byla metoda CRH optimalizována tak, aby při ní bylo dosaženo identické konečné hustoty jako u metody RCS. Při dodržení maximální přesnosti všech vyhodnocovacích metod (měření hustoty, stanovení koeficientů anizotropie a teplotní délkové roztažnosti) umožňujících přechod od dilatometrické křivky smrštění k závislosti relativní hustoty vzorku na teplotě a čase bylo možno určit délku prodlevy u metody CRH tak, že bylo dosaženo identické konečné hustoty jako metodou RCS [23]. V tomto případě se ukázalo, že při stejné konečné hustotě slinutých vzorků byla identická i jejich velikost zrn bez ohledu na to, že teplotní režim slinování byl u metod RCS a CRH diametrálně odlišný. Toto zjištění platilo pro materiály  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{CeO}_2$  [23]. Slinovací křivky injekčně vstřikovaného  $\text{ZrO}_2$  dokumentující stejnou dosaženou hustotu při zcela rozdílných teplotních režimech slinování jsou uvedeny na obr. 6, mikrostruktury slinutých vzorků demonstrující stejnou velikost zrn jsou uvedeny na obr. 7.



Obr. 6 Závislost relativní hustoty  $\text{ZrO}_2$  na teplotě a čase při slinování metodami RCS a CRH



Obr. 7 Srovnání mikrostruktury  $\text{ZrO}_2$  slinovaného metodami RCS a CRH

Další ověření principu nezávislosti dosažené mikrostruktury (popsané hodnotami hustoty a velikosti zrn slinutého vzorku) na teplotním režimu slinování bylo provedeno v práci [24]. V této práci bylo prokázáno, že slinování po kratší dobu na vyšší teplotě vedlo při dosažení stejné konečné hustoty ke stejné konečné velikosti zrn jako slinování delší dobu na nižší teplotě.

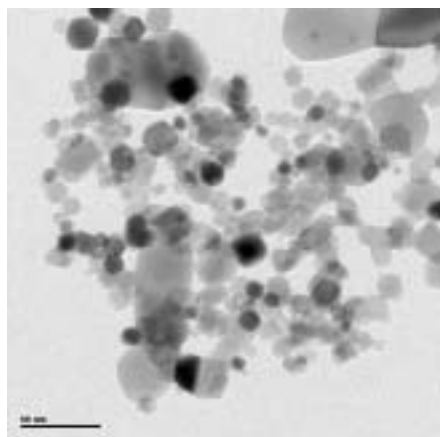
V poslední době se objevují práce, které nejen že potvrzují výsledky prací [23, 24], ale dále je zobecňují na moderní slinovací metody využívající spolu s tepelnou energií i zvýšeného tlaku, popř. mikrovln či jiných druhů energií.

V práci [24] bylo zjištěno, že výsledky slinování v dilatometru nejsou zcela přenositelné do konvenční pece. Příčiny tohoto jevu nebyly dosud vysvětleny, ale jsou v souladu s některými dalšími publikovanými informacemi, např. o aktivační energii slinování. V literatuře publikované hodnoty aktivačních energií jsou vyšší, pokud je určována z dilatometrických měření, než ze slinování v konvenční peci. To souhlasí i s mými posledními výsledky, které na základě vybraného fyzikálního modelu slinování prokazují platnost závěrů prací [23, 24]. Tyto výsledky jsou nyní připravovány do publikace, přičemž aktivační energie získané v těchto experimentech jsou asi o polovinu vyšší než hodnoty uvedené ve starších pracích vycházejících ze stejného fyzikálního modelu, ale nepracujících s dilatometrickými daty.

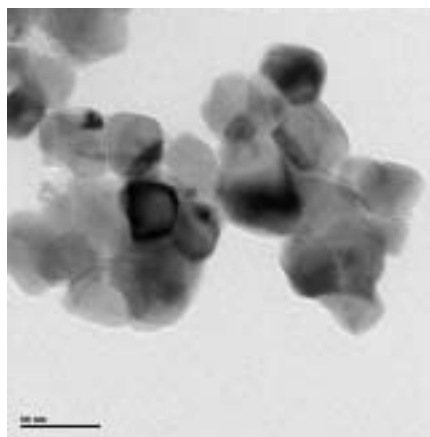
Současně je plánováno rozšíření stávajících poznatků do oblasti nanokeramických materiálů.

## 5 SLINOVÁNÍ NANOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

V posledních několika letech se předmět výzkumu našeho pracoviště rozšířil o studium nanokeramických materiálů, což jsou keramické materiály s velikostí zrn do 100 nm. Důvod pro přípravu a studium nanokrystalických keramik spočívá v perspektivě jejich unikátních vlastností, které by vyplynuly z rostoucího významu hranic zrn. Objektivnímu vyhodnocení vlastností nanokeramických materiálů však dosud brání nedostatek testovacích těles. Na rozdíl např. od kovů, kde již několik let probíhá rozsáhlý výzkum „nových“ vlastností nanokrystalických kovů a slitin, je příprava dostatečně velkých a bezdefektních nanokeramik extrémně obtížná. Základní překážkou při přípravě nanokeramik je silná tendence nanometrových prášků k aglomeraci. Přítomnost aglomerátů v keramickém prášku se odrazí v nehomogenní struktuře keramického polotovaru. Takový polotovar nelze slinout na vysokou hustotu bez použití vysokých teplot, což má za následek ztrátu nanokrystalické struktury. V poslední době dochází k velkému rozvoji nových slinovacích metod využívajících k přípravě hutné nanokeramiky kromě tepelné energie např. i tlaku, mikrovln či elektrického pole. Vzhledem k omezením tvaru a rozměrů vzorku a vysoké ceně u těchto metod zůstává konvenční beztlaké slinování nejperspektivnější variantou pro možné aplikace nanokeramiky.



Obr. 8 Komerční  $ZrO_2$  prášek firmy NanoProducts (USA)

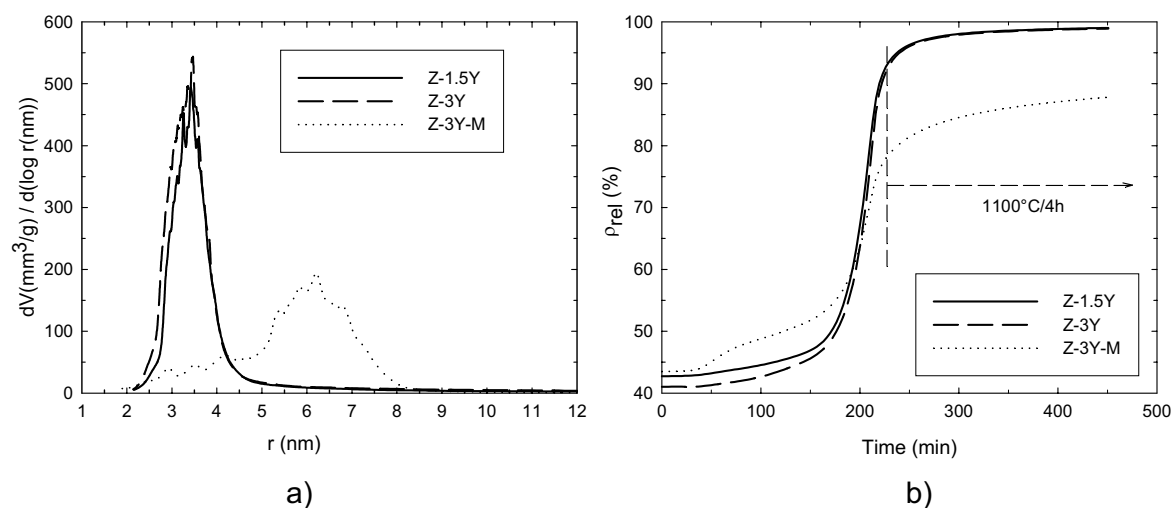


Obr. 9 Komerční  $ZrO_2$  prášek firmy Nano&Amorph (USA)

První pokusy o přípravu objemové nanokeramiky byly na našem pracovišti provedeny s komerčně dostupnými  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  a  $Al_2O_3$  nanoprášky [25, 26]. Tyto prášky byly tvarovány různými technologiemi a poté konvenčně slinovány. Konečná hustota všech testovaných vzorků byla po slinutí příliš nízká pro objektivní studium jejich vlastností. Ze všech studovaných materiálů vykazoval nejlepší slinovací chování i nejnižší kinetiku růstu zrn materiál  $ZrO_2$  (stabilizovaný 1,5–3 mol%  $Y_2O_3$ ), který byl proto vybrán pro další výzkum.

Vzhledem k tomu, že příčinou nevyhovujícího slinovacího chování komerčních nanoprášků byla zřejmě aglomerace prášků (viz snímky z transmisního elektronového mikroskopu na obr. 8 a 9), byly další experimenty provedeny se  $ZrO_2$  nanometrovými prášky syntetizovanými na našem pracovišti [27–32]. Při studiu vlivu lisovacího tlaku na mikrostrukturu keramických polotovarů a následně na slinovací chování bylo zjištěno, že rozhodující vliv na slinovací chování měla velikost pórů v keramickém polotovaru a její vztah k velikosti částic [27]. Ve snaze co nejlépe vyhovět dosud zjištěným kritériím pro dobrou slinovatelnost těles připravených ze syntetizovaných  $ZrO_2$  nanoprášků byla náležitá pozornost věnována úpravě prášku. Nakonec se podařilo optimalizovat úpravu prášku tak, že po tvarování izostatickým lisováním a beztlakém slinutí při teplotě 1 100 °C dosáhl konečné hustoty vyšší než 99 %

hustoty teoretické při zachování nanostrukturální velikosti zrn [30–32]. Tento výsledek je srovnatelný s nejlepšími světovými pracovišti, které se zabývají přípravou objemové nanokeramiky. Jako velmi důležitá se v procesu vytváření hutné objemové nanokeramiky ukázala zpětná vazba mezi kinetikou slinování a mikrostrukturou keramického polotovaru, která je dokumentována na obr. 10. Provedené experimenty prokázaly, že pro udržení nanokeramické struktury je potřebné slinovat vzorky při dostatečně nízké teplotě, což je však možné pouze u keramických polotovarů, jejichž velikost pórů je menší než velikost použitých nanočástic [30–32].



Obr. 10 Vliv distribuce velikosti pórů v keramickém polotovaru (a) na kinetiku slinování (b) nanokrystalického  $ZrO_2$  (písmenem M je označen vzorek bez optimální úpravy prášku)

S připravenými slinutými tělesy vykazujícími vhodnou mikrostrukturu (hustota větší než 99 % hustoty teoretické, velikost zrn cca 90 nm) bylo možno přikročit k popisu a testování některých vlastností objemové nanokeramiky. Z hlediska ekonomického se jako velmi příznivé jeví výrazné snížení slinovacích teplot. Snížení slinovací teploty s klesající velikostí částic bylo teoreticky popsáno Herringem už polovině minulého století, jeho vztahy byly kvantitativně potvrzeny až do úrovně nanometrické velikosti částic v práci [31]. Specifikem nanokeramického  $ZrO_2$  se ukázala být zjištěná významně nižší hodnota aktivační energie slinování (550 kJ/mol u submikrometrického  $ZrO_2$  proti 240 kJ/mol u nanometrového  $ZrO_2$  [30, 31]), což by mohlo přinést nové poznatky k teorii slinovacího procesu. K nejnovějším zjištěním patří zvýšení lomové houževnatosti nanokrystalického  $ZrO_2$  (stabilizovaného 1,5 mol%  $Y_2O_3$ ) téměř na dvojnásobek ve srovnání s konvenční keramikou s velikostí zrn řádově ve stovkách nanometrů [32].

Součinnost fyzika studujícího slinovací proces s technologem řídícím proces přípravy keramického polotovaru vedla k optimalizaci procesu přípravy objemové nanokeramiky na bázi  $ZrO_2$  na úroveň umožňující testování vlastností tohoto materiálu.

## 6 ZÁVĚR

V předložené habilitační práci jsou komentovány moje publikace týkající se

- studia vysokoteplotních interakcí roztavených niklových slitin s keramickými materiály,
- využití fyzikálně chemických postupů při přípravě materiálů se strukturou šitou na míru,
- slinování pokročilých submikrometrických a nanokeramických materiálů.

Ve všech zmíněných oblastech je zdůrazněn význam fyzikálních přístupů k multidisciplinární problematice designu, přípravy a hodnocení vlastností pokročilých keramických materiálů.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CIHLÁŘ, J., MACA, K., ČOCHNÁŘ, Z.: Chování keramických forem při kontaktu s taveninami niklových slitin. In *PRECAST '91*. ČSVTS. České Budějovice: Dům techniky ČSVTS, 1991. s. 80–98.
- [2] CIHLÁŘ, J., MACA, K., MARQUIS, P.: Advanced technical ceramics for precision casting of highly reactive alloys. In *Advanced casting and solidification technology*. Eds. H. Kleemola, K. Pithan. Brussels: European Commission, 1994. p. 309–321.
- [3] CIHLÁŘ, J., MACA, K.: High temperature interactions on the interface of molten nickel based superalloys and advanced technical ceramics, In *PRECAST '95*, Brno: SPL, 1995. p. 77–84.
- [4] MACA, K., CIHLÁŘ, J.: Alumina shell moulds and cores for directional solidification of Ni-alloys. In *Ceramics: Charting the future*. Florence: Techna, 1995. p. 2839–2846.
- [5] CIHLÁŘ, J., MACA, K., MARQUIS, P.: Influence of pressure on the interaction between alumina mullite shell moulds and molten nickel alloys. *Ceramics-Silikáty*, 1996, vol. 39, no. 4, p. 145–154.
- [6] MACA, K.: Reakce keramických forem, jader a kelímků na bázi  $Al_2O_3$  s roztavenými niklovými slitinami. *Slévárenství*, 2001, vol. 49, no. 10, s. 585–589.
- [7] CIHLÁŘ, J., ČOCHNÁŘ, Z., MACA, K., ZEMČÍK, L.: Způsob výroby přesně litých směrově krystalizovaných odlitků ze žárovečných Ni-slitin. Patent č. 1012-90, 1990.
- [8] CIHLÁŘ, J., MACA, K., JANOVA, D.: Interaction between molten nickel alloy and alumina ceramics. In *Advanced casting and solidification technology*. Eds. H. Kleemola, K. Pithan. Brussels: European Commission, 1994. p. 183–202.
- [9] CIHLÁŘ, J., MACA, K., JANOVA, D.: High temperature interactions between nickel alloys and single crystal alumina. In *Ceramics: Charting the future*. Florence: Techna, 1995. p. 779–786.
- [10] MACA, K., CIHLÁŘ, J.: Study of high-temperature processes at interphase boundary of chromium (titanium) and alumina. *Ceramics-Silikáty*, 1997, vol. 41, no. 1, p. 13–20.
- [11] MACA, K., CIHLÁŘ, J.: Interaction between alumina ceramic cores and reactive metals. In *Proc. of 47<sup>th</sup> Annual Technical Meeting*. San Francisco: ICI, 1999. p. 16:1–16:14.
- [12] CIHLÁŘ, J., MACA, K., FORD, D., LEYLAND, S.: The development of ceramic shell moulds. In *Proc. of 23<sup>rd</sup> BICTA Conference*. Cambridge: BICTA, 1997. p. 7:1–7:16.
- [13] CIHLÁŘ, J., MACA, K., FORD, D.: Interaction of CMSX-4 and SRR99 superalloys with model ceramics. In *Proc. of 46<sup>th</sup> Annual Technical Meeting*. Orlando: ICI, 1998. p. 19:1–19:16.
- [14] MACA, K., DOBŠÁK, P., BOCCACCINI, A. R.: Fabrication of graded porous ceramics using alumina-carbon powder mixtures. *Ceramics International*, 2001, vol. 27, no. 5, p. 577–584.
- [15] MACA, K., HADRABA, H., CIHLÁŘ, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia-I. Single-component systems. *Ceramics International*, 2004, vol. 30, no. 6, p. 843–852.
- [16] HADRABA, H., MACA, K., CIHLÁŘ, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia-II. Two-component systems. *Ceramics International*, 2004, vol. 30, no. 6, p. 853–863.
- [17] HADRABA, H., MACA, K., CIHLÁŘ, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia based ceramics. In *5th Students' Meeting, School of Ceramics*. Eds. Srdic' V.V., Ranogajec J. Novi Sad: University of Novi Sad, 2003. p. 66–67.

- [18] HADRABA, H., KLIMEŠ, J., MACA, K.: Cracks propagation in layered alumina/zirconia composite prepared by electrophoretic deposition. Odesláno do *J.Mater.Sci.*
- [19] MACA, K., HADRABA, H.: Využití vysokoteplotního dilatometru při studiu slinování keramických materiálů. In *Materiálové vědy na prahu třetího milénia*. ČSNMT. Brno: ÚMI-FSI VUT, 1999. s. 252–255.
- [20] MACA, K.: Slinování pokročilé keramiky. *Silikátový zpravodaj*, vol. 2004, no. 2, s. 1–5.
- [21] MACA, K., HADRABA, H., CIHLÁŘ, J.: Study of sintering of oxide ceramics at constant rate of heating and by means of rate controlled sintering method, In: *Ceramics – Processing, Reliability, Tribology and Wear*. Ed. G. Mueller. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. p. 161–166.
- [22] MACA, K., TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Injection moulding and sintering of ceria ceramics, *Ceramics International*, 2002, vol. 28, no. 3, p. 337–344.
- [23] MACA, K.: The sintering of alumina, zirconia and ceria ceramics studied by high-temperature dilatometry. In *Advances in Science and Technology 31*, Florence: Techna, 2003. p. 69–76.
- [24] MACA, K., SIMONIKOVA, S.: Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics. *J.Mat.Sci.*, 2005, vol. 40, no. 21, p. 5581–5589.
- [25] TRUNEC, M., MACA, K., DOBSAK P.: Shaping and sintering of advanced nanocrystalline ceramics. In: *Nano '02*. Eds. J. Švejcar, P. Šandera. Brno: Repronis, 2002. p. 253–256.
- [26] TRUNEC, M., MACA, K., DOBŠÁK, P.: Compacting and sintering of bulk zirconia and ceria nanoceramics, In *Proceedings of Tenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering*. Ed. D. Hui. New Orleans, 2003. p. 735–736.
- [27] MACA, K., TRUNEC, M., DOBSAK, P., SVEJCAR, J.: Sintering of bulk zirconia nanoceramics. *Rev.Adv.Mater.Sci.*, 2003, vol. 5, no. 3. p. 183–186.
- [28] DOBSAK, P., MACA, K., TRUNEC, M.: Sintering of alumina and zirconia nanoceramics. In *5th Students' Meeting, School of Ceramics*. Eds. Srdic' V.V., Ranogajec J., Novi Sad: University of Novi Sad, 2003. p. 38–39.
- [29] MACA, K., TRUNEC, M.: Cold isostatic pressing and sintering of alumina and zirconia nanoceramics, In *Nano '04*. Ed. P.Šandera, Brno: VUTIM, 2004, p. 91–96.
- [30] MACA, K., TRUNEC, M., DOBSAK, P.: Bulk zirconia nanoceramics prepared by cold isostatic pressing and pressureless sintering. *Rev.Adv.Mater.Sci.*, 2005, vol. 10, no. 1, p. 84–88.
- [31] MACA, K., TRUNEC, M.: Sintering kinetics of zirconia nanoparticle compacts. In *Proc. of 4th International Conference on Science, Technology and Application of Sintering*. Ed. D. Bouvard. Grenoble: INP, 2005. p. 29–32.
- [32] TRUNEC, M., MACA, K.: Processing and properties of nanocrystalline tetragonal zirconia. Přijato do *Key.Eng.Mat.*

## ABSTRACT

By way of a commented summarization of over thirty publications by Dr. Karel Maca the present habilitation work points out the potential contribution of solid phase physicist to the process of producing and evaluating advanced ceramics. The work is subdivided into four chapters, which reflect the development of the subject of investigation in the more than past ten years in the Department of Ceramics of the Institute of Materials Engineering of the Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology.

The first chapter of the habilitation work deals with the evaluation of the high-temperature interaction between advanced ceramic materials and nickel alloys. This part of the work yielded some theoretical knowledge in the nature of fundamental research as well as solutions to pure applicational problems related to these phenomena. The knowledge obtained was turned to advantage, for example, in the cooperation with the British firm Rolls&Royce concerning the rejects-ratio in the manufacture of turbine blades for aircraft engines.

The second chapter of the work gives some physical and physical-chemical approaches applied in the design of ceramic materials with tailored structure. This concerns the application of thermodynamic approaches in proposing a technology for the preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics with porosity gradient, with the prospect of using them, for example, in bioceramic applications, and also kinetics models of electrophoretic deposition employed in the preparation of composite  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  engineering ceramics.

The last two chapters of the habilitation work are devoted to the sintering of oxide ceramic materials ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ ). From among all the component parts of the technology for preparing advanced ceramic materials, sintering rests most of all on physical approaches since what is concerned here is the transport of mass (most frequently realized via diffusion) with the aim of reducing the surface energy of the system. Attention was also focused on problems of optimizing the sintering cycle with a view to obtaining the required microstructure of the final product, and also on some specific features of sintering nanoceramic materials.

The habilitation work reflects the author's long-term experience of working in a team involved in the research into advanced ceramics, where continual cooperation of the physicist, chemist and technologist is indispensable, their work being not only closely linked up but also intermingled in some areas. Therefore the solid-phase physicist's contribution to team work as demonstrated in the present work concerned sometimes the material and experiment design, sometimes the technology development, and sometimes also the analysis of the causes of certain material behaviour.