



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství



SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY

studijní opora

Hana Ovčáčíková
Jozef Vlček

Ostrava 2013

Recenzent: Ing. Filip Ovčačík, Ph.D.

Název: Speciální keramické materiály
Autor: Ing. Hana Ovčačíková, Ph.D., doc. Ing. Jozef Vlček, Ph.D.
Vydání: první, 2013
Počet stran: 111

Studijní materiály pro studijní program Metalurgické inženýrství na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství.

Jazyková korektura: nebyla provedena.

Studijní opora vznikla v rámci projektu OP VK:

Název: ModIn - Modulární inovace bakalářských a navazujících magisterských programů na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava

Číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0304

© Hana Ovčačíková, Jozef Vlček

© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-3365-1

POKYNY KE STUDIU

SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY

Pro předmět „SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY“ 4 semestru studijního oboru Tepelná technika a keramické materiály jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro kombinované studium obsahující i pokyny ke studiu.

1 Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětu: „Termodynamika keramických soustav“, „Suroviny pro výrobu keramiky“, „Technologie žárovzdorných a tepelně izolačních materiálů“.

2 Cílem předmětu a výstupy z učení

Cílem předmětu je seznámení s teoretickými, ale i praktickými příklady v oblasti speciální, pokročilé keramiky. Náplní předmětu jsou základními pojmy, používané suroviny, vztah mezi strukturou a vlastnostmi, technologické kroky přípravy konstrukční, funkční a biokeramiky, tavených a uhlíkatých materiálů. Obsahem jsou rovněž informace o speciálních sklech a netradiční metodami přípravy keramiky a skla.

Po prostudování předmětu by měl student být schopen:

výstupy znalostí:

- student bude umět definovat strukturu, složení a vlastnostmi speciálních keramických materiálů,
- student bude umět řešit možnosti a výběr postupů přípravy materiálů definovaných vlastností,
- student bude umět popsat technologické kroky výroby,
- student bude umět zařadit jednotlivé materiály do praxe.

výstupy dovedností:

- student bude mít celkový přehled v oblastech speciální keramiky, aj.
- student bude umět specifikovat jejich složení a strukturní vlastnosti, popsat výrobní proces a jejich současné použití v praxi.

Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do magisterského studia oborů Tepelná technika a keramické materiály studijního programu Metalurgické inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Na začátku každé kapitoly si udělejte dostatečný čas pro prostudování celé kapitoly. Text si celý přečtete a výrazy, které jsou pro Vás nové, si poznamenejte a později se k nim vraťte a objasněte si jejich význam. Důležité je pochopit vzájemné souvislosti. Po prostudování celé kapitoly si zodpovězte na otázky uvedené na konci kapitoly a klíčové pojmy si zkuste

zapamatovat. Pokud Vám odpovědi nečiní žádný problém, tak jste pochopil(a) základní informace k danému tématu. Pokud si chcete své znalosti rozšířit, další informace najdete v odkazu na doporučenou literaturu, v knihovně a na internetu.

Způsob komunikace s vyučujícími:

Studenti kombinované studia budou seznámeni v úvodní přednášce s časovým rámcem vyučovaného předmětu, obsahem a odkazy na doporučenou literaturu. Podmínkou pro udělení zápočtu je vypracování semestrálního projektu na zadané téma z oblasti speciálních keramických materiálů, forma zkoušky je písemná a ústní. V případě časové rezervy je možné zorganizovat exkurzi do vybraného podniku. Studenti mají možnost konzultačních hodin před danou výukou a to 2 hodiny před jejím zahájením. Kontakt na přednášejícího: hana.ovcacikova@vsb.cz, tel. 59 699 1608.

Obsah

1	SPECIÁLNÍ KERAMIKA	7
1.1	Úvod	7
1.2	Klasifikace keramiky	7
1.3	Dělení pokročilé keramiky	9
1.4	Požadavky na přípravu surovin	12
1.5	Příprava surovin	12
2	VLASTNOSTI SPECIÁLNÍ KERAMIKY	14
2.1	Vybrané vlastnosti keramiky	14
2.2	Mechanické vlastnosti keramiky	15
2.2.1	Pevnost	15
2.2.2	Pružnost	16
2.2.3	Tvrdość	16
2.3	Tepelné vlastnosti	17
2.3.1	Tepelná odolnost	17
2.3.2	Teplotní roztažnost	17
2.3.3	Měrné teplo	18
2.3.4	Tepelná vodivost	18
2.3.5	Teplotní vodivost	18
2.4	Elektrické vlastnosti keramiky	18
2.5	Dielektrika: paraelektrika, feroelektrika, pyroelektrika, piezoelektrika	21
2.6	Magnetické vlastnosti keramiky	22
2.6.1	Paramagnetické látky	22
2.6.2	Diamagnetické látky	23
2.6.3	Feromagnetické látky	23
2.7	Optické vlastnosti	24
3	ZÁKLADNÍ A SPECIÁLNÍ METODY TVAROVÁNÍ KERAMIKY	26
3.1	Úprava surovin	26
3.2	Speciální metody tvarování	27
3.2.1	Způsoby tvarování	27
3.2.2	Lití a tlakové lití	27
3.2.3	Gelové lití	28
3.2.4	Lití folií	28
3.2.5	Točení	29
3.2.6	Tažení	29
3.2.7	Extruze	29
3.2.8	Pístové lisování	30
3.2.9	Injekční vstřikování	30
3.2.10	Žárové lisování	31
3.2.11	Izostatické lisování	31
4	SUŠENÍ A SLINOVÁNÍ KERAMIKY	33
4.1	Sušení keramiky	33
4.2	Slinování keramiky	34
4.2.1	Fáze slinovacího procesu	36
4.2.2	Slinovací cykly	37
5	KONSTRUKČNÍ KERAMIKA	40
5.1	Konstrukční keramika	40
5.2	Oxidová konstrukční keramika	42
5.2.1	Korundová keramika na bázi Al_2O_3	42
5.2.2	Keramika na bázi ZrO_2	43

5.3	Neoxidová keramika.....	45
5.3.1	Keramika z SiC	45
5.3.2	Nitridová keramika	46
5.3.3	Keramika z nitridu hliníku.....	47
5.3.4	SIALONY	48
5.3.5	Keramika z karbidu titanu	49
5.3.6	CERMET	49
5.3.7	Keramika z karbidu bóru	50
5.4	Směsná keramika.....	50
6	FUNKČNÍ KERAMIKA.....	52
6.1	Funkční keramika pro elektrotechnické účely	52
6.2	Dielektrická keramika	53
6.2.1	Keramika na bázi kaolínů a jílu.....	54
6.2.2	Hořčnatá keramika.....	55
6.2.3	Ostatní keramika.....	55
6.2.4	Kondenzátorová keramika.....	56
7	POLOVODIVÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY.....	60
7.1	Polovodičové keramické materiály	60
8	KERAMIKA S IONTOVOU VODIVOSTÍ.....	65
8.1	Keramika s iontovou vodivostí.....	65
8.1.1	Typy elektrolytů	67
9	PIEZOELEKTICKÉ, PYROELEKTRICKÉ, MATERIÁLY.....	69
9.1	Piezoelektrické keramické materiály.....	69
9.1.1	PZT keramika	70
9.2	Pyroelektrické keramické materiály	70
9.3	Optoelektrické keramické materiály.....	71
10	FERITOVÁ KERAMIKA.....	73
10.1	Feritová keramika.....	73
11	SUPRAVODIVÁ KERAMIKA	80
11.1	Supravodivá keramika, vlastnosti, příprava	80
12	BIOKERAMIKA	83
12.1	Vývoj, charakteristika a vlastnosti biokeramiky	83
12.2	Materiály pro biokeramiku	85
13	SPECIÁLNÍ SKLA: KOVOVÁ SKLA, BIOSKLA, SKLOKERAMIKA	88
13.1	Kovová skla.....	88
13.2	Biosklo	89
13.3	Sklokeramika.....	90
14	SOL-GEL METODA.....	92
14.1	Sol-gel proces, příprava, chemismus.....	92
14.1.1	Chemismus sol-gel procesů.....	94
14.1.2	Technologie přípravy skla a keramiky sol-gel procesem	95
15	MONOKRYSTALY. UHLÍKATÉ MATERIÁLY.....	97
15.1	Monokrystal	97
15.2	Uhlíkaté materiály	99
16	SMALTY	102
16.1	Příprava a jejich klasifikace	102
	LITERATURA	107

1 SPECIÁLNÍ KERAMIKA



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat pojem keramika, speciální keramika její základní charakteristiku
- popsat základní rozdělení, rozdíl mezi tradiční a speciální keramikou



Výklad

1.1 Úvod

Mezi klíčové materiály nových technologií a technických řešení patří tzv. „progresivní“ „pokročilá keramika“, „advanced ceramic“, „high-tech ceramics“. Tato nová keramika se každopádně odlišuje od tradiční keramiky. Progresivní keramika = synteticky polykrystalický materiál s převládajícím obsahem anorganických nekovových fází připravených spékáním. Hlavními faktory vzbuzují zájem o tyto materiály:

- široký rozsah výjimečných vlastností,
- dostupnost surovin,
- nižší energetická náročnost přípravy,
- příznivější ekologické aspekty výroby než u různých kovů.

S rozvojem technologií a materiálového inženýrství mají keramické materiály důležité postavení v mnoha oblastech použití, zahrnující oblasti: elektroniky, komunikace, letectví, kosmonautice, životního prostředí, energie aj.. Mnoho z nově navrhovaných a vyvíjených keramických produktů má obrovský význam jak pro každodenní tak průmyslové využití.

Od poloviny 20. století bylo vyrobeno mnoho druhů keramiky s použitím vstupních surovin přísně kontrolovaného chemického složení. Představuje keramiku poskytující výrobky se zcela specifickými vlastnostmi. Tato keramika je charakterizována teplotními, mechanickými, elektromagnetickými, optickými a biologickými funkcemi. Při její výrobě se vychází ze syntetických, až analytických čistých surovin, zvláštních vytvářecích technik a způsobu výpalu i na velmi vysoké teploty. Výrobky speciální a konstrukční keramiky vykazují takové mimořádné vlastnosti, že přímo způsobily zvrát v některých oborech.

1.2 Klasifikace keramiky

□ Tradiční keramika

Mezi tradiční keramiku lze zařadit hrnčířskou, porcelánovou keramiku, ale také např. obkladový materiál, sanitární a stolní keramiku. Obecně jsou to materiály na bázi jílových surovin, které jsou vyráběny běžnými způsoby pro výrobu keramiky. Tyto materiály jsou dále klasifikovány po denní použití.

□ Žárovzdorná keramika

Žárovzdorné materiály jsou materiály používány při vysokých teplotách od 1000 °C a výše. Podle vstupních surovin a vlastností jsou dále klasifikovány. Velké množství žárovzdorných materiálů je používán v metalurgii jak pro výrobu železa tak oceli. Žárovzdorné materiály jsou používány pro spalovny, pro pece na výrobu cementu, elektroprůmysl, reaktory, v leteckém průmyslu pro ochranu vysoce teplotně namáhaných součástí, keramické žhavicí ucpávky pro dieselové motory, turbodmýchadla rotory, části pro turbíny, teplotní výměníky a mechanické těsnění. Žárovzdorné strojní komponenty a řezné nástroje jsou klasifikovány jako tvrdé, teplotně odolné a otěruvzdorné.

□ Pojiva

Pojiva jsou další skupinou materiálu, které lze přímo zahrnout do stavebních hmot, ale na druhou stranu nepřímo je lze zařadit i do oblasti keramiky. Díky svým vlastnostem jsou tyto materiály v keramickém průmyslu využívány. Sádra je využívána v zubním lékařství pro tvorbu modelů, forem a desek. Vápno je používáno na omítky, malty, plnivo do gum a plastů a konstrukčních materiálů. Jíly a vápenec jsou hlavní přírodní suroviny pro výrobu cementu. Cement se využívá pro stavební, žárovzdorné a zubní materiály.

□ Sklo

Sklo je amorfní materiál, který vzniká řízenou krystalizací. Kromě okenních výplní je běžně používané v domácnosti. Kromě toho na základě vstupního složení a výroby má sklo uplatnění jako skleněná vlákna a optické materiály.

□ Sklokeramika

Sklo, je typ materiálu, které má uvnitř vysrážené krystaly. Sklokeramika má vysokou pevnost, vysokou korozní odolnost a nízkou teplotní roztažnost srovnatelnou se sklem. Tyto materiály jsou používány jako varné desky v elektromagnetických troubách, v mikrovlnách a na exteriéry stěn pro budovy.

□ Smalt

Smalt je materiál vyrobený tavením anorganického skla-základní glazury (frity) nanášený na kovový povrch. Smalty jsou používány pro kuchyňské nádobí, vany, chemické zařízení, kofermetační nádrže, stavební materiál, ale i v umění.

□ Speciální keramika

Speciální keramika zahrnuje oblast materiálu, které mají své charakteristické vlastnosti např. magnetické, elektrické, dielektrické, pyroelektické, piezoelektrické elektrická vodivost, semivodivost, supravodivost a jiné. Velkou skupinu představuje tzv. elektrokeramika nebo také materiály pro elektrotechniku. Další skupinou jsou magnetické vlastnosti keramiky. Elektrické a magnetické vlastnosti keramiky se podstatně mění jednak kvůli diferencím ve složení a krystalové struktuře. Mnoho keramik má vysokou izolační kvalitu a jsou používány pro izolaci kabelů, zatímco některé z nich mají výbornou vysokoteplotní supravodivost. Některé keramiky jsou biokompatibilní a jsou používány pro biomedicínské aplikace. Tyto materiály jsou používány např. ortopedii, kardiokirurgii, cévní chirurgii, plastické chirurgii a jiné.

□ Charakteristika speciální keramiky:

- keramické materiály jsou definovány jako nekovové materiály,

- klasická keramika je připravena na bázi přírodních surovin s různou granulometrií,
- speciální (progresivní) keramika klade důraz na regulaci vytváření struktury (mikrostruktura) tzv. řízená granulometrická skladba,
- speciální keramika je připravena ze synteticky připravených surovin s převládajícím obsahem anorganických nekovových fází (jednou z fází může být skelná),
- speciální keramika je připravena speciálními metodami tvarování.

□ Vlastnosti speciální keramiky:

- široká paleta materiálů ničím nenahraditelných vlastností,
- vyrábění převážně ze syntetických materiálů,
- výroba při poměrně nízké energetické náročnosti,
- výroba je v podstatě ekologicky šetrná,
- využití téměř ve všech průmyslových oblastech,

□ Základní kroky výroby keramiky:

- granulometrická úprava práškového materiálu,
- tvarování,
- sušení,
- vysokoteplotní zpracování – slinování,
- povrchové úpravy.

1.3 Dělení pokročilé keramiky

Mnoho autorů dělí tuto keramiku různými způsoby. V tabulce 1 je uvedeno podrobnější rozdělení speciální keramiky a to podle několika kritérií. Současně jsou pro každý typ keramiky uvedeni zástupci této skupiny. Výrobky speciální a konstrukční keramiky lze rozdělit:

Tabulka 1 Klasifikace pokročilé keramiky podle vybraných kritérií

Podle chemického složení	
Oxidová keramika	Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , Fe_2O_3 , BeO , CaO , TiO_2 , SnO_2 , ThO_2 , PuO_2 , UO_2 , oxidy vzácných zemin
Neoxidová keramika	karbidy (SiC , B_4C , TiC , ZrC , Mo_2C , VC , WC , ThC , HfC , NbC)
	nitridy (BN , Si_3N_4 , TiN , ZrM , TaN , UN , ThN , SiAlON)
	boridy (Ti_2B , ZrB_2 , TaB_2 , HfB_2 , ThB_2)
	silicidy (MoSi_2 , ZrSi , ZrSi_2 , Ti_5Si_3 , TaSi_2 , TiSi_2)
Titaničitá keramika	BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3
Sulfidová keramika	BaS , CeS , US , ThS , CdS , ZnS
Kovokeramika-cermenty	Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , BeO , ThO_2 , Y_2O_3 + W , V , Mo , Ta , Ti , Zr , Si , Cr , Co , Ni , Nb

Podle použití			
	elektrické	optické	biologické
	magnetické	teplotní	nukleární
	chemické	mechanické	
Nejrozšířenější výrobky s magnetickými a elektrickými vlastnostmi			
Izolační materiály	Al ₂ O ₃ , MgO, BeO, MgAl ₂ O ₄	substráty pro integrované obvody, pro rezistory, elektrické spoje	
Feroelektrické materiály	BaTiO ₃ , SrTiO ₃	keramické kondenzátory	
Piezelektrické materiály	PZT	vibrátory, oscilátory, filtry, jiskrové generátorové, ultrazvukové zařízení, měniče	
Polovodivé materiály	BaTiO ₃ , SiC, V ₂ O ₅ , oxidy přech. kovů	NTC termistory: teplotní senzory, teplotní kompenzátory PTC termistory: teplotní kompenzátory, spínače, topné elementy TF termistory: tlustovrstvé infračervené senzory Varistory: svody přepětí,bleskojistky	
Iontově vodivé materiály	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	suché náplně do Nb baterií, kyslíkové senzory, pH metry	
Supravodivé materiály	oxidy Ba, vzácných zemin	speciální bezodporové vodiče	
Ferity - měkké	Zn-, Mn-, Ni	snímací hlavy, teplotní senzory	
Ferity - tvrdé	Ba-, Sr-,	feritové magnety, malé motorky	
Mechanické funkce			
Řezné materiály	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , TiC, WC, TiN, aj.	keramické, nitridové, cermentové řezné nástroje	
Otěruvzdorné materiály	SiC, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiN	vystýlky, těsnění, vodiče vláken, lopatky, keramické motory, hořáky, povlaky	
Žáruvzdorné materiály	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, SiC, Si ₃ N ₄ , SiAlON	tepelné výměníky, turbínové lopatky, hořáky, keramické motory, kelímky	
Chemické funkce			
Senzory plynu	ZnO, SnO ₂ , Fe ₂ O ₃	detektory, poplašná zařízení, ventilátory	

Vlhkostní senzory	MgCrO ₂ -TiO ₂	kontrolní zařízení mikrovlnných pécek
Nosiče katalyzátoru	Al ₂ O ₃ , BaTiO ₃	kontrola emisí, adsorbce, katalýza
Elektrody	CaTiO ₃ , SrTiO ₃ , BaS, TiB ₂	pro elektrolyzu, pro MHD, fotochemické procesy
Termické funkce		
Infračervené zdroje	ZrO ₂ , TiO ₂	infračervené zařízení
Žárovzdorné materiály	SiC, TiC, B ₄ C, Si ₃ N ₄ aj.	vyzdívky, povlaky, tepelná vodivost odolné proti teplotním šokům
Keramická vlákna	Al ₂ O ₃ , Al ₃ Si ₂ O ₅ , C	tepelné izolace, kompozity
Ablační materiály	SiO ₂ + vlákna	ochranné štíty modulů a raketoplánů
Optické funkce		
Průsvitná keramika	Al ₂ O ₃ , MgO, Al ₃ O ₅ Si ₂	výbojky propustné pro IC záření
Optická keramika	PLZT	pro modulaci světla, videozáznamy, ventily
Biologické funkce		
Náhrady	Al ₂ O ₃ , hydroxiapatit, biosklo	zubní implantáty, klouby, spojení kostí
Aktivní zdroje	Ferity, radioaktivní keramika	příložné tělní magnety, dočasné zdroje záření
Nukleární funkce		
Jaderné palivo	UO ₂ , UO ₂ +PuO ₂ , UC	náplně jaderných reaktorů
Obalové materiály	C, SiC, B ₄ C	obaly jaderné palivo
Stínící materiály	C, SiC, B ₄ C, BeO	pro regulaci nukleárních reakcí

□ Obecnější dělení pokročilé keramiky

KONSTRUKČNÍ KERAMIKA	FUNKČNÍ KERAMIKA	BIOKERAMIKA
<ul style="list-style-type: none"> • izolanty, dielektrika 	<ul style="list-style-type: none"> • kondenzátorová keramika • piezoelektrické materiály • pyroelektrické materiály • optoelektrické materiály • feroelektrická keramika • feritová keramika • polovodivá keramika • iontová keramika • supravodivá keramika 	<ul style="list-style-type: none"> • pasivní součásti (umělé zuby, klouby, chrupavky) • aktivní prvky (kardiostimulátory, tělní magenty)

1.4 Požadavky na přípravu surovin

Při klasické výrobě keramických výrobků se převážně vychází z přírodně dostupných surovin. Vytěžené přírodní suroviny se většinou dále upravují za účelem snížení obsahu nežádoucích nečistot, úpravou granulometrie, vlhkosti, kde se dále zpracují podle typu tvarování nejběžněji lisováním tvarováním z plastického těsta nebo odléváním ze suspenzí.

Odlišná situace nastává v případě přípravy surovin pro speciální keramiku. Hlavním kritériem je vysoká čistota vstupních surovin. Z toho důvodu jsou používány suroviny připravené synteticky tedy umělé. Kromě vysoké čistoty vstupních surovin je kladen požadavek na granulometrii a mikrostrukturu produktu.

Kromě vstupních surovin a jejich přípravy je podstatná granulometrická a morfologická část, od které se odvíjí výsledná mikrostruktura produktu. U nanokeramiky a pokročilé konstrukční keramiky se velikost zrna pohybuje od několika nm do 5 μm . Na druhé straně u obyčejné stavební cihly je maximální velikost zrna několik mm. Prášky jsou charakterizovány fyzikálními (distribuce a velikost částic, tvar a morfologie povrchu, tvrdost, atd.) a technologickými vlastnostmi (lisovatelnost, tekutost, sypný objem, atd.). Podle způsobu výroby mohou mít prášky různý tvar (kulový, lístkový, nepravidelný, zrna zaoblená, atd.). Prášky je možno vyrábět fyzikálními, fyzikálně-chemickými, chemickými nebo elektrochemickými způsoby. Velikost částic souvisí s měrným povrchem. Malé částice = velký měrný povrch = velká hnací síla pro slinování. Čím je jemnější systém, tím lépe dochází ke slinování.

Kvalita výsledného keramického výrobku (např. u konstrukční keramiky) závisí především na mikrostruktuře materiálu. Optimální mikrostruktura má homogenní zrna, jasně definované hranice zrn, minimální obsah pórů a rovnoměrné rozložení všech přítomných fází. Mikrostruktura je významně ovlivněna již charakterem výchozího prášku a technologií jeho zpracování. Obecně platí, že čím je zrna jemnější, tím má výsledná keramika vlastnosti na vyšší úrovni (pokročilejší) a reprodukovatelné.

1.5 Příprava surovin

Úprava práškového materiálu je základem přípravy suroviny. Primární je dosažení nejvhodnější granulometrie tj. požadované velikosti částic a jejich následná co nejdokonalejší homogenizace.

U pokročilejší konstrukční keramiky je zapotřebí připravit jemnější, monodisperzní a kulovitá zrna. K tomuto účelu se používá chemické reakce v plynné fázi, srážecí reakce, vymrazovací (kryoskopické) metody, laserové technologie, plazmové hořáky atd. Velmi rozšířená je u oxidů tzv.

technika sol-gel, kterou lze řídit velikost zrna a připravit velmi čisté a jemné prášky. Principem je nejdříve příprava solu (solution, kapalná fáze), který je převeden na gel (fázi gelovité konzistence), ten je pak vysušen na xerogel a jeho kalcinací (tepelným rozkladem) je získán oxid.

Mletím se získají jemné prášky se zrnem pod 20 μm . Velmi jemné prášky se melou v kontinuálních mlecích zařízeních, jejichž funkční části jsou obloženy keramickými tvarovkami z téhož materiálu, jako je melivo. Mlecími tělesy jsou malé keramické kuličky. Tyto mlýny lze také použít k homogenizaci jemně disperzních keramických směsí.

Způsoby přípravy jsou používány zejména pro směsi speciální technické keramiky, protože umožňují [1]:

- řízení chemického složení produktu,
- dosažení vysoké homogenity materiálu,
- řízení velikosti a tvaru částic,
- získání velmi reaktivních, dobře slinovatelných částic.

Netradiční způsoby přípravy pro směsi pokročilé keramiky, protože umožňují [1]:

- reakce v plynné fázi,
- společné srážení roztoků,
- hydrolytické srážení dopantu na dispergované částice,
- ošetrové mletí,
- vymrazování,
- metoda sol-gel.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- speciální keramika,
- konstrukční keramika,
- funkční keramika,
- biokeramika,
- granulometrie speciální keramiky,
- možnosti přípravy speciální keramiky.



Otázky k probranému učivu

- 1) Definuj pojem speciální keramika.
- 2) Klasifikace speciální keramiky podle chemického složení, vlastností a funkce.
- 3) Základní vlastnosti požadavky na přípravu surovin.
- 4) Netradiční způsoby přípravy pokročilé keramiky.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

IMANAKA, Y.: Advances Ceramis Technologies & Products. The Ceramic Society of Japan, Springer 2012, p. 575. ISBN 978-4-431-53913-1.

HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J.: Technologie keramiky. 2. doplněné a rozšířené vyd. Praha: silikátový svaz, 2008, 387 s. ISBN80-900860-6-3.

PÁNEK, Z. a kol.: Konstručná keramika. Vydavatelstvo R&D print, Bratislava, 1992, 162 s. ISBN 80-85488-00-0.

2 VLASTNOSTI SPECIÁLNÍ KERAMIKY



Čas ke studiu: 120 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat mechanické, tepelné, elektrické a magnetické, optické vlastnosti speciální keramiky
- popsat na čem jednotlivé vlastnosti závisí, čím jsou ovlivněny



Výklad

2.1 Vybrané vlastnosti keramiky

Vlastnosti keramických materiálů jsou většinou závislé na jejich struktuře, která úzce souvisí s vlastnostmi výchozích látek (surovin) a použitou technologií (zpracování, tvarování). Struktura je značně ovlivněna:

- iontovou distribucí tj. krystalickou nebo amorfni strukturou (mikrostrukturou),
- velikosti části,
- distribucí zrn,
- přítomností různých fází.

Keramiky může obsahovat různě orientované krystaly jedné fáze. Pokud však systém obsahuje více jak jednu fázi je obsah krystalů různého složení a většinou obsahuje skelnou fázi. Distribuce pórů je většinou podél hranic a uvnitř zrn, mikrotrhliny jsou obvykle podél hranic zrn. Individuální krystal má anizotropní mechanické vlastnosti. Příprava keramiky vede k náhodné orientaci zrn a z makroskopického hlediska mechanické vlastnosti keramiky jsou tedy izotropní. Ovšem na mikroskopické stupnici, keramické vlastnosti jsou silně nehomogenní, částečně důsledkem orientaci zrn a také jako výsledek přítomnosti několika fází s odlišnými vlastnostmi. Z hlediska struktury a defektu mohou být mechanické vlastnosti keramiky rozděleny na dvě skupiny:

- první skupina zahrnuje vlastnosti mikroskopických oblastí a závisí na jejich objemu. Tyto vlastnosti zahrnují hlavně elastické vlastnosti,
- druhá skupina zahrnuje vlastnosti, které jsou vysoce strukturně senzitivní způsobené přímo strukturními defekty, buď krystalickou strukturou (dislokace) nebo mikrostrukturou (mikrotrhliny). Tyto vlastnosti zahrnují plastickou deformaci a pevnost. Pochopení těchto vlastností je založeno na znalostech reálné struktury keramiky s jejími defekty a mikroskopických procesů, které v systému vznikají [2].

Vybrané vlastnosti pokročilé keramiky mohou být rozděleny např. podle tab. 2 do následujících kategorií.

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti pokročilé keramiky

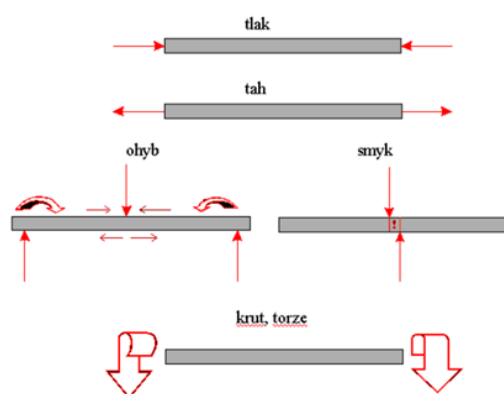
Fyzikální	Chemické	Elektrické	Tepelné	Optické
<ul style="list-style-type: none"> ➤ pevnost ➤ tuhost ➤ houževnatost ➤ měrný povrch 	<ul style="list-style-type: none"> • chemická odolnost • biokompatibilita 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ izolační ▪ dielektrické ▪ vodivost ▪ piezoelektrické ▪ magnetické ▪ supravodivost 	<ul style="list-style-type: none"> - tepelná odolnost - tepelná vodivost - teplotní vodivost 	<ul style="list-style-type: none"> ○ průsvitnost ○ fluorescence ○ fosforescence ○ elektroakustickomag. ○ optické ○ samozabarvovací

Díky znalostem základních chemických a fyzikálních parametrů daného materiálu (složení materiálu, mikrostruktura, pevnost, tepelných vlastností aj.) lze určit o jaký typ materiálu se jedná, co je jeho hlavní předností, aplikační možnosti použití a životnost.

2.2 Mechanické vlastnosti keramiky

2.2.1 Pevnost

Pevnost keramických materiálů může být ovlivněna přítomností fyzické vady v materiálu, jako jsou škrábance, vnitřní cizorodými látkami a krystaly s abnormálním růstem zrn. Větší keramické komponenty mají tendenci mít větší vnitřní vady, srovnání s menšími. Hlavní rozdíl mezi kovy/plasty a keramikou je, že pevnost keramiky je významně ovlivněna změnami během výroby a výrobních procesů, zatímco pevnost kovů a plastů je určena vnitřními vlastnostmi materiálu. Skutečná pevnost materiálu je nižší než vyjádřena hodnota, protože napětí je koncentrováno v defektech (trhlinách) místo v materiálu. Snižování pevnosti je ovlivněno zvyšováním defektu v materiálu. Pevnost je klasifikována: na pevnost v ohybu, tahu, tlaku, smyku, krutu viz obr. 1. Měření probíhá různými metodami.



Obr. 1 Příklady působení síly při stanovení pevnosti

Za normální teploty dochází u keramických materiálů ke křehkému lomu. Je to lom nestabilní. Křehký lom probíhá při nepatrné plastické deformaci materiálu tělesa, která je zpravidla lokalizována v oblasti okolí trhliny. Vlastnosti trhliny závisí na způsobu, jakým vznikla. Mechanická pevnost keramiky v oblasti křehkého chování je především závislá na hodnotě Youngova modulu pružnosti a dále na měrné lomové energii, homogenitě materiálu a teplotním napětí.

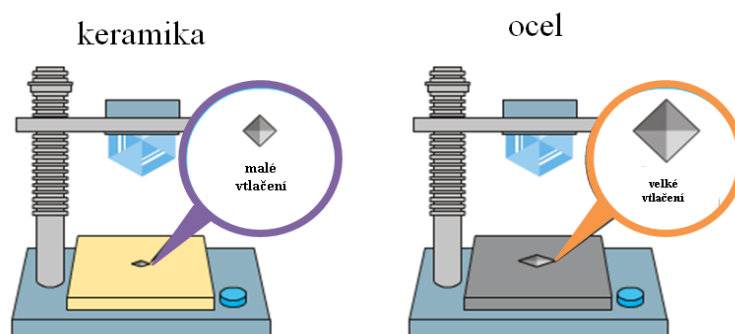
Faktory ovlivňující	
Youngův modul pružnosti	<ul style="list-style-type: none"> ➤ množství a mechanické vlastnosti jednotlivých fází ➤ pórovitost (množství, tvar pórů)
Měrnou lomovou energii	<ul style="list-style-type: none"> ➤ chemické složení a homogenita skelné fáze
Homogenitu materiálu a teplotní napětí	<ul style="list-style-type: none"> ➤ velikost a rozdělení velikosti zrn krystalické fáze, tloušťka vrstvy kontinuální amorfni skelní fáze, charakter rozhraní ➤ vzájemní dilatační vztahy mezi fázemi a zrny

2.2.2 Pružnost

Pokročilé keramické materiály mají vysokou tuhost, která je definována pružností vzorku po jeho zatížení. Materiály, které vykazují menší pružnou deformaci při zatížení, mají vyšší tuhost. Až do kritického namáhání tahovou nebo tlakovou silou se keramické těleso chová podle Hookova zákona, to znamená, že deformace je přímo úměrná napětí. Mechanické vlastnosti keramiky porovnáním s kovy je často omezeno poměrně nízkou mechanickou pevností a křehkostí. Za normální teploty se při působení vnější síly u keramických těles projevuje relativně nízká vratná deformace a po překročení jejich pevnosti dochází ke křehkému lomu. Uvedený vztah je pro izotropní materiál, ale je možné je použít i pro polykrystalické keramické materiály. Mechanická pevnost keramiky je ovlivněna proměnnými a to především mikrostrukturou materiálu, vnitřní teplotní napětí, stav materiálu, teplota, relativní vlhkost, působící síly na těleso. Důležitou veličinou je mechanická pevnost v tahu nebo v tlaku. Pevnost v tlaku je mnohonásobně vyšší než pevnost v tahu.

2.2.3 Tvrdość

Tvrdość keramiky se stanovuje podle Vickerse. Tvrdość podle Vickerse (obr. 2) se vyjadřuje bezrozměrně je určena poměrem vlačovací síly F a povrchu vtisku. Do materiálu se vlačuje pod zatížením silou F (působí kolmo na povrch vzorku) diamantový pravidelný čtyřboký jehlan o daném vrcholovém úhlu mezi protilehlými stěnami po danou dobu. Následně se změří střední délka u obou úhlopříček vtisku. Důsledkem extrémní tvrdosti se zvyšuje odolnost proti opotřebení.



Obr. 2 Zkouška podle Vickerse

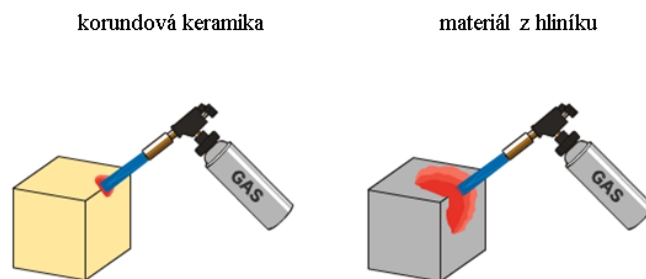
Pevnosti pokročilé keramiky jsou tvrdší než u nerezové oceli. Tyto extrémní tvrdosti se využívají především pro high-tech aplikace, jako jsou např. průmyslové řezné nástroje pro frézování a broušení kovů. Tvrdost oxidu hlinitého keramiky je téměř třikrát vyšší než u nerezové oceli, karbidu křemíku je čtyřikrát tvrdší než nerezová ocel. Tato extrémní tvrdost je jedním z mnoha unikátních vlastností pokročilé keramiky využívanou v moderních technologiích.

2.3 Tepelné vlastnosti

Mezi základní tepelné vlastnosti materiálu, které jsou ovlivněny teplem a to jak, teplem tak teplotou patří specifická tepelná kapacita, teplotní roztažnost, tepelná vodivost a teplotní vodivost.

2.3.1 Tepelná odolnost

Tepelná odolnost je schopnost materiálu odolávat vysokým teplotám, a teplotním šokům. Běžná keramika, včetně cihel a dlaždic, jsou dobře známé pro svou schopnost odolávat vysokým teplotám. Nicméně pokročilé keramiky jsou tepelně mnohem odolnější např. oproti běžné keramice a oproti kovům. Zatímco hliník začne tát na přibližně 660 °C, ale korundová keramika na bázi Al_2O_3 začíná s tavením nad 2000 °C, viz obr. 3. Tyto žáruvzdorné vlastnosti keramiky jsou měřeny při teplotách, při kterých dochází k tavení materiálu. Odolnost proti náhlým změnám je schopnost materiálu odolávat náhlým změnám teploty. Například nitridu křemíku má vynikající odolnost proti tepelnému šoku, proto se Si_3N_4 je tedy vhodný pro aplikace, kde jsou extrémní změny teplot.



Obr. 3 Tepelná odolnost

2.3.2 Teplotní roztažnost

Teplotní roztažnost definuje rozměrové změny materiálu při jeho zahřívání. Tyto změny mohou být vratné nebo nevratné (trvalé):

- **vratné** jsou způsobeny změnami vzdálenosti atomů v tuhé látce v důsledku přírůstku tepelné energie (vzdálenosti se zvětšují), vratné rozměrové změny stanovením teplotní roztažnosti,
- **nevratné** rozměrové změny vznikají jako důsledek slinovacích procesů a nevratných fázových přeměn, nevratné změny se zjistí stanovením trvalých délkových změn v žáru.

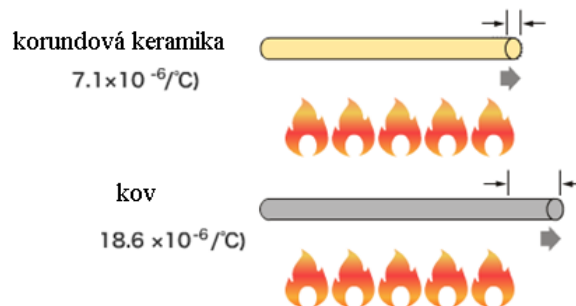
Materiál expandující v závislosti na změně teploty má koeficient tepelné roztažnosti. Koeficient poměru tepelné roztažnosti udává, kolik materiálu se rozšiřuje o 1 °C v závislosti na nárůstu teploty. Pokročilá keramika má nízký koeficient tepelné roztažnosti. Tedy deformační hodnoty, s ohledem na změny teploty. Koeficienty tepelné roztažnosti závisí na pevnosti vazby mezi atomy, které tvoří materiály. Kovalentní materiály, jako je diamant, karbid křemíku a nitrid křemíku mají silné vazby mezi atomy, což vede k nízkému koeficientu tepelné roztažnosti. Naopak materiály, jako například ušlechtilé oceli mají slabší vazby mezi atomy, což má za následek vyšší koeficienty tepelné roztažnosti.

2.3.3 Měrné teplo

Měrné teplo (specifická tepelná kapacita) je definována jako množství tepla potřebné k ohřátí hmotnostní jednotky materiálu o jednotku teplotního rozdílu a vyjadřuje se v $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$. Znalost hodnot specifické tepelné kapacity je potřebná při výpočtech akumulovaného tepla ve vyzdívkách a při výpočtech nestacionárního přestupu tepla vyzdívkami. Specifická tepelná kapacita závisí na fázovém složení, přičemž jde o aditivní veličinu, to znamená, že můžeme specifickou tepelnou kapacitu vícefázové soustavy vypočítat ze specifických tepelných kapacit jednotlivých fází.

2.3.4 Tepelná vodivost

Definuje se jako hustota tepelného toku při daném teplotním gradientu a vyjadřuje se koeficientem tepelné vodivosti λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), definovaným jako množství tepla Q v joulech (J), které projde za časovou jednotku (s) jednotkovou vrstvou materiálu (m) s jednotkovým průřezem (m^2) při jednotkovém rozdílu teplot (K). Koeficient tepelné vodivosti představuje velmi důležitou fyzikální konstantu keramických, potřebnou k výpočtům přestupu tepla žárovzdornými vyzdívkami, k výpočtům přípustných rychlostí ohřevu, nebo chlazení žárovzdorných staviv a při posuzování odolnosti proti náhlým teplotním změnám. Tepelná vodivost bezpórovitých krystalických látek se zvyšující se teplotou většinou klesá, oproti tomu tepelná vodivost sklovitých látek roste. Tepelná vodivost heterogenních soustav obsahujících krystalické a skelné fáze a póry závisí hlavně na pórovitosti a na fázovém složení. Pórovitost výrazně snižuje tepelnou vodivost, a to hlavně při nízkých teplotách.



Obr. 4 Tepelná roztažnost keramiky a kovu

2.3.5 Teplotní vodivost

Teplotní vodivost charakterizuje rychlost změny teplotního pole v tuhých látkách. Teplotní vodivost se u keramických (pórovitých) materiálů vypočítá z tepelné vodivosti, objemové hmotnosti a specifické tepelné kapacity.

2.4 Elektrické vlastnosti keramiky

S rozvojem elektrotechniky se plně projeví přednosti keramických materiálů ve srovnání s ostatními materiály. Jsou odolné proti ionizujícímu záření, chemickým činidlům, náhlým změnám teplot, jsou nehořlavé a jsou mechanicky stabilní. Vykazují interval relativní permitivity o 4 řády vyšší než ostatní dielektrika. Své elektrické a magnetické vlastnosti si uchovávají do vyšších teplot než prakticky všechny ostatní materiály. Elektrické vlastnosti a magnetické vlastnosti keramiky je možno ovlivňovat chemickým složením a uspořádáním jejich mikrostruktury [1].

Vodiče vedou elektrický proud a mezi tyto materiály patří například kovy. Polovodiče jsou zvláštní materiály, které vedou elektrický proud pouze za určitých podmínek. Nevodiče elektrický proud

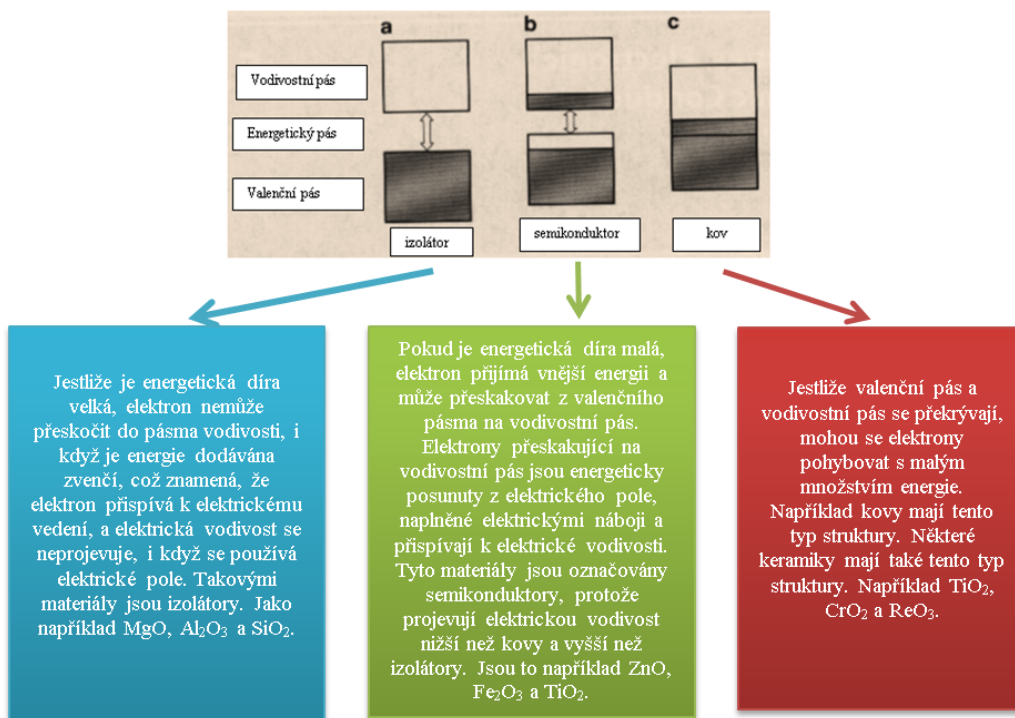
nevedou (pouze v případě průrazu). Tato skupina materiálů se nazývá **dielektrika**. V technické praxi se často můžeme setkat s termínem **izolant**.

Hodnota vodivosti pevných látek se stala základem pro jejich klasifikaci:



Různé typy keramických materiálů je možné zařadit ke všem třem druhům pevných látek. Přesnějším hlediskem dělení pevných látek je podle typu elektrické vodivosti. Elektrická vodivost je fyzikální veličina, která popisuje schopnost dobře vést elektrický proud a udává velikost elektrického proudu procházejícího vodičem při jednotkovém napětí na jeho koncích. Čím větší je vodivost, tím silnější elektrický proud prochází vodičem při stejném napětí. Dobrý vodič má vysokou hodnotu vodivosti, špatný vodič má nízkou hodnotu vodivosti.

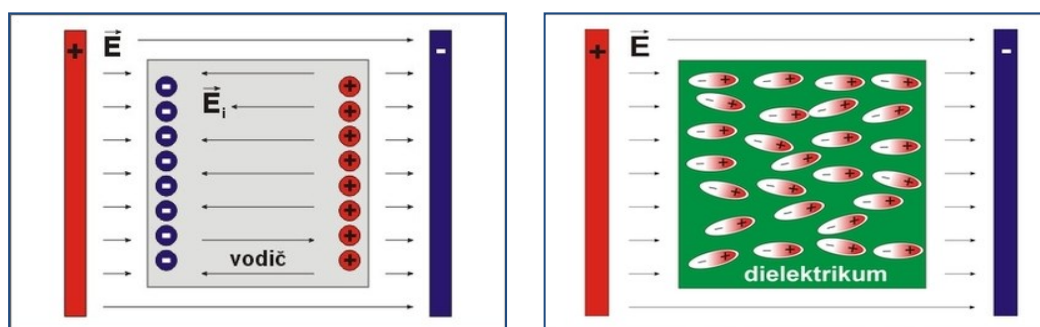
Elektrická vodivost keramických materiálů může být vysvětlena použitím energetického pásu:



Vodivost keramických dielektrik, je funkcí chemického složení a mikrostruktury materiálů. Svou roli hraje nejen obsah, velikost, ale i orientace jednotlivých fází v materiálech. Podstatný vliv na elektrickou vodivost keramického materiálů má jeho základních fáze, matrix. Pokud je jeho spojovací fází, určuje elektrickou vodivost materiálů bez ohledu na vodivost fáze dispergované. Elektrická vodivost keramických materiálů je závislá na teplotě [2].

□ Polarizace a permitivita keramického dielektrika

Jestliže vložíme vodič do elektrostatického pole o intenzitě E , bude na jednotlivé náboje působit síla $F = qE$, která náboje (volné elektrony) rozpohybuje. Výsledkem bude nerovnoměrné rozložení náboje na povrchu vodiče. Na straně, kde siločáry vnějšího elektrického pole vstupují do vodiče, se nabije záporným nábojem, kdežto povrch vodiče na protilehlé straně se nabije kladným nábojem. Tento jev se nazývá elektrostatická indukce [4].



Obr. 5 Techmania (Copyright (c) 2008) [4]

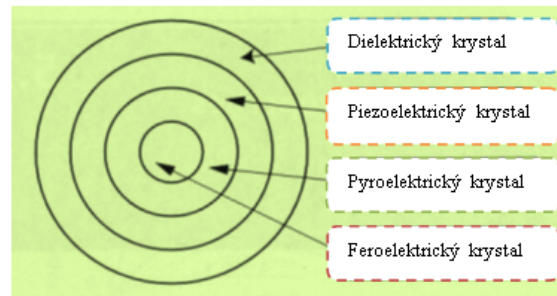
Při vložení keramického dielektrika (obr. 5) do homogenního elektrického pole určité intenzity dojde k jeho polarizaci. V dielektriku vznikne elektrické pole. Jinými slovy jestliže těleso z izolantu vložíme do elektrického pole, působí elektrická síla na celý atom nebo molekulu a nastane v nich určitý posun elektrických nábojů. Z atomů a molekul se stávají elektrické dipóly a tento jev nazýváme elektrická polarizace. Elektrické náboje, které se indukují v atomech a molekulách dielektrika, se nazývají vázané náboje, protože nejdu z tělesa odvést. Náboj je záporný na té straně tělesa, do níž vstupují siločáry vnějšího elektrického pole a kladný na té straně, kde siločáry z tělesa vystupují. Uvnitř dielektrika jsou kladné a záporné náboje pomíchány a navenek se neprojevují. Naopak nevodič (též izolant, či dielektrikum) obsahuje ve své struktuře pouze vázané elektricky nabitě částice, jejichž případný pohyb je umožněn jen na vzdálenosti řádově rovné rozměrům molekul (nebo atomů) dané látky; tyto částice nemohou být proto nositeli elektrického proudu - ale ani tyto látky nejsou k elektrickému poli netečné. Příkladem izolantu je sklo, různé plastické materiály, porcelán, pryž a řada dalších látek. Pro jejich strukturu je charakteristické, že v atomech a molekulách těchto látek jsou elektrony pevně vázány a jejich záporný náboj je vyrovnán kladným nábojem protonů [4].

Existují další druhy polarizace dielektrika např. spontánní polarizace dielektrika, která je samovolná a je funkcí teploty a frekvence. Vyskytuje se u látek, které mají doménovou strukturu. Vyskytuje se v omezeném teplotním intervalu u tzv. ferroelektrik. Domény jsou oblasti, které jsou polarizované bez působení vnějšího elektrického pole. Výsledné elektrické momenty jednotlivých domén jsou uspořádány tak, že se navzájem ruší a látka se jeví jako nepolarizovaná. Teprve působením vnějšího elektrického pole dochází k takovému uspořádání domén, že se látka jeví jako polarizovaná: Při polarizaci vzniknou v dielektriku působením elektrického pole elementární dipóly s dipólovým momentem.

□ **Rozdělení dielektrik podle elektrických vlastností**

Keramická dielektrika se dělí na dielektrika s nízkou ($\epsilon_r < 12$) a vysokou relativní permitivitou. Dielektrika s vysokou permitivitou jsou dále rozdělena:

- 1) dielektrika s nízkými dielektrickými ztrátami a konstantním součinitelem permitivity,
- 2) dielektrika s permanentní polarizací bez přítomnosti vnějšího elektrického pole.



Obr. 6 Skupina keramických dielektrik

2.5 Dielektrika: paraelektrika, feroelektrika, pyroelektrika, piezoelektrika

Některé keramické materiály vedou elektřinu, zatímco některé ne. Keramika, která nevede elektřinu, se nazývá izolátor. Izolátory jsou klasifikovány jako:

- paraelektrické,
- feroelektrické,
- piezoelektrické,
- pyroelektrické.

Elektrický náboj v dielektriku se obvykle vrátí do původního stavu, jakmile se odstraní vnější napájení. Dielektrika, které splňují tuto podmínku, jsou nazývána paraelektrické. Zatímco dielektrika, které zůstanou polarizována (zbytková polarizace) i po odstranění vnějšího elektrického napětí jsou nazývána feroelektrika. Piezoelektrické materiály vytvářejí napětí, jsou-li krystaly deformovány silou, zatímco pyroelektrika vytvářejí napětí, jsou-li použity krystal s teplem. Působením tepla se nabíjí povrch tělesa se spontánní polarizací.

V kostce:

feroelektrika	• polarizace vzniká samovolně
piezoelektrika	• polarizace je vyvolána působením vnější mechanické síly
pyroelektrika	• polarizace vzniká samovolně bez působení vnějšího elektrického pole

2.6 Magnetické vlastnosti keramiky

Magnetické vlastnosti látek byly objeveny ve starověkém Řecku u minerálu magnetitu Fe_3O_4 , který je sloučeninou oxidů železa $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Mnohem později uskutečněnou záměnou FeO ve sloučenině s Fe_2O_3 jinými oxidy MnO , ZnO , MgO , CuO , NiO apod. byla získána řada sloučenin $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ tzv. feritů s magnetickými tzv. feromagnetickými vlastnostmi. Magnetické vlastnosti látek souvisí s magnetickými vlastnostmi atomů a molekul. Látka, která je vložena do magnetického pole získá magnetický moment. Magnetickou charakteristikou látky je permeabilita μ . Je definována jako podíl magnetické indukce B a intenzity magnetického pole H .

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Abychom mohli magnetické látky porovnávat, zavádí se veličina relativní permeabilita μ_r

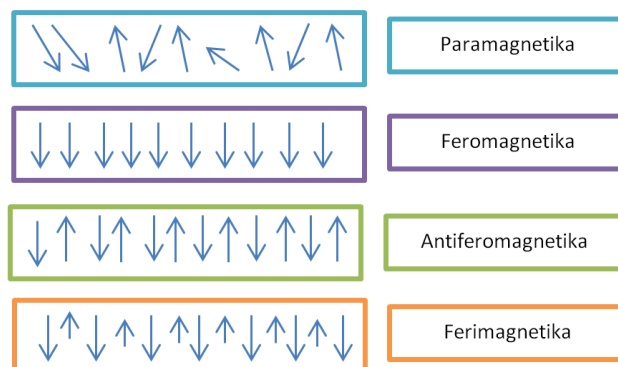
$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Podle hodnoty relativní permeability rozdělujeme látky:

nemagnetické	$\mu_r = 1$	vakuum, vzduch
paramagnetické	$\mu_r > 1$	Al, Mn, Pt, Cr, O_2 , N_2
diamagnetické	$\mu_r < 1$	inertní plyny, voda, sůl, Au, Cu, Hg
feromagnetické	$\mu_r \gg 1$	FeO, Cd, slitiny, Ni, C

2.6.1 Paramagnetické látky

Látky, které magnetické pole zesilují, se nazývají paramagnetické ($\mu_r > 1$). Do této skupiny látek patří atomy s neúplnou slupkou elektronů i po vytvoření vazeb valečními elektrony. Jsou to např. kovy skupiny železa hliník ($\mu_r = 1,000023$), mangan, chrom a platina, paladium. Magnetizace paramagnetik je tedy založena na stáčení magnetických momentů atomů do směru působícího magnetického pole. Magnetismus paramagnetických látek je nepřímo úměrný teplotě. tj. s klesající teplotou se intenzita magnetického pole zvětšuje [5].



Obr. 7 Uspořádání vybraných magnetických látek

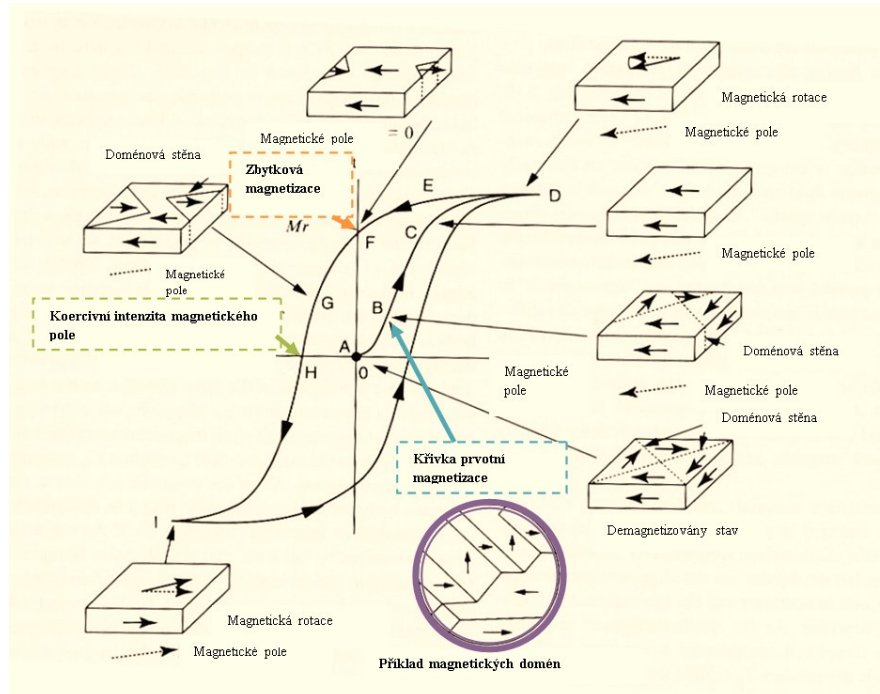
2.6.2 Diamagnetické látky

Látky, které magnetické pole zeslabují, nazýváme diamagnetické ($\mu_r < 1$). Jsou to látky se sudým počtem elektronů uspořádaných v párech s nulovým magnetickým momentem (Si^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , O^{2-}) všechny inertní plyny (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), většina organických sloučenin, ale také některé kovy (Cu, Ag, Au, Hg, Bi, vizmut) a rovněž voda H_2O . Keramické materiály jsou proto většinou diamagnetické. Vložíme-li diamagnetickou látku do vnějšího magnetického pole, nebude toto pole působit na nemagnetický atom vcelku, ale začne ovlivňovat pohyb jednotlivých elektronů, jež obíhají kolem jeho jádra. Diamagnetická látka se od magnetu odpuzuje [5].

2.6.3 Feromagnetické látky

Relativní permeabilita feromagnetických látek je velká (10^2 až 10^5), což znamená, že tyto látky značně zesilují magnetické pole. Již slabým magnetickým polem lze u nich vyvolat takové uspořádání atomů, že se magnetické pole zesílí a dojde k zmagetování látky. Magnetické pole ve feromagnetické látce zůstává, i když vnější pole zanikne. Na rozdíl od diamagnetismu a paramagnetismu (jevy závislé na atomové struktuře) je feromagnetismus jev, který je závislý na uspořádání atomů (iontů) v krystalické mřížce. Samotné atomy feromagnetických látek jsou paramagnetické.

Zahřejeme-li feromagnetickou látku na určitou teplotu, zvanou Curieova teplota, ztrácí skokem svoje feromagnetické vlastnosti a stává se paramagnetickou (např. pro magnetit je tato teplota asi 580°C). Při ochlazení pod Curieovu teplotu se stává odmagetovaným feromagnetikem. Zvláštní skupinu magnetických materiálů tvoří ferimagnetické látky čili ferity. Jsou to sloučeniny oxidu železa s oxidy jiných kovů (Mn, Ba), které značně zesilují magnetické pole, a jejich předností je, že ve srovnání s kovovými feromagnetickými materiály mají mnohem větší elektrický odpor, proto se uplatňují v elektrotechnice. Provedeme-li celý magnetizační cyklus, dostaneme uzavřenou hysterezní smyčku feromagnetika obr. 8 [5].



Obr. 8 Popis magnetické hysterezní smyčky

Magnetická hystereze je popsána na obrázku 8. Za podmínek A (demagnetizovaný stav), magnetické těleso je složeno z mikroskopických oblastí, které se nazývají magnetické domény, kde magnetické dipóly jsou vyrovnány do stejného směru a magnetické domény jsou odděleny tenkými stěnami

domén. Každá z magnetických domén je magnetizována bez použití magnetického pole a magnetické dipóly jsou srovnány do stejného směru. Směr závisí na magnetických doménách a celé magnetické těleso je v demagnetizovaném stavu. Jestliže použijeme magnetické pole, rychlost magnetických domén se zvyšuje (B). Když je magnetické pole zesíleno všechny magnetické domény se nasměrují do stejného směru jako magnetické pole (C, vyvolají magnetickou rotaci). Všechny magnetické domény v magnetickém tělese jsou potom paralelní k magnetickému poli a dosahují magnetického nasycení (D). Jestliže je magnetické pole oslabeno, magnetické domény směřují do různých směrů vyvolány důsledkem magnetické rotace a zvýšení objemu (E). Magnetický stav není vrácen zpět do původní vodivosti před magnetizací a zbytková magnetizace, magnetického komponentu složka ve směru aplikovaného magnetického pole, zůstává (F). Jestliže magnetické pole je použito v opačném směru z tohoto stavu, úplná magnetizace rychle klesá (G) a koercivní intenzita se stává nulovou. Jestliže je magnetické pole naproti tomu zesíleno, poměr magnetických domén se vyrovná do stejného směru jako magnetické pole (I). Tyto magnetické vlastnosti feromagnetických materiálů jsou využívány v mnoha odvětvích.

2.7 Optické vlastnosti

Mnoho keramiky přenáší záření blízké ultrafialovému, viditelnému a infračervenému což vede k jejich používání mnoha aplikací. Keramické materiály jsou složeny z iontů O^{2-} , Si^{4+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} aj. které ve viditelné oblasti světla nemají absorpční pásy a proto by měly být průhledné. Ale keramika průhledná není. V tenké vrstvě mohou být průsvitné, takovým materiálem je např. porcelán. Příčinou neprůhlednosti keramiky je velký počet fázových rozhraní [1].

- **Světlo** je složeno z vln a může být oslabeno nebo zesíleno díky superpozicím vln. Toto se nazývá interference (rušení) světla.
- **Lom** je jev, kde dochází k lomení světla, když vstoupí do určitého media tak jako (vakuum nebo vzduch) do krystalu.
- **Index lomu** je důležitým elementem, který vyjadřuje povahu krystalu, který předává světlo. Index lomu se mění v závislosti na vlnové délce světla. Tento jev je nazýván disperze (rozptyl). Index lomu se zvyšuje se zkrácením vlnové délky světla. V některých krystalech, které mají anizotropní index lomu, závisí absorpční koeficient na změně vlnové délky a na vibracích směru světla.
- **Odraz světla** je vždy pozorován na hranici s různým indexem lomu.
- **Rušení světla a odraz světla** jsou jevy používané v antireflekčních a vysokoreflekčních nátěrech.
- **Barva krystalu** se mění v závislosti na sledování směru pohledu vzhledem k lineární polarizaci světla. Toto se nazývá dvojlom.
- **Přenos, absorpce a odraz** jsou základními interakcemi světla v materiálu a jsou velmi závislé na vlnové délce světla.

Index lomu **dielektrického krystalu** se mění, když je vložen do elektrického pole. Jejich optické vlastnosti jsou stále rozšířenější. Index lomu se mění v závislosti na směru elektrického pole působícího na krystal. Je, kde směr světla je měněn působením elektrického pole je využíván v optických roletách.

Magnetický krystal rovněž se projevuje komplexními optickými vlastnostmi reagující na interakci s magnetickým polem. Existují dva jevy. První, že vibrujícím směrem světelné vlny prochází krystalem v magnetickém poli a otáčí se ve směru magnetického pole, zatímco druhý kde dvojlom je pozorován ve světle, které prochází v směru normály k magnetickému poli.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- modul pružnosti, zkouška podle Vickerse, Hookův zákon,
- tepelná vodivost, specifická tepelná kapacita, teplotní vodivost,
- vodič, polovodič, izolant, energetický pás,
- polarizace, permitivita, permeabilita, hysterezní smyčka,
- index lomu, dvojlom, dielektrický krystal, magnetický krystal.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj mechanické a tepelné vlastnosti keramiky.
2. Definuj a vysvětli pojmy elektrické, dielektrické, pyroelektrické, piezoelektrické magnetické vlastnosti keramiky. Na čem závisejí, jak vznikají, co je ovlivňuje.
3. Definuj odraz, lom absorpce, odraz, dvojlom, jak vznikají a na čem závisí, co je ovlivňuje.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

KOLLER, A.: Structure and properties of ceramics, Material science Monographs, ACER Hradec Králové, 2007, 587 s. ISBN 0-444-98719-3.

TICHÝ, O.: Tepelná technika pro keramiky. Silikátová společnost, Praha 2004, 215 s. ISBN 80-02-01570-3.

CARTER, B. C., GRANOT, N., M.: Ceramic Materials, Science and Engineering. Springer 2007, 587 s. ISBN 978-0-387-46270-7.

KRUPÍČKA, S.: Magnetismus: Historie a současnost – Od magnetitu a koprasu k magnetickému disku a spinovému tranzistoru. Fyzikální ústav AV ČR, 2007.

Techmania: Vodič a izolant v elektrostatickém poli. Dostupné na www:

<<http://www.techmania.cz/edutorium/>>

MENTLÍK, V.: Dielektrické prvky a systémy 1. vyd. Praha, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.

BŘEZINA, B.: Feroelektrika. 1. vyd. n. p., Praha: Academia, 1973. 200 s. ISBN 21-018-73.

3 ZÁKLADNÍ A SPECIÁLNÍ METODY TVAROVÁNÍ KERAMIKY



Čas ke studiu: 120 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní technologické kroky a blíže je popsat
- definovat základní a speciální metody tvarování
- popsat v čem jsou základní technologické rozdíly pro klasickou a speciální keramiku



Výklad

Tvarování keramiky je jeden z technologických kroků přípravy keramického produktu, kdy se z keramické hmoty vytvoří těleso pomocí různých tvarovacích metod. Jednoduše je to znázorněno na obr. 9. Konečná mikrostruktura slinutého tělesa je určena mikrostrukturou tělesa, vytvořenou v průběhu tvarování. Defekty vzniklé během tvarovacího procesu již obvykle nelze odstranit.



Obr. 9 Technologie přípravy keramiky

3.1 Úprava surovin

Prvním krokem úpravy surovin je mletí (granulometrická úprava). Příprava vstupních surovin mletím je jednoduchá technika a lehce aplikovatelná. U tradiční keramiky patří k běžným úpravnickým technologickým krokům. Pro speciální keramiku se však využívá málo, protože má své nevýhody.

Mletím se získá polydisperzní systém tzn. velké rozmezí velikosti částic. U takového systému je obsah pórů vždy větší než u monodisperzního systému. Dalšími problémy je, že se částice znečistí na povrchu, tím se vytváří nehomogenity, které mají negativní funkci, kde může docházet k vytváření eutektických tavenin, vytvářející předčasně kapalnou fázi a tím se struktura stává nehomogenní. Proto je třeba používat k mletí speciální mletá tělesa (korundová, tvrdý porcelán, W-C).

Nevýhodou mletí je, že se nezískají izometrické částice, které nepravidelně vyplňují prostor, obtížně se reorganizují (přeskupují se). Mletím se nikdy nedostaneme na malé částice. Požadavek je co nejmenší velikost zmenšení velikosti částic znamená zkrácení difuzních řad a zkrácení celkové doby přípravy materiálu. Hnací silou procesu spékání a snaha systému je co nejmenší zmenšení na povrchu.

3.2 Speciální metody tvarování

Tvarování keramického polotovaru lze provádět několika různými technikami. Jednoduše je lze rozdělit:



V případě suchého lisování se preferují granulované prášky pro optimálnější a snadnější zaplnění forem. Ty se lisují pod tlakem. Vtlačování probíhá jednoosým izostatickým lisem. Výsledkem je dobrá manipulační pevnost. Nevýhodou je tvar, který je určen formou. Tímto způsobem se většinou připravují ploché výrobky.

V případě mokrého tvarování se pracuje se suspenzí – keramickou břečkou (licí hmota), která se za pokojové teploty, dle použité metody, odlévá do forem nebo na pásy za pokojové teploty. Je potřeba dodržet předepsané geometrické tolerance a minimalizovat smršťení a deformace, proto je nezbytná optimální deaglomerace a deflokulace suspenze. Po odstranění kapaliny se polotovar vyjme z formy.

Kritériem pro tvarování je:

- konzistence (reologie) směsi,
- velikost materiálů,
- teplota, použití produktu.

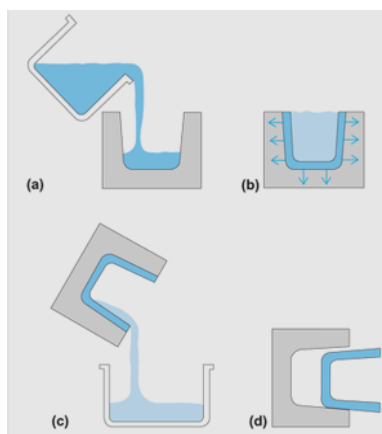
3.2.1 Způsoby tvarování

□ Lití ze suspenze a metody

- disperzním činidlem je 20 až 40 % vody, lije se do pórovitých sádrových forem nebo pod tlakem do polymerních forem,
- disperzním činidlem je nepolární kapalina (organické rozpouštědlo), lije se na hladkou, nepórovitou podložku.

3.2.2 Lití a tlakové lití

Určeno pro tenkostěnné výrobky, velké i malé, tvorba tělesa probíhá odvodňováním vysoce tekutých suspenzí přes polopropustnou stěnu (sádra nebo porézní polymer). Toto lití je taky nazývá suspenzní lití (slip casting) je nejčastější metodou mokrého tvarování. Porézní forma se zalije keramickou břečkou a pomocí kapilárních tlaků, působících díky pórům, je kapalina ze suspenze absorbována formou. Na povrchu formy se postupně vytváří polotvrdá vrstva až do doby, kdy se dosáhne požadované šířky keramického materiálu. Obvykle se při sušení keramický díl smršťuje a lze jej snadno vyjmout z formy, obr. 10. Variantami suspenzního lití je odstředivé a tlakové lití do porézních forem. Tloušťka stěpu je funkcí času a směru tvorby stěpu. Existují samozřejmě i jiné metody odlévání např. ve vakuu, pod tlakem, odstředování. Vždy závisí na daném konkrétním výrobku.



Obr. 10 Příklad lití ze suspenzí [6]

3.2.3 Gelové lití

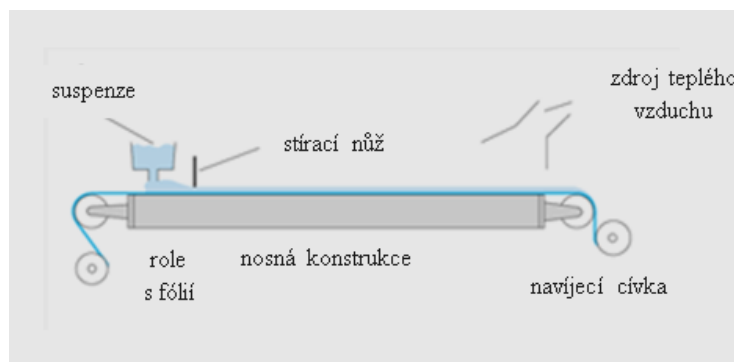
Je velmi atraktivní tvarovací proces, který slouží pro výrobu složitějších a tvarově náročných keramických dílů. Má nízký podíl organických přísad a tím se snižuje riziko vzniku trhlin při odstraňování pojiva. Tato metoda nezanechává po slinutí žádné nečistoty. Metodou gelového lití pevnost v ohybu mnohonásobně vyšší než u běžných tvarovacích technik. Keramika připravená touto metodou vykazuje homogenitu v celém objemu. Tato metoda je schopná vyrobit materiály až 0,2 mm. Obdobné techniky, např. přímé koagulační lití (DCC), užívají (tepelně nebo chemicky indukovaného) in-situ fázového přechodu (např. přechod na gel) organických nebo vodných pojiv a umožňují lití suspenzí do neporézních forem (např. kovových) → uniformní mikrostruktura; podobným procesem je škrobové lití (SCC), které je založeno na schopnosti škrobu bobtnat ve vodě při zvýšené teplotě (škrob užíván jako pórotvorné a těleso plynotvorné činidlo).



Obr. 11 Rotor turbíny gelovým litím

3.2.4 Lití folií

Tape casting často nazývaný jako „doctor-blade process“ je další metodou mokrého tvarování a slouží pro výrobu tenkých keramických plátek a fólií. U tape castingu je keramická břečka rozprostřena po povrchu odvíjeného papírového pásu a tloušťka nanášené vrstvy je kontrolována pomocí čepele, viz obr. 12. Tenké keramické plátky mají největší uplatnění jako nosné destičky pro elektroniku, nebo se používají jako dielektrika u kondenzátorů.



Obr. 12 Fóliové lití

❑ **Plastické tvarování a metody**

- z těst s obsahem 17 až 27 % vody,
- ze směsí s obsahem 1 až 10 % nevodného rozpouštědla a organických pojiv,

3.2.5 Točení

Z plastických nebo polosuchých směsí (pro tenkostěnné tvary s rotační symetrií) typické pro stolní porcelán.

3.2.6 Tažení

Touto metodou mohou být tvarovány velké nebo malé symetrické tvary. Směsi jsou tvarovány tokem ústím lisu vyvolaným tlakem. Tlak je vyvíjen šnekem nebo pístem. Metoda umožňuje vytvářet široký rozsah produktů od tradiční hrubé keramiky (profilované cihly) až k pokročilé jemné keramice (korundové nebo kordieritové nosiče katalyzátorů. Za použití organických pojiv je kritickým krokem bezdefektní vyhořívání. Koextruze může být použita pro výrobu laminovaných nebo jednosměrně texturovaných kompozitům.

3.2.7 Extruze

Princip zařízení extruderu je pro vytlačování keramické suspenze naprosto shodný s vytlačováním plastů. Keramická suspenze může být vytlačována jak pístovým, tak šroubovým typem extruderu. Šroubové extrudery mohou být opatřeny jedním nebo dvěma pístovými šrouby. Konstrukce strojů je podobná strojům pro vytlačování plastů, avšak vzhledem k vysoké abrazi keramickou suspenzí musí být funkční plochy opatřeny otěruvzdornou úpravou. Nejprve je extruder naplněn keramickou suspenzí. Při plnění válce extruderu dochází k prudkému vzrůstu tlaku a uspořádání keramické suspenze ve válci. Při dalším navýšení tlaku dojde k vytlačování keramického polotovaru.

❑ **Lisování tvarování a metody**

- z vlhkých směsí s obsahem 15 až 18 % vody a s organickými lisovacími přísadami,
- z polosuchých směsí s obsahem 8 až 15 % vody s bezvodným rozpouštědlem a organickými pojivy
- ze suchých směsí s obsahem < 4 až 8 % vody nebo organických pojiv pístovým nebo izostatickým způsobem.

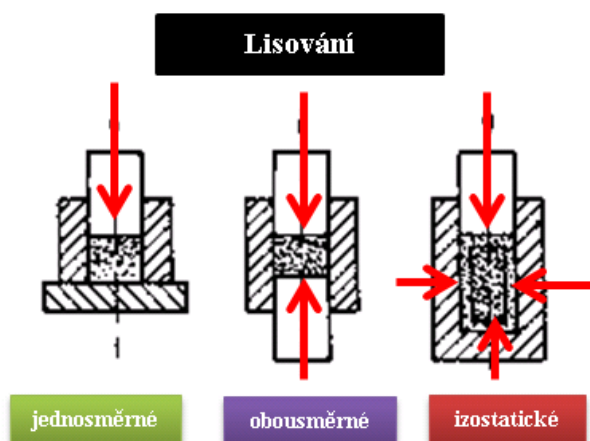
3.2.8 Pístové lisování

Je jeden ze způsobů tvarování práškových směsí s nízkým nebo nulovým obsahem vlhčiva do pístových uzavřených kovových forem. Během toho způsobu probíhají dva procesy:

- upořádání částic směsi,
- deformaci případně i lom částic.

Uspořádání částic směsi probíhá ve směru lisovací síly a vede ke zvýšení objemové hmotnosti vylisku. Záleží na velikosti částic, rozdělení a tvaru částic ve směsi. U monodisperzního kulových částic se při různém uspořádání dosáhne zaplnění lisovací formy, které odpovídá 52-74 % hustoty materiálu. U polydisperzních kulových částic vhodného granulovaného složení je dokonce více jak 90 % hustoty. K deformaci anebo lomu částic dochází v důsledku jejich tření většinou až při vyšších tlacích. Objemová hmotnost vylisku se dá zvýšit: zvýšením lisovacího tlaku-sypné hmotnosti směsi, snížením pevnosti a tvrdosti aglomerátu částic-rychlosti zalísování.

Při tomto lisování je třeba dosáhnout rovnoměrného rozložení objemové hmotnosti vylisku. To záleží na: a) rovnoměrnosti násypu lisovací směsi do formy b) způsobu působení lisovací síly c) poměr výšky d) průměru a průřezu formy. Během lisování může síla působit jednostranně, dvoustranně nebo izostaticky obr. 13. Nejméně vhodné je jednostranné.



Obr. 13 Základní způsoby lisování

□ Za vyšších teplot jsou to způsoby tvarování

- vstříkové lití - nízkotlaké nebo vysokotlaké (do cca 150 °C),
- žárové lisování - pístové nebo izostatické (při teplotách většinou nad 1000 °C),

3.2.9 Injekční vstříkování

Je principiálně stejné jako vytlačování. Směs se skládá z keramického prášku a pojivem (většinou na bázi polymerů nebo vosků). Směs je zahřátá na teplotu, při které pojivo zkapalní a po vstříknutí do formy pojivo zatuhne, po ochlazení je syrový výrobek vyjmut. Podmínkou je pomalé vyhořívání pojiva před slinováním, obvykle v teplotním rozsahu 300–700 °C. Tento procesní krok limituje velikost výrobků. Je vhodné pro malé výrobky se složitou geometrií.

3.2.10 Žárové lisování

Lisuje se vysokými tlaky v grafitové formě při teplotách 1200-2000 °C v ochranné atmosféře. (zvyšováním teploty u grafitu roste jeho pevnost v tahu) Metoda vyžaduje nákladné zařízení, je vhodná pro přípravu výlisků oxidových i neoxidových prášků u nich se dosahuje objemové hmotnosti blízké jejich hustotě. Tohoto stavu se dosáhne při teplotách podstatně nižších než je tomu u beztlakového slinování. To také umožňuje do jisté míry minimalizovat růst krystalů slinovaného materiálu.

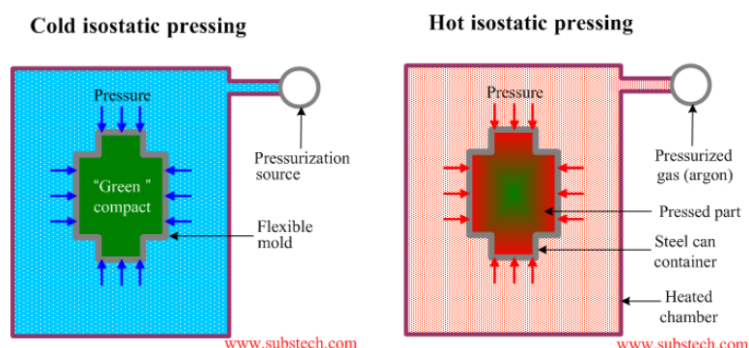
3.2.11 Izostatické lisování

Je všesměrné. Lisují se většinou granulované směsi s nízkou vlhkostí pomocí vysokých tlaků (100-400 MPa). Existují dva způsoby lisování:

- do **mokrě formy** (se pružný vak s lisovací směsí volně vkládá spolu s manžetou do kapaliny v tlakové nádobě, pro velkorozměrové výlisky jednoduchého tvaru),
- do **suché formy** (pružná lisovací nádoba je pevně spojena s tlakovou nádobou, tvarování menších výlisků, složitějších tvarů (v dnešní době se tímto způsobem lisují dlaždičky, talíře.

❑ Studené izostatické lisování (CIP)

Metoda vhodná pro větší a komplexnější tvary, které na druhou stranu nesmí být příliš velké a příliš komplikované. Hydrostatický tlak je vyvíjen pomocí kapalného média ve všech směrech (lisování do mokrě formy za použití gumového vaku) nebo biaxiální hydrostatický tlak (lisování do suché formy) → menší gradienty hustoty. Tlak je obvykle do 200 MPa při lisování velkých těles do mokrě formy tlak až 500 MPa.



Obr. 14 HIP a CIP lisování (zdroj: www.substech.com) [7]

❑ Žárové izostatické lisování (HIP)

Využívá jako lisovacího media inertního plynu (např. argon). Z výchozí směsi je nutno nejdříve pístovým nebo izostatickým způsobem vylisovat tělesa požadovaného tvaru, ta případně vypálit a potom uzavřít do pouzdra nepropustného pro lisovací plyn. Tato pouzdra jsou např. ze žárovzdorných kovů nebo se výlisek zapouzdří povrchovou skelnou vrstvou. Zapouzdřené výlisky se uloží do tlakové nádoby s inertním plynem a vypalují na požadovanou teplotu. Zahřátý plyn vyvíjí na výlisky potřebný tlak, takže dosahují objemové hmotnosti blízké jejich hustotě při malé změně rozdělení velikosti zrn proti původnímu stavu. Je to lisování s řízenou mikrostrukturou s vysokými mechanickými pevnostmi. Tlak 10-200 MPa je vyvíjen horkým plynem. Výrobky nemohou být příliš velké; spíše jednoduché, nekomplikované tvary. Tato technika může být a také jako post-sintering ke snížení velikosti

uzavřených pórů. Jedná se o velmi drahý proces (užívaný pouze pro vysoce kvalitní výrobky pro náročné aplikace).



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- tvarování keramiky,
- lití, tlakové lití, gelové, lití, tape casting, extruze,
- injekční vstřikování, izostatické lití,
- CIP, HIP.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj stručně technologické korky, způsoby a podmínky pro tvarování keramiky
2. Základní rozdíly mezi tvarovacími metodami speciální a běžné keramiky
3. Popiš metody pro tvarování speciální keramiky



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

VESELÝ J.: Příprava pokročilé keramiky metodou gelového lití, Bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2007, s. 37.

HUSAČ, R.: Vliv parametrů elektroforetické depozice na konečné vlastnosti keramiky, Bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2012, s. 33.

4 SUŠENÍ A SLINOVÁNÍ KERAMIKY



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat proces sušení keramiky
- popsat podmínky ovlivňující sušení
- definovat proces slinování
- popsat jednotlivé fáze slinování
- umět načrtnout průběh sušení a děje při slinování



Výklad

4.1 Sušení keramiky

Sušení keramiky je energeticky i technologicky náročný proces. V procesu výroby keramiky je to až 30% spotřeba energie potřebné na zhotovení výrobku. Kromě úspory energie je nutné zajistit úspěšný průběh sušení keramiky tak, aby nedošlo v průběhu sušení ke vzniku deformací nebo trhlin. Sušení je fyzikální proces, při kterém se působením tepla postupně snižuje obsah vody v materiálu bez změny chemického složení. V průběhu sušení dochází k rozměrovým změnám výrobků. Sušení lze rozlišit na tři stádia zobrazená na obr. 15. Většinou se jedná o odpařování vlhkosti pod teplotou varu vody. V průběhu sušení dochází ke změně rozměrů a následnému smrštění.

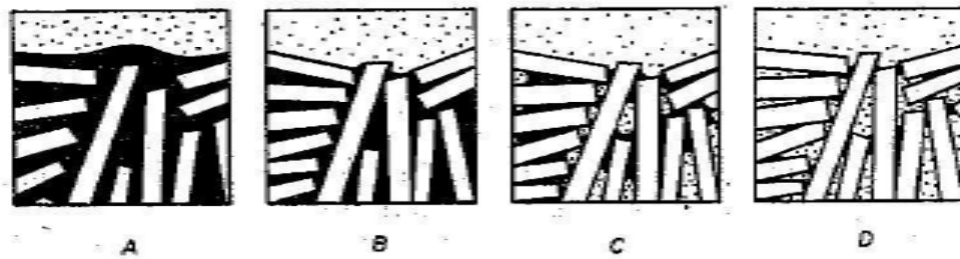
Vlhká keramická směs je tří-komponentní systém tvořen (s)-(l)-(g) fází. Pevnou fází představují jílové minerály, které mají schopnost silnými absorpčními silami na sebe vázat molekuly vody. Na jejich obalu se tvoří vodní obaly – vodní filmy, které umožňují vzájemný posun částí (plastičnost). Pak jsou to neplastické složky (lupky, kalcinovaný šamot aj.) a taviva (živce) tyto suroviny jsou 10 až 15x větší než jílové částice. Kapalnou fází je voda obsažena v surovinách.

Základní fyzikální děje při sušení je:

- odpaření vody z povrchu sušeného tělesa,
- přestup tepla ze vzduchu do sušeného materiálu,
- transport vody z vnitřních vrstev k povrchu tělesa.

Na proces sušení má vliv:

- **vnější podmínky** → teplota, tlak, vlhkost, rychlost. Svou roli hraje rovněž velikost a tvar sušených těles,
- **vnitřní podmínky** → vlastnosti sušeného materiálu, vlhkost, způsob vazby vlhkost, transport vlhkosti, tepelné vlastnosti a chování materiálu při sušení.



Obr. 15 Rozložení vody při sušení jílové hmoty [15]

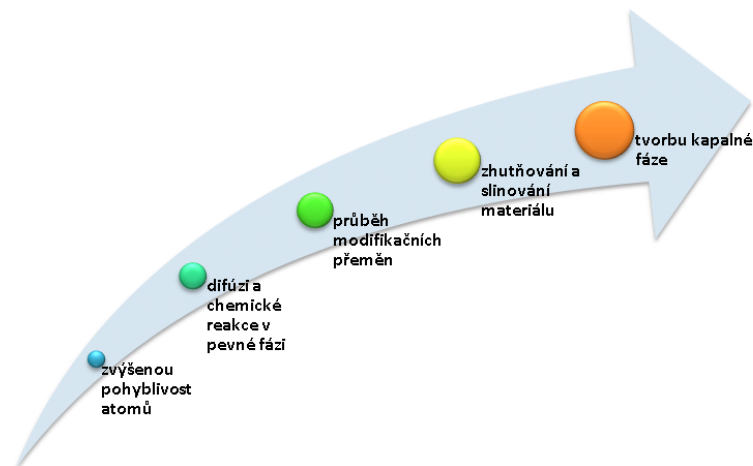
Před slinováním je nutné vytvarované keramické polotovary vysušit, případně z nich odstranit pojivo a další pomocné látky vnesené během zpracování. Během tohoto kroku vzniká nejvíce defektů. K těmto defektům dochází vlivem smrštění keramických polotovarů anebo dochází k popraskání, kdy změna objemu naruší soudržnost částic. Odstranění složek záleží na těchto faktorech:

- množství pórů,
- velikost a vzájemné propojení pórů,
- tlak par nad kapalinou,
- tloušťka keramického polotovaru.

4.2 Slinování keramiky

Výpal keramiky patří mezi základní procesy v technologii keramiky. Během TZ dochází ke zpevňování tělesa. Významnou podmínkou je zachování tvaru těchto těles. Výpal je nákladný proces, podílí se 30 až 50 % na ceně výrobku.

Vysoká teplota výpalu umožňuje:



Hnací silou slinování je snaha systému o snížení celkové povrchové energie. Slinování je tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází k snižování Gibbsovy energie systému. K jejímu snižování dochází zmenšováním fázového rozhraní tuhá fáze – plyn přechodem na energeticky výhodnější fázové rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze. Tím vznikají hranice zrn. S klesající velikostí částic roste jejich specifický povrch a slinování probíhá rychleji. Povrchová energie částic keramického materiálu je závislá na zakřivení povrchu. Se zmenšujícím se poloměrem, se zvyšuje podíl plochy povrchu [27]. Aby slinovací proces proběhl v daném čase, je nutné brát do úvahy kinetiku přesunu hmoty. V krystalických keramikách se transport hmoty uskutečňuje převážně difúzí atomů a iontů. Difúze

v pevných látkách může probíhat několika způsoby, které definují mechanismu difúze a tím mechanismy slinování. Stupeň difúze závisí na typu a koncentraci mřížkových a bodových poruch.

Během slinování je nutno nastavit vhodné podmínky:

- jaká bude vypalovací teplota,
- nastavení teplotního režimu (plynulost, výdrž, ochlazování...),
- atmosféra v peci (oxidační, redukční),
- přísady látek, které ovlivňují slinování,
- geometrické podmínky (zda je těleso podepřeno, volně...).

□ **Mechanismy difuze**

Různé druhy defektů ovlivňují způsob transportu hmoty a difuze. Při slinování pokročilých keramických materiálů se nejčastěji vyskytuje difuze mřížková (objemová difuze) difuze po hranicích zrn a difuze povrchová.

Difuze mřížkou

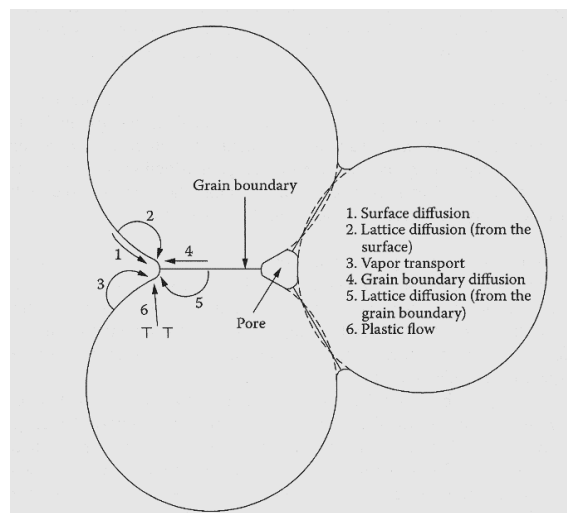


Objemová difuze se uskutečňuje pohybem bodových poruch. Podle druhu poruchy (vakance, intericiál) se uskutečňuje vakantním mechanismem nebo intersticiálním mechanismem. Vakance a intersticiální mechanismy jsou nejdůležitějšími mechanismy difuze mřížkou.

Difuze po hranicích zrn

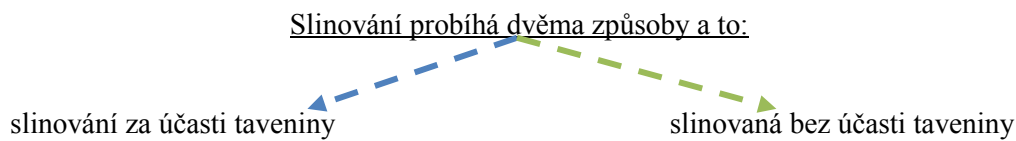


V polykrystalických materiálech jsou zrna materiálů od sebe oddělena oblastmi mřížkové nespojitosti a hranicemi zrn. Kvůli vysoce poruchové povaze hranic zrn je difuze na hranicích zrn mnohem rychlejší než difuze mřížkou přilehlých zrn [28].



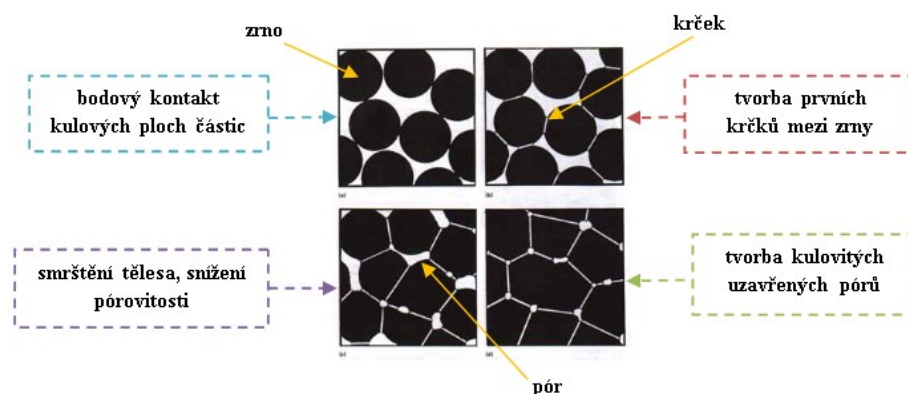
Obr. 16 Šest základních směrů toků hmoty při slinování v tuhé fázi [28]

4.2.1 Fáze slinovacího procesu



Slinovací proces lze rozdělit do několika fází:

- **Nulté stádium slinování** částice se pouze kontaktují, aniž by ještě působila teplota.
- **První fáze slinování** zahrnuje přeuspořádání částic a vytváření tzv. „krčků“ při vzájemném kontaktu mezi každou částicí. Přeuspořádání částic se skládá z mírného pohybu nebo natáčení sousedních částic s cílem dosáhnout největší počet bodů ve vzájemném kontaktu. Nenastává ještě smrštění systému pouze do 5 %. Této etapě se musí dát čas, aby proběhla.
- **Ve druhé fázi slinování** dochází ke zvětšování krčků mezi částicemi a k snížení pórizity. Z kulatých částic se stávají 14-ti stěny – konec nastává, když se póry v rozích částic uzavřou. V této fázi se keramické těleso výrazně smršťuje a vytváří se „otevřená pórizita“. Výrobek nabývá mechanickou pevnost. Nejvyšší teploty slinování. Relativní hustota se pohybuje v rozmezí ~65-90 %.



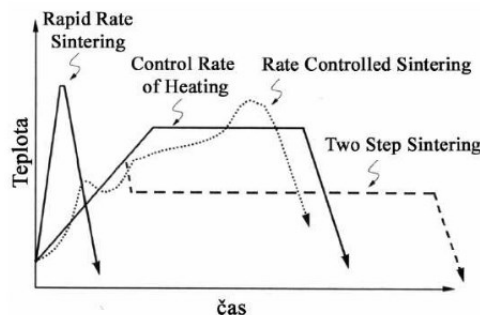
Obr. 17 Stádia slinovacího procesu

- **Třetí fáze slinování** dokončuje slinovací proces, kdy se póry postupně uzavírají a to pomocí např. vakanční difúze po hranicích zrn. Ve třetí fázi se keramické těleso již výrazně nesmršťuje a mluví se o „uzavřené póriziti“. Relativní hustota se pohybuje od ~90 % výše.
- **Nežádoucí stádium** - růst zrn. Se vzrůstající teplotou roste i velikost výsledných zrn, přičemž velikost zrn nezávisí pouze na teplotě, ale i na době slinování (tj. čas výdrže na teplotě při slinování). Čím vyšší je teplota a doba slinování, tím hrubší je potom výsledná struktura a tím podpora šíření poruch.

4.2.2 Slinovací cykly

Slinovací proces má vliv na výslednou strukturu keramického materiálu. I když je zvolena vhodná příprava prášku a technologie tvarování, stále záleží na nastavení slinovacího cyklu, který je důležitý jak dosáhnou požadované struktury vzorku. Byla vyvinuta široká škála slinovacích technik (obr. 17), aby se dosáhlo keramik s požadovanou hustotou, mikrostrukturou a složením. Všeobecně se dají techniky rozdělit za použití tlaku nebo bez tlaku, viz obr. 18 a 19. Většina slinovacích technik je prováděna bez použití přídavného tlaku. Slinování s použitím tlaku patří mezi metody novější a lze při něm dosáhnout vyšší hustoty a jemnější mikrostruktury. [32, 31] Hlavní rozdíl u technik bez použití tlaku je mezi slinováním v kapalně fázi nebo tuhé fázi [31].

□ Slinování bez použití tlaku

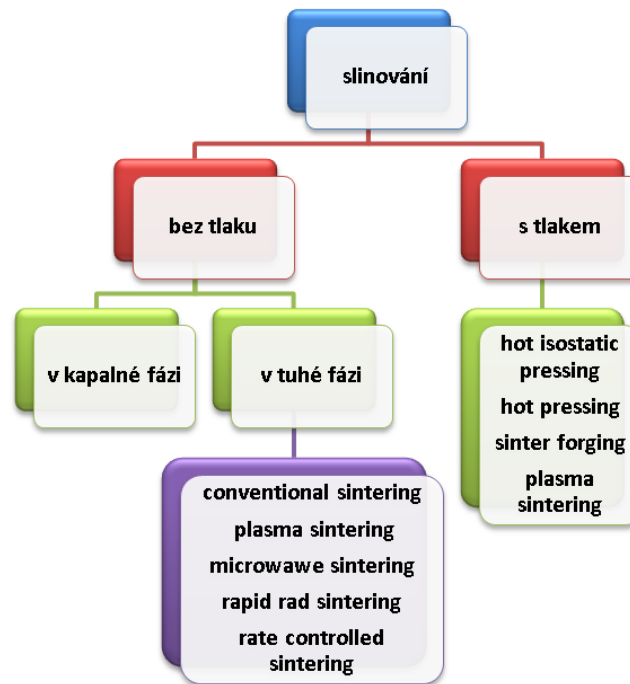


Obr. 18 Závislost teploty na čase pro různé slinovací cykly [30]

□ Slinování s použitím tlaku

Slinování s použitím tlaku je často označováno „pressure sintering“. Tato metoda je zvláště důležitá při přípravě keramických vzorků s vyšším číslem kovalentní vazby (SiC , Si_3N_4) a kompozitu s keramickou maticí. U běžného slinování je problém s přípravou. Hlavní způsoby, při kterých je aplikován tlak na vzorek [32]:

- hot pressing → je tlak aplikován uniaxiálně na prášek ve formě,
- sinter forging → je podobné jako hot pressing, ale bez omezování vzorku ve formě,
- hot isostatic pressing → je použit izostatický tlak plynu,
- plasma assisted sintering.



Obr. 19 Metody slinování [29]

- **Plasma sintering**

Variantou mikrovlnného slinování je slinování v plasmě generované v mikrovlnné dutině nebo pomocí radiofrekvenční indukce. Velká rychlost ohřevu až (100°C/min) a rychlé slinování až (3%/s) může být dosaženo bez zničení vzorku s malým průměrem, ve tvaru tyčinek a trubiček. Dále bylo zjištěno, že během tohoto slinování dochází ke zvyšování hustoty ve srovnání s běžným slinovacím procesem.

- **Plasma asistend sintering**

Při uskutečnění několik pokusů pro zvýšení rychlosti ohřevům vznikly termíny jako superfast, ultrafast sintering. Jendou z popisovaných metod je „spar plasma sintering“ (SPS) při této metodě dochází k průchodu pulsu jednosměrného proudu (DC surrent) skrz kompaktní těleso umístěné v grafitové formě pod aplikovaným tlakem až stovek MPa. Odhadnout teplotu vzorku při této metodě je obtížné, většinou se používají optické pyrometry. Forma i vzorek jsou částečně ohřívány průchodem pulzního stejnosměrného proudu. Předpokládá se, že velké rychlosti ohřevu jsou způsobeny částečně jiskrovým výbojem vznikající mezi částicemi. Tento postup je užitečný hlavně při výrobě keramiky s vysokou hustotou z nanočásticových prášků. Mezi omezující faktory patří tvar vzorků, kterým může být pouze disk nebo válec [32].

- **Sinter forging**

Je možno označován jako „hot forging“, může být definován jako lisování prášku za vysokých teplot bez použití formy. Typický je „green body“ nebo částečně slinované těleso ohříváno zatímco je aplikován uniaxiální tlak. Díky tomu, že při beztlaké slinování dochází k výraznému růstu zrna, stal se sinter forging technikou využívanou při přípravě např. nanokrystalických keramiky. Hlavní výhodou je zvýšení hustoty u vzorků s velkými interaglomerovanými póry a možnost získání vysoké hustoty bez významného nárůstu zrn. Uniaxiální tlak ve směru působení aplikovaného napětí je výrazně vyšší než při hot pressingu. Tato velká napětí byla efektivně použita při výrobě textury pro některé feroelektrické keramiky za účelem dosažení anizotropních dielektrických vlastností [32].



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- sušení keramiky,
- Bigotova křivka,
- fáze slinovacího procesu,
- Gibbsova energie,
- mechanismy difuze,
- slinovací cykly.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj podmínky sušení, děje probíhající během sušení a nakresli Bigotovu křivku.
2. Průběh slinovacího procesu z hlediska částicového systému.
3. Co znamenají jednotlivé fáze slinovacího procesu s účasti a bez taveniny.
4. Vyjmenuj jednotlivé slinovací cykly a metody.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

PRŮDEK, M.: Stanovení optimálního slinovacího cyklu oxidové keramiky. Bakalářská práce. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věc a inženýrství, VUT Brno 2009, s. 31.

HANYKÝŘ, V., HAVRDA, J.: Speciální technologie keramiky I. Fakulta chemické technologie. VŠCHT Praha.

STROMSKÝ, T.: Studium slinování pokročilých keramických materiálů. Diplomová práce. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věc a inženýrství, VUT Brno, 2012, s. 40.

PRŮDEK, M.: Slinování pokročilých keramických materiálů. Diplomová práce. Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věc a inženýrství, VUT Brno, 2011, s. 47.

5 KONSTRUKČNÍ KERAMIKA



Čas ke studiu: 120 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat pojem konstrukční keramika
- popsat vlastnosti konstrukční keramiky
- definovat oxidickou a neoxidickou speciální keramiku
- definovat směsnou keramiku

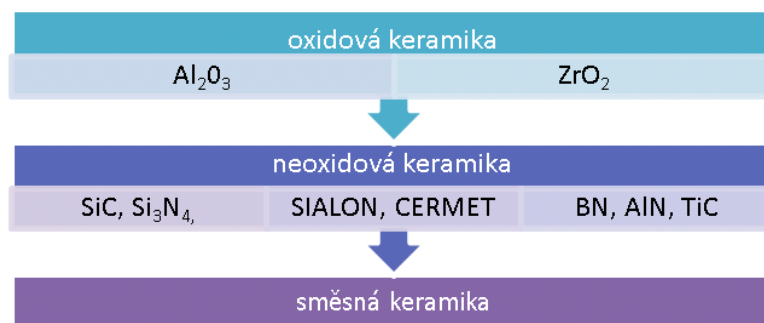


Výklad

5.1 Konstrukční keramika

Konstrukční keramika je mnohými autory označována také jako technická keramika. Oba pojmy úspěšně zahrnují skupiny materiálů, které nahrazují ostatní materiály všude tam, kde je potřeba použít materiály se specifickými vlastnostmi. Konstrukční keramické materiály se používají v řadě technických aplikací, především v extrémních podmínkách, kde pro své vysoce specifické vlastnosti mohou nahradit tradiční materiály s kratší užitnou životností. Vlastnosti konstrukční keramiky vycházejí z chemického a fázového složení, z charakteru vazeb. Poznání vlastností vedlo k zlepšení mechanických a lomových vlastností to té míry, že se začaly využívat v podmínkách tahových napětí při zachování tradičních vlastností, jako jsou žáruvzdornost, tvrdost, oteruvzdornost a chemická odolnost.

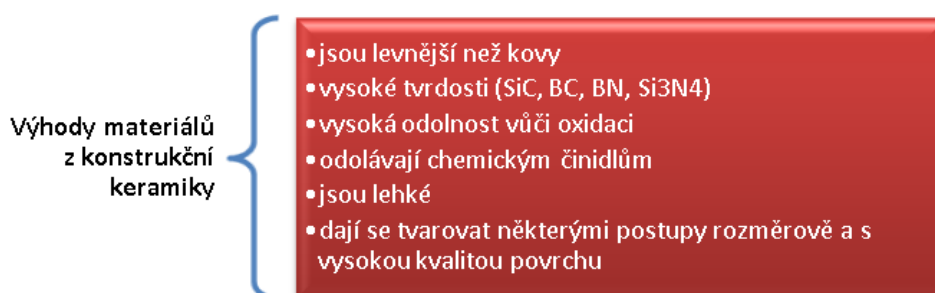
Konstrukční keramika zahrnuje především:



Vlastnosti konstrukční keramiky jsou definovány:



Konstrukční keramika je syntetický materiál, proto je důležité věnovat pozornost přípravě prášků, z kterých jsou tyto materiály připravovány. Prášky mají vliv na mikrostrukturu v počátečních stádiích keramiky. Nerovnoměrná výchozí mikrostruktura obsahující zárodky poruch konečného keramického výrobku snižuje pevnost a má negativní vliv na reprodukovatelnost vlastností. Čistota prášků má vliv na výsledné vlastnosti keramiky a především na chování za vysokých teplot. Mikrostrukturu a slinování je možno ovlivnit přidávkem přísad, které způsobují tvorbu kapalné fáze během slinování. Tímto způsobem lze dosáhnout hustějšího uspořádání částic, rychlejší a lepší zhutnění keramického materiálu. Problém je však, že na hranicích zrn zůstává po slinování nekystalická fáze, která degraduje mechanické vlastnosti keramiky při vyšších teplotách. Rozdělení zrn a velikost má vliv na slinování a na pórovitost finálního produktu. Čím jemnější zrnitostní skladba, tím je systém kompaktnější s nižší koncentrací pórů.



Tento typ keramik vyniká vysokými pevnostmi během působení vysokých teplot, nízkým koeficientem tření a nízkou hustotou. Na základě těchto vlastností lze tyto materiály aplikovat do řady odvětví a to např. vysoko a nízko teplotní aplikace ve strojírenství, metalurgii, energetice, chemii, robotika a dalších.

5.2 Oxidová konstrukční keramika

Oxidovou keramikou se míní materiály tvořené jedním oxidem nebo směsí několika málo oxidů. Společným znakem těchto materiálů je, že základní výchozí látkou je syntetický práškový oxid.

□ Příprava

Příprava směsí probíhá suchým či mokřým mletím, kde musí být minimální příměs nečistot. Tvarování se provádí suchým lisováním, plastickým způsobem s použitím organických plastifikátorů, nebo litím ze suspenze do sádrových či polymerních forem. Kromě těchto tradičních způsobů se oxidové směsi tvarují izostatickým lisováním tzv. horkým litím pod tlakem či injekčním vstřikováním aj. Slinování vytvarovaných těles probíhá při teplotách obvykle vyšších než 1300 °C, většinou vyšších než 1500°C.

□ Vlastnosti

Oxidová keramika má vysokou pevnost, tvrdost, odolnost vůči korozi a je velmi dobrým elektrickým izolátorem. Používá se při obrábění litiny, řezné pláty k obrábění kovů, jako konstrukční materiál pro součásti vysokoteplotních zařízení, tavicí kelímky, izolátory zapalovacích svíček pro motory aj.

5.2.1 Korundová keramika na bázi Al_2O_3

V oblasti technické keramiky převažují výrobky z oxidové keramiky a to až 70 % světového trhu. Oxid hlinitý Al_2O_3 - je jedním z nejdůležitějších a nejvíce průmyslově využívaným keramickým materiálem. Má bohatou polymorfii, v konstrukční i tradiční keramice se používá především polymorfni $\alpha-Al_2O_3$ (korund).

Hlavními minerály jsou:

Název	Vzorec	Soustava
Gibbsit	$\gamma-Al(OH)_3$	Monoklinická
Boehmit	$\gamma-AlO(OH)$	Ortorhombická
Diaspor	$\alpha-AlO(OH)$	Ortorhombická

K výborným fyzikálním vlastnostem tohoto materiálu bezesporu patří tvrdost za zvýšených teplot, nízká tepelná vodivost, odolnost proti korozi. Hodnoty vybraných mechanických vlastností čistého Al_2O_3 jsou: bod tání 2054 °C, hustota 3,5-4,0 g.cm⁻³, pevnost v ohybu 150- 500 MPa, lomová houževnatost 3,5-4,5 MPa.m^{1/2}, modul pružnosti 200-400 MPa.

Je používána v mnoha aplikacích, které vyžadují vysokou ořezavost, vysokou tvrdost, chemickou odolnost (velmi dobrá odolnost proti kyselinám a zásadám). Používá se při vysokých teplotách. Nevýhodou je slabší odolnost vůči teplotním šokům, a relativní vysoká křehkost. Je nejpoužívanější používanou keramikou. Výrobky z oxidu hlinitého se uplatňují jako bioimplantáty, iontové vodiče, polovodičové zařízení, trysky, izolace, součásti odolné proti opotřebení, těla svíček ve spalovacích motorech, řezné nástroje, ořevé části (např. vodiče textilních vláken), filtry a membrány, substráty pro elektronické obvody, pancéřování aj. V monokrystalické formě se Al_2O_3 využívá díky svým optickým vlastnostem na výrobu syntetických drahokamů a pro laserové aplikace. V polykrystalické formě se používá jako žáruvzdorný materiál (50 %), brusné zrna (20 %), zápalné svíčky do automobilů (15%) a inženýrská konstrukční keramika (10 %).

□ Použití α - Al_2O_3

Monokrystaly

Jedním z prvních způsobů komerčního využití korundu byla výroba šperků (syntetické safíry a rubíny), vodičové vlákna v textilním průmyslu odolných proti opotřebení a ložiska hodinových strojků. V současnosti se korundové monokrystaly dopované Cr využívají jako aktivní optické členy v laserech. Dále jsou používány v integrovaných obvodech, osvětlovací trubice jako duté vlákna optických vlnodů pro aplikace v laserové medicíně.

ZTA

ZTA je polykrystalický Al_2O_3 s přísávkem nepřesahující 20 % ZrO_2 . ZrO_2 se přidává do celého rozsahu různých oxidových matic (mulit, spinel, zirkon a MgO) na zvýšení lomové houževnatosti. ZTA keramika obsahující 15% ZrO_2 může mít ohybovou pevnost až 1200 MPa a lomovou houževnatost $16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, v porovnání s monolitickými Al_2O_3 , který typicky obsahuje pevnost v ohybu okolo 600 MPa a lomovou houževnatost $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. ZTA keramika našla uplatnění v oblasti řezných nástrojů a komponenty pro spalovací motory.

Al_2O_3 -TiC

Kompozity byly jedním z prvních vyvinutých s cílem zlepšit mechanické vlastnosti monolitické Al_2O_3 . Nejčastěji se používá na výrobu řezných nástrojů. Běžně se vyrábí řezné nástroje obvykle do 30 obj% TiC. Přídavek TiC zvyšuje tvrdost a zlepšuje řezné vlastnosti nástrojů. Kompozity s vyšším obsahem TiC mají elektrickou vodivost

Al_2O_3 -SiC

Částice SiC zvyšují lomovou houževnatost a zlepšují vysokoteplotní vlastnosti materiálu, pevnost v ohybu a odolnost proti deformaci při vysokých teplotách (tzv. creepu). Al_2O_3 -SiC kompozity se používají například jako řezné nástroje pro strojní aplikace, problémy s přípravou kompozitů zatím brání širšímu komerčnímu použití.

5.2.2 Keramika na bázi ZrO_2

Dalším nejrozšířenějším materiálem, po slinutém korundu, je keramika ze ZrO_2 . Oxid zirkoničitý má mezi oxidovými keramikami nezastupitelné místo pro svůj vysoký bod tání 2710°C a jedinečnou strukturu, která umožňuje transformační zhouževnatění. Při výrobě je nejdůležitější surovinou minerál ZrSiO_4 .

Oxid zirkoničitý je trimorfní:

	Označení	Soustava	Hustota (g/cm^3)	Vlastnosti
ZrO₂	m - ZrO_2	monoklinická	5,68	termodynamicky stabilní při pokojové teplotě do 950°C
	t - ZrO_2	tetragonální	6,10	transformací z monoklinické fáze při ohřevu na 1150°C nebo zpět na monoklinickou při chlazení při cca 950°C → relativní objemovou změnou cca. 5 %
	k - ZrO_2	kubická	6,27	kubická transformace t ↔ c při cca. 2300°C

Jednotlivé modifikace ZrO_2 se výrazně liší svou hustotou. Nejdůležitější je přeměna tetragonální fáze na monoklinickou, která je podstatou tzv. transformačně zpevněné keramiky. Transformace čistého oxidu zirkoničitého z tetragonální na monoklinickou strukturu je martenzitická a je spojena s objemovým nárůstem asi 9 %, takže je prakticky nemožné připravit keramické díly z čistého oxidu zirkoničitého. Tato přeměna není vázána na jednu teplotu (je atermální), bezdifúzní a je spojena s velkou změnou objemu a tvaru zrn ZrO_2 . Proto se tento oxid částečně stabilizuje asi 10 mol% jiných žáruvzdorných oxidů. Tak velká změna objemu zrn v keramickém materiálu vede ke vzniku trhlin. To je možné dosáhnout stabilizací vysokoteplotní modifikace ZrO_2 . Praktický význam má stabilizace kubické modifikace přidávkou oxidu yttritého, vápenatého a hořečnatého v množství 5-15 hmot. %

V závislosti na přidávku jiného materiálu lze dosáhnout různých materiálových vlastností. "Keramická ocel" s názvem Zirconia je dotována yttriem tvořit ultra-jemnou konstrukci se submikronovými zrny vykazující výborné pevnosti v ohybu. Přídavek MgO v této keramice vykazuje menší pevnosti a hrubší mikrostrukturu.

Oxid zirkoničitý je nejvíce odolný materiál ze všech materiálů z oxidové keramiky. Zirkonová keramika vykazuje excelentní chemickou a korozní odolnost, výbornou lomovou houževnatostí, odolnost proti opotřebení a nízkou tepelnou vodivost. Pevnosti částečně zhouževnatěného oxidu dosahují hodnot 1000 MPa. Obecné aplikace zahrnují tlakové ventily, bioimplantáty, části ložisek a válců, kuchyňské nože, součásti pro chemický a důlní průmysl. Nevýhodou je špatná odolnost k teplotním rázům, způsobená nízkou tepelnou vodivostí. Chemická stabilita je velmi dobrá, proto se keramika ze ZrO_2 používá při tavení žáruvzdorných kovů a speciálních slitin. Zvláštností je poměrně vysoká elektrická vodivost, především v kombinaci s Y_2O_3 .

□ Transformačně zpevněná keramika

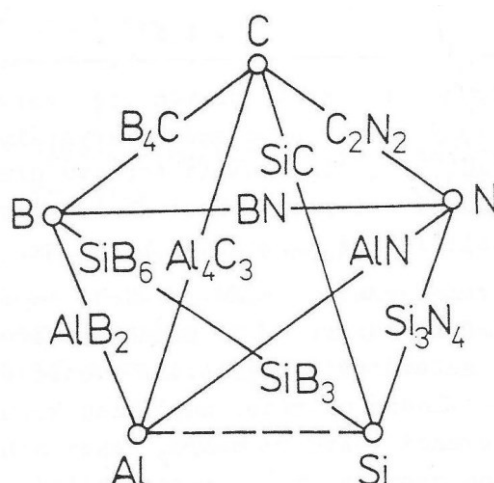
Tato keramika využívá martenzitické přeměny ZrO_2 a to tak, že se podařilo snížit teplotu M_s (Martensitic Start) na pokojovou teplotu částečnou stabilizací ZrO_2 pomocí Y_2O_3 , CaO , MgO aj. Druhy typů transformačně zpevněné keramiky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Druhy transformačně zpevněné keramiky [1]

Označení keramiky	Zkratka
plně stabilizovaný ZrO_2	FSZ
částečně stabilizovaný ZrO_2	PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný Y_2O_3	Y PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CaO	Ca PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CeO_2	Ce PSZ
tetragonální polykrystalický ZrO_2	TZP
transformačně zpevněná zirkoničitá keramika	ZTC
korundová keramika transformačně zpevněná ZrO_2	ZTA
mulitová keramika transformačně zpevněná ZrO_2	ZTM
zirkoničitá keramika transformačně zpevněná Al_2O_3	ATZ

5.3 Neoxidová keramika

Jde o velmi širokou škálu materiálů, je možné je považovat za nekovové a kovové bez ostré hranice mezi oběma skupinami. Jsou to materiály s vysokou teplotou tání a to nad 1800 °C a vykazují velmi vysokou tvrdost, dobrou tepelnou a elektrickou vodivost. Nejčastěji se jedná o materiály nitridů a karbidů a může k nim řadit i diamant. Zvláštní skupinu pak tvoří tzv. sialony tvořené tuhými roztoky $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Schéma na obr. 20 ukazuje možné systémy binárních sloučenin, které dané prvky mohou tvořit.



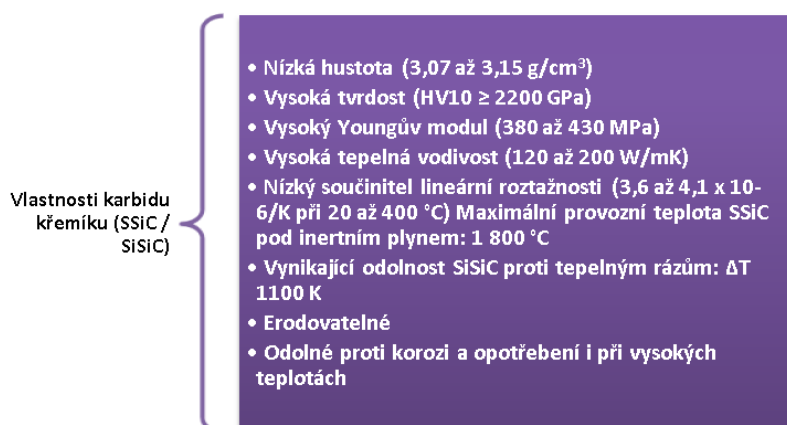
Obr. 20 Systémy, ve kterých mohou existovat nekovové obtížně tavitelné sloučeniny [9]

5.3.1 Keramika z SiC

Karbid křemíku se chová téměř jako diamant. Nejde jen o nejlehčí, ale také o nejtvrdší keramický materiál, který má vynikající tepelnou vodivost, nízkou tepelnou roztažnost a je velice odolný proti kyselinám a louhům. Jde o základní materiál na výrobu žáruvzdorných tvarových staviv a monolitických směsí, výhřevných odporových článků elektrických pecí, brusiv a konstrukčním materiálem mechaniky a tepelně namáhaných částí plynových turbín, motorů aj.. Vlastnosti keramických materiálů na bázi karbidu křemíku zůstávají konstantní až do teplot nad 1400 °C. Vysoký Youngův modul > 400 GPa zaručuje vynikající rozměrovou stabilitu. Díky těmto vlastnostem materiálů je karbid křemíku předurčený pro použití jako konstrukční materiál. Karbid křemíku zvládá korozi, abrazi a erozi stejně bravurně jako odolává opotřebení třením. Komponenty se používají například v chemických provozech, mlýnech, expandérech a vytlačovacích lisech nebo jako trysky.

Karbid křemíku SiC je polymorfní látkou. Nízkoteplotní modifikace $\beta - \text{SiC}$, která je kubická a nad teplotou 2100 °C se mění na vysokoteplotní modifikaci $\alpha - \text{SiC}$, která je hexagonální. Keramika z SiC má vysokou tvrdost, dle Mohsovy stupnice to je 9,5. Konstrukční keramika SiC je připravována různými postupy, proto se rozeznává [1]:

- SSiC (sintrovaný karbid křemíku)
- SiSiC (křemíkem infiltrovaný karbid křemíku)



5.3.2 Nitridová keramika

Nitrid křemičitý (Si₃N₄) nabízí vynikající kombinaci materiálových vlastností. Tyto materiály jsou téměř stejně lehké jako karbid křemíku (SiC), ale jejich mikrostruktura jim dodává vynikající odolnost proti tepelným rázům a jejich houževnatost při lomu zase odolnost proti nárazům a úderům.

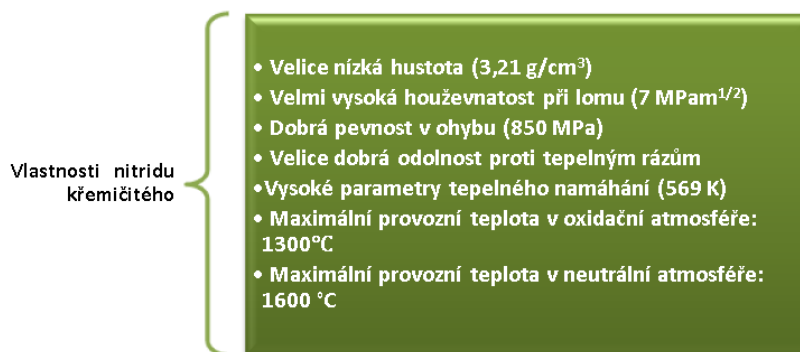
Nitrid křemíku se vyskytuje ve dvou krystalových strukturních modifikacích:

- α – nízkoteplotní,
- β – vysokoteplotní (β je sice měkčí než α, ale zato má vyšší lomovou houževnatost a vyšší pevnost).

Mikrostruktura těchto modifikací se však od sebe zřetelně liší. Modifikace α má rovnoosé krystaly stejného tvaru, avšak modifikace β má jednoosou matici, v které jsou rozptýleny protáhlé krystaly β. Jelikož je každá modifikace jiná, dají se předpokládat i rozličné mechanické vlastnosti. α-Si₃N₄ má vyšší tvrdost, zatímco β-Si₃N₄ má zase vyšší lomovou houževnatost. Teplota transformace α→β je asi 1400 °C, měrná hmotnost modifikace α=3,184 g.cm⁻³ a β=3,187 g.cm⁻³. Obě dvě modifikace můžou být stabilizovány nečistotami.

Keramické materiály z nitridu křemíku Si₃N₄ se připravují při vysokých teplotách od 1750 C do 1900 C v ochranné atmosféře dusíku. Jednoduché tvary se vyrábějí žárovým lisováním HPSN, pro hromadnou výrobu se využívá tlakové lisování. Dalším způsobem je reakční slinování RBSN. Vlastnosti keramiky Si₃N₄, popsané v tabulce 6, závisí na technologii přípravy včetně výpalu a na druhu slinovacích přísad. Vyznačuje se velmi vysokou odolností proti teplotním rázům a proti korozi taveninami slitin hliníku, ale reaguje s taveninami Fe, Ni, Co a Cr. Odolává kyselinám, vyjma HF. Ale silně podléhá korozivním účinkům alkalických roztoků a alkalické taveniny ji rozkládají.

Nejčastější využití keramiky Si₃N₄ najdeme ve strojním průmyslu a to v podobě rezných destiček na obrábění tvrdých kovových materiálů a to z důvodu jejich vysoké životnosti a kvalitnějším povrchem obráběného materiálu bez nutného chlazení. Dalším polem využití keramiky Si₃N₄ je automobilový průmysl a to na ložiska, ventily, turbodmychadla, zapalovací svíčky aj. Dále pak pro různé vysokoteplotní aplikace jako jsou lopatky plynových turbín, raketové trysky, fixační tělíska pro jaderné palivo a mnoho dalších. Také má využití jako předměty denní potřeby, např. nůžky, nože, otvíráky lahví. Dále pro kulové a valivé prvky pro lehká a extrémně přesná ložiska, robustní keramické tvářecí nástroje a komponenty automobilů vystavené vysokému namáhání. Dobrá odolnost proti tepelným rázům a vysokým teplotám se využívá ve svářecích procesech.



Příklady metod syntézy nitridu křemíku:

- přímá reakce prvků,
- karbotermická redukce a nitridace oxidu křemičitého,
- srážení z plynné fáze,
- teplotní rozklad diimidu křemíku

Výroba Si₃N₄ se uskutečňuje pomocí metody slinování. Ovšem při atmosférickém tlaku je výroba daleko těžší než u oxidových keramik (Al₂O₃, ZrO₂). Faktory, které ji ovlivňují, jsou nižší samodifúze a vysoké teploty rozkladu. Samodifúze zamezuje získání teoretické hustoty materiálu a vysoké teploty sice podporují proces difúze, avšak jsou až příliš vysoké, takže hrozí rozklad materiálu před slinováním. Právě proto se používají jako podpora při zhuťování a slinování různé oxidy kovů, jenž vytvářejí s Si₃N₄ v průběhu ohřevu tekutou fázi, která zrychluje přesunování hmoty.

Typy nitridu křemíku [8]:

- reaktivně vázaný nitrid křemíku RBSN (reaction bonded silicon nitride)
- slinutý nitrid křemíku SSN (sintered silicon nitride)
- nitrid křemíku lisovaný za vysokých teplot HPSN (hot pressed silicon nitride)
- nitrid křemíku vyrobený metodou HIP (hot isostatic pressing)

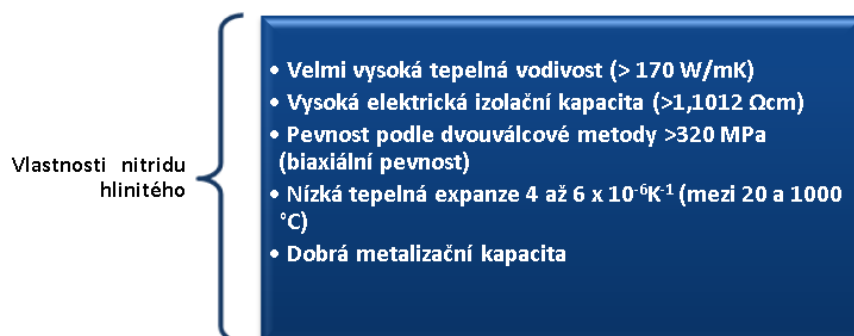
5.3.3 Keramika z nitridu hliníku

Nitrid hlinitý (AlN) je jediný technický keramický materiál, který nabízí nadmíru zajímavou kombinaci velmi vysoké tepelné vodivosti a vynikajících vlastností elektrické izolace. Pevný AlN se vyrábí slinováním při teplotách 1600 – 1900 °C v atmosféře dusíku. Využití AlN je omezené do teploty 800 °C a to z důvodu silné oxidaci nad tuto teplotu.



Obr. 21 Produkty z nitridu hliníku [21]

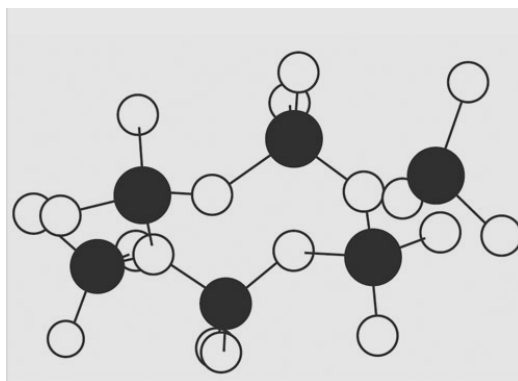
Díky svým výborným izolačním vlastnostem a vysoké tepelné vodivosti ($170\text{-}190\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) se začal používat v mikroelektronice [26]. Díky tomu je nitrid hlinitý předurčen pro použití ve vysoce výkonných a mikroelektronických aplikacích. AlN se ve velké míře používá v optoelektronice jako dielektrická vrstva v optických paměťových médiích, nosič obvodů (substrát) v polovodičích či jako tepelná jímka v LED osvětlovacích technologiích nebo ve vysoce výkonné elektronice.



5.3.4 SIALONY

Sialony jsou keramické slitiny na bázi prvků křemíku (Si), hliník (Al), kyslíku (O) a dusíku (N) a byly vyvinuty v roce 1970 jako řešení problému vyrobit Si_3N_4 . Jako slitiny Si_3N_4 , Sialony existuje ve třech základních formách.

Základní strukturální jednotkou Si_3N_4 je SiN_4 čtyřstěn, který je analogický s SiO_4 konstrukčních celků v silikátech. Tetraedry jsou spojeny do pevné trojrozměrné sítě sdílející rohy. V Si-N vazby jsou krátké a jsou velmi silné. Tato pevná, kompaktní konstrukce je zodpovědný za mnoho důležitých vlastností Si_3N_4 .



Obr. 22 SiN_4 tetraedry spojené s Si_3N_4 (www.syalons.com) [25]

α/β SiAlON keramika patří mezi nejnovější materiály používané v technické keramice a souvisí s nitridy křemíku. Vyskytuje se jen v určitých sloučeninách surovin a skládá se nejméně ze tří fází α -SiAlON, β -SiAlON a amorfni nebo částečně krystalické zrnité hraniční fáze. Třída materiálů α/β -SiAlON je charakterizována jedinečnou kombinací ještě vyšší tvrdosti, než má normální nitrid křemičitý, se stejně vysokou úrovní houževnatosti.

Fáze α -SiAlON je velice tvrdá, zatímco fáze β -SiAlON – jako normální nitrid křemičitý – vykazuje vysokou úroveň houževnatosti při lomu. Tvrdost materiálů α/β -SiAlON a jejich odolnost proti otěru lze ještě více zvýšit za použití tvrdých materiálů, jako je karbid křemíku.

Při výrobě keramických materiálů tzv. sialonů se nemusí využít technologie HIP, jelikož kompaktizace vzorku v procesu slinování probíhá za přítomnosti tekuté fáze i bez působení tlaku. Tyto materiály mají docela vysokou houževnatost. I další své prospěšné vlastnosti si sialony uchovávají za

vysokých teplot. U sialonových keramik při použití metody HIP nedochází ke zvýšení tvrdosti a ani lomové houževnatosti.

5.3.5 Keramika z karbidu titanu

Titan je kov, krystalizující v hexagonální soustavě při teplotách vyšší než 900 °C, v kubické prostorově centrované struktuře. TiC je extrémně tvrdý žáruvzdorný keramický materiál. Vzhledově to je černý prášek s plošně centrovanou kubickou mřížkou. Vyrábí se redukcí TiO₃ uhlíkem (ne však najednou, ale postupně prostřednictvím různých přechodových oxidů za vysokých teplot (cca 2000-2200 °C) redukcí a nahličováním směsi vysoce čistého TiO₂ a (sází nebo grafitového prášku) v indukční pece ve vakuu nebo vodíkové atmosféře (zde není třeba bránit přístupu vzduchu z okolí), vakuová metoda je naproti tomu výhodnější, protože TiC obsahuje vyšší množství vázané C a neobsahuje dusík.

Kompaktní tvary lze připravit tlakovým slinováním. Přídavek 6-30 % karbidu titánu zvyšuje odolnost karbidu wolframu proti otěru, korozi a oxidaci. Při tom se však tvoří tuhý roztok, který je křehčí a náchylnější k zlomení jako původní materiál. Nano prášek TiC se využívá jako otěruvzdorný materiál, na výrobu mlecích těles, tavicích kelímků a na výrobu nožů. Komerčně se využívá na výrobu řezných nástrojů. Běžně se používá na přípravu cermetů, které se často používají ve strojích s vysokými rychlostmi řezání. Řezné destičky bez obsahu wolframu mohou být vyrobené z cermetu z karbidu titánu v Ni-Co matrici, čím se zvyšuje rychlost řezání, přesnost a hladkost obrobku. Průhledný TiC je velmi dobrý optický materiál. Někdy se také nazývá jako high-tech keramika a používá se jako ochranný štít pro raketoplány při průletu atmosférou [26] Vyleštěný se může použít při výrobě hodiněk pro svou odolnost proti poškrábání.

5.3.6 CERMET

Cermet je slinutý karbid tvořený tvrdými částicemi na bázi titanu. Název „CerMet“ je kombinací slov ceramics (keramika) a metal (kov) [8]. Původně se cermety skládaly z TiC a niklu. Moderní cermety nikl neobsahují a jejich důmyslné složení je tvořeno, jakožto základním stavebním prvkem, částicemi karbonitridů titanu Ti (C, N), částicemi sekundárních tvrdých fází (Ti, Nb, W) (C, N) a pojivem bohatým na kobalt.



Obr. 23 Cermet

Ti (C, N) poskytuje příslušné třídě vyšší odolnost proti otěru, sekundární tvrdé fáze zvyšují odolnost proti plastické deformaci, podíl kobaltu má rozhodující vliv na houževnatost. Ve srovnání s běžnými slinutými karbidy má cermet vyšší odolnost vůči otěru a menší tendence k ulpívání materiálu obrobku na břitu. Na druhou stranu, cermet má také nižší úroveň vnitřních tlakových pnutí a z toho důvodu i nižší odolnost proti vzniku tepelných trhlin. Za účelem zvýšení jejich odolnosti proti otěru, je cermety rovněž možné povlakovat metodou PVD. Cermety je možné použít pro řešení potíží při obrábění všech materiálů na bázi železa.

5.3.7 Keramika z karbidu bóru

B_4C je po diamantu a kubickým BN třetím nejtvrdějším materiálem. Keramika se tvaruje žárovým lisováním při teplotách 1900-2200 °C ve vakuu nebo argonu. Výroba je velice finančně náročná. B_4C se využívá v jaderné energetice na absorpci neutronů. Ve vojenském průmyslu na lehké pancéřování letadel, na výrobu neprůstřelných vest [26, 1]. Díky vysoké tvrdosti se prášek B_4C používá jako abrazivum při leštění a lapování a při úpravě diamantových nástrojů. B_4C prášky se nejčastěji vyrábějí karbotermickou redukcí oxidu boritého B_2O_3 nebo kyseliny borité H_3BO_3 s petrokoksem nebo grafitem v odporové nebo obloukové peci. Následně vzniklý BN se drtí, mele, pere v kyselině a třídí. Povlaky a jemné prášky se vyrábějí srážením z plynné fáze reakcí BCl_3 (resp. BBr_3 , BH_3 , B_3H_6) a metánu. Hutný B_4C se připravuje žárovým lisováním při teplotách 1900-2200 °C ve vakuu anebo argónu. Výroba součástek z B_4C je finančně náročná.

5.4 Směsná keramika

Nejprve se používala pouze Al_2O_3 keramika (oxidová keramika), ale počátkem 70. let byla představena Al_2O_3/TiC keramika (směsná) [16]. Směsná keramika je složená z oxidové a neoxidové keramiky. Nejčastěji se používají typy:

- Al_2O_3-TiC ,
- $Al_2O_3-ZrO_2$,
- $SiC-BN$,
- $SiC-Al_2O_3$,
- $SiC-SiC$,
- $AlN-BN$,
- Si_3N_4-SiC .

Využívá se ve strojírenství k obrábění (frézování) a k soustružení kalených ocelí a tvrzené litiny [17]. V komerčně užívaných řezných materiálech patří do skupiny směsné keramiky oxid hlinitý, karbid titanu (30-40%) nebo nitrid titanu. Rozptýl těchto částic zvyšuje ve srovnání s oxidovou keramikou tvrdost při teplotě přes 800°C. Současně se zlepšuje lomová houževnatost, pevnost v ohybu v důsledku zpomalování, odkloňování a větvení trhlin. Nižší délková roztažnost a vyšší tepelná vodivost směsné keramiky zlepšuje, ve srovnání s čistou oxidovou keramikou, odolnost vůči tepelným šokům a cyklickému tepelnému zatížení. Přidáním 30-40 % TiC nebo $TiN + Al_2O_3$ se ve směsné keramice výrazně zvyšuje její tvrdost při pokojové teplotě. Přísada TiC zvyšuje stabilitu a tepelnou vodivost keramiky. Směsná keramika má černou nebo tmavě hnědou barvu v závislosti na vstupní surovině. Je obvykle používána pro dokončovací operace a obrábění kalených ocelí. V posledních letech byla zavedena HIP metoda, při tlaku přes 200 MPa s inertním plynem (Ar) jako stlačujícím médiem. Slinutí výrobku je až 94 % na minimální hustotu (jen uzavřené póry) HIP zvyšuje hustotu a redukuje pórovitost. [16, 18, 19].



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- transformačně zpevněná keramika,
- modifikační přeměny ZrO_2 ,
- syntézy Si_3N_4 ,
- typy SiC , Si_3N_4 ,
- $SiAlON$,
- cermet.



Otázky k probranému učivu

1. Rozdíly mezi oxidickou a neoxidickou keramikou.
2. Vlastnosti, použití keramiky na bázi Al_2O_3 , ZrO_2 , transformačně zpevněná keramika.
3. Vlastnosti, výroba, použití SiC , Si_3N_4 , TIC, AlN , BN .
4. Definuj SIALON a cermet.
5. Definuj směsná keramika.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- VAVERKA, I.: Řezná keramika. Bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie, VUT Brno 2012, s. 43.
- PÁNEK, Z. A kol.: Konstručná keramika. Bratislava: R&D Print, 1992, s. 162. ISBN 80-85488-00-0.
- INTERNATIONAL SYALONS. Advanced silicon nitride&Sialon ceramics. Dostupné na WWW: <http://www.syalons.com/>
- MatNet, Slovenska. Výzkumno-vývojová a invačná sieť pre oblasť materialov a technológií. Dostupné na WWW: <http://www.matnet.sav.sk/>
- SANDVIK COROMAT, Nástrojové materiály-Cermet. Dostupné na WWW: <http://www.sandvik.coromant.com>
- LAZAROVÁ, V.: Řezná keramika a její efektivní využití. Diplomová práce. Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie, VUT Brno, Brno 2009, s. 59.
- DRDLÍK, D.: Vrstevnaté keramické kompozitní materiály – příprava, struktura a vlastnosti. Diplomová práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno 2009., s. 45.

6 FUNKČNÍ KERAMIKA. DIELEKTRICKÁ KERAMIKA. KONDENZÁTOROVÁ KERAMIKA. TYPY, METODY PŘÍPRAVY, VLASTNOSTI, POUŽITÍ.



Čas ke studiu: 120 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat funkční keramiku a její zástupce
- popsat vlastnosti funkční keramiky
- popsat vlastnosti a zástupce kondenzátorové keramiky



Výklad

Funkční keramika je díky svým aktivním vlastnostem určena pro speciální aplikace, kde se uplatní její elektrické, magnetické a optické vlastnosti. Do této skupiny keramik s elektrickými vlastnostmi lze zahrnout a vodičem polovodičem, izolanty a piezokeramiku, dále je to keramika pro optické aplikace a dále keramika s magnetickými vlastnostmi nazývaná feritová keramika. Známe ji jako magneticky měkké ferity a magneticky tvrdé ferity.

6.1 Funkční keramika pro elektrotechnické účely

Pro výhodné elektrické vlastnosti se keramika používá:

- konstrukční a izolační materiál → po výpalu obsahují tyto materiály krystalické fáze + sklo, většinou se jedná o křemičitany (silnoproudá elektronika),
- různé funkční materiály → elektronika, mikroelektronika.

□ Nejvhodnější je dělení podle funkcí či aplikací:

- Kondenzátorová keramika (feroelektrické a piezoelektrické vlastnosti). Složení: sloučeniny, nebo tuhé roztoky oxidů kovů, nejvíce na bázi TiO_2 , BaTiO_3 a Fe_2O_3 .
- Polovodičivá keramika. Přenos elektrického náboje je zprostředkován elektrony, resp. děrami.
- Keramika s iontovou vodivostí. Přenos elektrického náboje je zprostředkován ionty (keramické elektrolyty, tuhé elektrolyty).
- Piezoelektrické materiály. Keramická dielektrika s piezoelektrickými vlastnostmi.
- Optoelektrické materiály. Keramika, která při působení elektrického nebo magnetického pole mění svůj dvojlom.
- Feritová keramika. Sloučeniny typu $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, vyznačující se feromagnetizmem.
- Supravodičivá keramika. Při nízkých teplotách vykazuje nulový odpor proti toku elektronů.

Tabulka 4 Přehled využití keramických materiálů [20]

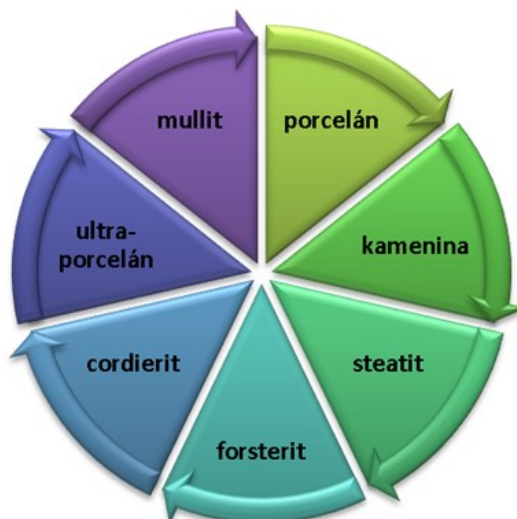
Funkční vlastnosti	Aplikace	Příklad keramiky
elektrické	kondenzátory	BaTiO ₃ , SrTiO ₃
	dielektrika	BaTi ₄ O ₉ , Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀
	polovodiče	TiO ₂ (ZnO) dopovaný Nb
	supravodiče	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
	pouzdra na elektronické součástky	α -Al ₂ O ₃ , BeO, SiO ₂ , MgO, MgAl ₂ O ₄ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃
	izolátory	porcelán, steatitová keramika
	piezoelektrika	křemen, Pb(Ze _x Ti _{1-x})O ₃
	pyroelektrika	Pb _{1-x} La _x (Zr _y Ti _z) _{1-x/4} O ₃
	iontové vodiče	β -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
	integrované obvody	SiC, AlN, α -Al ₂ O ₃
	oscilátory	SiO ₂
magnetické	záznamová média	γ -Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
	elektromagnety	Fe ₃ O ₄
chemické	nosiče katalyzátorů	cordierit
biologické	zubní a kostní implantáty	α -Al ₂ O ₃ transformačně zpevněný ZrO ₂ , TiO ₂ , apatit, hydroxiapatit
tepelné	srdeční chlopně	uhlíková vlákna
	žárovzdorné trubičky	mullit
	zpalovací svíčky	α -Al ₂ O ₃
	ventily	Si ₃ N ₄ , SiC
	výfukové potrubí	Al ₂ TiO ₅
	pístové čepy	Si ₃ N ₄
	průvlaky na tažení drátů, vláken nebo nití	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , B ₄ C
	ochranné štíty raketoplánů	kompozit vláken Si a Al-B-Si
mechanické	formy na lití kovů	kompozit: kubický BN - Si ₃ N ₄
	řezné destičky	α -Al ₂ O ₃ transformačně zpevněný ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , kubický BN, TiC
	pancíře tanků	SiC, B ₄ C
	mechanická těsnění	α -Al ₂ O ₃ , cermety, Si ₃ N ₄ , SiC
	ložiska	Si ₃ N ₄

6.2 Dielektrická keramika

□ Hlavní typy konstrukční a izolační keramiky pro elektrotechniku

Tradičním a nejčastějším použitím keramiky v elektrotechnice jsou izolanty. Izolanty jsou materiály, které nevedou elektrický proud, a proto se používají např. k izolaci vodičů vysokého napětí. Nejčastějšími keramickými izolanty jsou např. porcelán, hořečnatá keramika a korundová keramika s vysokým obsahem silikátové skelné fáze. Izolanty tohoto typu se vyznačují nízkou relativní permitivitou $\epsilon_r > 12$ a poměrně vysokými dielektrickými ztrátami $\text{tg}\delta > 100 \cdot 10^{-4}$. Izolanty se sníženými

dielektrickými ztrátami $\text{tg}\delta > 30 \cdot 10^{-4}$ představují nízkoztrátový nebo nízkokalický porcelán, mullitová keramika s nízkým obsahem alkalických oxidů. Tento materiál neobsahuje jako tavivo živce, ale směsi zemin CaO, MgO, SrO, BaO nebo jejich uhličitánů. Velmi používaným je korundová keramika s vysokým obsahem korundu.



Obr. 24 Materiály využívané v elektrotechnice

6.2.1 Keramika na bázi kaolínů a jílu

Porcelán → tzv. tvrdý: obsahuje skelnou fázi s krystaly křemene, korundu a mullitu. Má velkou elektrickou pevnost, ale nevýhodou jsou větší dielektrické ztráty, nad 400 °C přestává izolovat. Izolátory se používají pro nízké napětí, vysoké napětí a velmi vysoké napětí, kabelové koncovky apod. Vyšší parametry má korundový porcelán. V surovinách je písek nahrazen korundem, ve vypáleném střepu tvoří korundové krystaly kostru mikrostruktury. Výhodou korundového porcelánu jsou lepší mechanické vlastnosti, regulovatelné řízení morfologie, granulometrie korundu apod. Tyto izolátory jsou pro velmi vysoké napětí, dálkové rozvody, hlavně tyčový spirálový závěsný izolátor. Tvrdý porcelán hutně slinutý absorpce vody $< 2\%$, bílý průsvitný, jemný keramický materiál připravený z přírodních surovin. Typické složení 50 % kaolínu, 25 % křemene a 25 % živce. Po výpalu na 1350-1450 °C obsahuje min. 50 % sklené fáze max. 25 % mullitu a max. 25 % zbytku křemene. Typické vlastnosti: hustota 2,3-2,5 g/cm³, Youngův modul 70-80 GPa, pevnost v ohybu až 100 MPa, tepelná vodivost 1,2-1,6 W/m.K⁻¹, teplotní roztažnost 4-6.10⁻⁶.K⁻¹.

Zvláštním druhem je tzv. fritový porcelán, který se vyrábí z předtavené směsi surovin, tzv. frity, jež původně nahrazovala přírodní živce. Bezalkalické fritové porcelány se vyznačují nízkými dielektrickými ztrátami a vysokou mechanickou i tepelnou odolností. Používají se v elektrotechnice.

Ultraporcelán → jedna z hmot v soustavě BaO – Al₂O₃ – SiO₂: dělá se z Al₂O₃, kaolínu, BaCO₃, s přídavkem CaCO₃, výpal při 1360°C. Má vysokou mechanickou pevnost a tvrdost (blízký korundu), dobré elektrické vlastnosti. Použití: vysokonamáhané součástky pro vf zařízení.

Porcelit → nízkoztrátový porcelán. Vyrábí se z křemene, kaolínu a oxidů alkalických zemin. Má dobré elektrické vlastnosti a odolnost k teplotním rázům. Používá se na kondenzátory ve vf obvodech.

Kamenina → má složení jako porcelán. Hlavní surovinou jsou kameninové jíly. Vzhledem k nižší teplotě výpalu (1150-1350 °C) má horší mechanickou pevnost. Výhoda: dobrá tvarovatelnost surovinové směsi → velké, komplikované výrobky → velké izolátory, nosiče odporových drátů.

6.2.2 Hořečnatá keramika

Do skupiny technické keramiky tzv. hořečnatých keramik lze zařadit keramiku určenou hlavně pro nízkoteplotní aplikace (např. v elektrotechnice). Hlavními zástupci této skupiny jsou keramika:

- **steatitova** (vysoká mechanická pevnost a nízký ztrátový činitel, použití ve vysokofrekvenční technice),
- **cordieritova** (nízký koeficient roztažnosti, který je příčinou odolnosti k teplotním rázům a malé závislosti rozměru součástek na teplotě),
- **forsteritová** (vakuová těsnost, nízké dielektrické ztráty při vysokých frekvencích a možnost spájení s kovy následkem vysoké teplotní roztažnosti, používá se ve vakuové elektrotechnice).

Základními fázemi jsou minerály enstatit, cordierit a forsterit, kteří jsou nositeli vlastností. Všechny tyto materiály se používají v elektrotechnice, kde se kromě dobré elektrické izolačnosti uplatňují i jejich další specifické vlastnosti. Základními složkami v surovinové směsi jsou u všech těchto materiálů nejčastěji přírodní mastek a jíly.

Steatit → suroviny: mastek (kalcinovaný, nekalcinovaný), jíly, živec nebo BaCO_3 . Steatit nízkonapěťový ($\epsilon_r = 6$) je složením v soustavě M-A-S. Vypálený produkt obsahuje MS a další krystalické fáze a málo skla. Má asi 2x vyšší pevnosti než porcelán, lepší elektrické vlastnosti. Používá se v silnoproudé elektronice jako podpěrné izolátory, průvodky, izolační součástky pro nízké napětí a vysoké napětí, vhodný i pro vyšší teploty. Nízkoztrátový steatit je určený pro vysokofrekvenční elektrotechniku, má dobré mechanické vlastnosti, nízké elektrické ztráty ($\text{tg}\delta$). Ty se dosahují záměnou živce v surovinách nejčastěji použitím BaCO_3 , ale $\text{tg}\delta = 7$ až $15 \cdot 10^{-4}$ při 1MHz. Často se povrch výrobků pokovuje, takže lze připájet kovové součástky. Často určený pro elektrody. Steatit se používá již mnoho let v rozsáhlých průmyslových systémech, domácí elektronika, letectví a automobilový průmysl, a specializované elektro technických nástrojů, jako katodové trubice.

Cordierit ($\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$) → suroviny: mastek, jíly a Al_2O_3 . Je to sloučenina s nízkým koeficientem roztažnosti. Slinutá cordieritová keramika se používá pro součástky v elektrotechnice. Pro izolátory nn, nosiče odporů a dílce vystavené teplotním šokům. Vyniká odolností proti náhlým změnám teploty, má dobré elektroizolační vlastnosti. Pórovitý materiál se používá pro topné desky, nosiče, topné spirály.



Obr. 25 Cordieritová keramika [23]

Forsterit (M_2S) → suroviny: mastek a jíly + MgCO_3 , vysoce žáruvzdorná sloučenina. U forsteritu není problém s výpalem jako u předchozích materiálů. Forsterit se vyznačuje vynikající vysokou tepelně izolační vlastností, nízká ztráta. Je vakuotěsný s velkou teplotní roztažností. Výborné elektrické vlastnosti i za vysokých teplot. Používá se na izolátory vakuových zařízení.

6.2.3 Ostatní keramika

Korundová keramika → ($\epsilon_r = 9$), 85 – 95 % Al_2O_3 , nad 95 % Al_2O_3 = slinutý korund. Suroviny: chemický Al_2O_3 + jíly + mineralizátor MgO . Výpal při 1400 – 1800 °C. Korundová keramika je dvojsložková (A + S). Výborné mechanické a elektrické vlastnosti, vakuotěsný, vysoká žáruvzdornost,

odolnost ke změnám teploty. Použití Součástky pro vysoké tepelné namáhání (zapalovací svíčky, izolátory, průchodky). Ze slinutého korundu litím substráty (destičky) pro integrované obvody. Nově: pouzdra pro ochranu čipů integrovaných obvodů tvořená několika vrstvami korundových fólií se sítí vodivých drah (Mo, W) nanesených sítotiskem → pouzdro zprostředkuje elektrické propojení i odvod vznikajícího tepla. Obecně: korund nahrazuje dřívější porcelánové a podobné součástky.

Mullitová keramika → ($\epsilon_r = 8$), suroviny: sillimanit, andalusit, disten, → výpalem mullit + SiO_2 . Vlastnostmi mezi porcelánem a korundem. Použití: Ochranné trubice pyrometrů, spalovací trubice apod. Často už teď nahrazován korundem.

Lithná keramika → (L – A – S). Při výpalu vznikají LAS_4 (α -spodumen), nebo LAS_2 (α -eucryptit), případně (Na, Li) $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$ (petalit). Všechny mají nízký, nebo negativní koeficient teplotní roztažnosti → lze získat materiály nezávislé na teplotě z hlediska rozměrů. Dnes se materiály tohoto složení získávají hlavně jako sklokeramika s možností tvarové pestrosti.

Tabulka 5 Vybrané vlastnosti keramiky pro elektrotechniku

Materiál	Pevnost v tlaku (MPa)	Koeficient teplotní roztažnosti (20-100 °C) $\alpha \cdot 10^{-7}$ (°C)	Tepelná vodivost 20-100 °C ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Elektrická pevnost (kV/mm)	Ztrátový činitel (20°C) $\text{tg} \delta \cdot 10^4$, 50 Hz	Permitivita (50 Hz) ϵ
porcelán	300-500	35-45	1,2-1,6	25-60	170-250	6
steatitová keramika (steatit)	850-950	60-90	2,3-2,8	20-30	20-30	6
nízkoztrátový steatit	900-1000	60-80	2,3-2,8	30-40	10-15	6
forsteritová keramika	400-700	110	3,4	30	14	6,4
cordieritová keramika	-	10-20	2,0-2,6	>20	200	5
rutilová keramika	300-900	60-80	3,1-4,1	>10	-	60-100
slinutý Al_2O_3	1000-3000	76	10	20-50	-	10

6.2.4 Kondenzátorová keramika

Další skupinou jsou materiály, které lze definovat jako látky s permitivitou $\epsilon_r > 12$. Podle závislosti relativní permitivity ϵ_r na teplotě jsou keramické kondenzátory rozděleny podle způsobu polarizace jejich dielektrika na:

□ Kondenzátorová keramika I. typu (nízkoztrátová)

- látky s definovanou hodnotou teplotního koeficientu kapacity α_c , s ϵ_r v mezích 12 - 300 a s lineární závislostí ϵ_r na teplotě,
- tyto kondenzátory jsou charakteristické nízkou hodnotou ztrátového činitele $\tan \delta$ v širokém frekvenčním pásmu, vysokou hodnotou izolačního odporu a dlouhodobou stabilitou elektrických parametrů, nezávislou na přiloženém napětí. Teplotní závislost kapacity je téměř lineární a teplotní koeficient kapacity je přibližně konstantní.

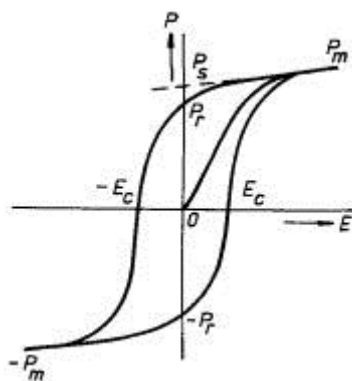
Rutilová keramika → hodnota vyšší než 10 mezi běžnými látkami je vzácná. První výjimka byla nalezena u krystalického TiO_2 ve formě rutilu, tzv. rutilové keramiky. Rutil s jilem a tavivou se vytvaruje do různých tvarů kondenzátorů. Vypaluje se při 1250 – 1350 °C. Tzv. „rutilit“ se používá pro nf i vf obvody. Přidáním MgO , nebo BaO do směsi vznikají výpalem titaničitany a lze plynule složením měnit podstatné vlastnosti. Permittivita průmyslově vyráběné rutilové keramiky, se pohybuje v mezích 60-85. Má záporný teplotní koeficient, která je pro některá použití nevhodný. Přidáním složek MgO , BaO látky reagují ve směsi na titaničitany, jež jsou z hlediska teplotního koeficientu ϵ_r aktivní fázi, zároveň však snižují samotnou permitivitu. Soustava TiO_2 - MgO lze vhodnou volbou složení měnit všechny parametry důležité pro dielektrika.

Dalším využívaným titaničitanem je CaTiO_3 , který se v přírodě vyskytuje jako peroskvit. CaTiO_3 má permitivitu 150 se silně negativním teplotním koeficientem. Proto se používá k regulaci a využívá se v soustavách MgTiO_3 - CaTiO_3 , CaSnO_3 - CaTiO_3 , CaZrO_3 - CaTiO_3 . Sloučeniny na prvním místě mají pozitivní teplotní koeficient. Jsou vhodné pro kondenzátory, pro elektronické obvody, hlavně rezonanční. Patří sem kondenzátory na bázi rutilu, dále titaničitany, zirkoničitany a křemičitany.

□ Kondenzátorová keramika II. typu (vysokodielektrická)

- látky s vysokou permitivitou $\epsilon_r = 500 - 15000$ s nelineární závislostí ϵ_r na teplotě a intenzitě elektrického pole, s nedefinovaným α_c a velkými dielektrickými ztrátami,
- tyto kondenzátory jsou charakteristické vysokou objemovou kapacitou, vysokou hodnotou izolačního odporu, vyšším činitelem $\tan \delta$ a významnou nelineární teplotní a kmitočtovou závislostí kapacity a ztrátového činitele. Při teplotě přibližně 25°C přechází keramika z feroelektrického do paraelektrického stavu, teplota fázové transformace se označuje Curieova teplota a může být stanovena jako teplota lokálního maxima závislosti $C = f(\mathcal{E})$.

BaTiO_3 je základem důležité skupiny feroelektrických dielektrik dále pak je to PbTiO_3 . BaTiO_3 má velkou mechanickou pevnost, vysoké ϵ_r . Při teplotě Curieova bodu má závislost $\epsilon_r = f(T)$ silné maximum podmíněné spontánní polarizací. Samotný BaTiO_3 se však málo používá, protože v oboru pracovních teplot se nevyužije maximum ϵ_r (je při nízké teplotě). Hodnota u BaTiO_3 je 12000. Chování feroelektrických látek je spojeno s krystalovou strukturou. Ideální struktura je plošně centrovaná kubická mřížka. Iont Ba a Pb zvětšuje elementární buňku a mění její symetrii na tetragonální. Iont Ti^{4+} je vysunut z centrálního postavení uvnitř buňky a tím vzniká permanentní dipól. Nad teplotou Curieho bodu (120 °C) je struktura BaTiO_3 kubická, pod ní tetragonální. Do této skupiny dále patří sloučeniny KNbO_3 , KTaO_3 , WO_3 , LiTaO_3 . Feroelektrické látky se vyznačují hysterezní smyčkou na křivce závislosti „intenzita elektrického pole- polarizace“.



Obr. 26 Hysterezní smyčka feroelektrika [22]

Feroelektrické chování materiálu (tedy spontánní polarizace bez působení vnějšího elektrického pole) se vyskytuje pouze v určitém teplotním intervalu, který je pro danou látku charakteristický, teplota T_C feroelektrickou Curieovou teplotou. Např. $T_C(\text{Fe}) = 76,8^\circ\text{C}$, $T_C(\text{Co}) = 1130^\circ\text{C}$, $T_C(\text{Ni}) = 358^\circ\text{C}$, $T_C(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 622^\circ\text{C}$. Charakteristická závislost vektoru polarizace na intenzitě pole je pro feroelektrické látky dána tzv. feroelektrickou hysterezní smyčkou. Polarizace vzorku feroelektrické látky, který byl ve výchozím stavu makroskopicky nepolarizován, roste se vzrůstajícím polem nejdříve podle křivky $0P_m$. Vzrůst je dosti rychlý, pokud polarizace nedosáhne určité nasycené hodnoty P_s . Při následujícím snižování pole klesá polarizace podle jiné křivky P_mP_s , takže nulovému poli odpovídá od nuly různá remanentní polarizace P_r . Dalšího snižování polarizace může být dosaženo přiložením pole opačného směru. Hodnota intenzity pole, při níž klesne polarizace opět na nulu, se nazývá feroelektrickým koercitivním polem. Při dalším zvyšování pole nabývá polarizace opačného směru a vzrůstá podle křivky $-E_c - P_m$ do své nasycené hodnoty a při opětovném snižování pole se proces opakuje podle křivky $-P_mP_m$. Opětné cyklické změny intenzity pole vyvolávají cyklické změny polarizace určené jednotlivými větvemi smyčky, která je určena body $P_m, -E_c, -P_m, E_c, P_m$. [22]

U feroelektrik závisí permitivita na intenzitě pole i na směru změny intenzity pole. Při nulové intenzitě má dielektrikum remanentní polarizaci. Výroba feroelektrik probíhá slinováním v pevné fázi, neboť vznik taveniny by nepříznivě ovlivňoval dielektrické vlastnosti.

Pro praktické účely je výhodné jestliže můžeme vlastnosti titaničitanových dielektrik regulovat. Přitom je důležité zda kondenzátor má pracovat v úzkém či širokém teplotním intervalu. Teplotní závislost ϵ_r lze ovlivňovat buď ve smyslu posunu maxima dielektrické konstanty ve směru teplotní osy při zachování výraznosti maxima nebo ve smyslu zploštění maxima. Přidáním další látky do BaTiO_3 se tvoří tuhé roztoky. Nejlepší jsou přídavky SrTiO_3 , PbTiO_3 , BaSnO_3 , CaSnO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 , MgZrO_3 apod. Prvního zásahu tj. posunu maxima se dosáhne kombinací BaTiO_3 s nimiž tvoří pevné roztoky (SrTiO_3 , PbTiO_3 , BaSnO_3 , CaZrO_3). Zploštění křivky lze dosáhnout jinými látkami např. CaTiO_3 , MgZrO_3 . Permitivita má pak menší závislost na teplotě a její hodnota je rovněž snížena. Lze získat keramiku s vysokým ϵ_r v úzké oblasti teplot. U nás tzv. „permitit“ → miniaturní kondenzátory s vysokými kapacitami.

□ Kondenzátorová keramika III. typu

- tento keramický materiál dosahuje oproti předchozímu typu vyšší objemové kapacity,
- zdrojem vysoké objemové kapacity je velmi tenká dielektrická vrstva na povrchu polovodivého keramického materiálu.

Dosazením velmi vysokých permitivit ϵ_r umožnila polovodivá kondenzátorová keramika. Vychází z BaTiO_3 , SrTiO_3 a jejich tuhých roztoků. Žíháním keramického tělíčka v redukční atmosféře se BaTiO_3 mění na polovodič typu N, následným oxidačním žíháním se na povrchu tělíčka vytvoří tenká izolační vrstva (jádro zůstává polovodivé). Takové kondenzátory mají vysokou povrchovou kapacitu, označují se jako kondenzátor typu 3. U nás výrobky supermit (na bázi SiTiO_3). Často doplňovány vzácnými

zeminami. Aplikace pro mikrovlnnou elektrotechniku, telekomunikační účely (satelity), radiolokační aplikace, diagnostické přístroje → všechno v oblasti cm až mm vlnových délek. Keramická dielektrika jsou po této stránce nezastupitelná, umožnila miniaturizaci a integraci mikrovlnných obvodů.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- dielektrikum,
- permitivita,
- kondenzátor typu I, II a III,
- rutilová keramika,
- Curierova teplota,
- hysterezní smyčka.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj funkční keramiku a její vlastnosti
2. Definuj pojem dielektrická keramika
3. Popiš keramiku pro elektro aplikace.
4. Vysvětli pojem kondenzátorová keramika typu I., II., a III.
5. Vyjmenuj sloučeniny, které reprezentují skupinu funkční keramiky, jejich příprava, a charakteristické vlastnosti.
6. Popiš hysterezní smyčku pro feroelektrika.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

MENTLÍK, V.: Dielektrické prvky a systémy 1. vyd. Praha 2006, 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
 KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D.: Úvod do studia materiálů. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
 HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů. Praha: SNTL, 1985.
 HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J.: Technologie keramiky. 2. doplněné a rozšířené vyd. Praha: silikátový svaz, 2008, 387 s. ISBN80-900860-6-3.
 SKÁLOVÁ, J., KOUTSKÝ, J., MOTYČKA, V.: Nauka o materiálech. 4. vyd. Plzeň: Typos, tiskařské závody, s.r.o. Plzeň, 2010. 236 s. ISBN 978-80-7043-874-9.
 STC, Superior Technical Ceramics Corporation, Dostupné na WWW: <<http://www.ceramics.net/>>
 CALLISTER, W. D.: Materials Science and Engineering. 7th ed. New York: John Wiley, 2007, 721 s. ISBN 978-047-1736-967.

7 POLOVODIVÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY. TYPY, METODY PŘÍPRAVY, VLASTNOSTI, POUŽITÍ.



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat polovodivé keramické materiály
- popsat na jakém principu pracují
- popsat rozdíl mezi polovodičem typ N a P



Výklad

7.1 Polovodičové keramické materiály

Polovodiče jsou pevné látky, jejichž elektrická vodivost závisí na vnějších nebo vnitřních podmínkách a dá se změnou těchto podmínek snadno ovlivnit. Polovodič je charakteristický defektní strukturou. V keramice jsou to oxidy, které mají defektní strukturu závislejší na teplotě (se zvyšující teplotou roste vodivost). Za keramické polovodiče se považují ty hmoty, ve kterých je přesun elektrického náboje zprostředkován „elektronami“ nebo „děrami“ (přenos ionty = iontová vodivost). V základě jsou to oxidy s defektní strukturou, v čistém stavu se řadí mezi izolanty.

K nejběžnějším polovodičům patří křemík Si a Ge. Vlastní vodivost je dosažena dokonalou čistotou křemíku. K tomu, aby byla dosažena vodivost, musíme dodat nějakou energii, třeba tepelnou a ta umožní vodivost, protože je vodivost závislá na teplotě.

Dnes patří polovodičové součástky (diody, tranzistory, integrované obvody nebo mikroprocesory) k základním stavebním prvkům všech elektronických přístrojů a zařízení. Mezi vodivou keramiku lze počítat články pro odporový ohřev, rezistory s kladnou nebo zápornou teplotní závislostí odporu, rezistory s napětíovou závislostí odporu, iontové vodiče, senzory a supravodiče.

Poruchovost elektronové struktury se docílí substitucí heterovalentními kationty:

- s vyšší valencí (např. $\text{TiO}_2 + \text{Nb}^{5+}$ nebo $\text{BaTiO}_3 + \text{La}^{3+}$)
- s nižší valencí ($\text{NiO} + \text{Li}^+$ nebo $\text{LaMnO}_3 + \text{Sr}^{2+}$).

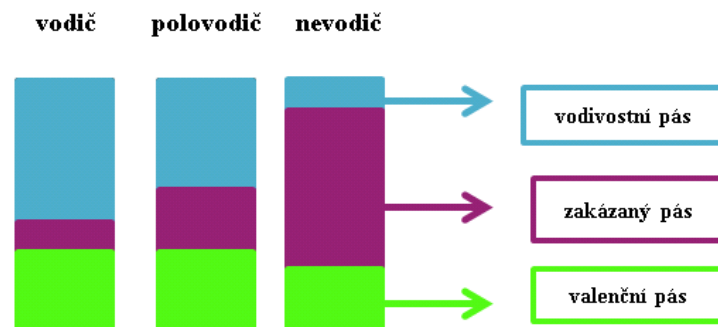
Mnohem větší využití než čisté polovodiče však mají polovodiče, v jejichž krystalové mřížce je při výrobě umístěno nepatrné množství vhodných příměsí. V tomto případě existují dva typy vodivosti:



Výběrem příměsi můžeme dosáhnout toho, aby v polovodiči byl elektrický proud veden buď:

- volnými elektrony (elektronová vodivost, vodivost typu N) při substituci základního kationtu jiným s vyšším mocenstvím se kompenzuje snížení valence kationtů základní látky, protože přídavný elektron je volně vázán a snadno se v krystalu pohybuje,
- děrami" (děrová vodivost, vodivost typu), vzniká při substituci kationtu s nižší valencí.

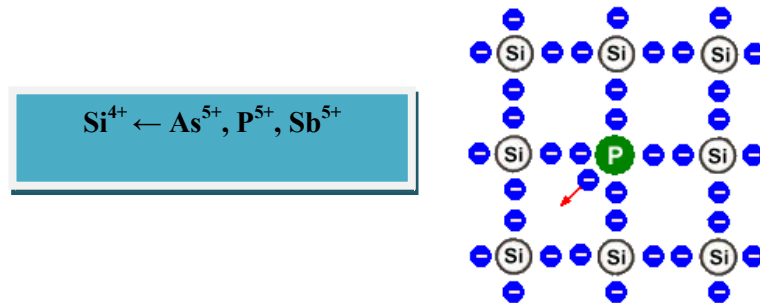
□ Pásová teorie



- nevodič – má velmi velké zakázané pásmo a znemožňuje elektronům z valenčního pásu přejít do pásu vodivostního a tím znemožňuje vodivost, neznámější izolanty jsou sklo, plast,
- polovodiče – mají zakázané pásmo menší a tak když tělesu z polovodiče dodáme nějakou energii třeba v podobě tepla, tak se elektrony přes zakázané pásmo dostanou a tím způsobují vodivost, vlastnosti polovodiče ovlivňuje struktura a složení, změna podmínek je možné ovlivnit chování z izolantu na polovodič,
- vodiče – jejich zakázané pásmo je téměř nepatrné, a tak mohou elektrony přecházet bez problémů do vodivostního pásu, nejběžnějšími vodiči jsou kovy, protože obsahují velké množství volných elektronů.

□ Polovodiče typu N

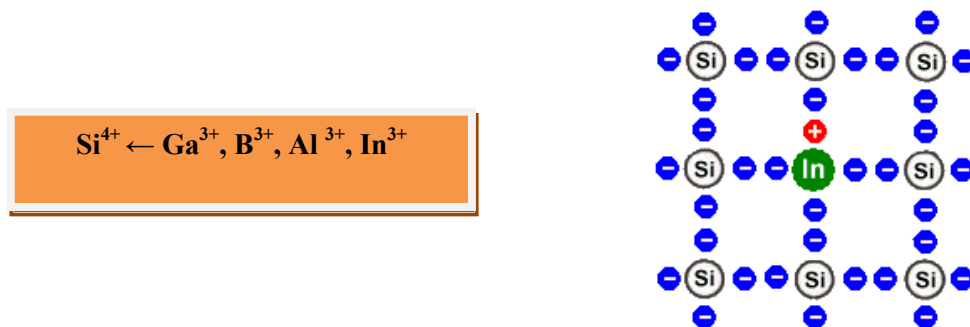
Vodivost typu N (negativní) vzniká, když část atomů Si jsou nahrazeny příměsí např. P, As aj, které mají pětimocné atomy.



4 valenční elektrony P jsou zapojené do kovalentních vazeb s nejbližšími sousedy atomy Si, ale pátý elektron P se již v chemických vazbách nemůže uplatnit. Tyto volné elektrony, které se pohybují volně (slabě vázané) v krystalu po připojení ke zdroji způsobují elektronovou vodivost. Z příměsí jsou kladné nepohyblivé ionty. Přítomnost způsobuje vznik energetických hladin uvnitř jinak zakázaného pásma, těsně pod energetickým pásem, do něhož se může dostat elektron. Jsou to tzv. donorové hladiny, protože nositelem elektrického proudu jsou záporné (negativní náboje). Atomy, které takto fungují, se nazývají donory (dárce) v polovodiči je více elektronů než děr, elektrony jsou majoritní, díry jsou minoritní

□ Polovodiče typu P

Vodivost typu P (pozitivní) vzniká, zabudují-li se do krystalové mřížky Si příměsí s atomy trojmocného prvku se třemi valenčními elektrony.



Pokud příměs tvoří například In, na vnějším obalu má jen 3 elektrony a tedy jeho přítomnost ve struktuře vyvolává vznik vakance tzv. díry, protože chybí 1 elektron pro obsazení všech chemických vazeb elektrony. V místě nenasyčené vazby vznikne "díra" s kladným nábojem. Tuto "díru" může zaplnit elektron z některé jiné vazby a "díra" se v krystalu přesune na jeho místo. Z příměsí jsou záporné nepohyblivé ionty. Po připojení zdroje vznikne děrová vodivost. Elektron potřebuje malou energii, aby takovou díru obsadil, ale přitom zanechává novou díru na svém původním místě. V elektrickém poli krystal Si s In tedy prodělává postupný přesun elektronů směrem k anodě přes díry. Přítomnost In způsobuje vznik energetických tzv. akceptorových hladin těsně na nejvyšším zaplněném pásem. Elektrony, které obsahují tyto hladiny, zachovávají díry v původně plném pásmu a tím umožňují působení elektrického proudu. Atom takto fungující jsou akceptory (příjemci). Díry jsou majoritní a elektrony jsou minoritní [24].

□ Termistor

Je elektrotechnická součástka, jejíž elektrický odpor je závislý na teplotě. Termistory se vyrábějí z oxidu různých kovů. Vyrábí se tzv. práškovou metalurgií. Poté se za vysokého tlaku slisuje na žádaný tvar a spéká při vysoké teplotě (přes 1000 °C). Lisuje se do tvaru tyčinek, perliček, korálek, kotoučků nebo podložek malých rozměrů (řádu 1 až 10 mm). Termistory mají velký vnitřní odpor, proto je odpor jejich přírodních vodičů zanedbatelný. Slouží jako teplotní čidlo. Lze využít například k omezení proudu obvodem, kdy průchod většího množství proudu vyvolá ohřátí součástky, které má díky tomu vyšší odpor.

Dělení termistorů:

- **pozistory** - PTC termistory, které s oteplením odpor zvětšují
- **negistory**- NTC termistory, které s oteplením odpor zmenšují

□ Pozistor

Je dvoupólová elektrická součástka. Jedná se o typ termistoru s pozitivní teplotní závislostí (tzn. s rostoucí teplotou roste odpor). Vyrábějí se z polykrystalické feroelektrické keramiky (titanicitan barnatý BaTiO_3). Odpor pozistoru s růstem teploty nejprve mírně klesá, nad Curieovou teplotu poté prudce vzrůstá asi o 3 řády a pak opět mírně klesá. Pozistory se využívají jako automatické spínače reagující na změnu teploty např. ochrana elektromotorů před přehřátím, jako čidla různých hlásičů změn teploty nebo regulační prvky.

□ Varistor

Je nelineární polovodičová součástka, kde odpor závisí na napětí. Je zhotovena slinováním zrníček SiC, při teplotě 1200 °C, nebo spékáním oxidů některých kovů např. zinku. Předpokladem je přítomnost trojrozměrných poruch. Varistor slouží ke stabilizaci stejnosměrných napětí jako přepětová ochrana.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- děrová vodivost,
- elektronová vodivost,
- negativní vodivost,
- pozitivní vodivost,
- pásová teorie – vodič, nevodič, polovodič.



Otázky k probranému učivu

- 1) Vysvětli elektronová, děrová, iontová vodivost
- 2) Co znamená polovodič typu N, polovodič typu P
- 3) Co nazýváme termistorem, pozistorem a varistorem



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

KOLLER, A.: Structure and properties of ceramics, Material Science Monographs, ACER Hradec Králové, 2007, 587 s. ISBN 0-444-98719-3.

Příměsové polovodiče, Dostupné na WWW: http://kvinta.html.wz.cz/fyzika/elektrina_a_magnetismus/elektricky_proud_v_polovodicich/primesove_polovodice.htm

CIHLÁŘ, J. TRUNEC, M.: Vodivé keramické materiály pro elektrochemické a energetické aplikace. Sklář a keramik: odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie, 2006, roč. 56, č. 12, s. 327-330. ISSN 0037637X.

SKÁCEL, V. FIEDLEROVÁ, J. NEJEZCHLEB, K.: Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice. Dostupné na WWW: <http://www.t-ceram.com/CSVTS-2006.pdf>

8 KERAMIKA S IONTOVOU VODIVOSTÍ TYPY, METODY PŘÍPRAVY, VLASTNOSTI, POUŽITÍ.



Čas ke studiu: 60 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat keramiku s iontovou vodivostí
- popsat iontovou vodivost
- vyjmenovat typy pevných elektrolytů



Výklad

8.1 Keramika s iontovou vodivostí

V posledních letech se připravily keramiky s vysokou iontovou vodivostí a našly se možnosti jejich vysoce efektivních aplikací. Dnes je řada technicky využívaných keramik s iontovou vodivostí, ty s nejvyšší vodivostí (nad $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) se označují jako „superiontové vodiče“.

Všeobecně jsou elektrolyty definovány jako roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud. V elektrolytech nepřenášejí proud elektrony jako u kovů, ale ionty. Krystalické iontové sloučeniny rovněž mohou vést elektrický proud, a to přenosem iontů například přes neobsazené uzly (vakance) jejich krystalové mřížky. Ionty jsou proti elektronům větší, jejich pohyblivost je menší, takže vodivost je u elektrolytů nižší než u kovů. Takové materiály (obvykle tuhé roztoky) nazýváme tuhými elektrolyty.

Pevné elektrolyty jsou pevné krystalické látky s podílem iontové vazby, které v určitém rozmezí teplot transportují elektrický proud téměř výhradně pomocí toku iontů. Nosičem náboje jsou pouze ionty z jedné populace tj. submřížky v dané krystalové struktuře. Pro pohyb v tuhých elektrolytech je nutná:

- přítomnost poruch nebo
- poruch v krystalové mřížce.

Hustota přítomných defektů závisí:

- na struktuře,
- přítomnosti nečistot,
- chemické vazbě mezi základními ionty.

Na kvalitu přenosu iontového náboje má vliv krystalová mřížka, která musí obsahovat souvislé transportní cesty z vhodných vakantních míst, jinak i při vysoké frekvenci přeskoků nedojde k transportu náboje. Síť cest (tunelů) může být:

- jednorozměrná (linie),
- dvojrozměrná (rovina),
- trojrozměrná.

Rozdělení iontových vodičů na základě chyb nebo poruch krystalové mřížky může být následující [10, 11]:

Typ I

- tuhé elektrolyty s nízkou koncentrací defektů (10^{18}cm^{-3} při pokojové teplotě,
- obecně se jedná o slabé iontové vodiče, jako na NaCl, KCl aj,

Typ II

- tuhé elektrolyty s vysokou koncentrací defektů (obvykle 10^{20}cm^{-3} při pokojové teplotě),
- elektrolyty s dobrou vodivostí za normálních teplot a rychlé iontové vodiče za vysokých teplot například ZrO_2 a CaF_2 ,

Typ III

- tyto elektrolyty mají natavené sub-mřížky nebo tekutou strukturu iontů jejich koncentrace je obvykle 10^{22}cm^{-3} ,
- těmito superiontovými vodiči jsou například $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, RbAg_4I_5

Všechny iontové vodiče, mají určité strukturální předpoklady k umožnění snadné pohyblivosti iontů a to následujícími způsoby:

→ **bud' to vyplývá přímo ze struktury základní složky**

Pokud to vyplývá přímo ze struktury základní složky, existují látky s možností 1-2-3 různého charakteru pohybu iontů. V prvním případě se ionty pohybují jakými tunely ve struktuře (např. β -eucryptit), dvojrozměrný pohyb v rovině (u $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), trojrozměrný ve struktuře AgI, v níž se pohybují malé ionty. Tuhé elektrolyty s Ag, mají vysokou elektrickou vodivost, takže součástky jsou velmi malé (např. s RbAg_4I_5). V první fázi se převede určité množství Ag z Ag elektrody na elektrodu neobsahující Ag, ve druhém cyklu putuje Ag opačně, doba k tomu potřebná určuje interval spínání. Používají se například jako spínače, elektrochromické displeje apod.

→ **nebo zavedením vakancí (bodových poruch), které usnadňují pohyb iontů**

Mezi iontové vodiče, ve kterých je zvýšené množství strukturálních poruch patří hlavně oxidy s částečnou heterovalentní substitucí (pokud se zastupují ionty s různou valencí při tzv. heterovalentní substituci, musí být elektrická neutralita struktury zajištěna dalším typem substituce). Ve struktuře se záměrně vytvářejí vakance (Schottkyho poruchy). V elektrickém poli potom ionty snadno přecházejí do prázdných poloh (pro stejný iont), takže vakance projdou až celým krystalem.

Největší pohyblivost budou mít pohyblivé ionty s nejmenším nábojem tj., budou jednovalentní. Pohyblivý ion se nejnáze pohybuje středem rovin, nejpohyblivější budou ionty s malým koordinačním číslem a slabou vazebnou silou. To je dáno buď vlastním charakterem sloučenin nebo vhodným dopováním příp. vytvářením sloučení s tunely ve struktuře. Pohyblivost není přímo závislá na velikosti iontu, protože příliš malé ionty jsou vázány pevněji. Pevný elektrolyt a tedy rychlá iontová vodivost jsou tedy optimálním kompromisem mezi sférickými faktory a energií vazby. Sloučeniny i tuhé roztoky mají převládající konstantní iontovou vodivost jen v určitém rozsahu vnějších podmínek (teploty, nosiče náboje aj.).

Absolutní hodnota iontové vodivosti závisí na koncentraci stabilizujících přísad na přípravě vzorku, především na vlivu složení, rozhraní zrn, velikosti krystalů apod. Konkrétních vlastností se uplatňují při výběru materiálu pro konkrétní použití. Důležitou výhodou je vysoká termodynamická stabilita.

8.1.1 Typy elektrolytů

YSZ → čistý ZrO_2 je monoklinický a je smíšeným iontově-elektrickým vodičem. Oxid zirkoničitý s použitím stabilizačních přísad obvykle dopovaným 8-10 % Y_2O_3 [12] MgO , Ca je nejrozšířenějším tuhým elektrolytem. Pevným elektrolytem je fáze kubická, ale i tetragonální, jejíž vodivost je asi poloviční než u fáze kubické. Kubický ZrO_2 je vysoce stabilní, obsahuje velké elektrolytické domény a má značnou kyslíkovou vodivost (0,1 S/cm při 1000 °C). Nejvíce používaným je kubický ZrO_2 dopovaný 8 % Y_2O_3 (YSZ). Absolutní hodnota iontové vodivosti závisí na koncentraci stabilizujících látek, na způsobu přípravy vzorku, zejména na vlivu složení hranic zrn a velikosti krystalů. Pevný elektrolyt varianty PSZ (částečně stabilizovaný ZrO_2) nebo TZP (čistá jemná tetragonální fáze) má díky svým mechanickým vlastnostem uplatnění jako mechanicky odolný materiál pro strojírenské aplikace. Pevný zirkoničitý elektrolyt [33] je výhodný pro potenciometrické měření redoxních systémů a žáruvzdorné aplikace.

CeO → je elektrolytem nejčastěji dopovaný Sm_2O_3 nebo Gd_2O_3 . CeO patří mezi oxidy kovů vzácných zemin. Jeho krystalová struktura má tvar kubické mřížky. Jedná se nejvíce reaktivní oxid. Teplota tání je 2750 °C, tepelná vodivost je 12 W/m.K⁻¹. Mezi typické vlastnosti patří vysoká stabilita za vyšších teplot a vysoká tvrdost. CeO_2 je materiál se specifickou chemickou reaktivitou a výbornými fyzikálními vlastnostmi, což vede k uplatnění v tuhých oxidových palivových článcích jako elektrolyt, v solárních článcích, UV filtrech, katalyzátorech a jiných průmyslových odvětvích. Často se používá kubický CeO_2 dopovaný 10 % Gd_2O_3 , projevující se vyšší iontovou vodivostí než YSZ. Jeho elektrolytické domény jsou však menší než domény ZrO_2 , což se projevuje růstem elektronové vodivosti při nízkých tlacích kyslíku.

δ - Bi_2O_3 → je třetím typem tuhého elektrolytu s fluoritovou kubickou strukturou a vysokou oxidovou vodivostí. Ta dosahuje hodnoty kolem 1S/cm při 800 °C. Značnou nevýhodou je snadná redukce δ - Bi_2O_3 a transformace na monoklinickou fázi doprovázena velkou změnou objemu [13, 14].

ThO_2 → (po chemické úpravě je slabá zářič) dopován stejnými oxidy jako ZrO_2 .

Aniontové pevné elektrolyty → fluoridové pevné elektrolyty: malý 3-rozměr iontu F^- a uspořádání v některých strukturách, významné jsou například: CaF_2 , BaF_2 , PbF_2 , příp. $KBiF_4$, $NH_4Sn_2F_5$.

Kationtové pevné elektrolyty →

- β - Al_2O_3 - nestechiometrické sloučeniny založené na hexagonální vrstevnaté struktuře. Iontová vodivost je 2 rozměrná, transport Na^+ se realizuje mezi bloky ve volných plochách mezi vazebnými kyslíky. Modifikace β' a β'' se liší různým pořadím strukturních bloků. Hlavní použití: síro-sodíkové akumulátory.
- Nasicony – základem jsou skeletární struktury v systému $SiO_2 - Na_2ZrO_3 - ZnPbO_5$, z nich odvozeno množství sloučenin a tuhých roztoků okolo $Na_3Zn_2PSiO_{12}$. Skelet tvoří pásy z oktaedrů ZrO_6 a tetraedrů PO_4 , struktura je romboedrická, vodivost způsobuje Na^+ .
- Lithiové vodiče – velká pohyblivost Li v různých sloučeninách s vrstevnatou strukturou (Li_3PO_4 , Li_4GeO_4 , Li_4SiO_4). Nejvýznamnější je lithiová vodivost LiI využívaná v konstrukci baterií pro kardiostimulátory (články Li/LiI/J₂).

Anorganické vodiče s kationty Ag^+ a Cu^+ (trojrozměrné) → Ionově vodivá kubická modifikace AgI a další sloučeniny s pohyblivostí Ag^+ iontu (Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , Ag_2HgI_4 ...). Měďnaté halogeny (CuI , $CuCl$, $CuBr$) jsou iontové vodiče při asi 300 °C.

Vodivá skla → skla obsahující Ag^+ , Cu^+ , Pb^+ kationtová skla a druhá skupina s F^- a Cl^- .

□ Aplikace pevných elektrolytů:

- elektrolyzér s elektrolytem $ZrO_2 - Y_2O_3$ jako čistící elektrochemické čerpadlo po odkysličování ochranných atmosfér,
- primární články, z kationtových pevných elektrolytů lze sestavit elektrochemické články, které se vyznačují vysokou stabilitou při uložení a bývají konstruované jako hermetické odolné stroje energie např. kardiostimulátorů
- sekundární články (akumulátory s pevnými elektrolyty např. systém Li/SO_2)



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- elektrolyt,
- tuhý elektrolyt,
- iontový vodič,
- kationtový elektrolyt,
- aniontový elektrolyt.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj keramika s iontovou vodivostí.
2. Vysvětli princip iontové vodivosti a na čem závisí.
3. Typy pevných elektrolytů a jejich využití.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

CIHLÁŘ, J. TRUNEC, M.: Vodivé keramické materiály pro elektrochemické a energetické aplikace. Sklář a keramik: odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie, 2006, roč. 56, č. 12, s. 327-330. ISSN 0037637X.

SAMMES, N. M., TOMPSETT, G. A.: Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity. Journal of the European Ceramic Society, 1999, Vol. 19, No. 3 s. 1801-1826. ISSN 0955-2219.

KAŠTYL, J.: Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí. Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. VUT Brno, 2009, s. 50.

SVOBODA, K., HARTMAN, M., TRNKA, O.: Vysokoteplotní palivové články, vhodná paliva a možnosti jejich využití. Dostupné na WWW:<<http://www.tzb-info.cz/1837-vysokoteplotni-palivove-clanky-vhodna-paliva-a-moznosti-jejich-vyuziti-i>>

9 PIEZOELEKTICKÉ, PYROELEKTRICKÉ, OPTOELEKTRICKÉ MATERIÁLY. TYPY, METODY PŘÍPRAVY, VLASTNOSTI, POUŽITÍ.



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat princip piezoelektrického a pyroelektrického jevu
- popsat typy keramik s piezoelektrickými a pyroelektrickými vlastnostmi
- popsat optoelektrické vlastnosti keramiky



Výklad

9.1 Piezoelektrické keramické materiály

Jde o speciální skupinu keramických dielektrik. Keramika sama o sobě nemá piezoelektrické vlastnosti. Pokud bychom rozdrtili piezoelektrický krystal například, monokrystal ZnS, z prášku slinuli destičku a opatřili elektrodami, nedojde u ní působením elektrického pole k žádné deformaci ani na elektrodách se neobjeví náboj vlivem deformace. Pouze keramika vyrobená z feroelektrického materiálu bude zpolarizováním vykazovat piezoelektrické vlastnosti.

□ Piezoelektrický jev

Vzniká následkem deformace ve směru jedné krystalografické osy, kde se objevují na jejích koncích elektrické náboje opačného znaménka (obrácený piezoelektrický jev je deformace v důsledku vložení elektrického pole na krystal). Piezoelektrina je založena na schopnosti určitých krystalů generovat elektrický náboj při mechanickém zatížení v tlaku nebo tahu.

Piezoelektrické vlastnosti mohou vykazovat jen látky s nižší krystalovou symetrií. Polykrystalický keramický materiál má krystaly statisticky orientované, proto je makroskopicky nepiezoelektrický. Působením vnějšího elektrického pole, lze ale krystaly orientovat, takže celý vzorek se chová jako piezoelektrické těleso → to se děje v případě tzv. doménové struktury, která je tak předpokladem piezoelektrických vlastností. Okamžitě po slinování vykazují domény keramického tělesa libovolnou, statisticky rozdělenou orientaci; to znamená, že makroskopické těleso je izotropní a nemá žádné piezoelektrické vlastnosti. Tyto piezoelektrické vlastnosti musí být vyvolány „polarizací“. V tomto procesu je keramické těleso vystaveno silnému stejnosměrnému elektrickému poli, které způsobí, že se elektrické dipóly vyrovnají ve směru působení pole. Tuto orientaci si do značné míry zachovávají i poté, co stejnosměrné pole nepůsobí (remanentní polarizace) – nezbytná podmínka pro piezoelektrické chování feroelektrické keramiky. Piezoelektrická keramika má proti piezoelektrickým monokrystalům, přednost v možnostech tvarování a opracování a získání větších součástí.

9.1.1 PZT keramika

Dnešní systémy jsou téměř bezvýhradně založené na olovo-zirkonátu-titanátu (PZT, $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$); tzn., skládají se ze smíšených krystalů PbZrO_3 a PbTiO_3 s široce měnitelnými vlastnostmi, Curieovy teploty od 220 °C do 490 °C.

PZT keramiku lze ji rozdělit do dvou skupin:



Nové typy: niobaty (NaNbO_3 , PbNb_2O_6) s Curieovou teplotou asi 360°C. Dnes nejnadějnější jsou tuhé roztoky mezi PbZrO_3 a PbTiO_3 (označované PZT) zlepšování dalšími příměsemi, dnes hlavně lanthanem (tzv. PLZT keramika), hlavně pro elektrooptické prvky. Aplikace: piezoelektrické měniče (mikrofony, repráky), rezonanční prvky elektronických obvodů elektrooptické prvky a pyroelektrická čidla.

Tabulka 6 Curieova teplota pro vybrané piezoelektrické materiály [37]

Materiál	Curieova teplota T_c [°C]
PZT	150-360
PMN-PT	0-250
PZT-PT	150-250
LiTaO_3	610
PbZrO_3	230
PbTiO_3	490
LiNbO_3	1195

Piezoelektrické materiály mohou být použity jako převodníky mezi mechanickou a elektrickou energií. Například ponorky jsou rozpoznány pomocí ultrazvukového vlnění, kdy vlivem proudu se materiál smršťuje a opět rozpíná, dochází k mechanickému vlnění směrem k hladině, kde je zachyceno keramickými destičkami a převedeno na elektrický impuls [34]. Využití piezoelektrického jevu se velmi dramaticky rozšířilo v automobilovém průmyslu, počítačové technice, v automobilovém průmyslu např. airbag, ve zdravotnictví např. sonograf.

9.2 Pyroelektrické keramické materiály

Podobně jako mechanickým tlakem, tak teplotou lze deformovat krystalickou mřížku dielektrik. Pyroelektrický jev spočívá ve vzniku náboje na feroelektrickém tělese, jestliže na jeho pólech existuje rozdíl teplot. Souvisí to se silnou teplotní závislostí ϵ_r těchto látek. V látkách s jednou polární osou

symetrie tak lze změnou teploty vytvářet dipólový moment, jehož velikost je přímo úměrná změně teploty a má směr této polární osy symetrie. Protože pyroelektrina klade vyšší nároky na asymetrii krystalu, jsou všechny pyroelektrické látky současně také piezoelektrické, ale ne všechny piezoelektrické látky musejí být nutně také pyroelektrické. Také u pyroelektrického jevu vzniká a trvá dipólový moment pouze při změně teploty [35, 36]. Pyroelektrika jsou např. keramické látky na bázi titaničitanu a zirkoničitanu olovnatého Pť. bezdotykové radiační pyrometry, přístroje pro vidění ve tmě a pro citlivé měření teploty.

9.3 Optoelektrické keramické materiály

Obecně optoelektrický jev spočívá ve změně optických vlastností dané látky působením vnějšího elektrického nebo magnetického pole. Nejcharakterističtější vlastností je dvojlom, který se mění. Dochází k přeskupení domén a na základě toho dojde nebo nedojde k dvojlomu. Díky přeskupení domén se změní propustnost materiálů. U látek feroelektrických dochází také k reorientaci domén, zmenšuje se počet rozhraní (doménových stěn), na kterých dochází k rozptylu světla a mění se tedy celková světelná propustnost látky. Proto lze feroelektrickou keramiku využít jako materiál pro optické filtry řízené elektrickým polem, u nichž lze dosáhnout kontrastu až $1:10^6$.

Aby se tyto jevy daly využít, musí být samotná keramika opticky transparentní. Zákal u polykrystalických látek je kromě vlastností samotných krystalů ovlivňována hlavně rozptylem světla na rozhraních krystalů a na drobných bublinách uzavřeného plynu (vzduchu). Cesta ke zvýšení průhlednosti tedy vede prostřednictvím eliminace dutinek a nečistot, které se vždy hromadí na hranách krystalků. Prakticky to znamená zásadní změnu tvarovacích technik → použití tlakového slinování (10-20 MPa). Nejvýhodnější je soustava PLZT, přičemž vlastnosti lze měnit a jejich vzájemným poměrem – v různých kombinacích (1 i více iontů). Získává se paleta látek s úzce vymezenými vlastnostmi.

Podmínky:

- vysoká čistota všech surovin,
- plošně definovaný tvar zrn,
- granulometrie
- a průběh výpalu.

Často se výhodně využívají techniky depozic z plynné fáze, sól-gel technika, žárové izostatické lisování apod. Při aplikacích se v podstatě využívá elektricky řízený odraz světla. Jde tedy o světelné vstupy a výstupy světelné modelátory, optické paměti počítačů, displeje, speciální spektrální filtry apod. Například u optických filtrů lze vhodnou volbou tloušťky destičky dosáhnout maximální propustnosti pro určitou vlnovou délku, nebo opačně útlumu. Řízením vloženého napětí a ve spojení s čidlem reagujícím na intenzitu světla je možné dostat automaticky reagující optický filtr (ochranné svářečské brýle apod.)



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- piezoelektrický jev,
- pyroelektrický jev,
- PZT keramika,
- PLZT keramika,
- Dvojlom.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj keramiku s piezoelektrickými vlastnostmi.
2. Definuj keramiku s pyroelektrickými vlastnostmi.
3. Co je to PLZ a PLZT keramika a kde se používá.
4. Definuj vlastnosti optoelektrické keramiky.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

JANOVEC, J., CEJP, J., STEIDL, J.: Perspektivní materiály. Vyd. 3., přeprac. V Praze: České vysoké učení technické, 2008, 143 s. ISBN 978-80-01-04167-3.

IMANAKA, Y.: Advanced Ceramic Technologies & Products. The Ceramic Society of Japan. New York: Springer, 2011, 585 p. ISBN 978-4-431-53913-1.

AHMAD, S.: Ferroelectric Ceramics: Processing, Properties & Applications Piscataway, NJ: Rutgers University. Dostupné na WWW: <<http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>>

PAVELKA, P.: Feroelektrika v elektrickém poli. Diplomová práce. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, VUT Brno, 2012, s. 46.

SHROMÁŽDIL, P.: Teplotní závislost elektronického šumu piezokeramických snímačů. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT Brno, 2009, s. 59.

10 FERITOVÁ KERAMIKA. TYPY, METODY PŘÍPRAVY, VLASTNOSTI, POUŽITÍ.



Čas ke studiu: 120 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

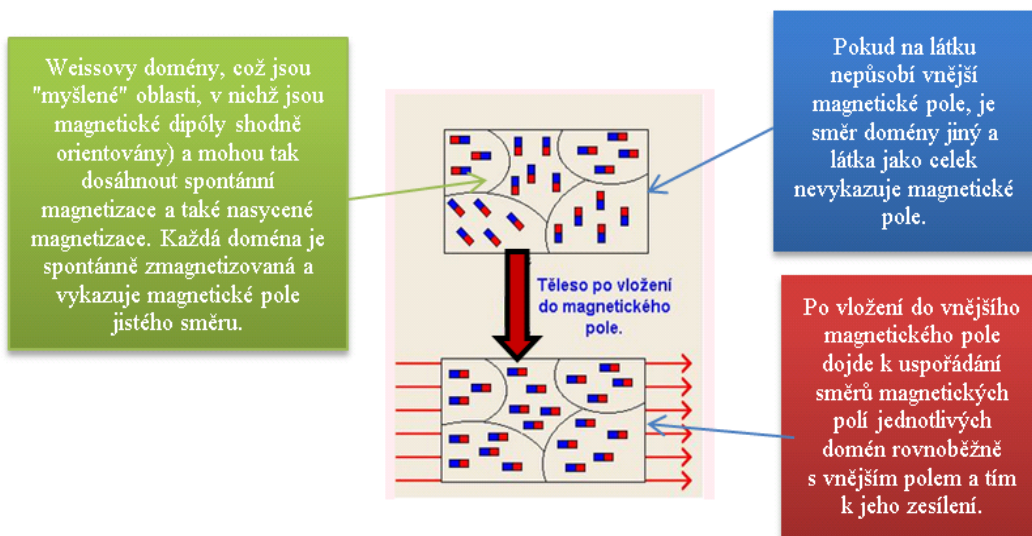
- definovat feritovou keramiku
- popsat feromagnetický jev
- popsat rozdíl mezi feroelektrickým a feromagnetickým materiálem

10.1 Feritová keramika

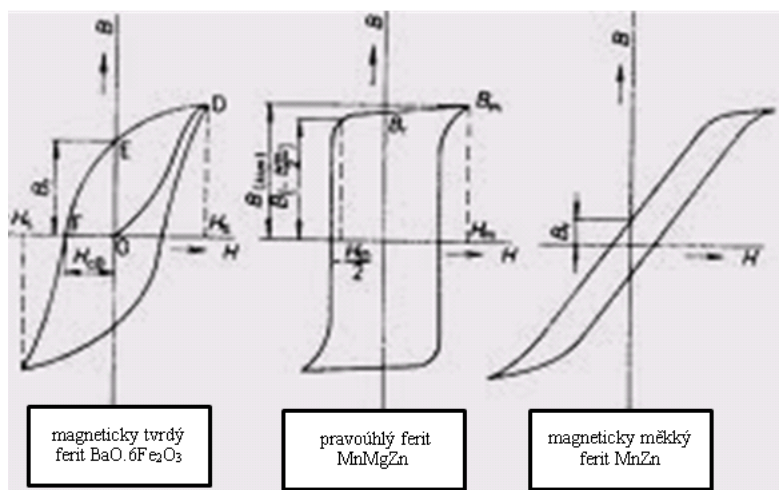
Feromagnetické látky jsou takové, které vykazují relativní permeabilitu $\mu_r \gg 1$. Magnetické pole se po vložení takového materiálu v jeho místě silně zesílí. Tohoto jevu se využívá při konstrukci permanentních magnetů a elektromagnetů pro různé účely.

V periodické tabulce prvků jsou pouze 4 prvky, které čistě vykazují feromagnetický jev: Fe, Ni, Co, Gd. Nejznámějším zástupcem jsou tzv. ferity, chemicky oxidy železa a bária či stroncia, které po slinování mají povahu keramických materiálů. Dále existují tzv. AlNiCo magnety, pružné magnety, magnety, vyrobené na bázi prvků vzácných zemin, nekovová feromagnetika (polovodičové sloučeniny železa a kyslíku či jiných prvků). Feromagnetický jev byl zjištěn i u některých slitin prvků.

Materiál lze vnějším magnetickým polem zmagnetovat. U feromagnetického materiálu lze i poměrně slabým vnějším magnetickým polem vybudit silnou magnetizaci. Fyzika vysvětluje vznik feromagnetického jevu pomocí nikoliv jednotlivých atomů látky, ale jejich skupin, tzv. Weisových domén. Při zahřátí na tzv. Curieovu teplotu mizí feromagnetické vlastnosti a látka se stává paramagnetickou. Feromagnetický jev se vyskytuje pouze u látek v pevném skupenství. Feromagnetismus je obdoba feroelektrického jevu ve smyslu magnetickém. Hysterezní efekt je ve smyslu „magnetizace – intenzita magnetického pole“.

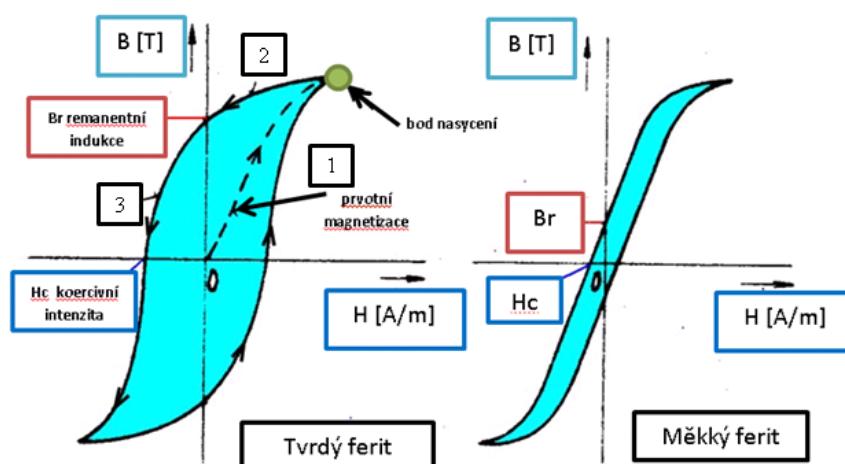


Závislost magnetické indukce B (T) feromagnetických látek na intenzitě magnetického pole H (A/m) má tvar hysterezní smyčky v případě, že při zmagnetování dosáhneme tzv. bodu nasycení a pracovní bod se nevrací zpět po téže křivce, ale po jiné při snižování vnějšího pole. Příklad hysterezních smyček různých feromagnetických látek je uveden na obrázku 28.



Obr. 27 Typy hysterezních smyček u feromagnetických látek

Detailnější popis hysterezní křivky pro tvrdý a měkký ferit je uvedený na obr. 29. Bod (1) označuje křivku prvotní magnetizace. Pracovní bod na této křivce je až do doby, než přesáhne bod nasycení. Poté se pracovní bod při snižování vnějšího magnetického pole pohybuje po bodu (2). Když je vnější pole nulové, vykazuje feromagnetický materiál stále magnetické pole. Hovoříme o tzv. remanentní (zbytkové) indukci B_r . Aby toto magnetické pole zaniklo, je třeba vnější magnetické pole přepólovat a působit jím na materiál, bod (3). Aby vlastní magnetické pole materiálu bylo nulové, je třeba působit vnějším polem, jehož intenzitu označujeme jako koercivní H_c . Z obrázků je zřejmé, že tvar hysterezních smyček je dán zejména velikostí H_c . Pokud je hysterezní smyčka relativně úzká, hovoříme o měkkém magnetickém feritu. Zbytkový, remanentní, magnetismus je relativně slabý, snadno odstranitelný (elektromagnety). Naopak, při široké křivce hovoříme o magneticky tvrdém feritu, jenž si uchovává i při nulovém vnějším poli silný vlastní magnetismus (permanentní magnety)



Obr. 28 Hysterezní smyčky

Zvláštními druhy feromagnetických materiálů jsou:

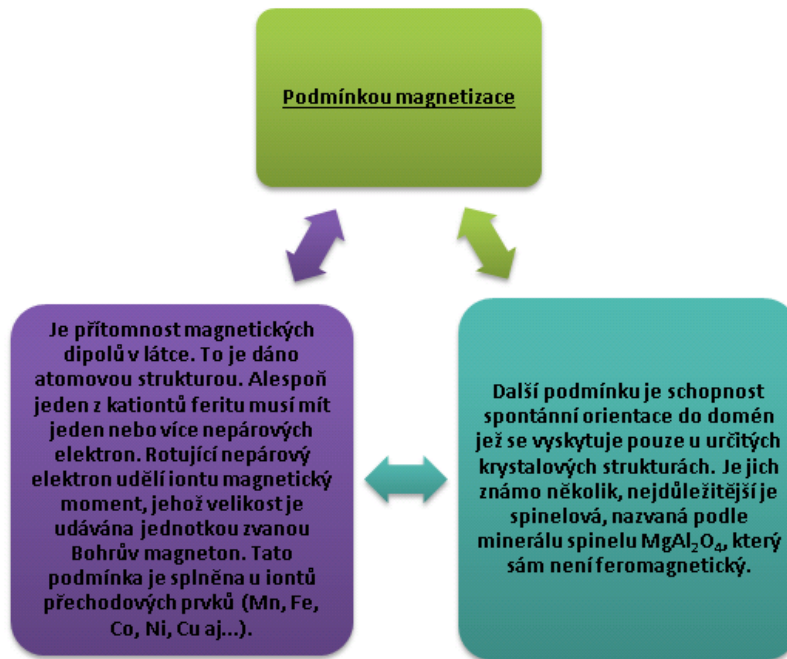
- **Antiferomagnetické materiály** - jednotlivé atomy mají stejně velké a opačně orientované magnetické momenty. Příkladem těchto látek je např. chrom a mangan.
- **Ferimagnetické materiály** – jednotlivé atomy mají nesejně velké a opačně orientované magnetické momenty (zvláštní případ antiferomagnetik). Příkladem těchto látek jsou zejména ferity, vyráběné práškovou technologií z oxidu železa Fe_2O_3 a sloučenin jiných kovů případně vzácných zemin (mangan, neodym, baryum, stroncium, atd.).

10.1.1 Ferity

Ferity jsou tmavě šedé nebo černé keramické materiály. Jsou velmi tvrdé, křehké a chemicky inertní. Většina moderních magneticky měkkých feritů má krychlovou (spinelovou) strukturu. Ferimagnetické látky (mají dvě spontánně zmagnetizované podmřížky (A, B), které nejsou ekvivalentní jak druhy kationtů tak krystalograficky. Ferity jsou látky, které mají podobné vlastnosti, jako feromagnetika mají však nevykompenzované magnetické momenty a proto se blíží látkám antiferomagnetickým. Nejsou rovnocenné ani magneticky. Spontánní magnetizace obou mřížek se navzájem ruší a výsledný magnetický moment je rozdílem obou podmřížek.

Ferimagnetické látky jsou funkcí chemického složení a krystalické stavby. Podmínkou jejich vzniku je, že alespoň jeden druh kationtů látky má ve svém elektronovém obalu nepárové elektrony a má vhodnou krystalovou strukturu.

Obecné složení těchto feritů je MeFe_2O_4 kde Me představuje jeden nebo více z kovů, jako je mangan Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Fe nebo Mg. Nejoblíbenější kombinace jsou MnZn nebo NiZn. Tyto sloučeniny mají dobré magnetické vlastnosti pod určitou T_C . Pro některé speciální aplikace mohou být vyráběny monokrystalové ferity, ale většina feritů jsou vyráběny jako polykrystalická keramika.

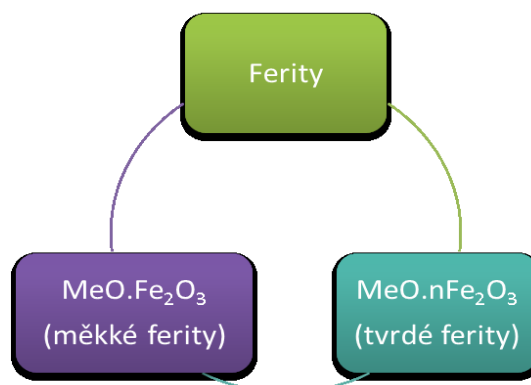


Příklad lze uvést zinečnatý ferit $ZnFe_2O_4$. Všechny ionty Zn jsou umístěny v tetraedrických polohách a železa v oktaedrických. Takovou spinelovou strukturu označujeme jako normální. Zn ionty nemají magnetický moment, zatímco ionty Fe mají náhodnou orientaci, takže jejich magnetické momenty se ruší. Tato látka tedy není feromagnetická. Naproti tomu ferit Fe_3O_4 (známý jako minerál magnetit) má tzv. inverzní strukturu typickou pro feromagnetické spinely. Tetraedrická místa jsou obsazena ionty trojmocných, zatímco ostatní ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} jsou umístěna v oktaedrických polohách jejich je dvojnásobný počet.

Technicky využívané ferity obsahují obvykle více iontů. Jsou to pevné roztoky jejich magnetické vlastnosti lze izomorfním záměnou složek regulovat.

- Z dvojmocných kationtů se vyskytují nejčastěji Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd, mají blízké iontové poloměry, což je nutná podmínka substituce.
- Dvojmocné ionty mohou být nahrazeny také kombinací $Li^+ + Fe^{3+}$.
- Trojmocné ionty železa ve spinelové struktuře se mohou rovněž nahrazovat a to Al^{3+} , Ga^{3+} nebo Cr^{3+} .

□ **Dělení feritů**



Ferity jsou sloučeniny $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ nebo $\text{MeO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Proti feromagnetickým kovům mají keramické ferity řádově vyšší odpor, takže energetické ztráty vznikající účinkem vířivých proudů v jádrech cívek a transformátorů jsou podstatně menší u feritů než u kovů.

□ Magneticky měkké ferity ($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)



- nejběžnější komerční měkké magnetické materiály jsou spinel ferity, Mn_2Zn a Ni_2Zn ,
- tyto ferity mají kubickou, peroskvitovou a granátovou strukturu,
- mají úzkou hysterezní smyčku, protože se u nich při každém přemagnetování přeměňuje malá energie na teplo, jsou vhodné pro magnetické obvody se střídavým proudem (transformátory),
- záleží na jejich chemickém složení a strukturním uspořádání,
- důležité je jejich rozdělení kovových kationtů v kubické nejtěsnější mřížce kyslíkových iontů na tetraedrické (poloha A) a oktaedrické (poloha B) a na úhlu mezi těmito polohami a iontem kyslíku (A)-(O)-(B), který může být od $90-180^\circ$,
- v polohách A, B jsou ionty Fe v antiparalelním postavení a jejich vzájemné působení zeslabuje s rostoucí vzdáleností mezi kyslíkem a kovovým iontem,
- u magneticky měkkých feritů je závislost B a H charakterizována úzkou hysterezní smyčkou, její tvar se dá ovlivnit přidáním různých oxidů,
- jsou používány jako elektromagnety v televizní technice, radiokomunikačních systémech, v osvětlovací a telefonní technice, svářecích zařízeních apod.

Typickým zástupcem komerčních měkkých feritů jsou:

Mn-Zn-ferit

- magneziozinečnaté ferity jsou preferovány pro nižší frekvence,
- Mn_2Zn ferity vykazují vyšší propustnost (μ_i) a stupeň (Bs) a jsou vhodné až 3 MHz,
- Jsou charakterizovány větší permeabilitou a menší koercitivní silou,
- má vysokou magnetickou permeabilitu a nízké dielektrické ztráty, proto je považován za nejvýznamnější,
- se skutečnou pórovitostí PS = 5 % má permeabilitu 2000, při PS = 1-2 % je to 20000, při PS = 0,5 % je to 40000.
- takové ferity slinují při vysoké teplotě a mají hrubozrnnou mikrostrukturou, při vysoké teplotě může dojít na povrchu vypalovaných těles ke snížení koncentrace Zn a vzniku vrstvy se sníženou hodnotu permeability, která se odleptává,
- tyto vysoce slinuté ferity se používají v magnetofonech.

Ni-Zn-ferit

- počáteční perm. 5000, magnetické vlastnosti má stabilnější a méně teplotně závislé než je to mu u předchozího,
- Ni_2Zn feritové preferují vyšší frekvence obecně pro transformátory, napájecích induktory a výkonnější aplikace,
- mikrostruktura a vlastnosti keramických feritů závisí na podmínkách zpracování,

- NiZn ferity mají velmi vysoký odpor a jsou nevhodnější pro kmitočty nad 1 MHz,
- čistý Zn-ferit je paramagnetický, větší kationty Zn^{2+} obsazují pouze tetraedrické polohy, zatímco Fe ionty pouze polohy oktaedrické, což vede k slabému magnetickému spojení mezi ionty Fe,
- přídavek Zn však vlastností obou výše uvedených feritů zlepšuje.

□ Magneticky tvrdé ferity $MeO \cdot 6Fe_2O_3$



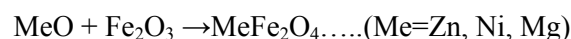
- např. kobaltová, wolframová a chromová ocel, tvrdé ferity,
- mají širokou hysterezní smyčku a velký zbytkový magnetismus,
- tyto ferity slouží jako permanentní magnety,
- tvoří základní mřížku tvrdých feritů kyslíkové anionty, v nejhustším hexagonálním uspořádání,
- v každé páté rovině je jeden kyslíkový aniont nahrazen dvojmocným kationtem kovu.
- kationty Fe^{+} jsou umístěny v mezi mřížkových prostorech a to na pěti krystalograficky neekvivalentních místech,
- v jedné elementární buňce je 16 iontů Fe v paralelní orientaci a 8 iontů železa v orientaci opačné, u těchto feritů je směr přednostní orientace ve směru hexagonální osy c,
- magnetický moment může být orientován paralelně nebo antiparalelně s osou c,
- feritové magnety mohou být vyráběny cestou práškové metalurgie jako anizotropní nebo izotropní.

Anizotropní magnety mají dobré magnetické vlastnosti pouze v jednom směru, tzn. v tzv. přednostní ose magnetizace. Jsou lisovány v magnetickém poli a právě tímto dostanou prioritní směr magnetování. Mohou být magnetovány pouze v této prioritní ose. Možnosti použití jsou obdobné jako magnetů izotropních, avšak při stejném objemu se dosáhne vyššího magnetického toku a podle typu má hodnotu remanentní magnetické indukce 1,5÷2 krát vyšší. U anizotropních magnetů je prioritní směr magnetování totožný se směrem orientace magnetizace.

Izotropní magnety mají ve všech směrech prakticky stejné magnetické vlastnosti. Vyrábí se z izotropních materiálů, jsou lisovány bez přítomnosti magnetického pole a z toho vyplývají četné možnosti magnetování. Izotropní magnety nemají žádnou přednostní osu magnetizace, mohou být tedy podle potřeby namagnetovány v jedné ze tří os. Ve srovnání s anizotropními permanentními magnety jsou cenově výhodnější.

□ Příprava feritů

Feritové magnety se vyrábějí technologií práškové metalurgie, kde základní směs tvoří oxid železa s uhličitanem strontnatým nebo barnatým. Tvrdé ferity jsou u nás vyráběny jak metodou suchého lisování, tak metodou mokrého lisování. Feritový granulát je vyráběn ze základních složek $SrCO_3$ a Fe_2O_3 . Feritové granule jsou využívány k dalšímu zpracování pro výrobu feritového prachu v požadované specifikaci. Mísí se za mokra v kulových mlýnech. Směs se pak předreaguje při teplotách nižších než je vlastní vypalovací teplota.



Předreagovaná látka se po rozemletí tvaruje s přidavkem organického plastifikátoru. Vypalovací teploty při 1000-1400 °C. Vypaluje se s ohledem na stabilitu látek. Zvláštní pozornost je nutno věnovat atmosféře, v níž se výrobky vypalují do slinutí. Mohly by se změnit magnetické vlastnosti. Povrch se upravuje broušením diamantovým nástroji. Někdy je problém získat požadovanou mikrostrukturu běžným slinováním, proto se používá žárové lisování. Výrobky nemohou být příliš velké; jednoduché, nekomplikované tvary.

❑ Obvyklé použití magnetů a elektromagnetů

- magnetická záznamová média,
- kreditní a magnetické karty,
- televize a počítačové monitory,
- reprobedny a mikrofony,
- elektromotory a generátory,
- transformátory.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- feromagnetikum,
- Weissovy domény,
- magnetická indukce,
- magnetické pole,
- magneticky měkký ferit,
- magneticky tvrdý ferit,
- PZT, PLZT keramik.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj ferit, jeho vlastnosti a rozdělení a přípravu.
2. Definuj feromagnetická a ferimagnetická látka.
3. Definuj anizotropní a izotropní magnet.
4. Popiš hysterezní smyčku feritu.
5. Kde se feritová keramika používá.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

IMANAKA, Y.: Advances Ceramis Technologies & Products. The Ceramic Society of Japan, Springer 2012, p. 575. ISBN 978-4-431-53913-1.

Dostupné na WWW: <<http://www.ferroxcube.com/prod/assets/sfintro.pdf>>

Funkční keramika, Ferimagnetická keramika: Dostupné na WWW:

<http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-12-C.pdf>

Saw Mya Ni, Kay Thi Lwin: Production of Manganese-Zinc Ferrite Cores for electronic applications, World Academy of Science, Engineering and Technology 22, 2008.

11 SUPRAVODIVÁ KERAMIKA



Čas ke studiu: 60 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat supravodivá keramika
- popsat jak vzniká supravodivost v materiálu

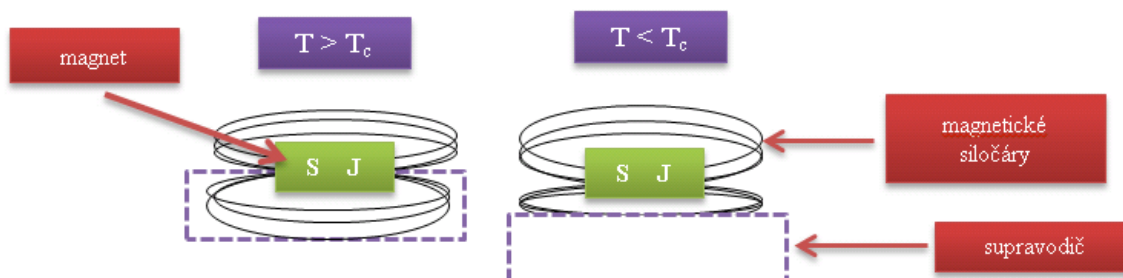


Výklad

11.1 Supravodivá keramika, vlastnosti, příprava

Slovem supravodič nazýváme materiály, které při ochlazení pod určitou teplotu vykazují tyto dvě charakteristické vlastnosti:

- nulový odpor při vedení elektrického proudu,
- dokonalé vytěsňování magnetického pole ze svého objemu [38],
- supravodiče jsou tzv. perfektní diamagnety.



Teplota, při které dochází k fázové transformaci nebo přechodu látky z normálního stavu do supravodivého, se nazývá kritická teplota T_c . Supravodič, po ochlazení pod kritickou teplotu vytlačuje siločáry magnetického pole ze svého objemu. Konkrétně k tomu dochází proto, že vnější magnetické pole indukuje na povrchu supravodivé proudy, které vytvoří magnetické pole stejné velikosti jako vnější pole ale opačného znaménka. Tím se magnetické pole uvnitř supravodiče zcela vyruší. Jestliže je magnetické pole vytvářeno magnetem umístěným blízko supravodiče, dochází k jejich vzájemnému odpuzování. Na rozdíl od odpuzování mezi dvěma magnety, ke kterému dochází tehdy, jsou-li natočeny souhlasnými póly, v případě magnetu a supravodiče dochází k odpuzování nezávisle na natočení magnetu.

Ochlazením na teplotu blízkou absolutní nule ztrácejí kovy náhle elektrický odpor a stávají se supravodivými. Supravodivost je, že tenké vrstvy atomů vzájemně propojí své valenční elektrony, zdeformují krystalovou strukturu a vytvoří jakési tunely, kterými pak mohou elektrony nebo elektronové páry nerušeně procházet. Kmity krystalové mřížky pak nejenom, že pohyb elektronů neruší a nebrzdí, ale dokonce mu i pomáhají.

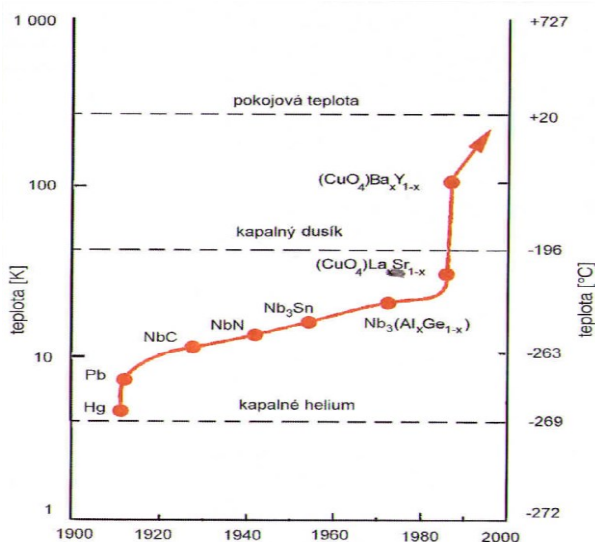
□ Supravodivé materiály

Kammerlingh Onnes objevil supravodivé vlastnosti rtuti ochlazené pomocí kapalného hélia na několik kelvinů. Jako první v roce 1908 zkapalnil hélium a zkoumal vlastnosti látek za velmi nízkých teplot. V roce 1911 zjistil, že odpor rtuti klesá při 4,2 K k nule. Dobrymi supravodiči jsou kovové materiály, které jsou v normálním stavu špatnými vodiči a nejsou magnetické (Pb, Nb), zatímco dobré vodiče (Au, Pt, Cu) supravodivé nejsou.

Mikroskopickou teorii supravodivosti BSC vytvořili američtí vědci. Přitažlivými silami jsou elektrony s opačným spinem sdružované do dvojic, tzv. Cooperových párů se spinovým kvantovým číslem = 0. Při teplotě blízké absolutní nule připadá asi 1 pár na 10^6 nespárovaných elektronů v kovu. Existence páru se projeví mezerou v elektronovém spektru. Při vyšších teplotách směrem k T_c (kritická teplota) párů ubývá, vodivost klesá a při T_c zanikne.

Další snahy vedly k získání materiálu se supravodivostí při vyšších teplotách. První pokrok byl až v roce 1960, kdy byl materiál s nejvyšší teplotou přechodu do supravodivého stavu (tzv. kritickou teplotou, neboli T_c) slitina niobu a germania (Nb_3Ge) s $T_c = 23,2$ K a následovaly další slitiny s přírůstkem asi 4 K/rok. Nadějný vývoj probíhal u oxidů se spinelovou a perovskitovou strukturou (např. $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$).

Postupně bylo objeveno velké množství látek se supravodivými vlastnostmi, všechny ovšem dosahovaly těchto vlastností až při velmi nízkých teplotách. V roce 1986 připravili Alex Müller a George Bednorz první z řady tzv. keramických supravodičů, jimi připravený supravodič měl $T_c = 35$ K a vzápětí následoval objev supravodičů za teplot vyšších než je teplota zkapalnění dusíku (77 K). Jev byl nazván vysokoteplotní supravodivost. La-Ca-Ba-Cu-O vykázal supravodivý přechod nad 30 K, 1987 v soustavě Y-Ba-Cu-O přechod při $T_c = 90$ K.



Obr. 29 Závislosti typu supravodičů na postupném objevování a jejich T_c [3]

Při následném hledání dalších supravodivých materiálů na bázi oxidů mědi s ještě vyšší teplotou přechodu byly během několika let postupně nalezeny v roce 1988 současně v Japonsku a USA supravodivá látka v soustavě Bi-Sr-Ca-Cu-O s teplotou přechodu asi $T_c = 110$ K (významná náhrada velmi drahého yttria vizmutem), $T_c = 125$ K u látky ze systém Hg-Ca-Ba-Cu-O.

Nejvýznamnější projevy supravodivého materiálu:

- vysoká magnetická pole až nad 200 kG
- pokles elektrického odporu na velmi nízké hodnoty

Zajímavý je vliv magnetického pole na supravodivost. Při nízkých magnetických polích supravodivost přetrvává. Zvyšujeme-li hodnotu magnetického pole, dojde při určité kritické hodnotě T_C k náhlému zrušení supravodivého stavu. Fázový přechod do supravodivého stavu je tedy podmíněn jak nízkou teplotou, tak nízkou hodnotou magnetického pole.

□ Příprava supravodivých materiálů a jejich použití

Příprava supravodivých materiálu probíhá nejčastěji reakci velmi čistých oxidů a uhličitánů v tuhé fázi. Výchozí suroviny se připravují buď klasicky (mletím, mísením) nebo koprecipitací z roztoku, nebo metodou sol-gel, které zaručují vyšší homogenitu a definované velikosti zrn. Kalcinace a žíhání je při 800-900 °C, v kontrolované atmosféře a tím je ovlivněno kyslíkové stechiometrie a uspořádání struktury. Vzájemná orientace vrstev určuje proudovou hustotu supravodivého materiál, která rozhoduje o praktické využitelnosti supravodičů. Problémem je tvarování užitečných tvarů (dráty, pásy, vlákna) a výroba objemných kompaktních supravodičů. Často se proto dělají povlaky na vhodný substrát napařováním popř. laserovými technikami. Keramickým supravodičům postačuje k chlazení kapalným dusíkem, zatímco u kovů se muselo používat kapalného hélia.

Perspektivní aplikace: elektronika, výpočetní technika efektivní výroba a zachování elektrické energie a její bezdrátový přenos, zdokonalení přístrojové techniky pro fyzikální a lékařské účely, zvýšení výkonu elektromotorů, transformátorů, magnetických separátorů a vojenské techniky.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- supravodivost,
- Supravodič,
- kritická teplota,
- proudová hustota.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj supravodivost keramiky.
2. Co je příčinou supravodivosti.
3. Příprava a použití supravodivých materiálů.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

KNÍŽEK, K.: Supravodivost a levitace. Fyzikální Ústav AVČR, v.v.i. Dostupnost na WWW: <<http://www.fzu.cz/popularizace/supravodivost-a-levitace>>

KULHÁNEK, P.: Vysokoteplotní aplikace. Aldebaran Buletin, Týdeník věnovaný aktualitám a novinkám z fyziky a astronomie. 2004, Vydavatel: AGA, roč. 2, č. 36, ISSN 1214-1674. Dostupnost na WWW: <http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_36_hts.html>

FAKTOR, Z.: Transformátory a cívky. BEN - technická literatura Praha, 2002. ISBN 80-86056-49-X.

12 BOKERAMIKA



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat biokeramiku
- popsat vlastnosti biokeramiky



Výklad

12.1 Vývoj, charakteristika a vlastnosti biokeramiky

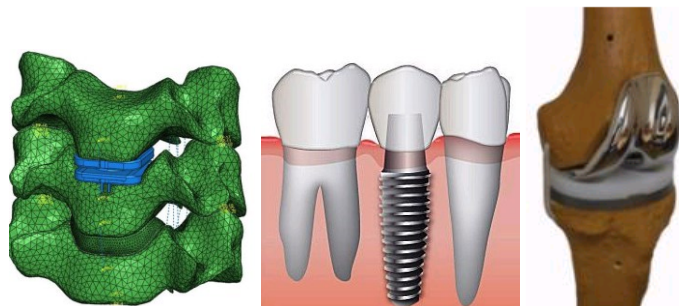
Významnou skupinou materiálů, které jsou používány, jako náhrady tvrdých tkání v lidském těle jsou biokeramické materiály. Biokeramická disciplína je založena na znalostech materiálového a biologicko-klinického výzkumu a pozorování. Implantování keramických náhrad vykazuje velmi dobré výsledky, proto tyto materiály nacházejí široké uplatnění především v ortopedii, stomatologii, stomatologické a čelistní chirurgii a mnoha dalších oborech medicíny. Reakce organismu na přítomnost implantátu závisí zejména na vlastnostech a povaze daného materiálu. Umělé náhrady na různých stupních dokonalosti jsou zhotovovány z kovů, plastů, keramiky a v kompozitních materiálech. Implantované látky určuje kromě mechanických a fyzikálně-chemických vlastností především biokompatibilita.

□ Vývoj biokeramiky

V letech 1970 byl zveřejněn výzkum, který přinesl zásadní změnu pro aplikaci amorfního skla v medicíně. Jednalo se o amorfní látku s obsahem $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ s přídavkem B_2O_3 a CaF_2 , které tvořilo silnou vazbu s lidskou kostí. Sklo-keramického materiálu, který vznikl v Japonsku v roce 1982. Tento kompozitní materiál byl složen z apatické a wollastonické složky (A-W), tímto způsobem vznikla (A-W) sklo-keramika. Tento objev přinesl značné studie o sklu a keramice, které bylo možné kompletovat pro kostní náhrady. V dalších letech v rozmezí 1980 až 1990 přinesly nové studie objev hustého hydroxyapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, který přinesl zcela revoluční postavení biokeramiky v lékařské vědě [39].

□ Charakteristika biokeramiky

Biokeramické materiály, které jsou využívány jako chirurgické implantáty, můžeme rozdělit podle různých hledisek. Z medicínského hlediska by měl být biomateriál biofunkční a biokompatibilní. To znamená, že musí být snášeny biosystémem bez nežádoucích interakcí, resp. schopnost užitečného materiálu vyvolávat minimální reakce na implantát. Významnou skupinou materiálů, které jsou používány, jako náhrady tvrdých tkání v organismu jsou keramické materiály, zahrnující oxidovou keramiku, dále kalciumfosfátovou, sklokeramické materiály, materiály na bázi uhlíku a cementů a kompozitních materiálů.



Obr. 30 Možnosti implantace náhrady v těle

Proces výroby biokeramiky má obdobné kroky, kterými se řídí výroba keramiky klasické (formování prášku do požadovaného tvaru, částečné sušení a výpal při vysoké teplotě). Vlastnosti biokeramiky jsou silně ovlivněny obsahem nečistot a velikostí částic výchozích materiálů, které proto musí být kontrolovány.

Podle schopnosti reagovat na určitý implantát:

- bioinertní
- bioaktivní
- resorbovatelná (vstřebatelná)

□ Bioinertní materiály

Tyto materiály (implantáty) jsou živou tkání tolerovány a chovají se inertně. Např. korundová keramika-slinutý Al_2O_3 , nebo keramika na bázi $\text{ZrO}_2\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$. Tyto látky jsou organismem tolerovány, ale nevytvorí s živou tkání chemickou nebo biologickou vazbu. Omezením aplikace implantátu z oxidové keramiky z hlediska velké rozdílnosti modulů pružnosti mezi keramikou a kostí. Hodnoty Youngova modulu pružnosti kosti je 7-25 GPa a u korundové keramiky je to 380-420 GPa a u zirkoničité 150-200 GPa. Oxidová keramika ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a tetragonální ZrO_2) je využívána pro náhradu kloubů pro mechanickou pevnost 500-1000 MPa, pevnost v ohybu) vysokou lomovou houževnatost ($5\text{-}9\text{ N/m}^{3/2}$). Inertní biokeramické materiály jsou vhodné pro výrobu trvalých skeletárních náhrad vystavených permanentnímu zatížení (kostí, kolenní a kyčelní endoprotézy, dentálních implantátů atd.).

□ Bioaktivní materiály

Schopností materiálu (implantátu) je vytvářet pevnou vazbu s živou kostní tkání přímo. Nikoliv prostřednictvím vazivového pouzdra jak je tomu u bioinertních materiálů. Tyto materiály tvoří přechod mezi bioinertními a resorbovatelnými materiály. Aplikují se do kontaktu s kostí. Místo fibrózního rozhraní dochází k tvorbě přímé vazby mezi implantátem a kostní tkání. Přilehlé měkké tkáně jsou schopny vrůst do pórů materiálu a zajišťovat tak při tom dobrou fixaci (nízkou pohyblivost implantátu). Do této skupiny patří:

- a. povrchově aktivní, např. bioskla, sklokeramika, hydroxyapatit, mají schopnost vytvářet pevnou chemickou vazbu s živou tkání.
- b. jsou organismem postupně vstřebávány a nahrazeny živou tkání, např. trikalciumfosfát, porézní hydroxyapatitové skafoldy.

□ Vlastnosti biokeramiky

Reakce organismu na přítomnost implantátu závisí zejména na vlastnostech a povaze daného materiálu. Z hlediska materiálu je důležitá chemická povaha implantátu (druh atomů a vazeb) a charakter (struktura) jeho povrchu. V organismu dochází k degradaci chemické struktury implantátů a uvolňování iontů, které umožní plnohodnotně doplnit biogenní prvky ve fyziologickém prostředí lidského organismu. Mezi tyto ionty patří (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) a také ionty s minimálním obsahem toxicity pro lidskou tkáň (jako Al^{3+} a Ti^{2+}) aj. Všeobecně lze vlastnosti biokeramiky srovnávat s kortikulárními mechanickými vlastnostmi živé kosti. Je proto rozhodující, aby vlastnosti materiálu byly analogické k lidské tkáni. Youngův modul kortikální kosti je cca 20 GPa. Pouze pyrolitický C (užívaný na povlaky) se blíží této hodnotě (cca 30 GPa), všechny ostatní keramiky užívané pro mechanicky namáhané aplikace vykazují hodnoty mezi 200 GPa (ZrO_2) až 400 GPa (korund). Kovy mají obvykle nižší hodnoty než keramika, ale ještě příliš vysoké ve srovnání s kostí (210-250 GPa u Co-Cr-Mo slitiny, 160-210 GPa u Ni-Cr dentální slitiny, 190-200 GPa u nerezové oceli a 100-120 GPa. Kromě několika nových typů Ti slitin, např. Ti-45Ni (Nitinol), kde Youngův modul může být 30 GPa. Proto pouze kompozity s keramickým plnivem ve formě částic nebo vláken jsou možnými kandidáty pro elasto-kompatibilní implantáty [39, 40].

12.2 Materiály pro biokeramiku

□ Hydroxiapatit, zdroje, složení, vlastnosti

Hydroxyapatit (HA) patří do skupiny apatických keramik. HA byl syntetizován a použit pro mnoho druhů implantátů (pevných a porézních) a jako povrchová úprava implantátů z jiných materiálů. (Bio)chemické a mechanické vlastnosti HA jsou podobné těm, které mají kosti a zuby. Jejich molekulové struktury jsou také podobné, ačkoli přesná podstata stavby, minerálů a proteinů a jejich interakce nejsou dosud stále pochopeny [42].

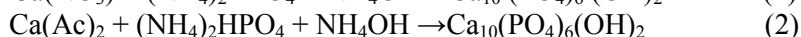
Existují dva zdroje apatitů: první je biologický, druhý spočívá v jeho získávání z minerálů jako fosfátová ruda nebo fosforit, tedy sedimentované horniny, která je zdrojem minerálních složek, ze kterých se skládá uhličitanový fluorapatit.

Existuje několik metod přípravy apatitů a to např.:

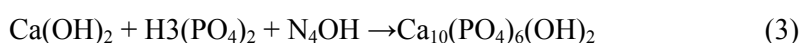
- vodné techniky (srážení, hydrolýza)
- reakce v tuhé fázi
- hydrotermální přeměny (za zvýšených teplot a tlaku)

Srážení → jedná se o nejběžnější způsob přípravy. Srážení vyžaduje smíchání reaktantů v přítomnosti vody za dodržení reakčních podmínek (teplota, čas, pH). Po dokončení reakce se sraženina promyje. Zfiltruje a usuší.

Keramika z vápenného hydroxyapatitu je obvykle připravena z apatitů získaných srážením nebo hydrolýzou za nekyselých podmínek při teplotách 950 a 1300°C.



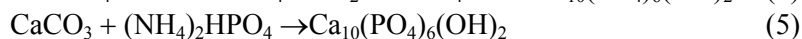
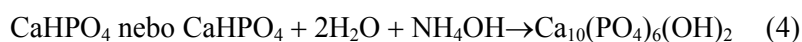
případně přidáním kyseliny do nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého, $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Hydrolyza → zahrnuje hydrolyzu kyselých fosforečnanů vápenatých v roztocích uhličitanu, fluoridu, amoniaku, hydroxidu sodném nebo draselném, a to v závislosti požadovaném složení apatitu.

Reakce v tuhé fázi → sloučeniny vápníku jsou smíchány, formovány a lisovány při teplotách nad 950 °C. tento postup je náchylný k výrobě nehomogenních materiálů [43, 44].

HA keramiky mohou být připraveny také spékáním produktů hydrolyzy dihydrátu hydrogen fosforečnanu vápenatého ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosforečnanu vápenatého (CaHPO_4) nebo pentahydrátu dihydrogenfosforečnanu oktavápenatého ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) v základních roztocích nebo z uhličitanu vápenatého CaCO_3 ve fosfátových roztocích [42]:



□ Chemické vlastnosti hydroxyapatitu

HA je rozpustný v kyselých roztocích, nerozpustný v zásaditých a lehce rozpustný v destilované vodě. Rozpustnost v destilované vodě stoupá s přidáním elektrolytů. Rozpustnost HA se dále mění s přítomností aminokyselin, proteinů, enzymů a dalších organických látek. Tyto podmínky rozpustnosti úzce souvisí s biokompatibilitou HA s tkáněmi a jeho chemickými reakcemi s jinými látkami. Nicméně rychlost rozpustnosti závisí na rozdílech v tvaru, pórovitosti, velikosti krystalů, krystaličnosti a velikosti krystalitů. Rozpustnost spékaného HA je velmi malá. Rychlost rozpustnosti je 0,1 mg/rok v podkožní tkáni. HA reaguje aktivně s proteiny, tuky a dalšími organickými látkami.

□ Použití

Hydroxyapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, který je používán ve formě hutného neb porézního materiálu v řadě aplikací. Ve formě granulí je používán pro výplně kostních defektů. Jako hutný materiál je používán např. pro výrobu protéz středoušních kůstek a v porézní formě k rekonstrukci zvukovodu. Povlaky se používají na endoprotézy velkých kloubů, dentální implantáty. HAP se využívá ve formě sférických částic s rozměry okolo 0,5 až 2 mm. Významnou aplikací je tzv. „bio-oko“. Je to oční protéza výrazně převyšující vlastnosti běžných porcelánových protéz. Oční svaly navázané na bioaktivní implantát se pohybují stejně jako svaly ovládající pohyb bulvy zdravého oka.

□ Korundová keramika v biokeramice

Oxid hlinitý je nejčastěji používanou bioinertní keramikou pro chirurgické implantáty cca od 70. let 20. století. V současné době se hutný korund používá především jako kostní podpěra a opora pro kostní vrůst (např. totální kyčelní náhrady), korund porézní nachází využití zejména jako dentální implantáty. Hutná korundová keramika (velikost zrn < 4 μm a čistota > 99,7 %) byla vyvinuta jako alternativa kovových slitin pro chirurgické použití. Tento druh biokeramiky má nízký obsah slinovacích přísad (< 0,5 % hm.), relativně malou velikost zrn a úzkou distribuční velikost zrn. Je extrémně tvrdá a odolná proti poškrábání, na druhém místě hned za diamantem. Rovněž je velmi odolná proti působení tělních tekutin. Fyzikální vlastnosti jako např. pevnost, odolnost proti únavě a lomová houževnatost jsou funkcí čistoty, zrnitosti a pórovitosti, dále také závisí na procentu použitých pomocných slinovacích látek (takto se k podpoře slinování přidává např. velmi malé množství MgO). Například průměrné zvýšení velikosti zrna o 17 μm může mít za následek zhoršení mechanických vlastností až o 20 %. Mechanické chování korundové keramiky pro medicínské aplikace v simulovaném fyziologickém prostředí vedlo k předpovědi dlouhodobého přežití při vysokém namáhání. Rozsah tohoto přežití byl odhadnut na 50 let při 112 MPa s 99,9 % pravděpodobností [43, 44, 45, 46].

□ Zirkoničitá keramika v biokeramice

Základní vstupní surovinou pro výrobu ZrO_2 je křemičitan zirkoničitý neboli zirkon ($ZrSiO_4$). Oxid zirkoničitý má mezi oxidovými keramikami nezastupitelné místo pro svůj vysoký bod tání a jedinečnou strukturu, která umožňuje transformační zhouževnatění.

Ve srovnání s keramikou na bázi Al_2O_3 má částečně stabilizovaný ZrO_2 vyšší pevnost v ohybu i odolnost v lomu a nižší Youngův modul pružnosti. Hlavní příčina selhání totálních náhrad kyčelního kloubu byla tvorba pevných úlomků v důsledku opotřebení implantátu a následná osteolýza (zánik kostní tkáně a její resorpce). Vlastnosti finálního implantátu ze zirkoničité keramiky souvisejí s kroky výrobního postupu. Pro různé typy aplikací se od sebe tyto postupy (resp. teploty, tlaky aj.) mohou trochu odlišovat, ale ve všech případech je třeba mít na paměti, že jakýkoli defekt vzniklý v libovolném výrobním kroku, již nemůže být odstraněn v krocích dalších. To vede ke zhoršení vlastností finálního výrobku [45, 46].



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- biokeramika,
- bioinertní,
- bioaktivní,
- resorbovatelný,
- hydroxiapatit.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj biokeramika.
2. Definuj pojem bioinertní, bioaktivní a resorbovatelný.
3. Definuj materiály, které se používají pro přípravu biokeramiky.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

PARK, J.: Bioceramis, Properties, Characterization and Applications. Springer, 2008, p. 376. ISBN 0387095446.

DOBOŠ P.: Bakalářská práce: Příprava biokeramických materiálů pro medicínské aplikace. Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, 2010 s. 33.

HOLASOVÁ, Š.: Bakalářská práce: Výroba biokeramiky Univerzita Pardubice, 2Fakulta chemicko-technologická, 2012, s. 47.

SLABÁKOVÁ, L.: Bakalářská práce: Biokeramické materiály a jejich biokompatibilita s kostními tkáněmi, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2008, s. 58.

CAHN, R. W., HAASEN, P., KRAMER, E. J., WILLIAMS, D. F.: Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Vol 14. Medical and Dental Materials. 1. Aufl. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1992, 469 s. ISBN 35-272-6827-8

Biokeramika a biomimetické procesy: Dostupné na

WWW:<http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-13-C.pdf>

13 SPECIÁLNÍ SKLA: KOVOVÁ SKLA, BIOSKLA, SKLOKERAMIKA



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat kovová skla, bioskla a sklokeramiku
- popsat rozdíl mezi kovovým sklem, biosklem a sklokeramikou
- popsat základní vlastnosti těchto materiálů



Výklad

13.1 Kovová skla

Kovová skla jsou to nekrystalické materiály na bázi kovů připravené velmi rychlým ochlazením taveniny. Pro svou neobvyklou strukturu a způsob vazby mají vlastnosti, které jsou u krystalických slitin nedosažitelné. Objeveno náhodně roku 1959 při výzkumu vlivu rychlého chlazení na přesycování tuhých roztoků. V 70. letech byla vyřešena cesta výroby kontinuálním litím pásků kovových skel na bázi běžných technických kovů (slitin): Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇, Fe₃₂Ni₃₆Cr₁₄P₁₂B₆. Procesy rychlého chlazení (RSP nebo RST) představují chlazení rychlostí 10⁴ až 10⁶ K.s⁻¹ (oproti běžnému chlazení 10⁻³ až 100 K.s⁻¹).

□ Příprava kovových skel

Příprava
kovových
skel

- nanesení tenké vrstvy taveniny na chladící povrch (např. na chlazený otáčející se válec),
- ochlazováním velmi malých kapek taveniny rozptýlením proudem plynu nebo rotujícím diskem,
- ochlazováním předem natavené tenké povrchové vrstvy základního materiálu.

V podstatě omezeno vždy rozměrem v jednom směru asi do 80 μm – teplo musí být odváděno na velmi krátkou vzdálenost. Proto formy pásků, kapek nebo vrstev. Sklon k tvorbě kovových skel („sklotvornost“) je největší při eutektických složeních, kdy složitost krystalizace více fází vlastně stabilizuje taveninu do relativně nízkých teplot. Struktura i vlastnosti skla jsou závislé na podmínkách přípravy, proto se čerstvě připravená skla často podrobují přesně kontrolovanému tepelnému zpracování. Obecně: struktura kovových skel se více blíží neuspořádané struktuře tavenin, než pravidelné struktuře krystalů.

□ Vlastnosti a použití kovových skel

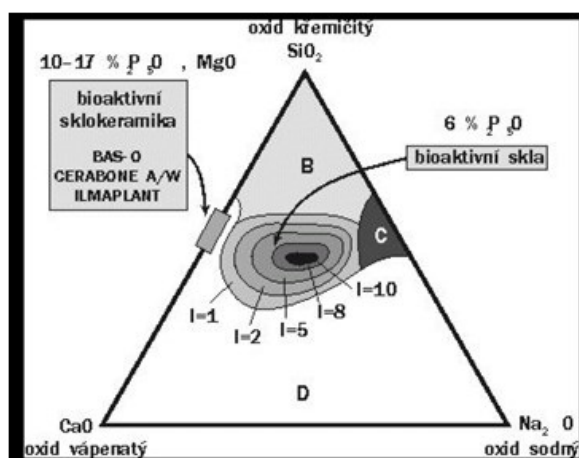
Nepřítomnost hranic zrn (v porovnání s keramikou) je příčinou, že v mechanických a chemických vlastnostech připomínají kovová skla bezdefektní kovy. Jiné vlastnosti, např. elektrická vodivost zase odrážejí neuspořádanost struktury. Pro průmyslové využití je nejdůležitější magnetická měkkost. Např. skla na bázi Fe, Co nebo Ni jsou feromagnetická a lze je s malými energetickými ztrátami přemagnetizovat → použití na magnetofonové hlavy a různá magnetická stínění. Nejrozsáhlejší použití se předpokládá při výrobě transformátorů (nízké ztráty, tedy úspory energie). Nejlepší sklo FeSiB, které by mohlo nahradit transformátorové plechy Fe-Si.

Kovová skla vykazují velkou mechanickou pevnost, která může předčít pevnost ultrapevných ocelí. Důvodem je nekystalická struktura, která neposkytuje vhodné kluzné roviny pro deformaci. Další vlastnost je vysoká houževnatost → záměr využití v kompozitech. Keramická skla obsahují Cr, mají dobrou korozní odolnost, lepší než korozivzdorné oceli → záměr využití jako implantáty v lékařství. Kovová skla mají však omezení a to poměrně nízké teploty použití.

13.2 Biosklo

V roce 1967 profesor Larry Hench položil základy vzniku bioskla. V letech 1970-1980 byl vyvinut povrchově bioaktivní sklo, na bázi sodno-vápenatých-křemičitých skel s P_2O_5 , ($Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2$ s přísadkou P_2O_5 nebo B_2O_3 , CaF_2 pro lepší pevnost), která v určitém rozsahu složení mohou chemicky vázat nejen kostní tkáň, ale vytvářejí vazbu i s měkkou tkání. V tomto ohledu je důležité procentuální zastoupení jednotlivých složek, které lze znázornit pomocí fázového diagramu viz obr. 32. Podle chemického složení bioskla lze rozlišit fyziologický a mechanický účinek implantátu. V dalších letech v rozmezí 1980 až 1990 přinesly nové studie vedené profesory DeGrootem, Jarchem, Driessensem, Bonfieldem a Zhangem objev hustého hydroxyapatitu $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, který přinesl zcela revoluční postavení biokeramiky v lékařské vědě. V současné době téměř všechny vyspělé státy, včetně České republiky věnují pozornost výzkumu biomateriálů a souvisejících oblastí [39, 47, 48].

Obrázek ilustruje různé oblasti skel lišících se jejich bioaktivitou. Jde tedy o soustavu $Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$ při konstantním obsahu 6 hm% P_2O_5 . Oblast A představuje biosklo tvořící pevné spojení s kostí. Oblast B nemá žádné medicínské využití, protože vyvolává enkapsulaci. Skla v oblasti C resorbují v čase 10 až 30 dní od zavedení implantátu. Skla v oblasti D nenašli dodnes praktické využití. V oblasti E se ukázalo, že skla pevně přerůstají s kolagenovými vlákny a umožňují tak pevné, nepohyblivé spojení i s měkkým tkanivem organismu [47].



Obr. 31 Třísložkový diagram $CaO-Na_2O-SiO_2$ [48]

V chemickém složení to značí jako 45 hm% SiO₂, 24,5 hm% Na₂O, CaO a 6 hm% P₂O₅. Hensch zveřejnil formulaci bioaktivních skel, která objasňuje tvorbu vazby mezi tkání a implantátem. Pokud je zastoupení oxidu křemičitého v rozmezí 42-53 % dochází k prudkému vzniku vazby. V rozmezí 54-60 % vzniká vazebné spojení v rozmezí 2 až 4 týdnů. Pokud přesáhne složení 60 % SiO₂ vazba nevzniká. Ačkoliv skla mají dokonalou bioaktivitu, problémem je jejich nízká mechanická pevnost. Proto se používají prioritně na obsahově menší defekty. Proto vývoj těchto materiálů vedl ke zlepšení a zvýšení těchto vlastností [39]. Výsledkem jsou bioaktivní sklokeramické materiály, nebo bioaktivních kompozitních materiálů na bázi polyetylénu a hydroxyapatitu.

13.3 Sklokeramika

Sklokeramika je materiál připravený kontrolovanou krystalizací skla za vysokých teplot. Díky velmi dobré homogenitě zrnité mikrostruktury, absenci porozity má řadu využití. V poslední době se stále častěji využívá příprava prekurzoru sol-gel metodou, současně však lze realizovat přípravu prášků, ať už z taveniny nebo sol-gel metodou. Prášky se tvarují do požadovaných tvarů, zhutňují a následně dochází k jejich krystalizaci. Na tyto materiály jsou kladeny vysoké nároky z hlediska nízké porozity, materiál musí být před dalším zpracováním velice dobře zhutněn. Zhutňování probíhá lisováním za studena, za horka, slinováním. V průběhu slinování probíhá nukleace pravděpodobně na povrchu skelných částic, později dochází ke krystalizaci v celém objemu. Jejich mikrostruktura se skládá z velkého počtu malých krystalů, většinou o velikosti 0,1–1 μm, které jsou rovnoměrně rozptýlené ve zbývající skelné fázi [49].

Zpracování sklokeramiky se zpravidla skládá z přípravy monolitického skla s bázi vhodného složení za použití klasických sklářských zpracovatelských technik, po kterých následuje kontrolovaná krystalizace. V případě, že ke krystalizaci dochází až po vytvarování, vzniká materiál s nulovou porozitou. V případě práškových metod může být úplné zhutnění pomocí viskózního toku problematické vzhledem k velikosti povrchu prášku. Tím dochází k urychlení krystalizace uvnitř každé částice a také ke zvýšení viskozity systému. Krystalizace a slinování, stejně jako výsledné vlastnosti materiálu, jsou ovlivňovány složením výchozího materiálu, nukleačními a krystalizačními podmínkami. Sklokeramika slinuje zhruba při teplotách odpovídajících teplotě skelného přechodu. Krystalizace způsobí prudký nárůst viskozity, následkem čehož dochází k zpomalení zhutňovacího procesu. Vhodný teplotní cyklus je volen tak, aby u materiálu nejprve došlo k požadovanému zhutnění, a až následně ke krystalizaci [50].

Složení sklokeramiky na bázi Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) patří k nejdéle využívaným. Sklokeramika na bázi krystalických fází o složení LAS je významná díky velmi nízkému nebo dokonce negativnímu koeficientu teplotní roztažnosti, vysoké teplotní stabilitě v širokém rozsahu teplot. Toho je využíváno u elektronických zařízení, kuchyňského nádobí. Také se využívá u teleskopických laserových zrcadel, kruhových laserových setrvačníků s volnou osou využívaných v leteckých navigačních přístrojích a na opticky stabilní podložky. Nejčastěji se LAS keramika využívá k výrobě sklokeramických varných desek, kde jeho hodnota dosahuje $\pm 0,1 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ a to nejen v oblasti pokojových teplot, ale až do teplot okolo 700 °C [49, 50, 52].

Výhodné vlastnosti těchto materiálů jsou způsobeny především krystalovou strukturou obsahující volné a pevně vázané trojrozměrné sítě tetraedrů AlO₄ a SiO₄, které vytvářejí stabilní hexagonální mřížku podobnou křemeni. Některé atomy Si jsou substituovány Al³⁺, zatímco Li⁺ jsou umístěny v intersticiálních polohách tak, aby zajišťovaly rovnováhu náboje. Převažující krystalické fáze LAS sklokeramiky jsou tuhé roztoky β-eukryptitu (Li₂O-Al₂O₃-2SiO₂) nebo β-spodumenu (Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂) [52].

Profesor Tadashi Kokubo, který navázal na skelné materiály a svými zkušenostmi dal základ vzniku nového sklo-keramického materiálu, který vznikl v Japonsku v roce 1982. Tento kompozitní materiál byl složen z apatické a wollastonické složky (A-W), tímto způsobem vznikla (A-W) sklo-keramika. Tento objev přinesl značné studie o sklu a keramice, které bylo možné kompletovat pro kostní náhrady

Bioaktivní sklokeramika je na bázi trojfázového kompozitu apatitu, wollastonitu a skla. Hutný kompozit ve finální fázi obsahuje tyto složky: 28 % wollastonitu (CaSiO_3), 34 % oxofluoroapatitu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O},\text{F}_2)$) a skla o složení (17 % MgO , 24 % CaO , 59 % SiO_2). Tyto materiály vykazují dobré mechanické vlastnosti, což umožnilo praktické využití v ortopedii, neurochirurgii, čelistové a obličejové chirurgii. K těmto materiálům patří např. v Japonsku vyráběná sklokeramika Cerabone, v Německu BIOVERT, v ČR BAS-0. Sklo keramika BAS-0 je bioaktivním dlouhodobě stabilním implantačním materiálem s vysokou mechanickou pevností. Jde teda o polykrystalickou látku, která se připravuje řízenou krystalizací skla kde hlavními složkami je CaO , P_2O_5 , SiO_2 a MgO s hlavními krystalickými fázemi apatitem a wollastonitem. Pevnost v ohybu stejnou jako kortikulární kost 160 GPa (kost 50-150 GPa) a modul pružnosti mnohonásobně vyšší 220 GPa [39, 48].



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- kovové sklo,
- biosklo,
- sklokeramika,
- bioaktivní sklokeramika.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj pojem kovová skla, jejich přípravu a použití.
2. Definuj pojem biosklo, základní vlastnosti a použití.
3. Definuj pojem sklokeramika, vlastnosti a použití.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

PARK, J.: Bioceramis, Properties, Characterization and Applications. Springer, 2008, p. 376. ISBN 0387095446.

TOMEČKOVÁ, N.: Vliv mineralizátorů na slinování a fázové transformace v soustavě $\text{Li}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, 2010, s. 58.

Dostupné na WWW: <<http://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/105/public/8.1.-8.4.%20Sklokeramika.pdf>>

HLAVÁČ J.: Základy technologie silikátů, SNTL-nakladatelství technické literatury, Praha 1981.

14 SOL-GEL METODA



Čas ke studiu: 90 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat sol-gel proces
- popsat chemismus sol-gel procesu



Výklad

14.1 Sol-gel proces, příprava, chemismus

Sol-gel metodou je možné připravit částice s definovanou velikostí a tvarem. Je to metoda často velice levná, probíhající mokrou chemickou cestou a za nízkých teplot. Je hojně využívána právě při přípravě a výrobě pokročilých keramických materiálů. Základem je kapalná suspenze výchozích částic s velikostí několika desítek až stovek nm (sol), který fyzikálními a chemickými reakcemi přechází na homogenní pevnou látku (gel).

Během vzniku gelu probíhají v solu různé hydrolyzační a polykondenzační reakce, dochází k formaci oddělených jednotlivých částic nebo až k úplné kondenzaci a vzniku polymerní sítě. Prekurzory solu lze rozdělit na alkoksidové a semi alkoksidové a reakce při níž polykondenzují na bazicky nebo kyselě katalyzované. Polykondenzaci je možné urychlit zvýšením teploty. Základem vzniku sítě je většinou propojení kovových iontů přes kyslíkové můstky (M-O-M). Z připraveného gelu je následně odpařeno rozpouštědlo. Během této operace se gel smršťuje a zahušťuje. Na rychlosti unikání par je závislá konečná porositá materiálu. Vysušený gel je následně kalcinován pro získání jemného prášku, skládajícího se z částic s uniformní velikostí.

Sol-gel proces je metoda přípravy skel a keramiky chemickou syntézou. Metoda sol-gel umožňuje přípravu extrémně čistých, homogenních produktů netradičního složení při velice nízkých teplotách. Sol-gel metodou lze připravit velice malé částice, a to v řádech nanometrů. Základními surovinami jsou hydrolyzované organokovové sloučeniny, hlavně alkoksidy kovů anebo koloidní roztoky oxidu kovů. Proces probíhá tvorbu solu a gelu, která následným sušením a výpalem se transformuje na sklo nebo keramiku ve formě kompaktních skel, povlaků a reaktivních keramických prášků.

□ Základní pojmy:

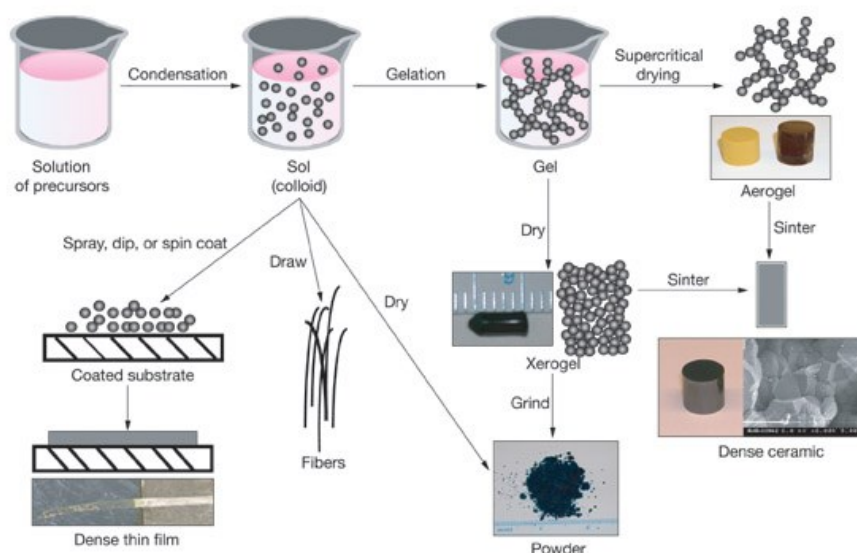
- alkoksidy = kovy sloučeniny typu $\text{Me}(\text{OR})_n$, kde Me je kov a R je alkylová skupina,
- koloid = jemné tuhé částice rozptýlené v kapalné fázi, které si zachovávají molekulovou samostatnost, ale s důsledkem své velmi malé hmotnosti se ani v kapalině neusazují,
- koloidní roztok = neupravený roztok s nerozpuštěnými molekulami,
- sol = koloidní roztok,
- gel = zahuštěný (rosolovitý) koloidní roztok.

□ Příprava oxidových materiálů sól-gel procesem

Alkoxidy jsou kovy sloučeniny typu Me (OR)_n , kde M je kov a R je alkylová skupina, (např. CH_3 , C_2H_5). Jsou tedy deriváty alkoholů: ROH , v nichž je vodík nahrazený kovem Me. Podle jiné definice jsou to deriváty hydroxidu kovů Me(OH)_x v nichž je (OH) skupiny jsou nahrazeny alkoxylovými skupinami (OR). Z této definice jsou dovozené nejběžnější názvy alkooxidů např.:

- $\text{Si(OCH}_3)_4$ = tetrametoxid křemičitý
- $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ = tetrametoxid křemičitý
- $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ = tetraetoxyasilán

Sol-gel metoda: molekulární prekurzory jsou převedeny na částice o velikosti nanometrů, s nimiž tvoří koloidní suspenze, nebo sol. Přidání epoxidu na sol vytváří gelovou síť. Gel může být zpracován různými způsoby sušení (označen šipkami) k vývoji materiálů s odlišnými vlastnostmi.



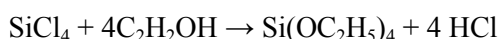
Obr. 23 Sol gel proces (<https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>)

□ Příprava alkoxidů

- **přímou reakcí kovu s alkoholem**



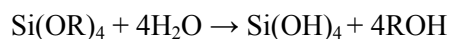
- **reakcí halogenidů prvků s alkoholem**



Alkoxidy kovů mají snahu reagovat se všemi sloučeninami obsahujícími (OH) skupiny. Výsledkem je částečná nebo úplná výměna organ. radikálů:

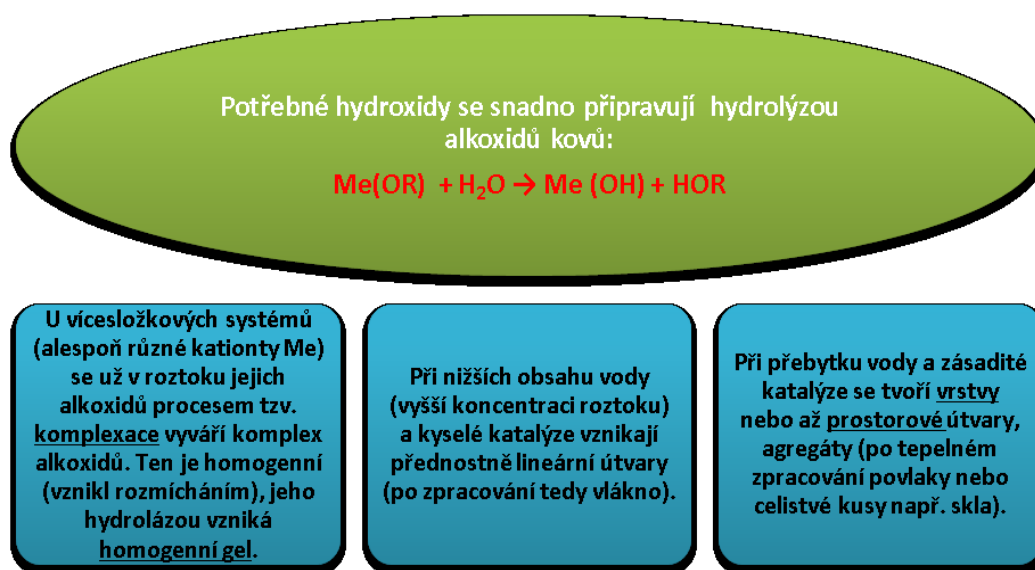
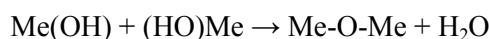


Do této skupiny reakcí patří i reakce alkooxidu s vodou tj. hydrolyza, při níž s alkylová skupina R nahrazuje vodíkem: (tedy $\text{R}' = \text{H}$)



14.1.1 Chemismus sól-gel procesů

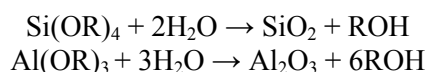
Podstatou procesů je tvorba vazby mezi kovem a kyslíkem Me-O-Me regulovatelným způsobem při nízkých teplotách. Sklo a keramika jsou anorganické polymery tradičně připravené termickým rozštěpením vazeb v surovinách a tvorbou nových vazeb. U organických polymerů přípravy vychází z monomerů, které se zesílují polymerací, polykondenzací, polyadící. Polykondenzací lze připravit i polymery anorganické:



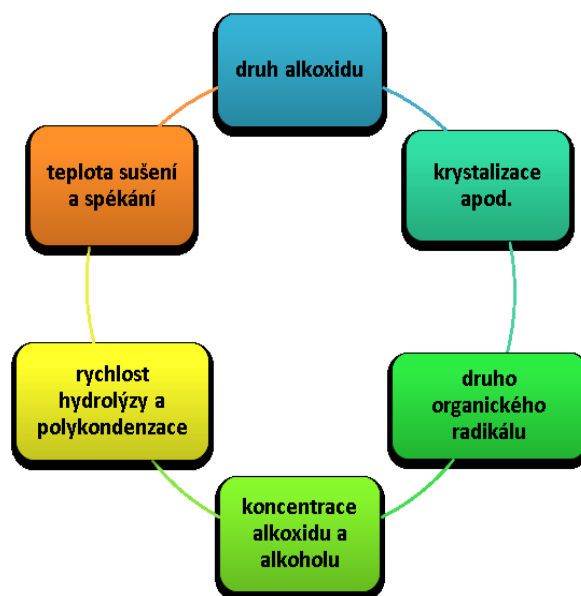
Z hydroxidů polykondenzací vznikají lineární nebo prostorové polymerní útvary → pravý roztok alkoxidu se mění na sol a dále na gel.



Souhrnná rovnice tvorby oxidového materiálu sól-gel procesem je velmi jednoduchá např.



Celkově sól-gel proces ovlivňují tyto parametry:



14.1.2 Technologie přípravy skla a keramiky sol-gel procesem

□ Technologie přípravy skla sól-gel procesem

1. Pevné alkoxydy se rozpouštějí v bezvodém alkoholu, které se zahřívají bez přístupu vlhkosti na 20-80 °C pod zpětným chladičem (komplexace)
2. Do roztoku alkoxydů se přidává alkoholický roztok vody a katalyzátoru (HCl, NH₃). Začíná se formovat struktura konečného produktu (probíhá hydrolýza a polykondenzace).
3. Další postup se liší podle typu výrobků:
 - povlak → se vytvoří ponořením nebo nastříkáním na substrát, který uschne a nechá se žíhat 15 minut při 300-500 °C,
 - vlákna → se vytahují z viskóznějšího sólu, vzniká gelové vlákno, ohřeve na 400-800°C vzniká oxidové skleněná vlákno,
 - kompaktní skla → tvoří se z objemného gelu citlivým sušením a výpalem při 800-1000°C.

□ Příprava keramiky sól-gel procesem

Sól-gel procesem se připravují vysoce reaktivní prášky, které se následně spékají při nízkých teplotách (nižších než při běžné výrobě). Podle výchozích surovin se rozlišují 2 metody:

- a) **alkoxidová metoda** vycházejí z alkoxydů kovů a roztoku soli, kterými se vnášejí medituující složky →

- roztoky alkoxidů kovů v alkoholu se hydrolyzují částečně polykondenzují, získávají se sóly. Ty se smísí a přejdou na gel. Gel se zpracovává na prášky sušením nebo hydrotermálně.

b) koloidní metoda vycházející z koloidních vodních roztoků oxidů kovů s částicemi 15-20 nm, konkrétně SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 →

- koloidní metoda se používá tehdy, když alkoxidy kovů reagují s vodou tak rychle, že jejich zpracování na vhodný gel není možný (např. $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Ca}(\text{OR})_2$). Proto se alkoxid nechá hydrolyzovat v celém nadbytku vody za tepla a mícháním. Vzniká sraženina hydroxidu, která přidáváním HNO_3 peptizuje na koloidní roztok. Ta se transformuje na gel a opět se buď suší, nebo se hydrotermálně změní na prášek.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- sol-gel,
- alkoxid,
- komplexace,
- hydrolyza,
- alkoxidová metoda,
- koloidní metoda.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj sol-gel proces.
2. Popiš základní mechanismus sol-gel procesu.
3. Jaká je postup přípravy skla metodou sol-gel.
4. Jaký je postup přípravy keramiky metodou sol-gel.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

HENCH, L., WEST, J. K.: The sol-gel process, Chem. Rev. 1990, 90, 33-72.

PACH L.: Příprava oxidových materiálů sol-gel procesem. Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Katedra chemické technologie silikátů, Bratislava.

15 MONOKRYSTALY. UHLÍKATÉ MATERIÁLY.



Čas ke studiu: 60 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat monokrystal
- popsat pěstování monokrystalů
- definovat materiály na bázi uhlíku



Výklad

15.1 Monokrystal

Monokrystaly dnes nacházejí široké uplatnění ve výzkumném i technickém využití vlastností pevných látek. Na rozdíl od polykrystalických materiálů, kde se na hranicích zrn hromadí příměsi, nečistoty, nebo amorfni fáze je monokrystal v celém objemu homogenní tedy bez nečistot. Základní podmínkou vzniku monokrystalu je řízení přeměny taveniny, tak aby se celá krystalizace uskutečnila z jednoho zárodku.

Příprava (pěstování) monokrystalů je pomalu probíhající heterogenní reakce mezi pevnou látkou, kapalinou, nebo plynem a rostoucím krystalem. Podmínky při růstu monokrystalu se blíží rovnovážným podmínkám. Samovolný vznik krystalizačních center je potlačený a dochází jen k omezenému růstu určitého počtu zárodků.

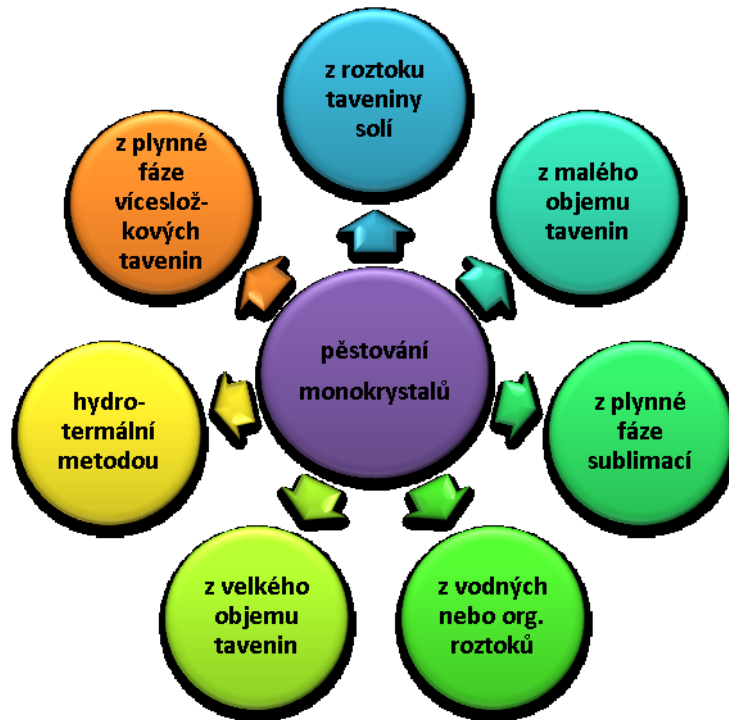
Klasifikace metod monokrystalů se dělí podle počtu složek v systému:



Pro objemné monokrystaly se nejvíce používá pěstování:

- z tavenin,
- z roztoků,
- z plynné fáze.

Rekrystalizační techniky se využívají pro získání laboratorních vzorků směrově orientovaných krystalů. Nejjednodušší je pěstování z tavenin.



1. Pěstování z velkého objemu taveniny

Veškerá suroviny se roztaví a z taveniny postupně vyrůstá krystal. Ve zbylé tavenině se koncentrují nečistoty. Krystal je čistý. Metody:

- *Samovolné ochlazení:* taveniny vykristalizuje, např. v kelímku.
- *Metoda Dridgman-Stockbargerova:* kelímek s taveninou klesá v peci k nižším teplotám.
- *Metoda Czochalského:* do taveniny v kelímku se položí zárodek, který rotuje a vytahuje se z taveniny. Tím vzniká monokrystal válcovitého tvaru. Využívá se velmi často pro polovodiče.

2. Pěstování z malého objemu taveniny

Jen malá část suroviny je roztavená. Metody:

- *Metoda zonální tavby:* vyvinuta původně pro rafinaci polovodivých materiálů. Hlavně k rafinaci kovů. Pěstováním z roztoku snižováním teploty v krystalizátorech o 0,01 až 0,1 °C za den.
- *Metoda Verneuilova:* Nejstarší technologie. Používaná při přípravě rubínů. Kyslíko-vodíkový hořák, v plameni se natavuje prášek a narůstá na zárodku monokrystal (hruška).

3. Pěstování z plynné fáze sublimací

Využívá se většinou jen pro vrstvy.

4. Pěstování z vodných, nebo organických roztoků

Snižováním teploty v krystalizátorech - do nasyceného roztoku se vloží zárodek a velmi pomalu se snižuje teplota. Pěstování trvá velmi dlouho.

5. Pěstování hydrotermální metodou

Na dno autoklávu se vloží surovina, zárodky jsou zavěšené v horní části. Vyhřívá se spodek na 300-500 °C. Horní část je asi o 50 °C chladnější. Rozpouštědlem je roztok NaO₂ nebo Na₂CO₃.

6. Pěstování z roztoku taveniny solí (flux-metoda)

Látky s vysokými body tání (nebo s inkongruentním bodem tání), se rozpustí např. v PbO, Bi₂O₃, KF, B₂O₃ (v tavenině těchto látek). Směs v kelímku se roztaví (1200-1400 °C) a potom se snižuje teplota rychlostí 5-10°C za minutu. Postupně krystalizují monokrystaly.

7. Pěstování z plynné fáze z vícetrožkových systémů

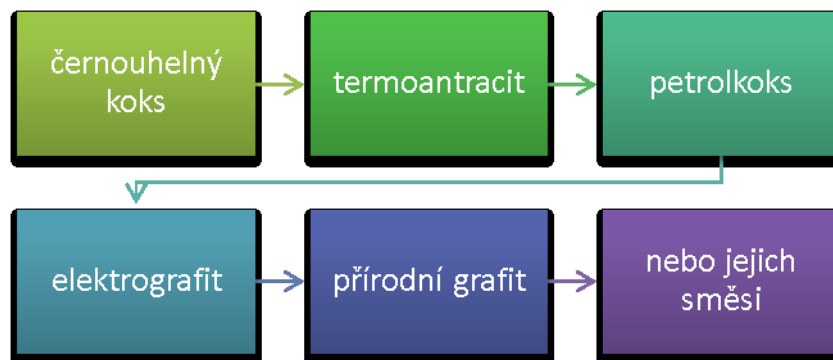
V plynné fázi vznikají monokrystaly chemickou reakcí:

- *Vratnými reakcemi*: probíhá v uzavřeném systému (např. v zatavené křemenné trubici). Jedna strana se zahřívá, tam se suroviny odpařuje, v chladnější části roste monokrystal.
- *Nevratnými reakcemi*: Probíhají v průtočných systémech. Plynné suroviny v reakčním prostoru reagují a vylučují se krystaly (např. Si se vylučuje z SiCl₄ + H₂)

Využití monokrystalů: piezoelektrické součástky, polovodiče, lasery, scintilační detektory, elektrooptické a tvrdé materiály.

15.2 Uhlíkaté materiály

Rozdělení podle druhu použitého základního materiálu jsou:

**□ Přírodní krystalický šupinkový grafit**

- forma uhlíku s dobře vyvinutou krystalickou strukturou,
- grafit lze připravit pyrolyticky s vysoce orientovanou strukturou a vlastnostmi blízkými přírodnímu minerálu,
- v průmyslové praxi se za grafit považují produkty obsahující mikrokrystalické útvary v amorfni fázi.

□ Termoantracit

- produkt kalcinace nízko popelového antracitu při teplotě 1250-1300 °C,
- pro výrobu elektrod se žihá v elektricky pecích při teplotě cca 2000 °C, aby se utvořila částečně uspořádaná grafitová struktura.

□ Černouhelný koks

- produkt karbonizace uhlí
- nejvhodnější je slévárenský s pórovitostí do 45 %
- dřevina z tohoto materiálu se vyznačuje vysokým podílem hrubozrnných frakcí

□ Petrolkoks, smolný koks

- zbytky z tepelného zpracování ropy

□ Elektrografit

- z grafitizace uhlíkových těles nasycených nebo vázaných organickým prekurzorem

□ Výroba staviv

Plnivo je jedno nebo směs více z uvedených materiálů. Maximální vlhkost zrna záleží na objemu výlisku (dosahuje 10 mm ve výrobě bloků velkých rozměrů). Nejčastěji se používá jako pojivo černouhelná smola s vysokým podílem uhlíkovým zbytkem, který se po výpalu stává významnou součástí podstaty výrobků.

□ Tvarovací směsi

Připravují se ve vyhřívaných mísičích, kde je důležitý je hnětací efekt, obsah smoly nebo jiného uhlíkatého pojiva závisí na – pórovitost plniva, způsobu tvarování, obsahu drobných částic velikost zrna. Přírodní grafit zlepšuje tvarovatelnost, zvyšuje tepelnou odolnost a elektrickou vodivost výrobků. Do těchto směsí se přidávají látky ovlivňující konečné vlastnosti střepe (vysokoteplotní pevnost, obraz pórů, pórovitost, odolnost proti působení tavenin) jako SiC, Ti, Si, TiO₂ apod. Tvarování probíhá pod tlakem 30-60 MN.m⁻². Teplota lisování je vyšší, než bod měknutí pojivové smoly, zároveň je dostatečně nízká na to, aby se tvárnice při manipulaci nedeformovaly a ve stozích neslepovaly. Výpal probíhá v tunelových pecích při max. teplotě 1300 °C. Výliscích jsou uloženy ve vyzdřených boxech v zásypu ze zrnitého koksu, antracitu nebo jejich směsi s pískem, tak by nedošlo k přístupu vzduchu.

□ Karbonizace a grafitizace

Tyto děje vedou ke konečné struktuře nejen výrobků ze samotného uhlíku, ale i u oxidicko-uhlíkových výrobků. V prvním stupni karbonizace (do 550 °C) se organický prekurzor rozkládá, unikají produkty dehtové povahy a plyny. Probíhá kondenzace, vznikají polymolekulární aromatické sloučeniny. V druhém stupni (nad 550 °C) sloučeniny kondenzují na uhlíkový zbytek, uvolňuje se vodík a metan. V první fázi vzniká tzv. mezifáze, ve které se tvoří nuklea, v nich rostou mikrokristaly grafitu. Typy uhlíku, ve kterých probíhá tento děj, se nazývá grafitizace. Pokud během karbonizace mezifáze nevznikne produkt tepelného zpracování, nemá charakter grafitu, je izotropní. Prekurzory tohoto druhu a uhlíky se označují jako negrafitizující. Stupeň grafitizace se vyjadřuje heliovou hustotou, která se stanovuje plynovým pyknometrem v prostředí hélia.

□ Uhlíková vlákna a kompozity

Kompozity z uhlíkových vláken uložených v uhlíkovém matrixu se používají jako konstrukční materiály pro vysokoteplotní zařízení a reaktory.

□ Výroba vláken

Základním materiálem je mezifáze z tepelného zpracování ropné smoly nebo polyakrylonitril. Následuje karbonizace při teplotě cca 100 °C. Dále grafitizace je při teplotě nad 2500 °C. pevnosti vláken po grafitizaci dosahují 2-4 GPa a modul pružnosti 300-400 GPa

□ Tvarové výrobky

Uhlíkatý matrix se umístí mezi vlákna navinutá na podložce, nebo do výlisků z nastříhaných vláken. Matrix se tvoří metodou CVD deponováním uhlíku pyrolýzou uhlovodíků z prekurzorů, které jsou pojivem v lisovacích směsích. Prekurzory bývají syntetické živice. Během těchto procesů se musí zamezit oxidaci a to pomocí nepropustných povlaků. Jejich složení závisí na teplotě použití výrobků. Povlaky musí:

- tvořit vrstvu zamezující difúzi uhlíku,
- mít přiměřenou adhezi na uhlíkovém vlákně,
- mít nízkou tenzi par,
- mít blízky koeficient teplotní roztažnosti,
- pro teploty pod 1800°C povlaky jsou na bázi sloučenin Si-SiO₂, SiC, SiC-BN,
- pro teploty nad 1800°C povlaky dvou až čtyřvrstvé oxidy a karbidy kovů Ta, Ti, Hf, Zr apod.

□ Použití uhlíkatých výrobků

- bloky, tvárnice, dusací a licí směsi, kelímky a elektrody
- vysoké pece, elektrické obloukové pece, pece na výrobu slitin



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- monokrystal,
- metoda Czochalského,
- metoda Verneuilova,
- metoda zonální tavby,
- karbonizace a grafitizace.



Otázky k probranému učivu

- 1) Definuj pojem monokrystal a jeho vlastnosti.
- 2) Jaké metody se používají pro pěstování monokrystalů.
- 3) Vstupní materiál y pro uhlíkaté materiály a jejich charakteristika.
- 4) Jak se uhlíkaté materiály připravují a jejich použití.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

CARTER, B. C., GRANOT, N., M.: Ceramic Materials, Science and Engineering, Springer 2007. ISBN 978-0-387-46270-7.
 STAROŇ, J., TOMŠŮ, F.: Žiaruvzdorné materiály: Výroba, vlastnosti a použitie. Banská Bystrica: MEDIA, 2000, 445 s. ISBN 978-0-387-46270-7.
 HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J.: Technologie keramiky. 2. doplněné a rozšířené vyd. Praha: silikátový svaz, 2008, 387 s. ISBN80-900860-6-3.
 IMANAKA, Y.: Advances Ceramis Technologies & Products. The Ceramic Society of Japan, Springer 2012, p. 575. ISBN 978-4-431-53913-1.

16 SMALTY



Čas ke studiu: 60 minut



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat smalt, výrobu a technologické kroky
- popsat technologické kroky smaltování

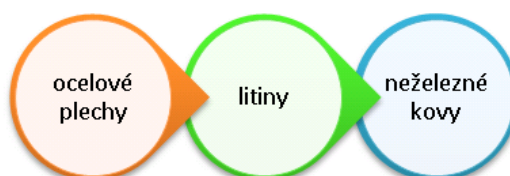


Výklad

16.1 Příprava a jejich klasifikace

Smalt je sklovitý povlak na kovovém podkladu (ocel, litina, hliník aj.). Nejběžnějšími typy povlaků na bázi silikátových systémů jsou smalty a glazury. Smalty se nanášejí v podobě vodních suspenzí práškových směsí, které jsou složeny z předtavené frity (např. silikátové sklo) a z dalších přísad. Smalty se nanášejí za sucha z prášku v elektrostatickém poli. Tyto složky se melou v bubnových mlýnech a nanášejí se různými technikami a to: namáčením, stříkáním, poléváním aj. Následuje výpal výrobku, kde vzniká na povrchu částečným natavením tenká nepropustná vrstva, která je pevně přichycena na podklad.

Kovové materiály pro smaltování je možno rozdělit do 3 skupin:



Smaltéřské prášky lze rozdělit podle způsobu použití do následujících hlavních skupin:

- základní prášky pro přípravu prvního nánosu smaltu, na který se provádí nanesení smaltu krycího, základní smalt vytváří mezivrstvu bez defektů pro krycí smalt, hlavní vlastností základu je přídržnost na daném kovu (plechu, odlitku) a při definovaných podmínkách výpalu,
- krycí prášky pro přípravu druhého a dalšího nánosu smaltu, který dává povrchu smaltovaného výrobku požadované vlastnosti, krycí smalt určuje požadované aplikační vlastnosti jako je barva, lesk, odolnost proti vnějším vlivům.
- přímé prášky pro přípravu prvního nánosu, který je spojen s podkladovým kovem a dává povrchu smaltovaného výrobku požadované vlastnosti, přímý smalt musí mít vlastnosti základní i krycí vrstvy v jednom nánosu, obvykle se požaduje stálost parametrů v širokém rozsahu tloušťky nánosu.

- speciální prášky pro přípravu nánosu smaltu speciálních vlastností event. prášky pro jiná speciální použití.

□ Hlavní funkcí smaltů

Funkce smaltů

- Je ochrana kovu proti korozi i za zvýšených teplot.
- Smalt je zdravotně nezávadný.
- Je indiferentní ke zpracovávaným produktům a zajišťuje jejich vysokou čistotu a senzorické vlastnosti.
- Má hladký a lesklý povrch, který se velice snadno čistí.
- Smalt si svoji chemickou odolnost zachovává i při současném oxidačním působení.
- Nevzniká u něj koroze pod napětím, krystalická koroze ani koroze chvěním.
- Současně plní funkci estetickou.

Tabulka 7 Typy smaltařských frit a jejich použití

Typy smaltařských frit	Přibližné teploty výpalu	Použití
základní frity na ocelový plech	velmi měkká - měkká	-
krycí frity na ocelový plech	780 – 840 °C,	nádobí, pro polosyté a syté barvy, ploché výrobky, vany, pro přípravu granitu aj).
přímé frity na ocelový plech	780 – 870 °C	dílce sporáků, na vnitřní stěny praček, boilers, skladovací nádrže, pečící plechy, senážní věže)
základní frity na litinu	720 – 800 °C	vany, žlaby, napáječky, sanitární zboží
krycí frity na litinu	800 – 940 °C	sanitární litina, okrajový pudr na litinové vany, sanitární litina,
přímé frity na neželezné kovy	560 – 580 °C	přímá transparentní fritu vhodná pro přípravu smaltu ke smaltování hliníkových dílů a nádob
	800 – 820 °C	klenotnický smalt, bižuterie, medaile

□ Použití smaltů

- nejstarší způsob použití smaltů pro domácí nádobí, sporáky apod.,
- průmyslové aplikace,
- chemický a potravinářský průmysl (kotle, autoklávy),
- stavebnictví (smaltované kovové desky zejména hliníkové).
-

□ Frita, charakteristika, výroba

Frity jsou ve své podstatě skla, která mají speciální vlastnosti. Jedná se o anorganický produkt tavení, prudce zchlazený a granulovaný. Smaltované frity obsahují ve srovnání se skly značné množství B_2O_3 , alkálií, fluoridů a také TiO_2 . U základních smaltů na ocel jsou důležitou složkou tzv. adhézní oxidy (CoO , NiO). V současnosti je snaha nahrazovat NiO (karcinogen) ve smaltech postupně nahrazovat jako přídržné oxidy se uplatňují také oxidy manganu a železa. U bílých smaltů se dosáhne základů ZrO_2 , TiO_2 , titaničitany a fluoridy. Jako barvicí látky slouží Fe_2O_3 , Cr_2O_3 (zelené), spinel $CoO \cdot Al_2O_3$ (modré), CdS (žluté) aj. Tavení surovinové směsi je 1000-1400 °C podle typu frity. K tavení slouží plynové vanové pece s periodickým nebo kontinuálním provozem. Následuje rychlé zchlazení (vodou), aby došlo k rozpadu na granule (frita). V současnosti se tavenina lije na vodou chlazené válce, kde se formuje pásek určité tloušťky a následně se drtí na šupinky. Nejdůležitějším požadavkem je koeficient roztažnosti frity, resp. smaltu a kovu.



Obr. 33 Frita

□ Úprava kovových materiálů

U ocelových plechů záleží na složení, které ovlivňuje adhezi smaltovaného povlaku a průtažnost plechu, které je důležité tvarování výrobku lisováním. Používají se nízkouhlíkové oceli s obsahem minimálně 0,1 % C s min S, Si, P. Dnes je již obsah C okolo 0,04 % a trend je C stále snižovat. Nejvhodnější je homogenní perilitickoferitická struktura. Nežádoucí složky v plechu zhoršují adhezi, vznik plynů, které narušují celistvost povlaku.

Dále jsou vhodné legované oceli (Nb, Zr, Co, Cr, V). Na složení litiny nejsou kladeny zvláštní požadavky. Obsah C bývá 3,4% a 3,7%. Základní hmota má být převážně perlitická. Z ostatních složek negativně působí S. Příklad ocelového plechu na smaltování je např. plech KOSMALT E 300 (% , C-0,03-0,07; Mn_{max} 0.3; Si_{max} 0.06; P_{max} 0.020, S_{max} 0.020; Al 0.02-0.07; N_{max} 0.010; Ti 0.06-0.12)

Výlisky plechů musí být před nanesením povlaku odmaštěny:

- použitím rozpouštědla nebo pálením na 750 °C, aby se zbavily organických mazadel,
- oxidy Fe se odstraní ve studené lázni 5 % až 20-ní % HCL, 6-18 %-ní H_2SO_4 ,
- litina se upravuje žiháním na 750-800 °C a tryskáním ocelovými broky nebo pískem,
- Al se upravuje alkalickým roztokem K_2CrO_4 žiháný na 520-550 °C.

V současnosti se však dichroman draselný a všeobecně sloučeniny šestimocného chromu se už jako pasivační prostředek už nepoužívají z důvodu vysoké toxicity a karcinogeny. Účinnější předúpravou ocelového plechu je spíše tryskání (pokud to charakter výrobku povoluje) než moření – u toho je vyšší riziko vzniku charakteristických vad smaltovaných povlaků „rybích šupin“. Když už moření, tak spíš v kyselině sirové.

Smaltová fritta se mele v kulových mlýnech na prášek a to s vodou nebo v suchém stavu. Při mokré úpravě se přidávají mletí:

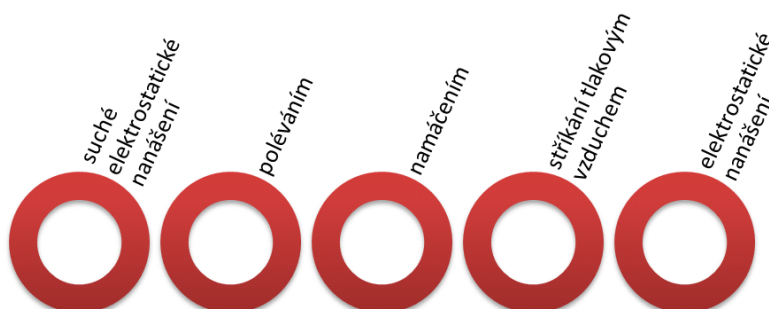
- křemen, živec, MgO,
- barvicí a kalící látky,
- NaNO₂, aby se zamezilo rezivění kovu pod vlhkých nánosem,
- jílové zeminy a elektrolyty k ovlivnění reologických vlastností suspenze.

□ Reologické vlastnosti

Hlavním nositelem reologických vlastností a stability suspenze je jílová složka. Jemnost mletí frity má vliv i na teplotu a interval vypalování. Jíl má dále vliv na pevnost nánosů, který je nezbytný pro další manipulaci s výrobky. Příliš jemná suspenze především hned po nástřiku nebo namočení steže.

□ Smaltování

Jednotlivé operace jsou při smaltování výrobků:



Následuje sušení ve vypalovací peci, kde v žárovém pásmu setrvávají několik minut. Celá operace se opakuje podle počtu nánosů. Při smaltování litiny se používá místo předem utavené frity pouze slinitá směs surovin, které se rozemílá s potřebnými přísadami. Pro velké litinové předměty se volí nanášení suchého prášku krycího smaltu na předem nahřátý výrobek a to pomocí vibračních sít. Práškový smalt se ihned natavuje na rozžhavený povrch. Malé předměty se smaltují ponořením do práškového smaltu. Vysušená vrstva je pórovitá, takže propouští vzduch a při ohřátí kovu se mírně naoxiduje. Tím je umožněno rovnoměrné smáčení povrchu kovy tajícím smaltem, který by jinak kov nesmáčel a vytvořil v něm izolované kapky. Příliš vysoká teplota nebo doba vypalování má za následek další oxidaci kovu způsobenou kyslíkem, difundující přes vrstvu smaltu. Na rozhraní pak vzniká vrstva Fe₃O₄, který má sice dobrou adhezi ke smaltu, ale ne ke kovu a tím se porušuje pevnost spoje. Během chladnutí nesmí vzniknout ve spoji mechanické napětí, které by způsobilo odprýskání a odlupování.

Vývoj receptur smaltů směřoval ke snížení vypalovací teploty. Podstatné snížení teploty lze docílit přidáním LiO₂. Koeficient teplotní roztažnosti:

- železa (kubický) je $360-400 \cdot 10^{-7}$,
- u základního smaltu se požaduje $280 \cdot 10^{-7}$,
- krycího smaltu je roztažnost $325-345 \cdot 10^{-7}$.

□ Typy smaltů

Titaničité smalty → frity titaničitých smaltů obsahují 38-41 % SiO_2 , 17-22 % B_2O_3 , 18-21 % TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 a fluoridy. Při rychlém ochlazení zůstává fritta ve skleném stavu a teprve při vypalování se z ní krystalizuje TiO_2 . Titaničité smalty jsou velmi citlivé na dodržení složení frity i postupu při tavení.

Olovnaté smalty → k smaltování litiny se používaly olovnaté smalty. Smalty pro nanášení suchým způsobem se složením liší. Musí mít nízkou teplotu měknutí a zároveň široký interval měknutí. Obsahují 20-30 % SiO_2 , 10-15 B_2O_3 a 5-10 % ZrO_2 .

Kyselinovzdorné smalty → pro chemický, potravinářský, farmaceutický průmysl lze nanášet na litinu i plech. Mají zvýšený obsah SiO_2 . Neobsahují fluoridy. V chemických a farmaceutických procesech se používá chemicky vysoce odolný smalt, který odolává všem kyselinám a roztokům jejich solí, s výjimkou sloučenin fluoru, zejména kyselině fluorovodíkové a roztokům jejich solí, dále koncentrované kyselině fosforečné (nad 85 %). Odolnost smaltu v alkalickém prostředí je nepřímo úměrná hodnotě pH a teplotě.

□ Speciální smalty

Rozvoj leteckých motorů a spalovacích turbín má speciální smalty a krystalické povlaky, které chrání kov před účinkem horkých spalin do 1000 °C a výše. Jde o povlaky bezalkalické, které se aplikují technikami speciálními nebo podobnou smaltováním. Pro ochranu termočlánků byly vyvinuty smalty na bázi Mo a W, chránící před oxidací. Sklokeramické povlaky na tyto kovy lze připravit $\text{Zn-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, chránící kov před oxidací do 1100 °C. Pro neželezné kovy má největší význam smalt pro hliník, kde vypalovací teplota nesmí překročit 550 °C, tyto smalty obsahují 10-40 % PbO. Izolační povlaky na stříbrné a měděné vodiče lze získat skelné frity obsahující SiO_2 , Al_2O_3 , 29 % alkalických oxidů, CaO, CaF_2 a P_2O_5 .



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Po prostudování kapitoly by Vám měly být jasné následující pojmy a poznatky:

- smalt,
- fritta,
- smaltařské prášky,
- smaltování.



Otázky k probranému učivu

1. Definuj pojem smalt.
2. Co je to fritta a jak se připravuje.
3. Jaké typy materiálů se používají pro smaltování, popište technologii smaltování.
4. Kde se smalty používají.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů. Praha: SNTL, 1985.

PODJUKLOVÁ, J.: Nové obzory v poznávání vlastností sklokeramických smaltových povlaků, VŠB-TUO, Ostrava 2010, s. 135. ISBN 802482339X.

LITERATURA

- [1] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J.: Technologie keramiky. 2. doplněné a rozšířené vyd. Praha: silikátový svaz, 2008, 387 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [2] IMANAKA, Y.: Advances Ceramis Technologies & Products. The Ceramic Society of Japan, Springer 2012, p. 575. ISBN 978-4-431-53913-1.
- [3] RAAB, M.: Materiály a člověk: (Netradiční úvod do současné materiálové vědy). 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, 1999, 228 s. ISBN 80-860-4413-0.
- [4] Techmania, Vodič a izolant v elektrostatickém poli. Dostupné na [www: :< http://www.techmania.cz/edutorium/>](http://www.techmania.cz/edutorium/)
- [5] Techmania, Magnetické látky, dostupné na WWW: <[http://www.techmania.cz/edutorium/>](http://www.techmania.cz/edutorium/)
- [6] Úvod do materiálových věd a inženýrství, prezentace BUM-09, Keramické materiály
- [7] Dostupné na WWW: http://www.substech.com/methods_of_shape_forming_ceramic_powder
- [8] HUMÁR, A.: Materiály pro řezné nástroje. MM publishing s.r.o. 2008. 235 s. ISBN 978-80-254-2250.
- [9] JANOVEC, J., CEJP, J., STEIDL, J.: Perspektivní materiály. vyd. 3, Praha: ČVUT, 2008, 143 s. ISBN 978-80-01-04167-3.
- [10] RICHERSON, D. W.: Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design. 2. vyd. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 s. ISBN 0-8247-8634-3.
- [11] RICE, M. J., ROTH, W. L.: Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model. Journal of Solid State Chemistry, 1972, Vol.4, Issue 2, s.294-310. ISSN 0022-4596.
- [12] BREDESEN, R., JORDAL, K., BOLLAND, O.: High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture. Chemical Engineering and Processing, 2004, Vol.43, Issue 9, s. 1129-1158. ISSN 0255-2701.
- [13] SAMMES, N. M. -TOMPSETT, G. A.: Bismuth Based Oxide Electrolytes -Structure and Ionic Conductivity. Journal of the European Ceramic Society, 1999, Vol. 19, No.3, s.1801-1826. ISSN 095-2219.
- [14] MAIRESSE G., SCROSATI, B., MAGISTRIS, A.: Editors, Fast Ion Transport in Solids, 1993, s. 271. ISBN 9780792325147.
- [15] HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů. Praha: SNTL, 1985.
- [16] FRIEDERICH, K. M., GRUSS, W. W.: Aluminum Oxide/Titanium Carbide Composite Cutting Tools, William Andrew Publishing/Notes, 1994. Electronic ISBN 978-0-8155-1631-6. Dostupné na WWW:http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=241
- [17] JONŠTA, Z.: Technické materiály II. Ostrava: VŠB TU Ostrava, 2010. ISBN 978-80-248-2574-8.
- [18] EZUGWU, E. O.: Manufacturing Methods of Ceramic Cutting Tools, Trans Tech Publications Ltd., Švýcarsko, 1994. Dostupné na World Wide Web: <http://www.scientific.net>
- [19] CHRISTOPHER, JOHN D.: Selection of Cutting Tool Materials, William Andrew Publishing/Notes, 1994. Electronic ISBN 978-0-8155-1631-6. Dostupné na WWW: http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=241
- [20] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH D.: Úvod do studia materiálů. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [21] CERAMTEC GmbH. [online]. 2013 Dostupné na WWW: <<http://www.ceramtec.com>>
- [22] Dielektrická a magnetická polarizace. Dielektrika. Dostupné na WWW:<http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/7_2>
- [23] RAUSCHERT, TECHNICAL CERAMISC, PYROLIT Cordierit&Mullit. Dostupné na WWW: http://www.rauschert.de/cms/upload/pdf/sonstige_Dokumente/Pyrolit_english.pdf

- [24] Fotovoltaika, polovodiče. Dostupné na WWW: <
<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/k31.htm>>
- [25] ADVANCED SILICON NITRIDE & SIALON CERAMICS. In: International Syalons [online]. 2001-2013 [cit. 2013-02-20]. Dostupné z WWW: <
<http://www.syalons.com/resources/guides/sialons.php>>
- [26] PÁNEK, Z. a kol.: Konstručná keramika. Vydavatelstvo R&D print, Bratislava, 1992 s. 162. ISBN80-85488-00-0.
- [27] KANG, Suk-Jong L.,: Sintering, Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6385-5
- [28] RAHAMAN, MOHAMED N.: Sintering of Ceramics /Boca Raton: CRC Press;Taylor & Francis,2007. 388 s., ISBN 0-8493-7286-0
- [29] MACA, K.: Slinování pokročilých keramických materiálů, Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 353, Vitium Brno, 2010, ISSN 1213-418X .
- [30] POUCHLÝ, V.: Slinování pokročilých keramických materiálů. Brno: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2006. 46 s.
- [31] GERMAN, R. M.: Sintering Theory and Practice, Wiley, John & Sons, 1996. 568s ISBN: 047105786X
- [32] RAHAMAN, MOHAMED, N.: Ceramic Processing and Sintering, 2nd edition, New York: Rutledge, USA, 2003, ISBN 978-0-203-91226-3
- [33] BEDNÁŘ, B., FLEMR, V., KRATOCHVÍL, B.: Nové materiály: Stručná informace o vlastnostech a použití. Praha: VŠCHT Praha, 1991, 201s. ISBN 80-7080-098-4.
- [34] CALLISTER, W. D.: Materials science and engineering: an introduction. 7th ed. New York: John Wiley, 2007, 721 s. ISBN 978-047-1736-967.
- [35] J-I.L.W.CHAU: Smart Ferroelectrics materials for sensors and mechanic device application, elektronický text, dostupné na WWW:<
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=836410>>
- [36] KAZELE, J., Lindeman, K.: Elektrotechnické materiály a výrobní procesy, BRNO elektronická skripta FEKT, VUT, 273 s.
- [37] ERHART, J.: Piezoelektrické chytré materiály pro elektrotechniku: PZT keramika. ELEKTRO, č. 11, 2002. Dostupné na WWW: <
http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22832>
- [38] KNÍŽEK, K.: Supravodivost a levitace. Fyzikální Ústav AVČR, v.v.i. Dostupnost na WWW: <http://www.fzu.cz/popularizace/supravodivost-a-levitace>
- [39] BEST, S. M.; PORTER, A. E.; THIAN, E. S.; HUANG, J.: Bioceramics: Past, present and for the future. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2008, 28, 7, [cit. 2010-04-24]. Dostupné na WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [40] Keramika. Vysoká škola chemicko technologická : 2008, 2009/2010.Dostupné na WWW: <www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-13-C.pdf>.
- [41] HEIMANN, R.: Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications. CMU. Journal. 2002, roč. 1, č. 1, s. 23-45. Dostupné z: <http://www.thaiscience.info/journals/Article/Materials%20science%20of%20crystalline%20bioceramics%20a%20review%20of%20basic%20properties%20and%20applications.pdf>
- [42] PARK, J.: Bioceramis, Properties, Characterization and Aplications. Springer, 2008, p. 376. ISBN 0387095446.
- [43] WNEK, G. E.; BOWLIN, G. L.: Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering, 2.vydání, Informa Healthcare, New York, 2008, sv.1.
- [44] KOKUBO, T. (Ed.): Bioceramics and their clinical applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2008.
- [45] TEOH, S. H.: Engineering Materials for Biomedical Applications, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2004.

- [46] RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E.: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, 2. vydání, Elsevier Academic Press, 2004.
- [47] MAJLING, J.; PLESCH, G.: Technológia špeciálných anorganických materiálov. 2002. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2002. 248 s.
- [48] URBAN, K., STRNAD, Z.: Bioaktivní sklokeramika nahrazující kost: Neživé náhrady srůstající s živou tkání. Vesmír. 1. 1. 2000, č. 79, s. 130-133. Dostupné na WWW: <<http://www.vesmir.cz/clanek/bioaktivni-sklokeramika-nahrazujici-kost>>
- [49] JAMES P. F.: Glass ceramics: new compositions and uses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 181, (1995) 1-15.
- [50] GUEDES M., FERRO A. C., FERREIRA J. M. F.: Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 1187-1194.
- [51] PANHORST, W.: Glass ceramics: state-of-the-art, Journal of Non-Crystalline solids, 219(1997) 198-204.
- [52] LONG XIA, GUANG-WU WEN, LIANG SONG, XIN-YU WANG: The effect of aluminum sources on synthesis of low expansion glass-ceramics in lithia. Alumina silica system by sol-gel route, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 2349 – 2354.

Další doporučená literatura:

- HANYKÝŘ V., HAVRDA J.: Speciální technologie keramiky I., VŠCHT Praha, Praha 1991.
- SEGAL, D.: Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, 1991. ISBN 0521424186.
- VAVERKA, I.: Řezná keramika. Bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno, 2012, 43s.
- PTÁČEK, L. a kol.: Nauka o materiálu II. 2. vyd. Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- RING, T. A.: Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, 1996. ISBN 0125889305.
- ALDINGER, F., WEBERRUSS, V. A.: Advanced Ceramics and Future Materials: An Introduction to Structures, Properties, Technologies, Methods, 2010. ISBN 3527321578.
- PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W.: Polymer – Clay Nanocomposites, 2001. ISBN 0-47163700-9.
- SAITÖ, S.: Advanced ceramics, 1988. ISBN 0198563353.
- SKÁLOVÁ, J., KOUTSKÝ, J., MOTYČKA, V.: Nauka o materiálech. 4. vyd. Plzeň: Typos, tiskařské závody, s.r.o. Plzeň, 2010. 236 s. ISBN 978-80-7043-874-9.
- KOLLER, A.: Structure and properties of ceramics, Material science Monographs, ACER Hradec Králové, 2007, 587 s. ISBN 0-444-98719-3.
- TICHÝ, O.: Tepelná technika pro keramiky. Silikátová společnost, Praha 2004, 215 s. ISBN 80-02-01570-3.
- CARTER, B. C., GRANOT, N., M.: Ceramic Materials, Science and Engineering. Springer 2007, 587 s. ISBN 978-0-387-46270-7.
- KRUPÍČKA, S. Magnetismus: Historie a současnost – Od magnetitu a koprasu k magnetickému disku a spinovému tranzistoru. Fyzikální ústav AV ČR, 2007.
- MENTLÍK, V.: Dielektrické prvky a systémy 1. vyd. Praha 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-
- BŘEZINA, Bohuslav. Feroelektrika. 1. vyd. n. p., Praha: Academia, 1973, 200 s. ISBN 21-018-73.
- VESELÝ J.: Příprava pokročilé keramiky metodou gelového lití, Bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2007, s. 37.

- HUSÁK, R.: Vliv parametrů elektroforetické depozice na konečné vlastnosti keramiky, Bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2012, s. 33
- PRŮDEK, M.: Stanovení optimálního slinovacího cyklu oxidové keramiky. Bakalářská práce. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno 2009, s. 31.
- STROMSKÝ T.: Studium slinování pokročilých keramických materiálů. Diplomová práce. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2012, s. 40.
- PRŮDEK, M.: Slinování pokročilých keramických materiálů. Diplomová práce. Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2011, 47 s.
- MatNet, Slovenska. Výzkumno-vývojová a inováčná sieť pre oblasť materialov a technológií. Dostupné na WWW: <<http://www.matnet.sav.sk/>>
- SANDVIK COROMAT, Nástrojové materiály-Cermet. Dostupné na WWW: <<http://www.sandvik.coromant.com>>
- LAZAROVÁ, V.: Řezná keramika a její efektivní využití. Diplomová práce. Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie, VUT Brno, Brno 2009, s. 59.
- DRDLÍK, D.: Vrstevnaté keramické kompozitní materiály – příprava, struktura a vlastnosti. Diplomová práce, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno 2009. 45 s.
- STC, Superior Technical Ceramics Corporation, Dostupné na WWW: <<http://www.ceramics.net/>>
- Příměsové polovodiče, Dostupné na WWW: http://kvinta.html.wz.cz/fyzika/elektrina_a_magnetismus/elektricky_proud_v_polovodicich/primesove_polovodice.htm
- CIHLÁŘ, J. TRUNEC, M.: Vodivé keramické materiály pro elektrochemické a energetické aplikace. Sklář a keramik: odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie, 2006, roč. 56, č. 12, s. 327-330. ISSN 0037637X.
- HEJLOVÁ, P.: Použití technické keramiky v praxi. Bakalářská práce. 2013. 41 s.
- SKÁCEL, V., FIEDLEROVÁ, J., NEJEZCHLEB, K.: Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice. Dostupné z: <http://www.t-ceram.com/CSVTS-2006.pdf>
- SAMMES, N. M. TOMPSETT, G. A.: Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity. Journal of the European Ceramic Society, 1999, vol. 19, no. 3 s. ISSN 0955-2219.
- KAŠTYL, J.: Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí. Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. VUT Brno, 2009, s. 50.
- SVOBODA K., HARTMAN, M., TRNKA, O.: Vysokoteplotní palivové články, vhodná paliva a možnosti jejich využití. Dostupné na WWW: <<http://www.tzb-info.cz/1837-vysokoteplotni-palivove-clanky-vhodna-paliva-a-moznosti-jejich-vyuziti-i>>
- HENCH L. L., WEST J. K.: The sol-gel process, Chem. Rev. 1990, 90, 33-72.
- PACH L.: Příprava oxidových materiálů sol-gel procesem. Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Katedra chemické technologie silikátů, Bratislava.
- Dostupné na WWW: <<http://www.ferroxcube.com/prod/assets/sfintro.pdf>>
- Funkční keramika, Ferimagnetická keramika: Dostupné na WWW: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-12-C.pdf>
- SAW MYA NI, KAY THI LWIN: Production of Manganese-Zinc Ferrite Cores for electronic applications, World Academy of Science, Engineering and Technology 22, 2008

KNÍŽEK, K.: Supravodivost a levitace. Fyzikální Ústav AVČR, v.v.i. Dostupnost na WWW: <<http://www.fzu.cz/popularizace/supravodivost-a-levitace>>

KULHÁNEK, P., Vysokoteplotní aplikace. Aldebran Buletin, Týdeník věnovaný aktualitám a novinkám z fyziky a astronomie. 2004, Vydavatel: AGA, roč. 2, č. 36, ISSN 1214-1674. Dostupnost na WWW: <http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_36_hts.html>

FAKTOR Z: Transformátory a cívky. BEN - technická literatura Praha, 2002. ISBN 80-86056-49-X

DOBOŠ P.: Bakalářská práce: Příprava biokeramických materiálů pro medicínské aplikace. Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, 2010, s. 33.

HOLASOVÁ, Š.: Bakalářská práce: Výroba biokeramiky Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2012, s. 47.

SLABÁKOVÁ, L.: Bakalářská práce: Biokeramické materiály a jejich biokompatibilita s kostními tkáněmi, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, VUT Brno, 2008, s. 58.

CAHN, R.W., HAASEN, P., KRAMER, E. J., WILLIAMS, D. F.: Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Volume 14. Medical and Dental Materials. 1. Aufl. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1992, 469 s. ISBN 35-272-6827-8.

Biokeramika a biomimetické procesy: Dostupné na WWW: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-13-C.pdf>

PODJUKLOVÁ, J.: Nové obzory v poznávání vlastností sklokeramických smaltových povlaků, VŠB-TUO, Ostrava 2010, s. 135. ISBN 802482339X.

TOMEČKOVÁ, N.: Vliv mineralizátorů na slinování a fázové transformace v soustavě $\text{Li}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, 2010, s. 58.

Dostupné na WWW :<<http://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/105/public/8.1.-8.4.%20Sklokeramika.pdf>>