

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 730

ISSN 1213-418X

Václav Pouchlý

**POKROČILÉ
SLINOVACÍ TECHNIKY**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství
Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., Ing.Paed.IGIP

POKROČILÉ SLINOVACÍ TECHNIKY

ADVANCED SINTERING TECHNIQUES

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE



BRNO 2022

KLÍČOVÁ SLOVA

Slinování, pokročilá keramika, ZrO_2 , Al_2O_3

KEYWORDS

Sintering, advanced ceramics, ZrO_2 , Al_2O_3

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Fakulta strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně, Technická 2, Brno.

© Václav Pouchlý, 2022

ISBN 978-80-214-6084-3

ISSN 1213-418X

Obsah

1	Představení autora.....	4
2	Úvod	5
3	Stav současného poznání	5
3.1	Vysokoteplotní dilatometrie.....	5
3.2	Slinovací modely	6
3.3	Pokročilé slinovací techniky	7
4	Cíle práce.....	11
5	Experimentální část	12
6	Výsledky a diskuze	15
6.1	Ovlivnění slinovacího chování pomocí dopantů.....	15
6.2	Dlouhodobé slinování na nižších teplotách	19
6.3	Slinování vysokou rychlostí ohřevu.....	22
6.4	Vliv fyzikální aktivace povrchu částic na slinovací chování	25
6.5	Slinovací chování vrstevnatých kompozitů	28
7	Závěr.....	31
	Seznam použitých zdrojů	33
8	ABSTRAKT	37

1 PŘEDSTAVENÍ AUTORA



Václav Pouchlý se narodil v roce 1985 v Opavě, kde vystudoval střední průmyslovou a uměleckoprůmyslovou školu v Opavě. Vysokoškolské vzdělání absolvoval na VUT v Brně, Fakultě strojního Inženýrství, Ústavu materiálového inženýrství v roce 2007 jako bakalář s červeným diplomem, v roce 2009 jako Inženýr s červeným diplomem a v roce 2012 jako Ph.D. Již v rámci studií se od roku 2006 stal technikem na Ústavu materiálových věd a inženýrství, Odboru keramických materiálů a polymerů, kterým zůstal do roku 2014. Po obdržení Ph.D. začal v roce 2012 působit jako Junior reseacher na Středoevropském technologickém institutu VUT v rámci skupiny keramických materiálů. Od roku 2016 se poté stává akademickým pracovníkem i na Fakultě strojního inženýrství, Ústavu materiálových věd a inženýrství, kde působí dodnes.

V roce 2016 absolvoval pedagogické minimum s akreditací pro učení odborných předmětů na středních školách a v roce 2017 získává profesní titul Ing. Paed. IGIP určený k výuce odborných inženýrských předmětů v angličtině.

Mezi lety 2007 a 2015 se zúčastnil několika mezinárodních stáží v Irsku, Švédsku, Srbsku a Slovinsku.

V rámci svého pedagogického působení učil několik předmětů, z nichž nejvýznamnější je předmět „Užitné vlastnosti a volba materiálu“, který učí od roku 2017 a jehož je garantem. Předmět byl souběžně učen česky i anglicky pro Erasmus studenty, od roku 2021 je vyučován pouze anglicky (i pro české studenty). V rámci své pedagogické praxe také vedl 11 obhájených závěrečných prací.

V rámci publikační činnosti autor publikoval 31 vědeckých článků, u nichž je 8x prvním autorem. Jeho vědecké články byly dle Web of Science 416x citována (bez samocitací) a autorův H-index je 13.

2 ÚVOD

Mezi nejdůležitější technologické kroky přípravy keramických materiálů patří slinování, kdy dochází k přeměně pórovitého polotovaru do finálního (nejčastěji hutného) výrobku s jeho charakteristickými vlastnostmi. Správné zvládnutí kontroly celého slinovacího procesu je klíčové k dosažení bezdefektního (většinou neporézního) výsledného produktu s požadovanou mikrostrukturou a vlastnostmi. I když je slinování velice důležitý technologický krok, nemůže samotné slinování odstranit defekty vzniklé díky předchozím technologickým krokům (výroba a úprava prášků, tvarování, atd.). Kvůli nezbytnosti a důležitosti slinovacího kroku je však potřeba tento technologický krok umět dobře popsat a kontrolovat, a také sledovat nové slinovací trendy. Komplexní popis slinovacího děje je ovšem velice složité z důvodu vysokého počtu interagujících členů. Z tohoto důvodu se předložená habilitační práce zabývá nejenom vývojem slinovacích trendů, ale i rozvojem analytických a modelových metod určených k popisu slinování.

3 STAV SOUČASNÉHO POZNÁNÍ

Slinování je technologický proces, při kterém se z původního pórovitého práškovitého polotovaru stává aplikací tepelné energie hutné těleso [1]. V průběhu slinování dochází ke změně velikosti a tvaru pórů a částic (zrn), což je spojeno se změnou délkových rozměrů – smrštěním materiálu.

3.1 Vysokoteplotní dilatometrie

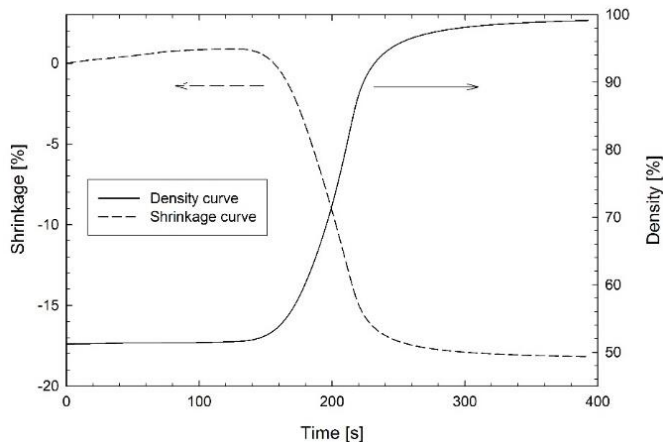
Vysokoteplotní dilatometrie umožňuje měřit délkové změny materiálu a tím pádem i smrštění způsobené slinovacím procesem. Díky in-situ záznamu smrštění (a jeho závislosti na čase a teplotě) je vysokoteplotní dilatometrie používána jako základní nástroj pro posouzení jednotlivých slinovacích technik a zároveň dilatometrická měření vstupují do většiny výpočetních kinetických modelů slinování.

Při přípravě keramických materiálů různými technologiemi často dochází ke stavu, kdy mají keramické polotovary (green bodies) různou počáteční hustotu a tedy i různý průběh smrštění, i když díky slinování dosáhnou stejné (ideálně 100 %) konečné relativní hustoty. Samotné smrštění materiálu je silně závislé na metodě přípravy materiálu [3-7] a přítomnosti dopantů [8].

Aby se smršťovací křivky takto různě připravených polotovarů daly porovnávat, je výhodné přepočítat smrštění na zhutňovací křivky (viz Obr. 1). Pro přepočet lze využít následující vztah [9]:

$$\rho(t, T) = \rho_{final} \frac{(100 + \varepsilon_{Tmax})^3}{(100 + \varepsilon(t, T) - CTE(T - T_0))^3}, \quad (1)$$

kde: ρ je aktuální relativní hustota vzorku, T je teplota, ρ_{final} je hustota vzorku dosažená po ukončení slinovacího procesu stanovená metodou dvojího vážení, ε_{Tmax} je smrštění při dosažení ρ_{final} , $\varepsilon(t, T)$ je smrštění změřené dilatometrem, CTE je koeficient teplotní roztažnosti (změřitelný ze smrštění vzorku během chlazení) a t je čas.



Obr. 1: Výsledek přepočtu křivky smrštění na zhutňovací křivku pro Al_2O_3 [9].

3.2 Slinovací modely

Při slinování se uplatňuje několik druhů difúze a to převážně objemová difúze, difúze mřížkou a pro slinování nejdůležitější difúze po hranicích zrn [11].

Jelikož difúze je tepelně aktivovaný děj, lze na něj aplikovat Arrheniovu rovnici, kde vystupuje aktivační energie daného děje E_A :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (3)$$

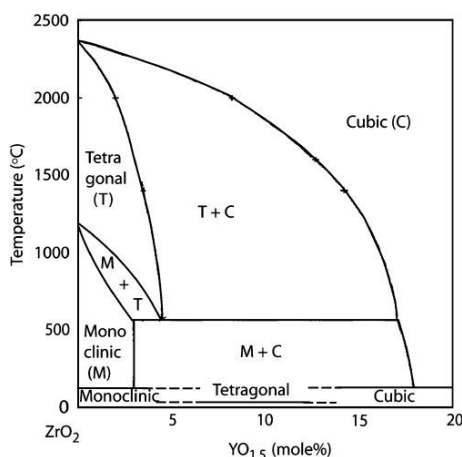
kde: D je difúzní koeficient, D_0 je pre-exponenciální člen, R je plynová konstanta.

Většina výpočtových modelů založených na datech z vysokoteplotní dilatometrie spočívá v nalezení aktivační energie slinovacího procesu, E_A .

3.3 Pokročilé slinovací techniky

DOPOVÁNÍ POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Jednou z možností, jak ovlivnit výslednou mikrostrukturu keramických materiálů, je použití dopantů. Jedním z nejznámějších příkladů dopování je dopování Al_2O_3 malým množstvím MgO , které zamezí nadměrnému růstu zrn [13]. Dalším známým příkladem dopování je výroba keramik na bázi ZrO_2 . Díky fázovým transformacím čistého ZrO_2 (viz Obr. 4) není totiž možné tento materiál připravit konvenční cestou, protože při ochlazování dojde k transformaci tetragonálního ZrO_2 na monoklinické ZrO_2 , což je spojeno s nárůstem objemu (o cca 4%).



Obr. 4: Část fázového diagramu $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [14]

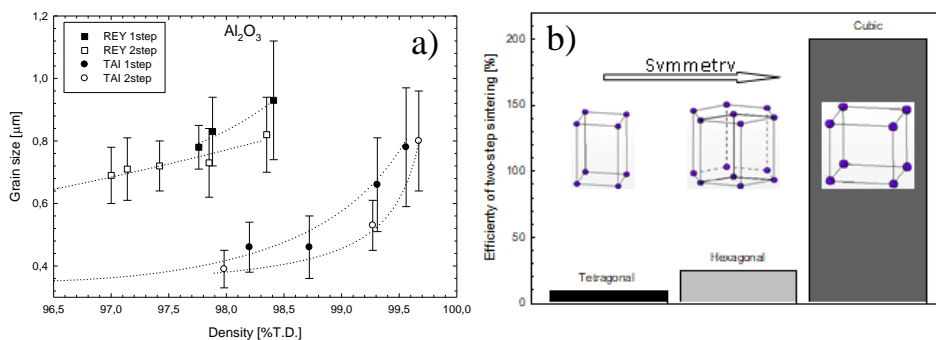
POMALÉ SLINOVACÍ TECHNIKY

Pomalé slinovací techniky jsou založeny na předpokladu, že aktivační energie slinovacího procesu (E_A) a aktivační energie růstu zrn (E_{GG}) je rozdílná, proto může dojít při nižších teplotách ke zvyšování hustoty bez růstu zrn. Tomuto jevu se také říká kinetické okno slinovacího procesu.

Two step sintering

V roce 2000 I. W. Chen a X. H. Wang uveřejnili v časopise Nature pokročilou slinovací techniku Two Step Sintering (TSS). TSS se skládá z prvního kroku, kdy materiál je slinut rychlostí 5-20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ do stavu 70-90 % teoretické hustoty (dále jen %t.h.), aby došlo k zániku nadkritických pórů, a poté je prudce zchlazen (např.

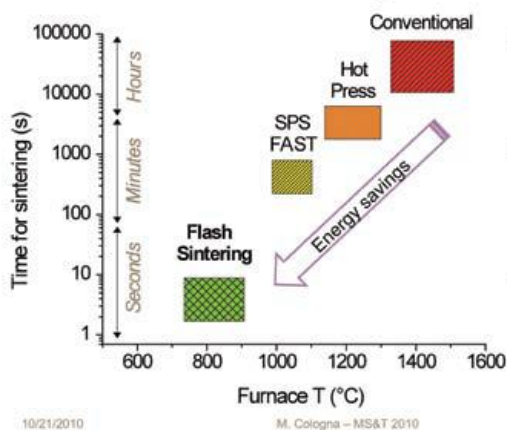
rychlostí 25 °C/min a vyšší) na teplotu o cca 100-200 °C nižší než teplotu dosaženou v prvním kroku. V roce 2010 uveřejnili Maca et al. hypotézu, že účinnost TSS se mění v závislosti na symetrii krystalové struktury (viz Obr. 5) [6].



Obr. 5: a) Porovnání dosažené velikosti zrn pro Al₂O₃ s různou velikostí částic b) zvětšující se účinnost Two Step Sintering se zvyšující se symetrií krystalové mřížky [6].

RYCHLÉ SLINOVACÍ TECHNIKY

Rychlé slinovací techniky mají většinou za cíl dosažení stejné výsledné mikrostruktury za kratší výrobní čas (viz Obr. 6).



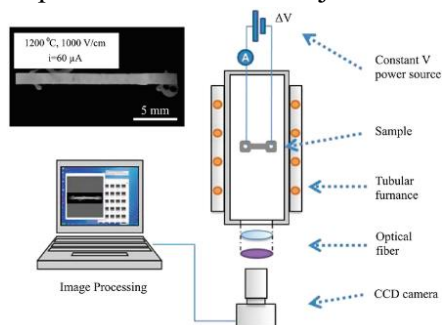
Obr. 6: Schéma znázorňující typické teploty a časy použitých slinovacích technik [15].

Spark Plasma Sintering

Jednou z moderních slinovacích technik je Spark Plasma Sintering (SPS). SPS využívá pro ohřev vzorku pulsní elektrický proud, který prochází elektricky vodivou (grafitovou) formou a případně vzorkem (pokud je elektricky vodivý).

Flash Sintering

V roce 2010 uveřejnili M. Cologna a R. Raj pokročilou metodu slinování nazvanou Flash Sintering [16]. Tato metoda spočívá v předehřátí vzorku na teplotu cca 850 °C (pro t-ZrO₂) a poté na ke vzorku přichycené elektrody přivádí elektrické pole v řádech cca 100 V/cm⁻¹. Schéma uspořádání vzorku a zdroje elektřiny je uvedeno na Obr. 7.



Obr. 7: Schéma experimentu Flash Sintering [16].

FYZIKÁLNÍ AKTIVACE POVRCHU ČÁSTIC A JEJÍ VLIV NA SLINOVÁNÍ

Vysokoenergetické mletí

Základním a nejpoužívanějším aktivátorem povrchu keramických částic je vysokoenergetické mletí. V průběhu mletí dochází k vytváření nových povrchů, které nejsou znečištěny a tím pádem jsou přístupné novým chemickým vazbám. [17].

Plazmová aktivace

Aktivace povrchů pomocí nízkoteplotní plazmy představuje moderní a dobře zavedenou techniku pro ovlivnění povrchové energie různých materiálů (polymerů, keramiky, kovů apod.) používanou např. pro zlepšení přilnavosti povlaků [18].

SLINOVÁNÍ VRSTEVNATÝCH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Vrstevnaté kompozitní materiály mohou být připraveny různými technikami, jako je např. tape casting, slip casting, elektroforetická depozice (EPD) apod. Při slinování vrstevnatých kompozitů dochází k tvorbě vnitřních napětí, a to má za následek

unikátní šíření trhlin v takto připraveném vrstevnatém materiálu [19]. Velikost zbytkových napětí pro kompozit (složený např. z Al_2O_3 a ZrO_2 střídajících se vrstev) může být spočítána pomocí následující rovnice [19, 20]:

$$\sigma_{r\text{ZrO}_2} = \frac{(\alpha_{\text{ZrO}_2} - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot \Delta T \cdot E_{\text{ZrO}_2}}{1 - \nu_{\text{ZrO}_2}} \cdot \left(1 + \frac{d_{\text{ZrO}_2}}{d_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{E_{\text{ZrO}_2} \cdot (1 - \nu_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{E_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1 - \nu_{\text{ZrO}_2})} \right)^{-1}, \quad (13)$$

kde d je tloušťka vrstvy, ν je Poissonův poměr, a E je modul elasticity.

4 CÍLE PRÁCE

Předložená práce má za cíl popsat přínos uchazeče k vývoji pokročilých slinovacích technik v letech 2010-2022. Jako modelové materiály pro popis přínosu jednotlivých slinovacích technik byly zvoleny Al_2O_3 a ZrO_2 , jako v praxi nejvíce rozšířené materiály.

Specifické cíle práce je pak možné shrnout následovně:

- Popsat vliv dopantů na slinovací chování
- Prokázat možnosti vzniku tzv. kinetického okna při pomalém slinování
- Prokázat vliv rychlého slinování na aktivační energii slinování
- Prokázat vliv změny povrchové energie na slinovací chování
- Popsat slinovací chování jednotlivých vrstev u vícevrstvých lamelárních kompozitů

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro experimentální práci byly použity čtyři druhy komerčně dostupných oxidových keramických materiálů. Přehled použitých materiálů spolu s jejich značením a orientační velikostí částic udávané výrobcem shrnuje Tabulka 1.

Prášek	Výrobce	Typ	Označení	Velikost částic (nm)
ZrO ₂ + 3mol.% Y ₂ O ₃	Tosoh, Japan	TZ-3YS- E	TZ3Y	140
ZrO ₂ + 8mol.% Y ₂ O ₃	Tosoh, Japan	TZ8Y	TZ8Y	70
Al ₂ O ₃	Taimei, Japan	TM- DAR	TAI	110
Al ₂ O ₃	Malakoff, USA	HP- DBM	MAL	470

Tabulka 1: Přehled použitých keramických prášků

Dopování prášků

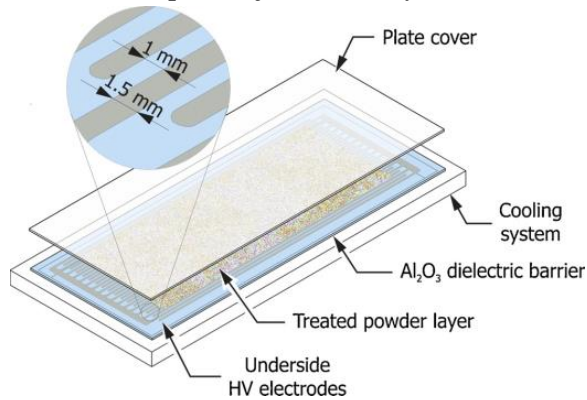
Pro zjištění vlivu dopantů na slinovací chování byl zvolen materiál TAI, díky jeho vysoké čistotě (99,99%). Dopanty (500 ppm Mg, Y, nebo 250 ppm Zr molárních k Al₂O₃) byly přidány do 100 g Al₂O₃ pomocí míchání s příslušným prekurzorem Mg(NO₃)₂.6H₂O (p.a., Lachema Brno, Česká republika), nebo C₄H₆O₄Zr (p.a., Lachema Brno, Česká republika), a Y(NO₃)₃.6H₂O (99,8 % čistota, Sigma Aldrich) rozpuštěným v isopropanolu. Takto připravená směs byla homogenizována kulovým mletím Al₂O₃ mlecími koulemi po dobu 20 h. Výsledná směs byla rozmělněna v achátové misce a přesita přes 200 μm polyethylenové síto a kalcinována na 800 °C/1h. Jednotlivé vzorky jsou označeny dle odpovídajícího dopantu AM (MgO), AY (Y₂O₃), AZ (ZrO₂). Stejnou úpravou (kromě přidání dopantu) prošel i referenční prášek označený A.

Z důvodu možnosti ovlivnění vzorků kalcinací, která by mohla zkreslit výsledky [21], byl připraven prášek AMS pomocí smíchání TAI s MgAl₂O₄ spinelem a přesit přes 100 a 40 μm polyethylenové síto. Stejně byl přesit i referenční prášek označený AA. Podrobnosti k přípravě jednotlivých prášků jsou uvedeny v [8].

ÚPRAVA PRÁŠKŮ

Úprava povrchové energie prášků

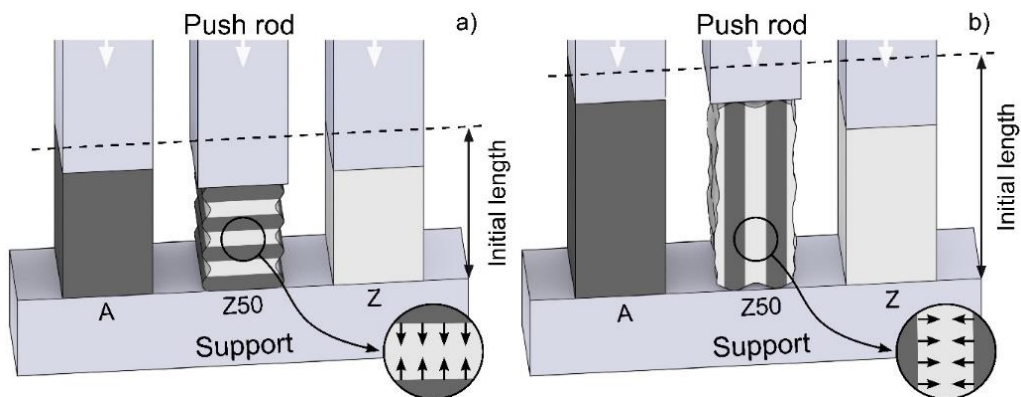
Materiály TAI a TZ3Y byly povrchově aktivovány pomocí difuzního koplanárního povrchového výboje (DCSBD). Schéma použitého zařízení je uvedeno na Obr. 8. Podrobnosti plazmové aktivace prášku jsou uvedeny v [4].



Obr. 8: Schématický náčrt DCSBD použitého pro aktivaci prášků [4].

SLINOVÁNÍ

Konvenční slinování probíhalo ve vysokoteplotní peci Heraeus (K1700/1, Německo) a CLASIC (HT 1780C, Česká Republika). Vysokoteplotní dilatometrie byla provedena v dilatometru Linseis (L70/1700, Německo). Schéma uspořádání slinování keramických vzorků v dilatometru je uvedeno na Obr. 9.



Obr. 9: Schéma slinování kompozitů v a) příčném a b) podélném směru monolitických materiálů A (MAL), Z (TZ3Y) a vrstevnatého kompozitu Z50 [22].

Pro kapitolu 5.3 byly vzorky slinuty v zařízení SPS (SPS625, dr. Sinter JEOL, Japonsko). Vzorky byly nejdříve předeřhřaty na 800 °C s 1 minutovou prodlevou na této teplotě pro stabilizaci systému a pak zahřaty různými rychlostmi ohřevu od 50 do 750 °C/min, dokud nebylo dosaženo finální teploty (1450 – 1500 °C).

ANALYTICKÉ METODY

Hustota keramických polotvarů a výsledných těles byla měřena na analytických vahách (Mettler Toledo, XSE 105, U.S.A.) pomocí Archimedova principu metodou trojího vážení (EN 623-3) za použití vody destilované pro analytické účely. Pro výpočet výsledné hustoty materiálů byly použity teoretické hustoty materiálů: 6,08 g/cm³ pro ZrO₂ s 3mol % Y₂O₃, 5,99 g/cm³ pro ZrO₂ s 8mol % Y₂O₃ a 3,99 g/cm³ pro Al₂O₃. U kompozitů byla teoretická hustota určena podle směšného pravidla.

Velikost zrn byla spočtena pomocí lineární průsečkové metody EN 623-3 za použití alespoň pěti SEM fotografií.

VÝPOČET AKTIVAČNÍ ENERGIE SLINOVACÍHO PROCESU

Pro konstrukci MSC (kap. 5.1, a 5.5) byly použity čtyři rychlosti ohřevu a to 2, 5, 10 a 20 °C/min. Pro konstrukci MSC pro rychlé slinování (kap. 5.2) byly vzorky slinuty v zařízení SPS za použití rychlostí ohřevu 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 a 800°C/min. Pro konstrukci MSC byly vždy využity tři nejbližší rychlosti ohřevu (např. pro rychlost 500°C/min byly využity rychlosti 450, 500 a 550 °C/min). Pro vytvoření MSC pro kompozitní materiály byla použita modifikace Master Skrinkage Curve.

Délková roztažnost vzorků byla přepočítána na změnu hustoty za použití vlastního softwaru Density (VUT Brno, [9]). Z takto vytvořených dilatometrických křivek pak byla vypočtena aktivační energie slinování za pomoci softwaru Density MSC [23].

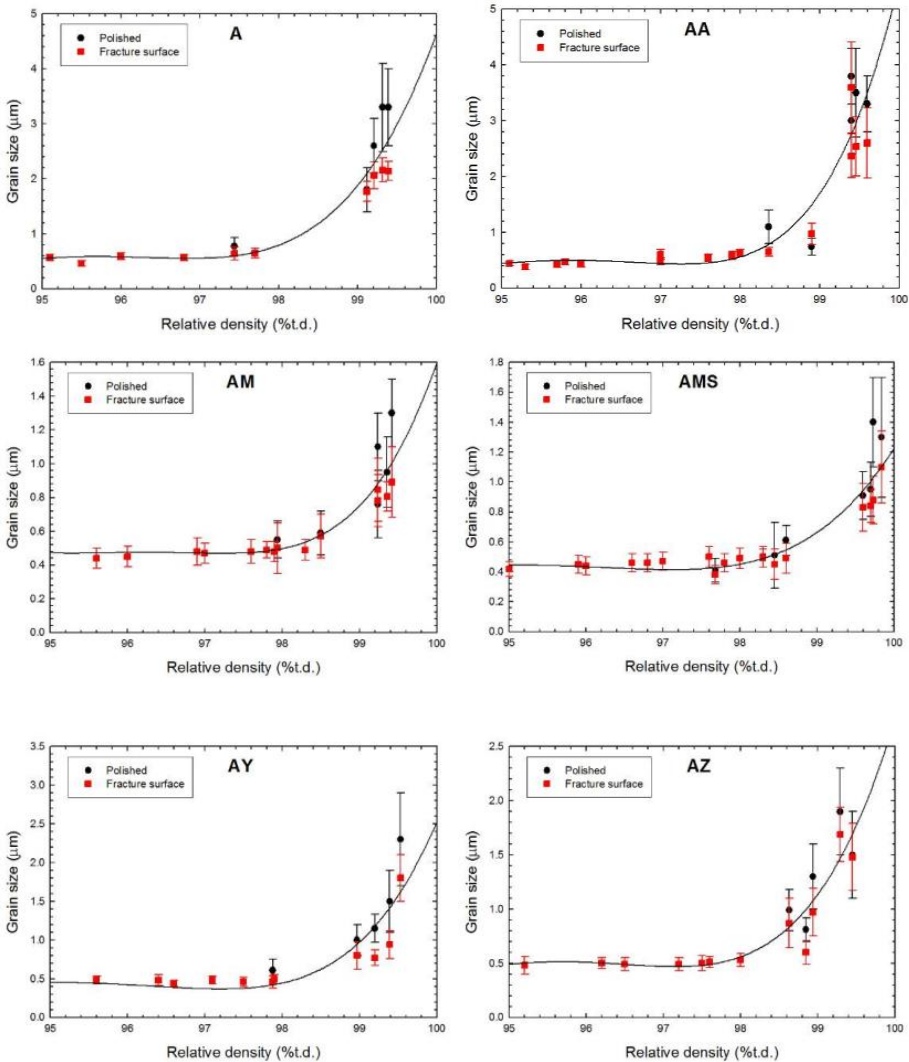
VÝPOČET AKTIVAČNÍ ENERGIE RŮSTU ZRN

Pro výpočet aktivační energie růstu zrn byl použit kinetický model [24] a model Master Grain Growth Curve. Pro stanovení aktivační energie zrn oběma metodami byl materiál TZ8Y slinován na teploty 1400, 1450 a 1500 °C s prodlevami 1, 5, 10, 20, 40 a 60 hodin.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Ovlivnění slinovacího chování pomocí dopantů

Vliv dopování na slinovací chování bylo testováno na Al_2O_3 materiálu TAI (viz Tabulka 1). Slinovací trajektorie jednotlivých dopovaných a referenčních vzorků materiálu TAI jsou zobrazeny na Obr. 10.



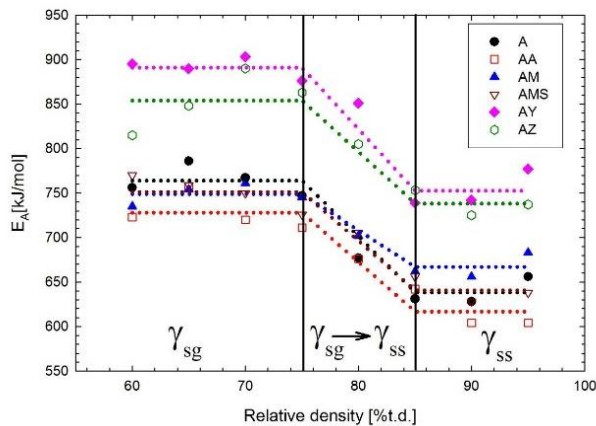
Obr. 10: Slinovací trajektorie dopovaných a nedopovaných prášků TAI (A, AA - nedopované prášky, AM - dopovaný MgO, AMS - dopovaný MgO bez kalcinace, AY - dopovaný Y_2O_3 , AZ - dopovaný ZrO_2) [22].

Pro výpočet aktivační energie v jednotlivých fázích slinování je nutné původní model MSC upravit. Nejjednodušší úpravou je rozdělení MSC modelu do několika fází, pro které se určí aktivační energie slinování samostatně dle následující rovnice:

$$\Theta = \int_0^{t < t_1} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) dt + \int_{t_1}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right) dt, \quad (14)$$

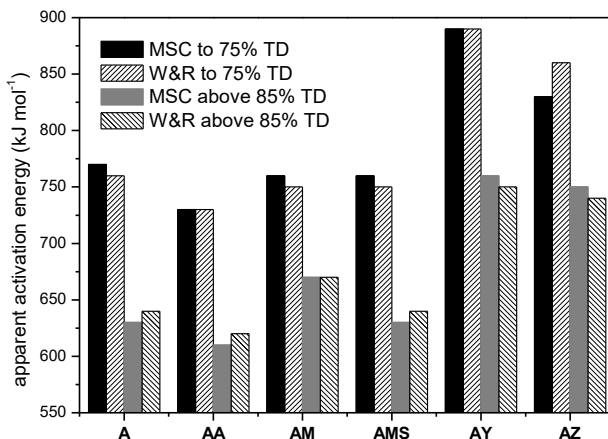
kde t_1 je čas, kdy se jednotlivé mechanismy mění.

S takto upraveným modelem nazvaný Two-Stage Master Sintering Curve (TS-MSC) [25] lze již vypočítat aktivační energii slinování v jednotlivých fázích samostatně (viz Obr. 11).



Obr. 11: Aktivační energie slinovacího procesu, vypočtena kinetickou metodou (body) a metodou Master Sintering Curve (křivky), jako funkce relativní hustoty [22].

Vypočtené hodnoty E_A pomocí metody MSC jsou uvedeny na Obr. 12. Z výsledků lze vidět, že E_A stanovené oběma metodami jsou obdobné. Postupný pokles E_A v průběhu zhutňování ukazuje, že se v průběhu slinování pravděpodobně mění zhutňovací mechanismus. Při slinování Al_2O_3 jsou nejvýznamnějšími slinovacími mechanismy difuze po hranicích zrn a mřížková difuze [26]. Podle doposud publikovaných slinovacích diagramů lze očekávat, že difuze po hranicích zrn bude dominovat po celou dobu slinování. Mřížková difuze by měla být dominantní až za extrémně vysokých teplot (cca 2000 °C).



Obr. 12: Porovnání aktivačních energií slinovacího procesu vypočtené kinetickou metodou a metodou Master Sintering Curve pro jednotlivé materiály [22].

Z tohoto důvodu vypadá změna slinovacího mechanismu velice kontroverzně [2, 27]. S větší pravděpodobností dochází ke zpomalování slinovacích mechanismů na začátku slinování kvůli započítání povrchové difuze, která nepřispívá ke zhutnění, ale ubírá hnací sílu slinování [28, 29]. V případě dopantů je zhutňování potlačeno obzvláště přidáním 500 ppm Y_2O_3 , nebo 250 ppm ZrO_2 , což je reflektováno vysokou E_A při nízkých i vysokých hustotách. Oba dopanty silně segregují na Al_2O_3 rozhraních. Díky limitované rozpustnosti v Al_2O_3 krystalu (~ 10 hmotnostních ppm) Y segreguje na Al_2O_3/Al_2O_3 rozhraních [30, 31], což vede k redukovaní rychlosti zhutňování. Dopování MgO má na druhou stranu pouze malý efekt na zhutňování. Materiál AM (kalcinovaný) dosáhl nižší počáteční a finální hustoty, pravděpodobně kvůli přítomnosti aglomerátů [1]. Materiály AM i AMS dosahují stejné E_A v nízkých hustotách, nicméně ve vysokých hustotách byla hodnota E_A materiálu AMS nižší. Kalcinace tedy pravděpodobně vedla ke zvětšení počtu superkritických pórů, které se mnohem hůře odstraňují [32].

Závěry kapitoly:

Vzorky materiálu TAI byly úspěšně dopovány Y, Zr a MgO a byly slinovány na různé teplotní cykly. Výpočty aktivační energie slinování (E_A) ukázaly, že E_A se může v průběhu slinování zmenšovat. U všech zkoumaných dopantů byl pozorován stejný trend poklesu aktivační energie slinovacího procesu, i když dopanty Y a Zr měli významný vliv na slinování, a dopant MgO měl v dané koncentraci na slinování pouze nevýrazný vliv.

Publikace uchazeče v daném tématu:

[7] POUCHLY, V., MACA, K., SHEN, Z. Two-step sintering and spark plasma sintering of Al_2O_3 , ZrO_2 and SrTiO_3 Ceramics, *Integrated Ferroelectrics*, 2008, vol. 99[1], 114-124.

[33] POUCHLY, V., MACA, K. Master sintering curves of two different alumina powder compacts, *Proc. Appl. Cer.*, 2009, vol. 3[4], 177-180.

[6] MACA, K., POUCHLY, V., ZALUD, P. Two-Step Sintering of Oxide Ceramics with Various Crystal Structures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 30 [2] 583-89.

[34] POUCHLY, V., MACA, K. Master Sintering Curve – A Practical Approach for Its Construction, *Sci. Sinter.*, 2010, vol. 42[1], 25-32.

[25] MACA, K., POUCHLY, V., SHEN, Z. Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 33 [12] 2275-2283.

[8] POUCHLY, V., BODISOVA, K., SVANCAREK, P., GALUSEK, D. Densification of fine-grained alumina ceramics doped by magnesia, yttria and zirconia evaluated by two different sintering models, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 34[16], 4363-4372.

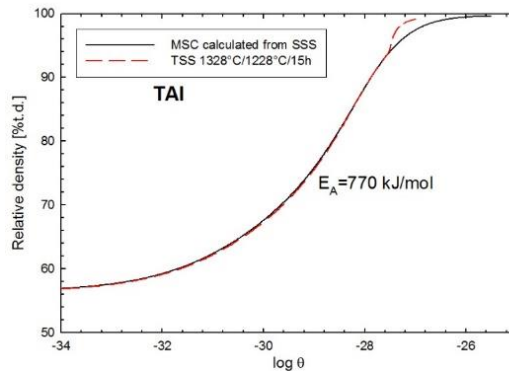
[35] BODISOVA, K., GALUSEK, D., SVANCAREK, P., POUCHLY, V., MACA, K. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering, *Ceramics International*, 2015, vol. 41, 11795-11983.

6.2 Dlouhodobé slinování na nižších teplotách

Tato kapitola se zabývá experimentálními výsledky získané aplikací slinovací metody dvojstupňového slinování pro tři keramické materiály. U materiálu TZ8Y je dále ukázán postup při hledání tzv. kinetického okna slinování.

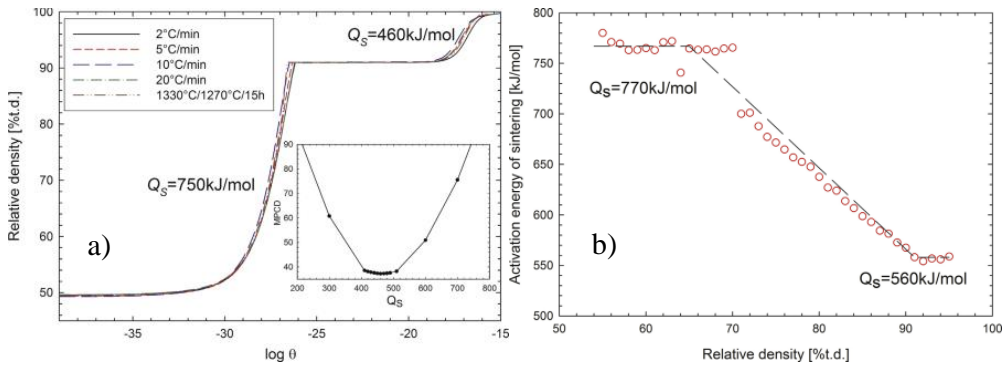
Výpočet aktivační energie slinovacího procesu

Aktivační energii slinovacího procesu pro materiál TAI vypočtenou pomocí metody MSC ukazuje Obr. 13. Do grafu je vnesena E_A vypočtená z klasických dilatometrických dat, s rychlostí ohřevu 2, 5, 10 a 20 °C/min, ale také křivka Θ_i (viz rovnice 10) vypočtená ze slinovacího režimu metodou TSS (podrobnosti slinovacího režimu jsou uvedeny v literatuře [30]). Z Obr. 13 lze vypočítat, že při slinování pomocí metody TSS dochází k odklonu Θ_i křivky k nižším E_A .

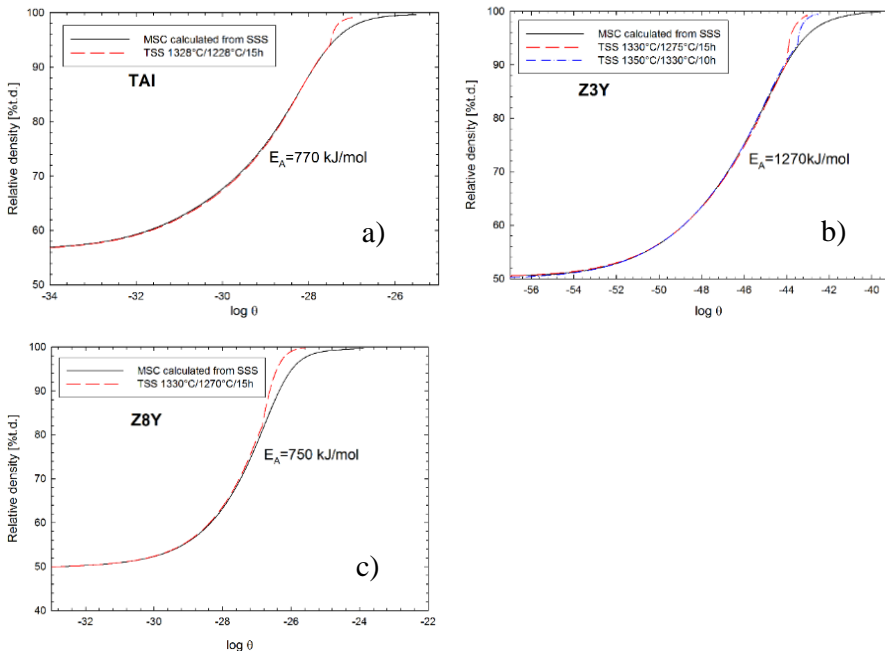


Obr. 13: Odklon experimentu dvojstupňového slinování (TSS) od původní MSC zkonstruované z běžných, jednostupňových slinovacích režimů (SSS) [25].

Základní model MSC vychází z předpokladu, že jeden difuzní mechanismus dominuje celému slinovacímu procesu. Slinovací proces je ovšem složen z několika fází, přičemž každá fáze slinovacího procesu závisí na jiných parametrech. V tomhle případě bylo ale nutné aplikovat opět rozdělení MSC na více fází, stejně jako v kapitole 5.1. Díky rozdělení aktivační energie slinování na dva samostatné úseky bylo zjištěno, že aktivační energie slinování se pro některé materiály v poslední fázi slinování zmenšuje, což je v souladu s výpočtem aktivační energie i pomocí Wang&Rajova modelu, což ukazuje např. pro materiál TZ8Y Obr. 14 [25, 36]. Toto snížení aktivační energie slinovacího procesu lze pozorovat u všech použitých materiálů (Obr. 15).



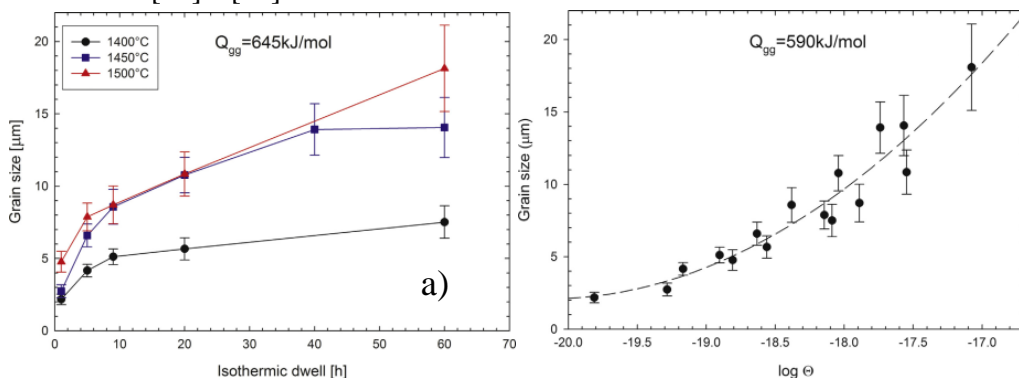
Obr. 14: a) Výpočet aktivační energie slinovacího procesu materiálu TZ8Y metodou two-stage MSC b) Výpočet aktivační energie slinovacího procesu kinetickou metodou [37].



Obr. 15: Odklon MSC křivky pro materiály a) TAI, b) TZ3Y a c) TZ8Y v průběhu slinování [25].

Výpočet aktivační energie růstu zrn

Pro ověření možnosti existence kinetického okna slinování je nutné vypočítat i aktivační energii růstu zrn a porovnat ji s velikostí E_A . Podle kinetické metody výpočtu (Obr. 16a) je aktivační energie růstu zrn rovna 645 kJ/mol, přičemž pomocí metody Master Grain Growth Curve (Obr. 16b) 590 kJ/mol. Tento výsledek ukazuje na možnost slinování v tzv. kinetickém okně, tedy možnosti, že při správně zvolené teplotě lze slinovat bez růstu zrn. Možnosti takového slinování jsou poté uvedeny v literatuře [37] a [38].



Obr. 16: a) Vývoj průměrné velikosti zrn pro materiál TZ8Y b) Výpočet aktivační energie růstu zrn metodou Master Grain Growth Curve [37].

Závěry kapitoly:

V této kapitole bylo ukázáno, že aktivační energie slinování materiálů TAI, TZ3Y a TZ8Y se v poslední fázi slinování snižuje. Dále bylo pro materiál TZ8Y zjištěno, že v poslední fázi slinování (kdy dochází k růstu zrn) je aktivační energie růstu zrn vyšší než aktivační energie slinovacího procesu, je tedy teoreticky možné nalézt kinetické okno slinování a slinovat bez růstu zrn.

Publikace uchazeče v daném tématu:

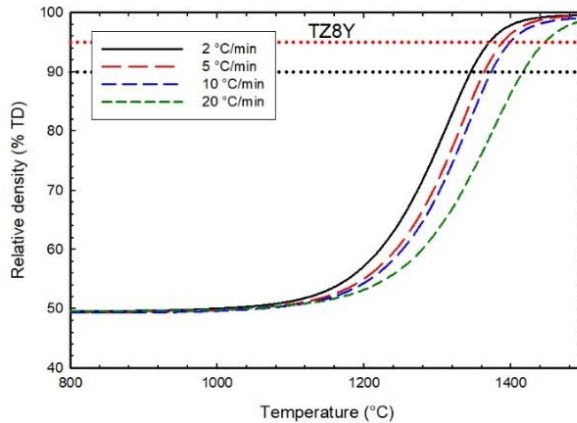
[25] POUCHLY, V., MACA, K., SHEN, Z. Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 33 [12] 2275-2283.

[39] WANG, L., POUCHLY, V., MACA, K., SHEN, Z. J. Intensive particle rearrangement in the early stage of spark plasma sintering proces, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, vol. 3, 183-187.

[37] POUCHLY, V., MACA, K., Sintering kinetic window for yttria-stabilized cubic zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 2016, 36, 2931-2936.

6.3 Slinování vysokou rychlostí ohřevu

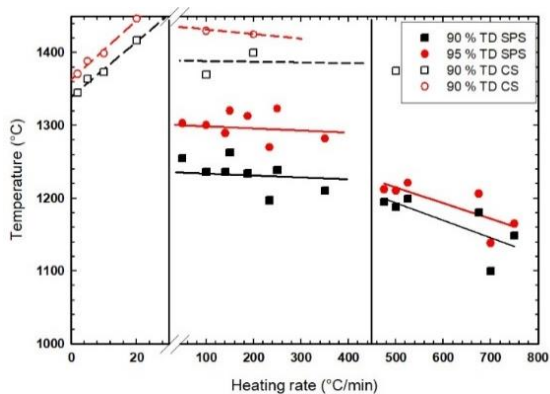
Obr. 17 ukazuje dilatometrická měření pro obvyklé rychlosti ohřevu při slinování materiálu TZ8Y (viz Tabulka 1). Z grafu je patrné, že při použití nižších rychlostí ohřevu jsou stejné hustoty (např. 90 a 95 %t.h. vyznačené v grafu) dosaženy při nižší teplotě. Tato skutečnost je dána delší dobou, po které těleso setrvává v určitém teplotním intervalu, což je typické chování pozorované i u jiných materiálů.



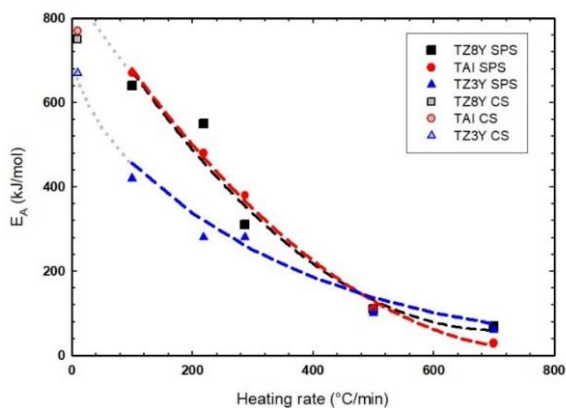
Obr. 17: Zhutňovací křivky pro materiál TZ8Y slinovaný konvenčními rychlostmi ohřevu 2, 5, 10 and 20 °C/min. Tečkované čáry uvádějí dosažení 90 a 95 %t.h..

Pokud se ovšem začne rychlost ohřevu zvyšovat více (viz Obr. 18), tak se teplota, při které u vzorků dojde k dosažení stejné relativní hustoty (v grafu vyznačeno 90 a 95 %t.h.), začíná chovat rozdílně. Při rychlostech ohřevu cca 50 – 450 °C/min již nemá zvětšující se rychlost ohřevu při které je dosaženo 90 a 95 %t.h., žádný vliv a od rychlostí ohřevu 450 °C/min se dokonce začíná tato teplota snižovat. Vyšší rychlost ohřevu tedy urychluje slinovací proces. Jak naznačují mnohé studie, při rychlosti ohřevu vyšší, než je 450 °C/min, může docházet k preferenčnímu ohřevu hranic zrn [40, 41]. Při vyšší lokální teplotě dochází ke zrychlení difuze po hranicích zrn a ke zhutnění vzorku tak dochází na nižší vnější teplotě [40].

Pro jednotlivé rychlosti ohřevu byla pomocí metody MSC stanovena E_A . Výsledky vypočtené E_A jsou ukázány na Obr. 19. Z grafu lze pozorovat, že při zvyšující se rychlosti ohřevu dochází k poklesu E_A . Na Obr. 19 je také ukázána extrapolace E_A slinování za přítomnosti tlaku metodou SPS, která se při nízkých rychlostech ohřevu blíží k E_A stanovené pro konvenčně slinované prášky.



Obr. 18: Graf závislosti, dosažení 90 (nebo 95) %t.h. pomocí konvenčního (CS), nebo SPS slinování v závislosti na rychlosti ohřevu pro materiál TZ8Y.



Obr. 19: Závislost vypočtené aktivační energie slinovacího procesu (E_A) na rychlosti ohřevu pro konvenční slinování (CS) a Spark Plasma Sintering (SPS) [34].

Závěry kapitoly:

Vzorky TAI, TZ3Y a TZ8Y byly slinuty rychlostmi ohřevu 2 – 750 °C/min a byla z nich vypočítané aktivační energie slinovacího procesu pro jednotlivé slinovací rychlosti. Výsledky ukazují, že při nižších rychlostech ohřevu (5 – 20 °C/min) dochází ke slinování při vyšších teplotách. Při vyšších rychlostech ohřevu (450 – 750 °C/min) dochází ke snižování slinovací teploty pravděpodobně díky lokálnímu ohřevu hranic zrn a tím pádem dochází ke zhutnění na nižší celkové teplotě. Při rychlostech ohřevu (50 – 450 °C/min) pravděpodobně dochází k superpozici obou výše uvedených dějů a proto zde nemá rychlost ohřevu na slinovací teplotu významný vliv.

Publikace uchazeče v daném tématu:

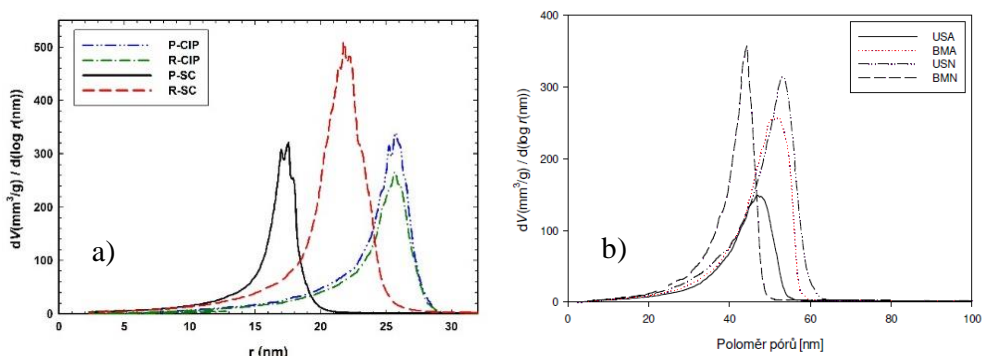
[42] KOCJAN, A., POUCHLY, V., SHEN, Z. Processing of zirconia nanoceramics from a coarse powder, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 35, 1285-1295.

[39] WANG, L., POUCHLY, V., MACA, K., SHEN, Z. J. Intensive particle rearrangement in the early stage of spark plasma sintering proces, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, vol. 3, 183-187.

[43] DONG, J., POUCHLY, V., BIESUZ, M., TYRPEKL, V., VILEMOVA, M., KERMANI, M., REECE, M., HU, C. F., GRASSO, S. Thermally-insulated ultra-fast high temperature sintering (UHS) of zirconia: A master sintering curve analysis, *Scripta Materialia*, 2021, vol. 203, pp.114076.

6.4 Vliv fyzikální aktivace povrchu částic na slinovací chování

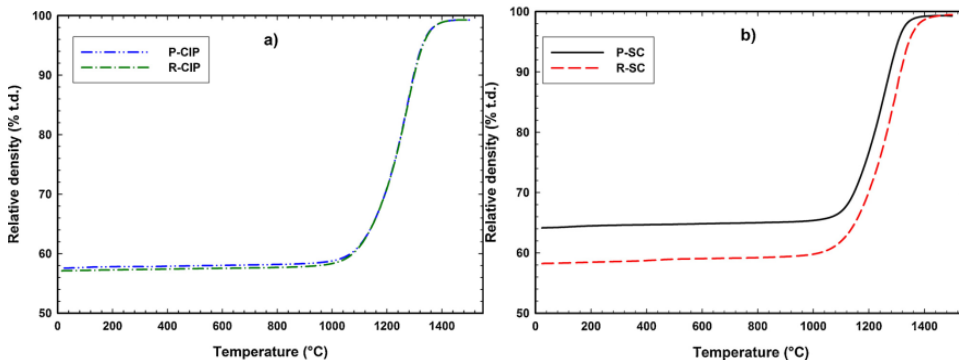
Na Obr. 20 jsou uvedeny výsledky porozimetrie keramických polotovarů připravených lisováním (CIP), nebo odléváním (SC) s plazmou aktivovaným povrchem částic materiálu TAI (A), nebo původního TAI prášku (R). Výsledky ukazují, že plazmová aktivace vedla ke zmenšení pórů a změně jejich distribuce uvnitř keramického polotovaru v případě vlhkého tvarování (SC), viz Obr. 20a..



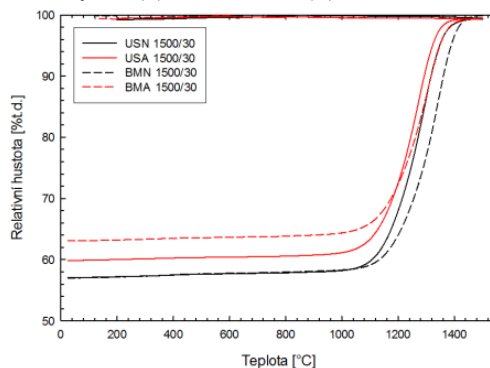
Obr. 20: Průměrná velikost a distribuce pórů pro materiál a) TAI (P-plazmou aktivované, R-referenční, CIP – lisované, SC-odlévané vzorky) b) TZ3Y (A-aktivované, N-neaktivované, US- stabilizované ultrazvukem, BM – mleté vzorky [4, 44]).

Vysokoteplotní dilatometrie TAI plazmou aktivovaných i neaktivovaných keramik je zobrazena na Obr. 21. Z výsledků je patrné, že pro materiál TAI nedošlo při tvorbě pomocí izostatického lisování k významnému posunu slinovací křivky (viz Obr. 21a), což je zřejmě důsledkem nezměněné mikrostruktury keramického polotovaru (viz Obr. 20b).

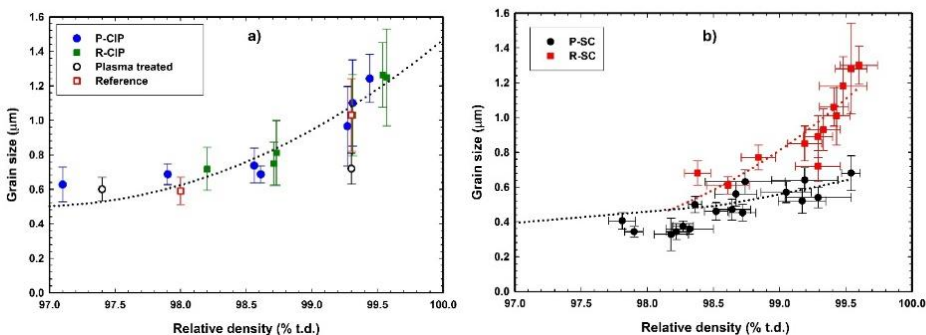
Porozimetrie plazmou aktivovaných a neaktivovaných odlévaných polotovarů materiálu TZ3Y stabilizovaných ultrazvukem (USA, USN) a kulovým mletím (BMA, BMN) je uvedena na Obr. 20b. Vysokoteplotní dilatometrie je uvedena na Obr. 22. Obr. 23 uvádí slinovací trajektorii odlévaného TAI za použití referenčního a oplazmovaného prášku. Při porovnání vzorků s hutotou 99,5 %t.h., vzorek R dosahuje referenční vzorek velikosti zrn 1,15 μm a plazmou upravený vzorek 0,68 μm . Fyzikální aktivace TAI pomocí plazmové aktivace tedy vedla ke snížení výsledné velikosti zrn při hustotě 99,5 %t.h. o faktor 1,7 [4].



Obr. 21: Slinovací křivka referenčních (R) a fyzikálně aktivovaných (P) TAI prášků tvarovanými (a) lisováním (b) odléváním [4].

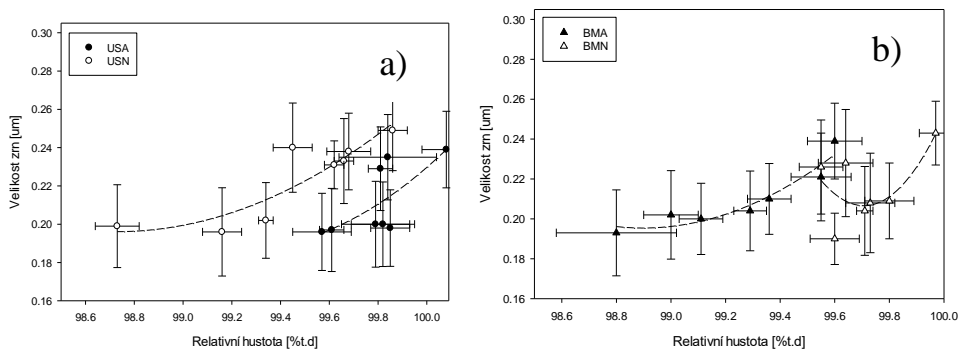


Obr. 22: Slinovací křivky pro materiál TZ3Y plazmou aktivovaný (A) i neaktivovaný (N), stabilizovaný ultrazvukem (US), nebo kulovým mletím (BM) [44].



Obr. 23: Slinovací trajektorie pro plazmou aktivovaný (P) i referenční (R) materiál TAI připravený a) lisováním a b) odléváním s vloženou referenční hodnotou z literatury [9].

Obr. 24 uvádí výsledné slinovací trajektorie pro materiál TZ3Y. Jednotlivé směrodatné odchylky se dokonce překrývají, není tedy možno statisticky významně prokázat pozitivní vliv plazmové aktivace na výslednou mikrostrukturu materiálu TZ3Y [4].



Obr. 24: Slinovací trajektorie pro plazmou aktivovaný (A) a referenční (N) materiál Z3Y a) stabilizovaný ultrazvukem, b) kulově mletý.

Závěr kapitoly

Aktivace keramických prášků nízkoteplotní plazmou neukázala při slinování lisovaných prášků (tedy při suchém tvarování) TAI žádný vliv na slinovací chování. U prášků TAI a TZ3Y tvarovaných mokrou cestou již lze ovšem pozorovat vliv plazmové aktivace na pórovitost a hustotu připraveného keramického polotovaru. Takto připravená tělesa z materiálu TAI slinovala rychleji a výsledná velikost zrn při stejné relativní hustotě (99,5 %t.h.) byla menší o faktor 1,7. U materiálu TZ3Y nedošlo k prokázání vlivu plazmové aktivace na výslednou velikost velikosti.

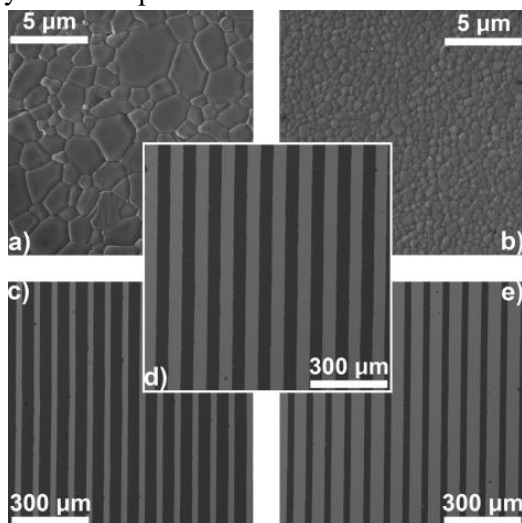
Publikace uchazeče v daném tématu:

[4] POUCHLÝ, V., RAHEL, J., SPUSTA, T., ILCÍKOVÁ, M., PAVLIŇÁK, D., MORÁVEK, T., MACA, K., Improved microstructure of alumina ceramics prepared from DBD plasma activated powders, *J. Eur. Cer. Soc.*, 2019, vol. 39, 1297-1303.

[9] MACA, K., POUCHLY, V., BOCCACCINI, A. R. Sintering densification curve – a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data, *Sci. Sinter.*, 2008, vol. 40[2], 117-122.

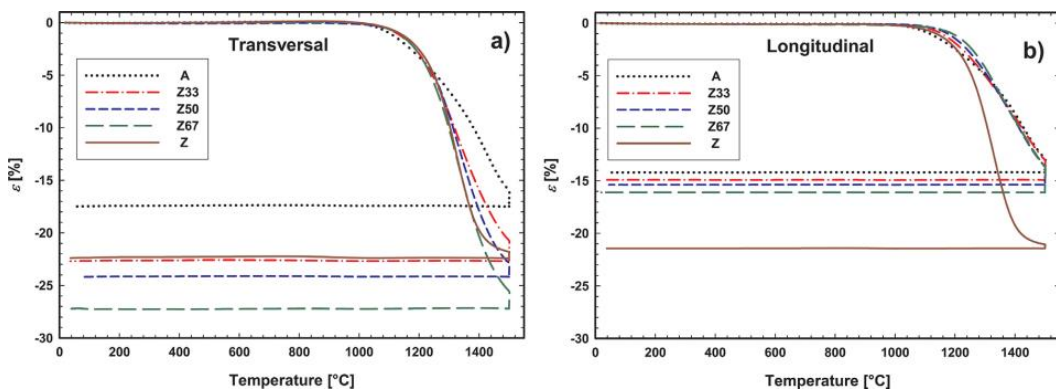
6.5 Slinovací chování vrstevnatých kompozitů

Výslednou mikrostrukturu všech připravených vrstevnatých kompozitů $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ shrnuje Obr. 25. Hustota všech výsledných kompozitů přesáhla 98 %t.h.. Fotografie mikrostruktury také ukazují, že rozhraní mezi jednotlivými vrstvami je hladké, a neobsahuje žádnou významnou porozitu.

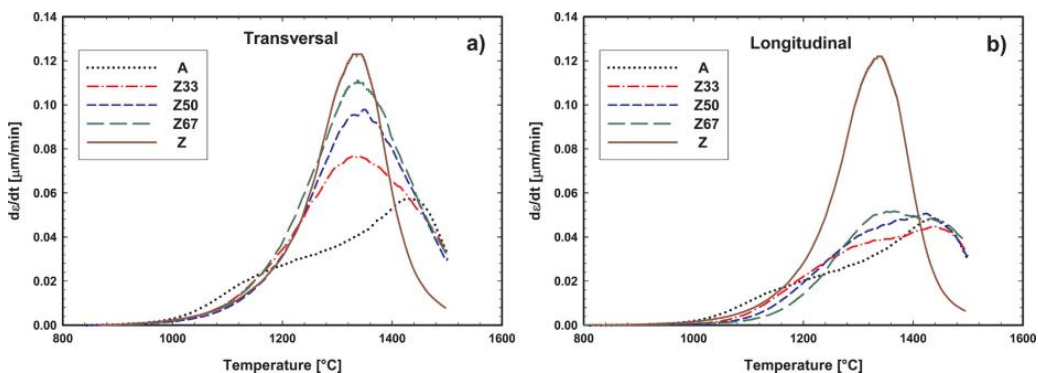


Obr. 25: Mikrostruktura jednotlivých slinutých monolitů a kompozitů: a) MAL, b) TZ3Y c) Z33 d) Z50 e) Z67 [22].

Obr. 26 ukazuje výsledky slinovacího chování monolitů materiálů A a Z a vrstevnatých kompozitů Z33, Z50 a Z67. Vzorky byly v dilatometru umístěny jak v podélném (longitudiálním), tak v příčném (transverzálním) směru (schéma měření viz. Obr. 9). Z celkového smrštění jednotlivých materiálů lze pozorovat, že v podélném směru se kompozity řídí převážně smrštěním vrstvy Al_2O_3 , protože dochází k tzv. propadání vrstvy Z dovnitř kompozitu. Také příčné slinování je řízeno vrstvou A, v tomto případě díky generovanému vnitřnímu napětí. Na slinování pod napětím (tzv. constrained sintering [45]) také odkazují rychlosti smrštění (Obr. 27), kdy lze pozorovat rychlejší slinování materiálu Z oproti Al_2O_3 a silné vzájemné ovlivnění slinovacích křivek jednotlivých kompozitů.

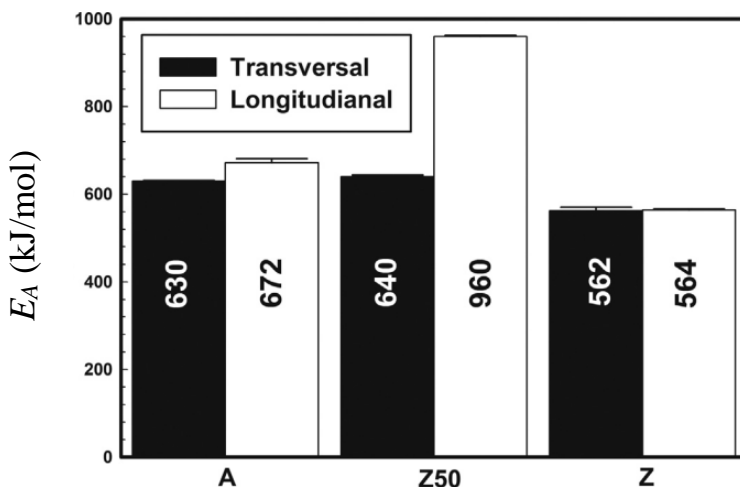


Obr. 26: Slinovací křivky v a) transversálním a b) podélném směru pro materiály A, Z, Z33, Z50 a Z67 [22].



Obr. 27: Rychlost slinovacího smrštění v a) transversálním a b) podélném směru pro materiály A, Z, Z33, Z50 a Z67 [22].

Vypočtené E_A pomocí modelu Master Shrinkage Curve (rovnice 10) pro jednotlivé kompozity v příčném i podélném směru jsou zobrazeny na Obr. 28. Z výsledků vyplývá, že aktivační energie slinování kompozitu (Z50) v podélném směru je téměř dvakrát větší (960 kJ/mol), než při použití pouhého průměru aktivačních energií slinování použitých materiálů (A 672 kJ/mol, Z 564 kJ/mol). V příčném směru je ovšem aktivační energie slinování porovnatelná (A 630 kJ/mol, Z50 640 kJ/mol, Z 562 kJ/mol). V průběhu slinování tohoto kompozitu tedy docházelo k přednostnímu slinování Z vrstvy v příčném směru, která slinula dříve a nutila slinovat vrstvu A pod napětím. V příčném směru ovšem materiál napětí vyrelaxoval rozdílným smrštěním v příčném a podélném směru, což potvrdila měření slinovacích smrštění v různých směrech a fotky mikrostruktury obsahující prodloužené póry v příčném směru [22].



Obr. 28: Porovnání velikosti vypočtené E_A pro jednotlivé kompozity [22].

Závěry kapitoly:

Al_2O_3 a ZrO_2 monolity, stejně jako jejich kompozity se třemi různými konfiguracemi, byly připraveny elektroforetickou depozicí a slinovány různými rychlostmi ohřevu v příčném i podélném směru. Analýza rychlosti slinování ukázala, že u vzorků docházelo ke slinování pod napětím, což mělo za výsledek potlačování slinování v podélném směru, kde materiál A byl slinut na vyšších teplotách, než materiál Z. Jako následek tohoto napětí poté bylo slinování materiálu Z v příčném směru urychleno. Model Master Shrinkage Curve byl aplikován na výpočet aktivační energie slinovacího procesu pro jednotlivé kompozity v obou směrech.

Publikace uchazeče v daném tématu:

[22] MACA, K., POUCHLY, V., DRDLIK, D., HADRABA, H., CHLUP, Z. Dilatometric study of anisotropic sintering of alumina/zirconia laminates with controlled fracture behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 37, 4287-4295.

[34] POUCHLY, V., MACA, K. Master Sintering Curve – A Practical Approach for Its Construction, *Sci. Sinter.*, 2010, vol. 42[1], 25-32.

[9] MACA, K., POUCHLY, V., BOCCACCINI, A. R. Sintering densification curve – a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data, *Sci. Sinter.*, 2008, vol. 40[2], 117-122.

7 ZÁVĚR

Tato práce shrnuje poznatky o vývoji pokročilých slinovacích technik získané autorem v období 2010-2022. Získané poznatky a vývojové trendy jsou popsány v jednotlivých kapitolách. Samotné pokročilé slinovací techniky jsou rozděleny na popis ovlivnění slinování pomocí dopování, dále na pomalé slinovací techniky, rychlé slinovací techniky, ovlivnění slinování pomocí změny povrchové energie a slinování vrstevnatých kompozitů. Práce taktéž obsahuje popis modelu slinování Master Sintering Curve, pro který habilitant vyvinul výpočetní software. Model MSC byl poté na OKP ÚMVI dále rozvíjen a modifikován pro popis nekonvenčních slinovacích technik: pro dvojstupňové slinování model Two-Stage Master Sintering Curve (TS-MSC), a pro slinování anizotropních materiálů, jako jsou např. vrstevnaté keramické kompozity, pro které byl vyvinut model Master Shrinkage Curve. Jednotlivé dílčí závěry lze shrnout do následujících poznatků:

- Dopování materiálu TAI pomocí Y a Zr významně ovlivnilo slinovací proces, ale dopant MgO měl v dané koncentraci pouze nepatrný vliv na růst zrn.
- Výpočty aktivační energie slinování (E_A) ukázaly, že E_A se u materiálů TAI (dopovaného i nedopovaného), TZ3Y i TZ8Y v průběhu slinování zmenšuje. Toto snížení může být způsobeno změnou difuzního mechanismu, nebo snížením množství mezifázových rozhraní (délky hranic zrn) v první fázi slinování.
- U materiálu TZ8Y bylo experimentálně a aplikací kinetických modelů smršťování a růstu zrn zjištěno, že aktivační energie růstu zrn je vyšší než aktivační energie slinovacího procesu, je tedy teoreticky možné slinovat bez růstu zrn v tzv. kinetickém okně.
- Výsledky slinování rychlostmi ohřevu 2 – 750 °C/min (realizováno v zařízení SPS, tedy za použití tlaku 50 MPa) ukazují, že při slinování rychlostí ohřevu do 50 °C/min dochází k dosažení stejné relativní hustoty (v oblasti hustot 90% t.h. a vyšší) na nižších teplotách pro pomalejší rychlosti ohřevu, což je způsobeno delší dobou, po kterou je vzorek vystaven vyšší teplotě. U rychlostí ohřevu 50 – 450 °C/min nemá rychlost ohřevu vliv na to, při jaké teplotě dosáhne vzorek dané hustoty. Naopak při rychlosti ohřevu vyšší než je 450 °C/min bylo zjištěno, že vyšší rychlosti ohřevu vedou ke zhutnění při nižší teplotě vzorku, pravděpodobně kvůli preferenčnímu ohřevu hranice zrn. V přechodové oblasti rychlostí ohřevu 50 – 450 °C/min

dochází zřejmě k superpozici obou výše zmíněných jevů a vliv rychlosti ohřevu zde nemá významný vliv na to, při jaké teplotě dosáhne vzorek dané hustoty.

- Aktivace keramických prášků nízkoteplotní plazmou neukázala při slinování lisovaných (tedy při suchém tvarování) prášků TAI žádný vliv na slinovací chování. U keramických prášků tvarovaných mokrou cestou již lze ovšem pozorovat vliv plazmové aktivace na pórovitost a hustotu připraveného keramického polotovaru. Takto připravená tělesa materiálu TAI slinovala lépe a výsledná velikost zrn při stejné relativní hustotě (99,5 %t.h.) byla menší o faktor 1,7. U materiálu TZ3Y došlo k poklesu výsledné velikosti zrn při použití plazmové aktivace prášků, ale snížení bylo pouze v rámci směrodatné odchylky.
- Analýza rychlosti slinování $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitů ukázala, že u vzorků docházelo ke slinování pod napětím, což mělo za výsledek potlačování slinování v podélném směru.
- Model Master Shrinkage Curve byl aplikován na výpočet aktivační energie slinovacího procesu pro jednotlivé kompozity v obou směrech. Model potvrdil přítomnost slinovacího napětí v kompozitech.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, *International Materials Reviews*, 1996, vol. 41, pp. 85.
- [2] KANG, S.-J. L. *Sintering, Densification, Grain Growth & Microstructure*; Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [3] TRUNEC, M., POUCHLY, V. Colloidal processing of low-concentrated zirconia nanosuspension using osmotic consolidation, *Ceramics International*, 2016, vol. 42, pp. 11838.
- [4] POUCHLY, V., RAHEL, J., SPUSTA, T., ILCIKOVA, M., PAVLINAK, D., MORAVEK, T., MACA, K. Improved microstructure of alumina ceramics prepared from DBD plasma activated powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, pp. 1297.
- [5] FILIPOVIC, S., OBRADOVIC, N., PAVLOVIC, V. B., KOSANOVIC, D., MITRIC, M., MITROVIC, N., POUCHLY, V., KACHLIK, M., MACA, K. Advantages of Combined Sintering Compared to Conventional Sintering of Mechanically Activated Magnesium Titanate, *Sci Sinter*, 2014, vol. 46, pp. 283.
- [6] MACA, K., POUCHLY, V., ZALUD, P. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 583.
- [7] MACA, K., POUCHLY, V., SHEN, Z. J. Two-Step Sintering and Spark Plasma Sintering of Al₂O₃, ZrO₂ and SrTiO₃ ceramics, *Integr Ferroelectr*, 2008, vol. 99, pp. 114.
- [8] MACA, K., POUCHLY, V., BODISOVA, K., SVANCAREK, P., GALUSEK, D. Densification of fine-grained alumina ceramics doped by magnesia, yttria and zirconia evaluated by two different sintering models, *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, pp. 4363.
- [9] MACA, K., POUCHLY, V., BOCCACCINI, A. R. Sintering densification curve - a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data, *Sci Sinter*, 2008, vol. 40, pp. 117.
- [10] GRASSO, S., SAKKA, Y., MAIZZA, G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009, vol. 10, pp. 1.
- [11] HANSEN, J. D., RUSIN, R. P., TENG, M. H., JOHNSON, D. L. Combined-Stage Sintering Model, *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, pp. 1129.
- [12] RAHAMANN, M. N. *Sintering of Ceramics*; Taylor & Francis Group, 2008.
- [13] BENNISON, S. J., HARMER, M. P. Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain-Growth in Al₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, vol. 66, pp. C90.
- [14] WITZ, G., SHKLOVER, V., STEURER, W., BACHEGOWDA, S., BOSSMANN, H. P. Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier

coatings studied by rietveld refinement of X-ray powder diffraction patterns, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, pp. 2935.

[15] COLOGNA, M.,RAJ, R. Ceram building first commercial-scale flash sintering kiln, *Bulletin of American ceramic society*, 2013, vol. 92, pp. 5.

[16] COLOGNA, M., RASHKOVA, B.,RAJ, R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in < 5 s at 850 degrees C, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 3556.

[17] CALKA, A.,RADLINSKI, A. P. Universal High-Performance Ball-Milling Device and Its Application for Mechanical Alloying, *Mat Sci Eng a-Struct*, 1991, vol. 134, pp. 1350.

[18] FRIDMAN, A. A. *A Plasma Chemistry*; Cambridge University Press, 2008.

[19] HILLMAN, C., SUO, Z. G.,LANGE, F. F. Cracking of laminates subjected to biaxial tensile stresses, *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, pp. 2127.

[20] HADRABA, H., KLIMES, J.,MACA, K. Crack propagation in layered Al₂O₃/ZrO₂ composites prepared by electrophoretic deposition, *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 6404.

[21] GHILLANYOVA, K., GALUSEK, D., PETRAK, M., MADEJOVA, J., BERTOTI, I., SZEPVOLGYI, J.,SAJGALIK, P. The influence of ageing on consolidation and sinterability of a sub-micron alumina powder, *Powder Technol*, 2011, vol., pp.

[22] MACA, K., POUCHLY, V., DRDLIK, D., HADRABA, H.,CHLUP, Z. Dilatometric study of anisotropic sintering of alumina/zirconia laminates with controlled fracture behaviour, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, pp. 4287.

[23] POUCHLY, V., HRUBY, J.,MACA, K. A Practical Approach for the Calculation of the Activation Energy of the Sintering, *Sci Sinter*, 2016, vol. 48, pp. 317.

[24] NI, D. W., SCHMIDT, C. G., TEOCOLI, F., KAISER, A., ANDERSEN, K. B., RAMOUSSE, S.,ESPOSITO, V. Densification and grain growth during sintering of porous Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} tape cast layers: A comprehensive study on heuristic methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, pp. 2529.

[25] POUCHLY, V., MACA, K.,SHEN, Z. Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, pp. 2275.

[26] KANG, S.-J. L.,JUNG, Y.-I. Sintering kinetics at final stage sintering: model calculation and map construction, *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, pp. 4573.

[27] SUMITA, S. A historical view of Al₂O₃ sintering with pore elimination, 1996, vol. 4, pp. 103.

[28] SONG, X. C., LU, J., ZHANG, T. S.,MA, J. Two-Stage Master Sintering Curve Approach to Sintering Kinetics of Undoped and Al(2)O(3)-Doped 8 Mol%

Yttria-Stabilized Cubic Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, vol. 94, pp. 1053.

[29] SETHI, G., PARK, S. J., JOHNSON, J. L., GERMAN, R. M. Linking homogenization and densification in W-Ni-Cu alloys through master sintering curve (MSC) concepts, *Int J Refract Met H*, 2009, vol. 27, pp. 688.

[30] MCCUNE, R. C., DONLON, W. T., KU, R. C. Yttrium Segregation and Yag Precipitation at Surfaces of Yttrium-Doped Alpha-Al₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, pp. C196.

[31] CAWLEY, J. D., HALLORAN, J. W. Dopant Distribution in Nominally Yttrium-Doped Sapphire, *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, pp. C195.

[32] CHEN, P. L., CHEN, I. W. Sintering of fine oxide powders .1. Microstructural evolution, *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, pp. 3129.

[33] POUCHLY, V., MACA, K. Master sintering curves of two different alumina powder compacts, *Processing and Application of Ceramics*, 2009, vol. 3, pp. 4.

[34] POUCHLY, V., MACA, K. Master Sintering Curve - A Practical Approach to its Construction, *Sci Sinter*, 2010, vol. 42, pp. 25.

[35] BODISOVA, K., GALUSEK, D., SVANCAREK, P., POUCHLY, V., MACA, K. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering, *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 11975.

[36] BERNARD-GRANGER, G., GUIZARD, C. Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, pp. 1246.

[37] POUCHLY, V., MACA, K. Sintering kinetic window for yttria-stabilized cubic zirconia, *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, vol. 36, pp. 2931.

[38] CHEN, I. W., WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, 2000, vol. 404, pp. 168.

[39] WANG, L., POUCHLY, V., MACA, K., SHEN, Z., XIONG, Y. Intensive particle rearrangement in the early stage of spark plasma sintering process, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, vol. 3, pp. 183.

[40] KOCJAN, A., LOGAR, M., SHEN, Z. J. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics, *Sci Rep-Uk*, 2017, vol. 7, pp.

[41] KIM, S. W., KIM, S. G., JUNG, J. I., KANG, S. J. L., CHEN, I. W. Enhanced Grain Boundary Mobility in Yttria-Stabilized Cubic Zirconia under an Electric Current, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, vol. 94, pp. 4231.

[42] KOCJAN, A., POUCHLY, V., SHEN, Z. J. Processing of zirconia nanoceramics from a coarse powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, pp. 1285.

[43] DONG, J., POUCHLY, V., BIESUZ, M., TYRPEKL, V., VILEMOVA, M., KERMANI, M., REECE, M., HU, C. F., GRASSO, S. Thermally-insulated ultra-fast

high temperature sintering (UHS) of zirconia: A master sintering curve analysis, *Scripta Mater*, 2021, vol. 203, pp.

[44] KLEVETOVÁ, T. Vliv plazmové aktivace keramických částic na technologii přípravy a vlastnosti pokročilých keramických materiálů, *Diplomová práce*, 2019, vol. vedoucí Václav Pouchlý, pp.

[45] ARIAS-MAYA, L. S. Free and constrained sintering of 3-mol % yttria stabilised zirconia, *Dyna-Colombia*, 2014, vol. 81, pp. 158.

8 ABSTRAKT

Předkládaná habilitační práce obsahuje ucelený přehled pokroku ve výzkumu pokročilých slinovacích technik, demonstrovaném na slinovacím chování modelových materiálů oxidových keramik Al_2O_3 a Y_2O_3 stabilizovaného ZrO_2 v období 2013-2022. V práci je taktéž uveden rozvoj experimentálních technik v tomto období, obzvláště posun ve vysokoteplotní dilatometrii a z ní odvozených výpočtových modelů využívajících data získaná z vysokoteplotní dilatometrie, jako je např. model Master Sintering Curve a jeho modifikace používané pro porovnání účinnosti jednotlivých slinovacích technik. Experimentální část práce je zaměřena na pět současných směrů pokročilých slinovacích technik: slinování za přítomnosti dopantů, slinování při nízkých teplotách, slinování vysokými rychlostmi ohřevu, slinování částic se změněnou povrchovou energií a slinování vrstevnatých keramických kompozitů.

ABSTRACT

The presented habilitation thesis contains a comprehensive overview of the progress in the field of advanced sintering techniques in the period from 2013 to 2022 year. The advancement of these techniques is demonstrated on the sintering behaviour of two oxide ceramics: Al_2O_3 and yttria stabilized ZrO_2 . The thesis also presents the development of experimental techniques in this period, with a special attention to a high-temperature dilatometry and derived computational models using data obtained from high-temperature dilatometry, such as the Master Sintering Curve model and its modifications. The experimental part of the work is focused on five contemporary directions of advanced sintering techniques: sintering at a presence of dopants, sintering at a low temperatures, sintering by high heating rates, sintering of particles with modified surface energy, constrained sintering and sintering in the presence of dopants.