

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 546

ISSN 1213-418X

David Salamon

**VYUŽITÍ
NEKONVENČNÍCH PROCESŮ
PRO ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY
POKROČILÝCH
KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Středoevropský technologický institut VUT
Skupina pokročilých keramických materiálů

Ing. David Salamon, PhD.

VYUŽITÍ NEKONVENČNÍCH PROCESŮ
PRO ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POKROČILÝCH
KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

APPLICATION OF NON-CONVENTIONAL PROCESSING
FOR TAILORING OF CERAMIC MICROSTRUCTURES

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE



BRNO 2016

KLÍČOVÁ SLOVA

Pokročilé keramické materiály, technologie, nekonvenční slinování, spark plasma sintering, tvarování

KEYWORDS

Advanced ceramic materials, technology, non-conventional sintering, spark plasma sintering, shaping

MÍSTO ULOŽENÍ HABILITAČNÍ PRÁCE

Areálová knihovna FCH VUT v Brně

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA.....	4
1 ÚVOD	5
2 ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ VOLBY POČÁTEČNÍHO SLOŽENÍ.....	6
3 ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ NEKONVENČNÍHO SLINOVACÍHO PROCESU	8
4 ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ TVAROVÁNÍ KERAMICKÉHO POLOTOVARU	11
5 ZÁVĚR.....	15
6 POUŽITÁ LITERATURA.....	16
ABSTRACT.....	18

PŘEDSTAVENÍ AUTORA



David Salamon se narodil v roce 1977, v roce 1995 složil maturitu na Střední průmyslové škole chemické akademika Heyrovského v Ostravě. Poté zahájil studium na Vysokém učení technickém v Brně na Fakultě chemické (Ústav chemie materiálů, obor: Chemie a technologie materiálů), které ukončil v roce 2000. Tématem jeho diplomové práce byla příprava SiC a Si₃N₄ keramických nanokompozitů, což dalo základ jeho dalšímu odbornému směřování do oblasti keramických materiálů. V roce 1999 začal studovat Fakultu podnikatelskou Vysokého učení technického v Brně (obor: Řízení a ekonomika podniku), kterou dokončil v roce 2002.

Doktorské studium v oboru Anorganická technológia a materiály na Ústavu anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislavě zahájil v roce 2001, přičemž práci na téma „Preparation of α -sialon with defined microstructure“ obhájil v roce 2005. Během svého doktorského studia absolvoval několik zahraničních stáží (Faenza v Itálii, Eskisehir v Turecku, Stockholm ve Švédsku) a po skončení doktorátu nastoupil na Stockholm University do Arrheniových laboratoří u prof. Shena jako postdoc. Tento pobyt měl zásadní vliv na jeho směřování do oblasti nekonvenčních procesů pro řízení mikrostruktury – během svého pobytu se zabýval řízením mikrostruktury pomocí nekonvenčního slinovacího procesu Spark Plasma Sintering (SPS). Na svém dalším působišti (2007–2010) na nizozemské University of Twente, Membrane Technology Group, se zaměřil na design, přípravu a provoz nových mikroreaktorů z keramických materiálů. V roce 2011 se přesunul do skupiny Design, Production and Management Group stejné univerzity a zabýval se přípravou keramických membránových mikroreaktorů metodou rychlého vytváření prototypů (3D tisk).

V současné době působí na Středoevropském technologickém institutu (CEITEC), Vysokého učení technického v Brně, kam nastoupil v roce 2011 jako výzkumný pracovník ve skupině Pokročilých keramických materiálů. Zároveň se zapojil do výuky na fakultě Strojního inženýrství a Chemické fakultě VUT v Brně. Přednáší studentům bakalářského studia (výuka Obecné a anorganické chemie) a doktorského studia (Neoxidová keramika).

1 ÚVOD

Širokou veřejností je často termín keramika spojený s keramickým nádobím (jako typem materiálu), křehkostí (jako typickou vlastností), a využitím v domácnosti jako konstrukční materiál (typická aplikace). Nicméně definice keramiky jako materiálu je o mnoho širší a zahrnuje různé většinou polykrystalické anorganické nekovové materiály běžně tvarované z práškové formy. Typické vlastnosti pak keramický materiál získává při vysokoteplotním zpracování, kdy rovněž většinou získává i konečný tvar.

Tradiční keramické materiály jsou tvořeny přírodními silikáty a hlinitokřemičitanovými minerály obsahujícími prvky jako hliník, kyslík, a křemík. Hlavním přínosem těchto jílových materiálů je jejich dobrá tvarovatelnost díky jejich plasticitě. Nevýhodou přírodních materiálů a použitého procesu je omezená možnost měnit vlastnosti materiálu a horní reprodukovatelnost celého procesu.

Pokročilé keramické materiály oproti tomu používají synteticky připravené chemické látky o vysoké čistotě, přičemž pro lepší tvarování se používají organická aditiva, která jsou následně odstraněna. Počáteční složení je přímo navrženo pro konkrétní průmyslové aplikace vyžadující výjimečné vlastnosti, jako je například vysoká tvrdost, odolnost vůči vysokým teplotám, chemická odolnost atp. Proto jsou pokročilé keramické materiály klasifikovány podle svého chemického složení jako oxidová keramika (zahrnující podvojně oxidy, hlinitany, titaničitany, zirkoničitany atp.), neoxidová keramika (zahrnující karbidy, nitridy, boridy, atp.) a kompozity. Původně byla pokročilá keramika navržena tak, aby splňovala jednu konkrétní aplikaci, pro kterou byla určena. V posledních desetiletích je však vyžadováno vícenásobná funkcionality navržených materiálů, někdy dokonce i vlastností, které jsou navzájem v přirozeném konfliktu. Podle předpokládaných aplikací pak lze odlišit tři základní skupiny: funkční keramiku, strukturní keramiku a keramiku pro nukleární aplikace. Aby bylo možné získat požadované vlastnosti je třeba používat stále nové postupy a inovovat výrobní proces.

Má dosavadní vědecká práce se týká pokročilých keramických materiálů a jejich mikrostruktury. Mikrostruktura určuje většinu vlastností a během 16 let, co se touto problematikou zabývám, jsem přešel od kontroly mikrostruktury pomocí počátečního složení (chemický přístup) přes aplikaci nových slinovacích procesů ke kontrole mikrostruktury pomocí tvarování na mikro úrovni (fyzikální přístupy). Toto jsou tři základní kapitoly komentovaného úvodu mé habilitační práce a přístupy, které používám v mých projektech. První práce se týkaly zejména neoxidové keramiky (nitridů) a postupem času jsem se dostal k oxidové keramice a biokeramice.

2 ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ VOLBY POČÁTEČNÍHO SLOŽENÍ

Počáteční složení směsi keramických prášků dává několik možností ovlivnění mikrostruktury slinutého keramického produktu. Nejjednodušším je ovlivnění velikosti slinovaných částic, kdy obecně platí, že jemnější počáteční prášek vede k jemnější výsledné mikrostruktúře (velikost částic/zrn). Tento způsob je však často omezen možnostmi získat jemné částice a rovněž schopností kontrolovaně míchat různé počáteční prášky.

Další možností, jak ovlivnit mikrostrukturu výsledného keramického produktu, je přidavek chemických přísad, které buď vedou k chemické reakci, nebo zásadně ovlivňují vývoj mikrostruktury.

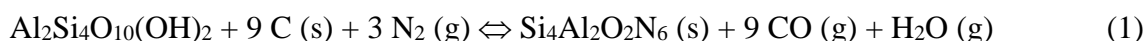
Motivací prováděného výzkumu bylo zlepšení řezných vlastností keramických materiálů pomocí řízení mikrostruktury nitridové keramiky. Tato skupina materiálů je uměle připravená a je určená zejména pro aplikace za vysokých teplot, kde lze mechanické vlastnosti uchovat z velké části i při aplikacích nad teplotou 1400 °C. Keramika na bázi sialonů, což je podskupina nitridové keramiky, byla vyvinuta pro inženýrské aplikace pro svou nižší cenu přípravy a dobré mechanické vlastnosti. Vlastnosti nitridové keramiky, které jsou důležité pro požadované budoucí aplikace jako řezné nástroje, jsou:

- vysoká pevnost
- vysoká houževnatost
- vysoká odolnost proti otěru
- vysoká tepelná vodivost
- vysoká odolnost proti tepelným šokům
- vysoká chemická odolnost
- nízká tepelná roztažnost

Tyto vlastnosti jsou vlastní pro nitridovou keramiku, avšak keramiku na bázi sialonů je snadnější zhutnit na vysokou hustotu, a proto jsou tyto materiály ekonomicky zajímavější. Nicméně v obou případech dochází k přidavku několika přísad a dochází ke komplexním chemickým a fyzikálním reakcím.

Jedním z případů, kdy docházelo k chemické reakci, jsem se zabýval u nitridové keramiky s přidavkem oxidu yttritího (Y_2O_3). Nitrid křemíku (Si_3N_4) je materiálem používaným v konstrukční keramice díky své vysoké mechanické pevnosti za velmi vysokých teplot. Při těchto teplotách (až 1500 °C) dochází k tečení daného materiálu (creep), které lze potlačit pomocí nano částic SiC na hranicích zrn. Problémem však je získání tak malých částí SiC a jejich „umístění“ na hranice zrn Si_3N_4 , kde se běžně nachází kapalná fáze tvořená Y_2O_3 a SiO_2 . Jako vhodným řešením se ukázala tvorba SiC v systému Si_3N_4 pomocí karbotermické redukce SiO_2 [1].

Další možností využití karbotermické redukce je příprava levných prekurzorů z přírodních jílových minerálů, kde je možno získat β -sialon (druh nitridové keramiky). Příprava β -sialonů z pyrofylitu pomocí karbotermické redukce probíhá podle rovnice (1) a detaily jsou popsány v příložené publikaci [2].



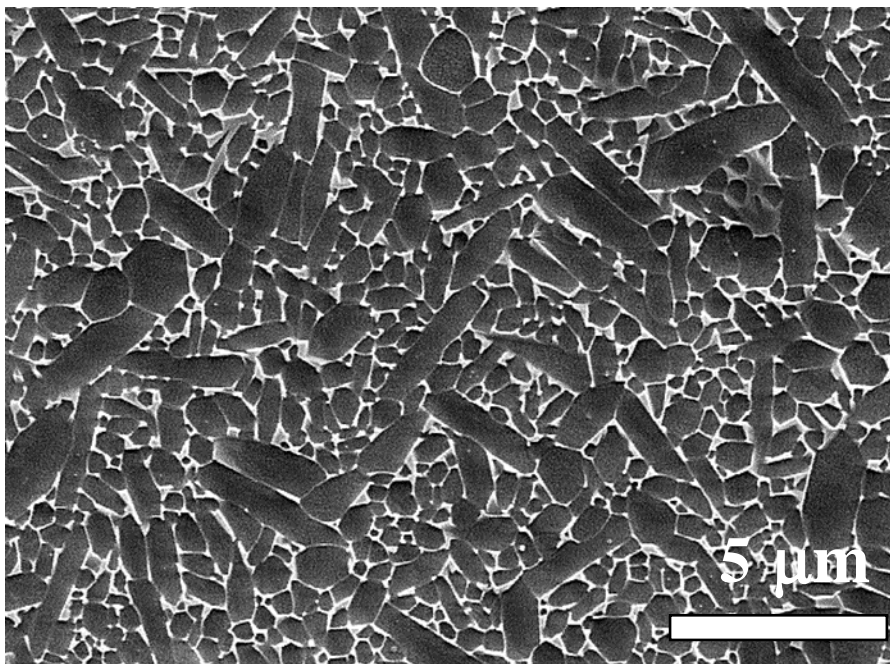
Využití přísad ke kontrole mikrostruktury je v pokročilé keramice velmi časté, zvláště pak u neoxidové keramiky, která je většinou dopována i z důvodů zhutnění materiálu. Jedná se často o slinování v přítomnosti kapalně fáze, kdy dodávané přísady tvoří skelnou (amorfní) fázi a zároveň mají vliv na výslednou mikrostrukturu. Již od svého doktorského studia jsem se zabýval přípravou α -sialonů, které jsou isostrukturní s α - Si_3N_4 , kde je m Si–N vazeb nahrazeno stejným počtem m delších Al–N vazeb, a zároveň je n Si–N vazeb nahrazeno podobně dlouhou vazbou Al–O.

Krystalová struktura α -sialonů vyžaduje modifikační kation. Obecný vzorec je $M_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$, kde M jsou kationty Li, Mg, Ca, Y, Sr a většiny prvků vzácných zemin s iontovým průměrem menším než 10^{-10} m, přičemž některé větší ionty (Ce^{3+} nebo La^{3+}) mohou být ve struktuře v kombinaci s menšími ionty (Ca^{2+} , Yb^{3+} nebo Y^{3+}). Pomocí vhodné kombinace dopujících oxidů se podařilo ovlivnit mikrostrukturu vzniklých α -sialonů tak, že vznikla neizometrická zrna s vysokým poměrem délky stran (high aspect ratio). Tohoto jevu se podařilo dosáhnout kombinací dopantů La_2O_3 a Nd_2O_3 , které se inkorporovaly do krystalové struktury α -sialonu za různé teploty. Přidání malého množství Nd_2O_3 vedlo k tvorbě malého množství krystalizačních zárodků při nižší teplotě a následně docházelo k růstu neizometrických zrn díky přidavku většího množství La_2O_3 , který tvoří α -sialon při vyšší teplotě za přítomnost menších iontů. Dalším krokem pak byla separace a kvantifikace těchto zrn s vysokým poměrem stran a jejich následné použití jako krystalizačních zárodků [3].

Po chemickém čištění v horké koncentrované kyselině fosforečné posloužily tyto vzorky rovněž ke zpřesnění krystalové struktury α -sialonů dopovaných více stabilizačními kationty pomocí neutronové práškové difrakce [4].

K rozšíření daných strukturních znalostí došlo při spolupráci s kolegy z oblasti teoretické chemie a pomocí dalších měření neutronové difrakce. Cílem bylo zjistit nutnost přítomnosti stabilizačních iontů a vazby kyslík-křemík ve struktuře α -sialonů [5].

Aplikační potenciál α -sialonů s definovanou mikrostrukturou je například v oblasti řezných nástrojů pro obtížně obrobitelné slitiny. Vliv mikrostruktury včetně přítomnosti minoritních fází na dobu obrábění byl testován pro různé α -sialony a β -sialony, přičemž se ukázalo, že přítomnost krystalů s vysokým poměrem stran má pozitivní vliv na životnost řezného nástroje. Ukázka mikrostruktury sialonu, která se ukázala jako vhodná pro aplikace v oblasti řezných keramických nástrojů, je zobrazena na obr. 1 [6].



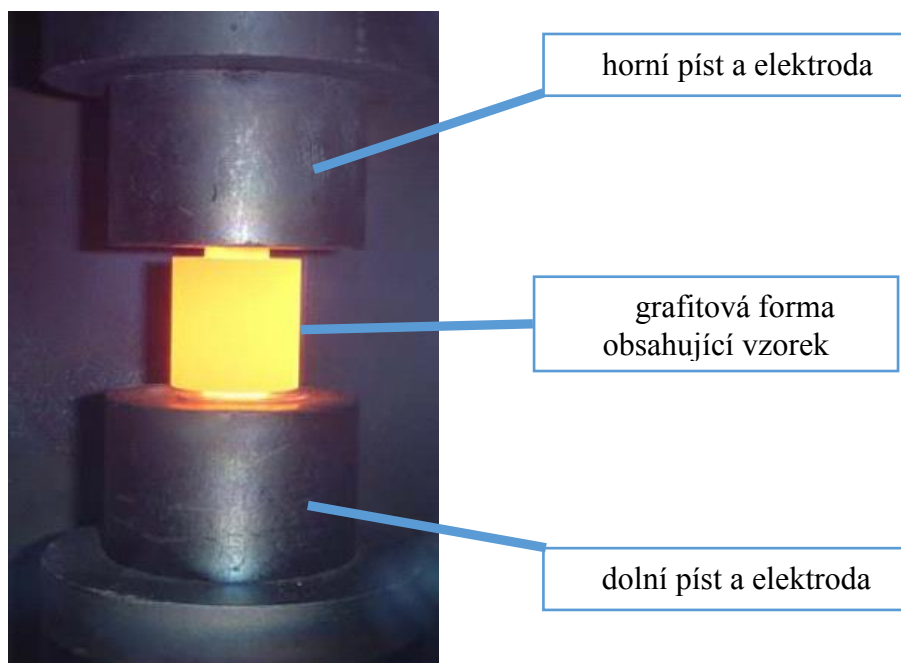
Obr 1. SEM obrázek mikrostruktury α -sialonu s prodlouženými zrny, která mají za úkol zlepšit řezné vlastnosti materiálu zejména díky zlepšené tepelné vodivosti a houževnatosti.

3 ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ NEKONVENČNÍHO SLINOVACÍHO PROCESU

3.1 METODA SPS

Aplikovaný nekonvenční přístup ke slinování většinou spočíval v selektivní aplikaci metody Spark Plasma Sintering (SPS). Tuto metodu jsme s kolegy dále rozvíjeli, a i v současné době pracuji na dalších vědeckých publikacích týkající se této oblasti.

Metoda Spark Plasma Sintering si během minulých desetiletí vysloužila oprávněnou pozornost odborníků působících v oblasti slinování. Technicky je tato metoda podobná nejvíce konvenčnímu lisování za horka (hot pressing), kdy dochází k umístění práškového vzorku do grafitové formy a následně dochází k ohřevu a aplikaci jednoosého mechanického tlaku. Tento princip je vidět na obr. 2. Hlavním rozdílem oproti lisování za horka je ten, že grafitová forma slouží zároveň jako výhřevný element, protože jí prochází pulsní stejnosměrný elektrický proud. V případě elektricky vodivého vzorku pak může elektrický proud procházet rovněž přes samotný vzorek. Toto uspořádání umožňuje dosáhnout velmi vysokých rychlostí ohřevu (až $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), přičemž celkový slinovací cyklus trvá běžně několik minut místo hodin, jako tomu je v případě klasického slinování za horka. Další výhodou SPS je možnost nižší teploty slinování, avšak často se jedná o rozdílné měření teploty na povrchu formy pomocí pyrometru a skutečné teploty uvnitř grafitové formy.



Obr. 2. Pohled do zařízení SPS s popisem.

Během mého působení na Stockholm University (2005–2007) jsem se zabýval i principy této metody a podařilo se nám uskutečnit několik unikátních objevů. Vedle níže popsaného beztlakého slinování se jedná o popis mechanických pulsů v prostředí SPS, který objasňuje některá neočekávaná pozorování. Objevili jsme, že použití pulsního stejnosměrného proudu v zařízení SPS indukuje zároveň změnu mechanického tlaku, kdy amplituda oscilace mechanického tlaku závisí na intenzitě elektrického proudu. Tento fenomén, a zejména jeho dopad na přeuspořádání zrn v počáteční fázi slinování, není ještě zcela popsán a je jedním ze směrů mého současného výzkumu v oblasti SPS [7].

Dalším často zmiňovaným a nezvyklým jevem v prostředí SPS je rychlý růst zrn. Jedním z navržených mechanismů vysvětlující tato pozorování je koalescence zrn. Jako materiál popisující tento jev během rychlého slinování byl použit γ - Al_2O_3 , který se při vyšší teplotě transformuje na α - Al_2O_3 (korund). Tato fázová přeměna během rychlého slinování v SPS vedla k tvorbě mechanicky pevné makroporézní nanokeramiky. Nezvyklá mechanická pevnost byla vysvětlena pomocí koherence sousedících zrn α - Al_2O_3 , kdy zde není přítomno fázové rozhraní. Tato manipulace růstu krystalu na nano úrovni obecně umožňuje zvýšení pevnosti porézních keramických materiálů [8].

3.2 VLIV ELEKTRICKÉHO PROUDU A APLIKACE MECHANICKÉHO TLAKU

Zvláštností metody SPS je předpokládaný vliv elektrického proudu, který prochází elektricky vodivým vzorkem a způsobuje vnitřní ohřev. Tohoto jevu jsme nekonvenčně využili na přípravu homogenní TiB_2 keramiky, která byla připravena pomocí samopropagační reakce v zařízení SPS. Během těchto experimentů byl rovněž demonstrován vliv mechanického tlaku, který na rozdíl od konvenčních metod plní nejen funkci konsolidační u prášků, ale rovněž velmi ovlivňuje u elektricky vodivých vzorků elektrický odpor, a tedy i teplotu mezi částicemi. Během toho experimentu došlo k reakci titanu s borem v průběhu velmi rychlého ohřevu, přičemž na počátku byl v systému přítomen rovněž hořčík. Během rychlého ohřevu došlo k odpaření hořčíku, který za nižších teplot zvyšoval elektrickou vodivost vzorku, a zároveň se tím zvyšovala homogenita ohřevu. Pokud byl pak ohřev dostatečně rychlý ($100\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), došlo k reakci v celém objemu vzorku, přičemž obě reagující látky reagovaly homogenně a hořčík se odpařil. Vznikl tak homogenní a relativně velmi hutný (s větší hustotou, než jaké bylo možno dosáhnout pomocí konvenčního lisování za horka) vzorek TiB_2 [9].

Použití rychlého ohřevu s využitím přímého ohřevu vzorku pomocí průchodu elektrickým proudem umožňuje iniciovat nejen chemické reakce, ale rovněž používat vnitřní ohřev a rychlost procesu pro tvorbu unikátních kompozitů. Jedním typem kompozitu, který kombinuje tvrdost keramických materiálů a houževnatost kovů, jsou $\text{Ti} - \text{TiB}_2$ kompozity. V naší práci jsme se zaměřili na kompozity dominantně obsahující TiB_2 tak, aby bylo možno zachovat maximální tvrdost a teplotní odolnost vzniklých materiálů. Podařilo se nám připravit plně hutné $\text{Ti} - \text{TiB}_2$ kompozity během několika minut, bez pozorovatelného růstu zrn spojeným se zhutněním. Rovněž se v této práci potvrdilo, že tvorba TiB je při reakci z prvků málo pravděpodobná, avšak TiB vznikl jako doprovodná fáze při vzniku kompozitů vzniklých deformačním působením [10].

Aplikace mechanického tlaku za velmi krátký čas v prostředí SPS má svá specifika, která umožňují nekonvenční přístupy. V prostředí SPS byly pozorovány deformace keramických materiálů rychlostí běžnou pro plastické deformace kovů. Tato pozorovaná superplasticita může být využita ke zhutnění keramických materiálů takovou rychlostí, že některé chemické reakce „nestihnou“ proběhnout. V našem případě jsme se snažili zhutnit nanočástice karbidu křemíku (SiC) jako perspektivního materiálu s vysokou tvrdostí a houževnatostí. Ke zhutnění SiC je však nutná kapalná fáze, která jednak výrazně podporuje růst zrn, a jednak pak snižuje výsledné mechanické vlastnosti. Abychom tomuto zamezili, snažili jsme se připravit kompozit SiC -YAG (hlinitoyttritý granát), a to takovým způsobem, aby došlo ke zhutnění před samotnou reakcí. V naší práci jsme prokázali, že zhutnění a deformace jsou na úrovni 10^{-3} s^{-1} , což je o řád výše, než bylo předtím popsáno v literatuře pro nano SiC keramiku. Dynamický pohyb zrn navíc nepodpořil výrazně migraci po hranicích zrn, a tak bylo možné zachovat velikost částic SiC v nanometrech [11].

3.3 BEZTLAKÉ SLINOVÁNÍ V PROSTŘEDÍ SPS

Nový a originálně aplikovaný přístup – beztlaké slinování v prostřední SPS – ukázal, že aplikace mechanického tlaku (a elektrického proudu u elektricky vodivých materiálů) není vždy

nutná k dynamickým dějům probíhajících v prostředí SPS. Tímto přístupem došlo rovněž k eliminaci možného průchodu elektrického proudu přes elektricky vodivý vzorek.

V prvotní fázi jsme se zabývali fázovou přeměnou bez aplikace mechanického tlaku v prostředí SPS. Jako modelový materiál pro fázovou transformaci byl použit α -sialon, který vzniklá z prekurzorů, jako jsou Si_3N_4 , AlN , M_2O_3 , kde M je prvek vzácných zemin. Vzniklý α -sialon, stejně jako prekurzory, je elektricky nevodivý a mechanismem reakce je rozpouštění prekurzorů v kapalně fázi a následná precipitace α -sialonu. Jak se ukázalo, tak působení mechanického tlaku v SPS neměl zásadní vliv na fázovou transformaci a vznik α -sialonu [12].

Aplikace extrémně rychlého ohřevu v prostředí SPS bez aplikace mechanického tlaku byla v dalším kroku aplikována na slinování Al_2O_3 . Jako výchozí prášek byl použit jak přímo α - Al_2O_3 , tak i γ - Al_2O_3 , který byl v prvním kroku transformován na α - Al_2O_3 za působení mechanického tlaku v prostředí SPS. Tímto se podařilo získat dva typy keramického polotovaru s různou homogenitou i velikostí zrn, jeden byl konvenčně biaxiálně slisován a druhý byl slisován po fázové transformaci v zařízení SPS. Jak se ukázalo, keramický polotovar měl vliv na výslednou velikost zrn po rychlém beztlakém slinování, avšak v obou případech byla výsledná hustota nad 95 procenty teoretické hustoty. Dalším pozorovaným jevem byl velmi dynamický růst zrn v prostředí beztlakého SPS, čímž bylo dosaženo velmi rychlého zhutnění Al_2O_3 [13].

V návaznosti na předchozí práci byly rovněž připraveny vzorky yttriem stabilizovaného tetragonálního oxidu zirkoničitého (3Y-TZP). Tento materiál má velmi nízkou tepelnou vodivost, a proto je vhodný na studie přenosu tepla během velmi rychlých ohřevů. V této práci, kdy jsme i vzorky větších objemů (řádově v cm^3) zahřívali až rychlostí $500\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, bylo hlavním cílem objevit gradientovou strukturu materiálů s výrazně různým zhutněním. Rovněž jsme očekávali vznik trhlin, který je typický pro rychlý ohřev materiálů s velmi nízkou tepelnou vodivostí. Žádný z těchto jevů nebyl však v prostředí SPS pozorován, co však bylo pozorováno, byl rychlý růst zrn a vysoké zhutnění materiálu nad 99 procenty teoretické hustoty. Tato práce indikuje neobvykle rychlý mechanismu slinování a růstu zrn, kdy dochází k homogennímu ohřevu vzorku i během extrémně rychlých ohřevů bez aplikace mechanického tlaku [14].

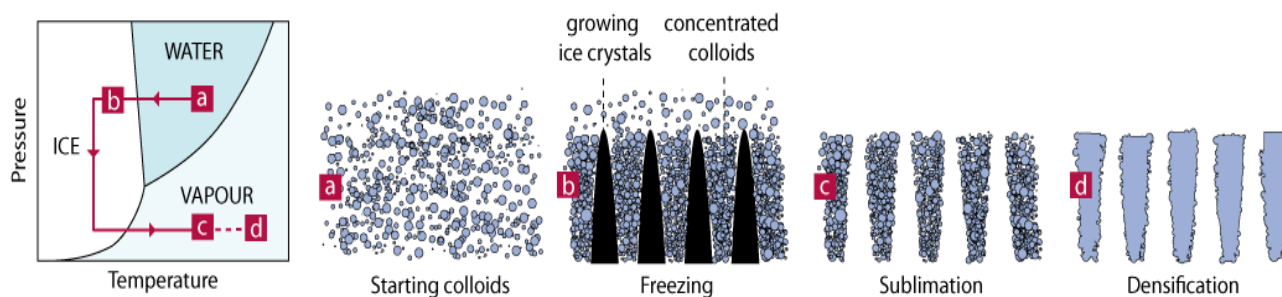
Nano prášek yttriem stabilizovaného tetragonálního oxidu zirkoničitého (3Y-TZP) o velikosti 12 nm byl slinován paralelně za působení mechanického tlaku a bez působení mechanického tlaku v prostředí SPS. Cílem bylo přímo porovnat růst zrn za vysokých teplot ($1400\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$) v případě, kdy působí mechanický tlak („klasické“ SPS), a v případě, kdy je mechanický tlak eliminován. Beztlaké slinování proběhlo ve dvou krocích, kdy v prvním kroku byl připraven zhutněný kompakť při teplotách od 600 do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ za působení mechanického tlaku, a v druhém kroku došlo k beztlakému slinování v prostředí SPS při vysokých teplotách. Ke srovnání pak sloužily vzorky připravené za působení tlaku a vysokých teplot. Vývoj růstu zrn při stejných teplotách pak byl vzájemně porovnán. Ukázalo se, že v obou případech došlo k extrémně rychlému růstu zrn, a to v obou případech při teplotách nad $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Ukázalo se, že příprava hutného kompakť vedla se vzrůstající teplotou přípravy k eliminaci velmi malých a velkých pórů. Hlavním a překvapivým závěrem je, že mechanický tlak má při vysokých teplotách pouze minimální vliv na růst zrn a navíc vliv elektrického proudu, který byl očekáván u elektricky vodivé keramiky, nebyl pozorován [22].

4 ŘÍZENÍ MIKROSTRUKTURY POMOCÍ TVAROVÁNÍ KERAMICKÉHO POLOTOVARU

Tato kapitola se zabývá nekonvenčním přístupem ke tvarování pokročilých keramických materiálů, které se odehrává na úrovni mikrostruktury s nutnými makroskopickými prvky. Obecně jsem se během svého pobytu na Twente University v Nizozemí po dobu čtyř let (2007–2011) zabýval přípravou mikro reaktorů z keramických materiálů. Na tuto práci jsem pak navázal na VUT v Brně při práci na projektu Bioscaffolds (projekt FP7).

4.1 FREEZE CASTING

Metoda „freeze casting“ (ice-templating) se stala v oblasti tvarování keramických materiálů populární před méně než deseti lety, a to zejména pro umožnění přípravy makroporézní keramiky. Technologie vyžaduje jednosměrné zmrznutí většinou vodní suspenze, přičemž následně dochází k odstranění ledu pomocí sušení. Led v tomto případě slouží jako forma a celý proces je relativně levný a bez produkce nežádoucích chemikálií. Nejčastěji je snahou nechat zmrznout led ve formě lamel, takže po odstranění vznikají kanálky o velikosti desítek až stovek mikrometrů. Princip metody je schematicky znázorněn na obr. 3.



Obr. 3. Schématický popis metody „freeze casting“ (DEVILLE, Sylvain et al., J. Mater. Res., 2013, vol. 28).

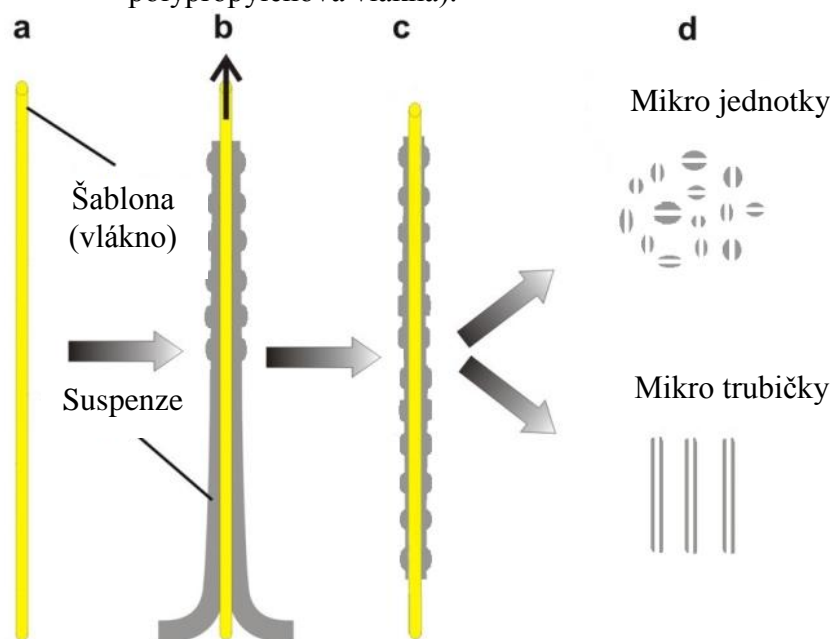
Cílem mé práce byla vždy snaha o kombinaci makro a mikro porozity, která je do struktury vnesena již při tvarování a výrazně pak ovlivňuje finální vlastnosti keramických materiálů. Snaha získat mikro kanálky a zároveň zachovat vysokou porozitu nutnou pro katalytickou aktivitu vedla k použití metody „freeze casting“ (ice-templating). Problémem bylo, že aplikací této metody na suspenze obsahující nanočástice obecně nevede ke tvorbě mikro kanálků (lamel), protože při tvorbě ledu dochází ke snadnému zachycení nanočástic uvnitř ledu. Tímto bylo omezeno použití nanočástic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, které mělo sloužit jako nosič katalyzátoru v připravovaném mikro reaktoru. Nám se však podařilo vhodnou kombinací nano a mikročástic ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dosáhnout jak tvorby mikro kanálků, tak i zachování vysokého měrného povrchu [15].

Dalším výzkumem metody „freeze casting“ bylo nově zjištěno, že tato metoda rovněž výrazně ovlivňuje slinování keramických materiálů, protože na slinovaný keramický prášek jsou aplikovány vysoké interní tlaky. Tyto tlaky vznikají tak, že při lokálním vzniku ledu ve vodné suspenzi obsahující keramické částice dojde k objemové expanzi ledu, která způsobí stlačení keramických částic. Aplikovaný mechanický tlak pak výrazně ovlivní distribuci pórů, a tím i slinování práškového keramického materiálu. Dá se hovořit až o jakési „granulaci“, která výrazně posunuje teplotu objemových změn slinovaného materiálu [16].

4.2 TEMPLÁTOVÁ METODA NA ÚROVNI MIKROMETRŮ (MICROTEMPLATING)

Snaha o maximální využití objemu reaktorů, ve kterých jsou aplikovány mikro reaktory, nás vedla k vyvinutí metody „microtemplating“. Základem této metody je kontrolované povlakování za mokra, kdy jako obětovaná šablona slouží vlákno o průměru jednotek až stovek mikrometrů. K povlakování se používají suspenze z keramických materiálů, přičemž v druhém kroku dojde tepelným žháním k odstranění všech organických látek včetně šablony (mikrovláknů). Při dalším zvýšení teploty dojde ke slinování keramického materiálu, které zajistí připravovanému materiálu dostatečnou manipulační pevnost. Schematicky je daný postup zobrazen na obr. 4. Největším problémem při aplikaci této metody je zachování tvarové stálosti za nízkých teplot, kdy se většina polymerních látek (sloužících jako šablona) značně rozpíná, kdežto keramické materiály se téměř nerozpínají. Tím může docházet ke vzniku trhlin, které pak vedou k tvarové nestálosti keramických materiálů při slinování za vyšších teplot. Tomuto negativnímu jevu lze zabránit několika způsoby:

- volbou šablon z materiálů s velmi malou tepelnou roztažností (např. para-aramid)
- volbou šablon z materiálů s velmi malou tepelnou stabilitou (menší, než je stabilita pojiva keramického materiálu)
- volbou šablon (vláken) s vnitřní strukturou eliminující velkou tepelnou roztažnost, jako jsou duté a porézní struktury, které při ohřevu zkolabují (např. duté a porézní polypropylenová vlákna).



Obr. 4. Schematický popis metody „microtemplating“: a) vlákno před povlakováním, b) povlakování namáčením vlákna do suspenze, c) keramický polotovar po vysušení, d) mikro jednotky a mikro trubičky po slinování.

Metoda je velmi flexibilní z několika aspektů, a je možné používat v podstatě všechny keramické materiály, které lze dispergovat v suspenzi a následně slinout. Dále lze nanést několik různých nebo i stejných vrstev materiálů pro zlepšení funkčních i mechanických vlastností. V neposlední řadě jsou zde i široké možnosti tvarovat mikro kanálky ve stavu před slinováním, kdy jak šablona, tak i nanesený povlak jsou flexibilní. Suspenze, která sloužila k tvorbě povlaku, pak může sloužit rovněž jako „lepidlo“ při zajištění vnějšího tvaru. Jako vzorový materiál jsme

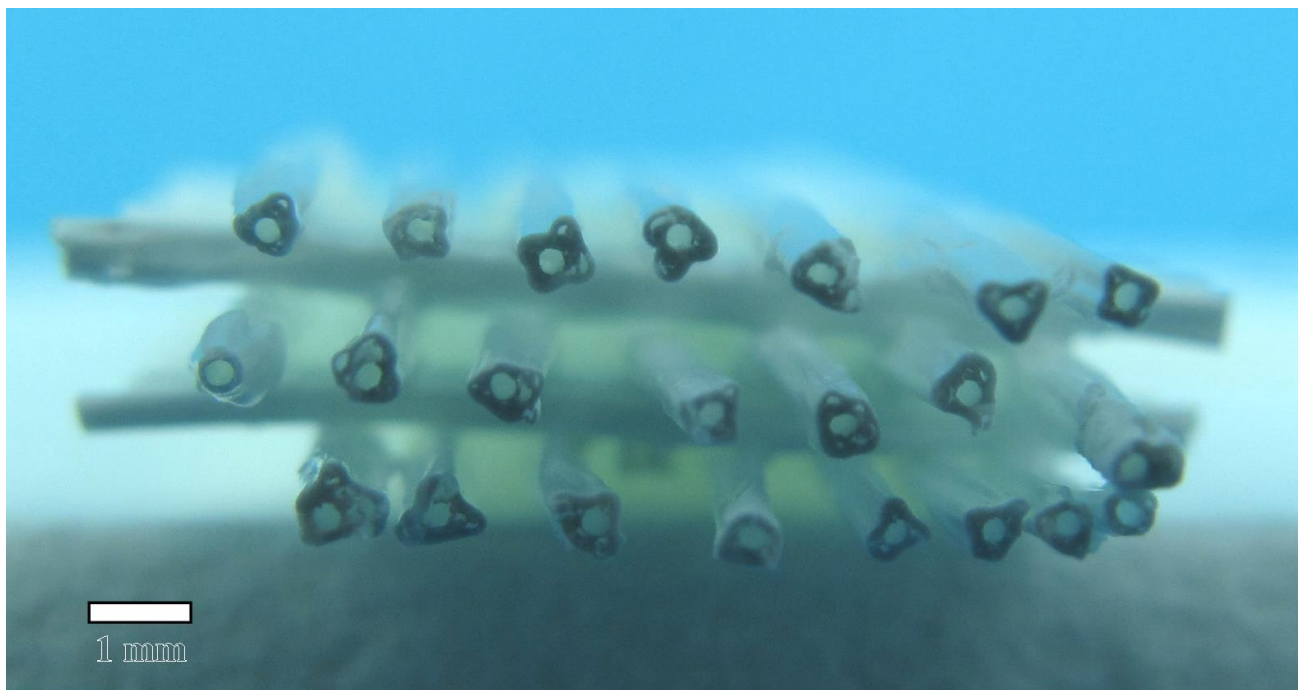
v naší práci použili Al_2O_3 s různou velikostí částic, a k ověření průchodnosti vzniklých mikro kanálků o průměru 12 a 960 nm byla použita metoda mikro tomografie [17].

Možnost přípravy samonosných keramických struktur obsahujících mikro kanálky pomocí vícenásobného povlakování přinesla novou možnost, jak zlepšit mechanické vlastnosti těchto struktur. Mechanická pevnost u pokročilých keramických materiálů silně závisí na přítomnosti kritických defektů v mikrostruktuře, přičemž to, jestli se defekt stane kritickým, významně závisí na jeho velikosti. Defekty se při metodě „microtemplating“ vnášejí do mikrostruktury při samotném povlakování namáčením, kdy mohou být například v suspenzi přítomny agregáty nebo bublinky. Velikost defektu je vždy maximálně rovna velikosti jedné nanesené vrstvy, proto je velikost defektu u více tenčích vrstev menší než u jedné silné vrstvy. Navíc, jak jsme zjistili při naší práci u suspenzí obsahujících alkoholy, dochází k rychlému odpařování alkoholů a většímu zhutnění svrchní vrstvy. Proto jsme u suspenze isopropanol – Al_2O_3 pozorovali periodické zvyšování hustoty v závislosti na počtu nanášených vrstev. Tyto vnitřní „povrchy“ pak měly rovněž pozitivní vliv na mechanickou pevnost připravených volně stojících keramických mikro reaktorů [18].

Unikátní možností metody „microtemplating“ je možnost ovlivnit nejen tvar a průměr vzniklých mikro kanálků, ale i jejich vnitřní drsnost, případně doplnit do struktury mikro vzor (mřížka apod.). Jako modelový materiál byla v tomto případě použita směs Al_2O_3 a MgO , v počáteční fázi dispergována v suspenzi isopropanolu. Použitá vlákna pro povlakování namáčením měla jak hladký povrch s minimem defektů, tak i otevřené mřížkové póry o velikosti do 20 μm . Výsledná drsnost vnitřního povrchu mikro kanálků se pak pohybovala od 100 nm do 5 μm [19].

Přímou aplikací použití metody „microtemplating“ byla příprava rozhraní s více fázemi, která je vhodná pro fotokatalytické aplikace. V tomto případě došlo k přípravě samostatně stojících porézních mikro kanálků z Al_2O_3 , následně modifikovaných vrstvičkou fotokatalyticky aktivního TiO_2 . Zdrojem UV záření uvnitř mikro kanálků byla v tomto případě optická vlákna, přičemž velkou výhodou tohoto konceptu je vysoký aktivní povrch na celkovém objemu reaktoru [20].

Příprava biokeramických materiálů pro náhrady pevných tkání je v současné době aktuální téma se širokou aplikací. Existuje mnoho metod, jak připravit tyto struktury, avšak tvorba 3D struktur s uzavřenými mikro kanálky vhodnými pro dopravu živin je složitá a nákladná. Metoda „microtemplating“ nabízí řešení bez nutnosti velkých investic, přičemž jako základní biokeramický materiál jsme použili hydroxyapatit. Proces měl několik kroků: v prvním kroku byla použita suspenze hydroxyapatitu v isopropanolu pro přípravu povlaku na duté a porézní polypropylenové vlákno. V druhém kroku, po vysušení, bylo povléknuté vlákno nasekáno a vytvarováno do požadované 3D struktury (mřížka) za použití stejné suspenze jako „lepidla“ pro zajištění tvaru. Výsledný produkt po slinutí je zobrazen na obr. 5. Následně došlo k částečnému slinutí hydroxyapatitu tak, aby bylo možno přes porézní stěnu mikro kanálků distribuovat živiny a odvádět zplodiny z celého objemu. Toto bylo ověřeno měřením průtoků oxidu uhličitého, vody, dusíku a kultivačního média přes stěny vzniklých samostatně stojících mikro kanálků. Rovněž byla ověřena bioaktivita vzniklého bioreaktoru, přičemž nebyly pozorovány žádné známky toxicity, které by bránily budoucí aplikaci [21].



Obr. 5. Fotografie bioreaktoru připraveného metodou „microtemplating“ z hydroxyapatitu.

5 ZÁVĚR

Tato práce ukazuje nekonvenční způsoby ovládnutí přípravy pokročilých keramických materiálů s požadovanou mikrostrukturou. Jedná se o úvod do jednotlivých metod, které jsou blíže popsány v citovaných odborných impaktovaných člancích autora.

Nejblíže konvenčním metodám je bezesporu kontrola počátečního složení, která však nabízí mnoho nekonvenčních přístupů jak využít kinetiku chemické reakce pro získání správného složení a zároveň i slinout danou keramiku na maximální hustotu. Průběh chemické reakce a zhutnění jdou často proti sobě, například při vzniku plynů, jako v případě karbotermické redukce v prostředí nitridů. Riziko uvěznění vznikajících plynů ve výsledném materiálu je velké a takto vzniklé póry mají negativní vliv na výsledné mechanické vlastnosti [1]. Proto je nutné synchronizovat kinetiku chemické reakce a slinování tak, aby chemická reakce proběhla ještě před uzavřením pórů. Zároveň však musí v systému zůstat dostatek kapalně fáze, která slinování nitridové keramiky umožní. Druhým rizikem je tvorba krystalické fáze, která sníží množství kapalně fáze pod kritické množství, kdy ani mechanický tlak nestačí k zhutnění daného materiálu bez růstu zrn. Například příprava kompozitu SiC-YAG (hlinitoyttritý granát) vyžaduje přesně vyvážené počáteční složení a zároveň aplikaci mechanického tlaku při správné teplotě tak, aby bylo dosaženo rovnováhy mezi chemickou reakcí a množstvím kapalně fáze [11].

Velmi nekonvenčním přístupem k přípravě originální mikrostruktury pokročilých keramických materiálů je aplikace metody slinování Spark Plasma Sintering. U elektricky vodivých vzorků je zde možnost použít vnitřní ohřev ke tvorbě homogenní mikrostruktury i u materiálů, které nelze za běžných podmínek slinout, jak například TiB₂ [9]. Dále lze pak využít kombinace aplikace mechanického tlaku a rychlého ohřevu, což umožňuje rychlou fázovou transformaci, během níž dochází ke koalescenci zrn, a vzniká tak unikátní mikrostruktura [8]. I samotný extrémně rychlý ohřev materiálů bez působení mechanického tlaku v prostředí SPS může vést k extrémně rychlému růstu zrn a unikátní mikrostruktura [14]. V neposlední řadě nové slinovací metody, jako je SPS, mají i „svá tajemství“, kdy se o principech dané metody vedou dlouhé vědecké diskuse a je zde ještě možno objevit zcela nové jevy [7]. Lepší pochopení dané metody pak povede k lepší kontrole připravované mikrostruktury a otevře jistě i nové možnosti pro aplikace.

Tvarování keramického polotovaru je základní proces v přípravě pokročilých keramických materiálů, který zásadně ovlivňuje výslednou mikrostrukturu zejména rozložením hustoty materiálu v celkovém objemu tělesa. Aplikace dvou nekonvenčních postupů určených zejména k vnitřnímu tvarování „freeze casting“ a „microtemplating“ vede k výrazné změně vzniklé mikrostruktury oproti konvenčním metodám, jako je „tape casting“ nebo „micromolding“. Jak se nám podařilo popsat, metoda „freeze casting“ nejenže umožňuje vytvářet lamelární strukturu, ale zároveň během ní dochází k vnitřní kompresi materiálů, a tím i k ovlivnění výsledné mikrostruktury [16]. Metoda „microtemplating“ zase pracuje s velmi malými objemy těles, kdy povrch začíná hrát velmi významnou roli při slinování keramických materiálů. Toto se projevuje například tvorbou „vnitřních povrchů“ v porézních tělesech, které zlepšují výsledné mechanické vlastnosti [18]. Také je možné připravit extrémně tenkou povrchovou vrstvu s menší porozitou, která umožní zachovat vysoký průtok požadovaných médií, a zároveň umožní pouze lokální distribuci těchto kapalin a plynů [21].

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] M. Hnatko, P. Sajgalik, Z. Lences, D. Salamon, F. Monteverde. Carbon reduction reaction in the Y₂O₃-SiO₂ glass system at high temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2797-2801.
- [2] J. Krest'an, P. Sajgalik, Z. Panek, D. Salamon. Low cost sialon from pyrophyllite with high hardness and good corrosion resistance. *Fractography of Advanced Ceramics II*, vol. 290, 2005. p. 312-315.
- [3] D. Salamon, P. Sajgalik, Z. Lences, J. Krest'an. The influence of La₂O₃ and Nd₂O₃ addition on aspect ratio of Y-alpha-sialon seeds, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3201-3204.
- [4] D. Salamon, O. Pritula, P. Sajgalik, H. Rundlof. Neutron powder diffraction study of y-sialon with La₂O₃ or Nd₂O₃ addition, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3542-3544.
- [5] L. Smrcok, D. Salamon, E. Scholtzova, J.W. Richardson. Time-of-flight Rietveld neutron structure refinement and quantum chemistry study of Y-alpha-sialon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3925-3931.
- [6] D. Salamon, P. Sajgalik, M. Liska. Mechanical properties and microstructure of alpha-Sialon based cutting tools. *Fractography of Advanced Ceramics II*, vol. 290, 2005. p.250-253.
- [7] D. Salamon, M. Eriksson, M. Nygren, Z. Shen. Can the use of pulsed direct current induce oscillation in the applied pressure during spark plasma sintering?, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012) 015005 015001-015006.
- [8] Z. Shen, Y. Xiong, T. Höche, D. Salamon, Z. Fu, L. Belova. Ordered coalescence of nanocrystals: a path to strong macroporous nanoceramics *Nanotechnology* 21 (2010) 205602 205601-205605.
- [9] D. Salamon, M. Eriksson, M. Nygren, Z. Shen. Homogeneous TiB₂ ceramics achieved by electric current-assisted self-propagating reaction sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3303-3306.
- [10] M. Eriksson, D. Salamon, M. Nygren, Z. Shen. Spark plasma sintering and deformation of Ti-TiB₂ composites, *Mater. Sci. Eng., A* A475 (2008) 101-104.
- [11] H. Peng, D. Salamon, J. Bill, G. Rixecker, Z. Burghard, F. Aldinger, Z.J. Shen. Consolidating and deforming SiC nanoceramics via dynamic grain sliding, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 303-306.
- [12] D. Salamon, Z. Shen, P. Sajgalik. Rapid formation of alpha-sialon during spark plasma sintering: Its origin and implications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2541-2547.
- [13] D. Salamon, Z. Shen. Pressure-less spark plasma sintering of alumina, *Mater. Sci. Eng., A* A475 (2008) 105-107.
- [14] D. Salamon, K. Maca, Z. Shen. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering, *Scr. Mater.* 66 (2012) 899-902.
- [15] J.M. Zheng, D. Salamon, L. Lefferts, M. Wessling, L. Winnubst. Ceramic microfluidic monoliths by ice templating, *Microporous Mesoporous Mat.* 134 (2010) 216-219.
- [16] J. Zheng, L. Winnubst, Velianti, S. Fang, D. Salamon. Manipulation of Sintering Behavior by Initial Freeze Pressing an Aqueous Alumina Suspension, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 77-81.
- [17] D. Salamon, Z. Chlup, L. Lefferts, M. Wessling. Tailoring of free standing microchannels structures via microtemplating, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 505-511.
- [18] Z. Chlup, D. Salamon. Properties of porous multi-layered free-standing ceramic microchannels, *Scr. Mater.* 63 (2010) 597-600.
- [19] D. Salamon, R.G.H. Lammertink, M. Wessling. Surface texturing inside ceramic macro/micro channels, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1345-1350.
- [20] H.C. Aran, D. Salamon, T. Rijnaarts, G. Mul, M. Wessling, R.G.H. Lammertink. Porous Photocatalytic Membrane Microreactor (P2M2): A new reactor concept for photochemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 225 (2011) 36-41.

- [21] D. Salamon, S. Teixeira, S.M. Dutczak, D.F. Stamatialis. Facile method of building hydroxyapatite 3D scaffolds assembled from porous hollow fibers enabling nutrient delivery, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14793-14799.
- [22] D. Salamon, R. Kalousek, K. Maca, Z. Shen, V. Jayaram. Rapid Grain Growth in 3Y-TZP Nanoceramics by Pressure-Assisted and Pressure-Less SPS, *J. Am. Ceram. Soc.* (2015) n/a-n/a, DOI 10.1111/jace.13837

ABSTRACT

Advanced ceramic materials are nowadays designed for multi-functional applications requiring tailoring of several properties. Meeting this challenge involves design of microstructure with novel techniques allowing unique combination of required properties. This presented habilitation work summarize, by commented collection of author's publications, contribution in the field of application of non-conventional processing for tailoring of ceramic microstructures.

Three main research direction are described; firstly, modification of advanced ceramic microstructure by starting compositions is described. This approach can use reaction kinetics, crystallization, and amount of liquid phase at proper temperature to form the composite. Example of such behavior was demonstrated on the SiC-YAG formation (yttrium-aluminum garnet), when SiC nanoparticles were incorporated in YAG matrix formed in situ. Secondary, application of Spark Plasma Sintering (SPS) is the application of the novel sintering technique allowing passing of pulsed DC electric current through an electrically conductive sample. This can bring homogeneous microstructure as it was demonstrated by reaction of Ti and B during the TiB₂ formation. Furthermore, application of mechanical pressure and fast heating can lead to rapid grain growth applicable for a microstructure design. Thirdly, shaping of ceramics on micro level can change tremendously green density distribution and particle orientation. Microtemplating or freeze casting were applied to form internal surfaces in porous materials and change microstructure as it was demonstrated during preparation of ceramics micro reactors.