

Fakulta chemické technologie

# ANORGANICKÉ NEKOVOVÉ MATERIÁLY

PROF. ING. JOSEF MATOUŠEK DRSC.

Praha 1992

Podnětem pro sepsání tohoto skriptu bylo zavedení výběrového předmětu "Anorganické nekovové materiály" do studijního programu Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha.

Skriptum shrnuje základní poznatky o anorganických nekovových materiálech a je určeno zejména posluchačům, pro které tato oblast materiálů není hlavním studijním oborem. Důraz je kladen na pochopení podstaty hlavních typů anorganických materiálů (skla, keramiky, anorganických pojiv, monokrystalických materiálů) a zejména vztahu mezi jejich makroskopickými vlastnostmi, atomární strukturou a mikrostrukturou. Technologie těchto materiálů je popsána pouze rámcově s cílem vyložit fyzikálně-chemické procesy, které se uplatňují při jednotlivých výrobních operacích.

Na přípravě tohoto skriptu se podíleli někteří pracovníci Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha. V nemalé míře přispěl ke zlepšení jeho obsahové úrovně Prof. Ing. Jan Hlaváč DrSc., kterému děkuji za velmi pečlivé a kritické posouzení rukopisu.

Za pomoc při kreslení obrázků děkuji paní Ing. Heleně Hradecké a paní Ing. Ludmile Šmídové z pedagogického oddělení rektorátu VŠCHT děkuji za rady a pomoc při vydání tohoto skriptu. Paní Ivaně Strnadové náleží můj dík za přepis rukopisu a přípravu textu k tisku.

První vydání učebního textu, který stručně popisuje širokou oblast anorganických nekovových materiálů má svá četná úskalí. Za připomínky a náměty k pojetí tohoto skriptu, výběru informací a jejich interpretaci bude proto autor čtenářům velmi povděčen.

1. ÚVOD .....	str. 1
2. ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA ANORGANICKÝCH NEKOVOVÝCH MATERIÁLU.....	3
3. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ DĚJE PŘI VÝROBĚ ANORGANICKÝCH NEKOVOVÝCH MATERIÁLU.....	15
3.1 Difúze.....	15
3.2 Nukleace a krystalizace.....	18
3.3 Reakce v pevném stavu.....	22
3.4 Reakce pevných látek s kapalinami.....	25
3.5 Slinování.....	28
4. KERAMICKÉ MATERIÁLY.....	33
4.1 Struktura a fázové složení.....	33
4.1.1 Typy keramiky podle převládajícího druhu chemické vazby.....	34
4.1.2 Struktura keramiky s iontovou vazbou.....	34
4.1.3 Struktura keramiky s kovalentní vazbou.....	37
4.1.4 Struktura silikátů.....	38
4.2 Vlastnosti keramických materiálů.....	43
4.2.1 Elektrické vlastnosti.....	44
4.2.2 Magnetické vlastnosti.....	47
4.2.3 Tepelné vlastnosti.....	49
4.2.4 Mechanické vlastnosti.....	50
4.3 Základní procesy při výrobě keramiky.....	54
4.3.1 Keramické suroviny a jejich zpracování.....	55
4.3.2 Tvarování.....	59
4.3.3 Sušení.....	61
4.3.4 Vysokoteplotní zpracování.....	63
4.4 Hlavní druhy keramických materiálů.....	65
4.4.1 Tradiční keramika.....	66
4.4.2 Technická keramika.....	71
4.4.3 Žárovzdorná a velmi tvrdá keramika.....	75
4.4.4 Biokeramika.....	83
4.4.5 Kompozitní materiály s keramickou složkou.....	87

5. ANORGANICKÁ SKLA.....	89
5.1 Skelný stav.....	89
5.1.1 Termodynamika skelného stavu.....	89
5.1.2 Kinetické aspekty tvorby skla.....	92
5.1.3 Strukturní modely.....	95
5.2 Vlastnosti skla.....	97
5.2.1 Hustota.....	98
5.2.2 Tvrdost.....	99
5.2.3 Mechanická pevnost.....	99
5.2.4 Tepelné vlastnosti.....	102
5.2.5 Optické vlastnosti.....	103
5.2.6 Elektrické vlastnosti.....	106
5.2.7 Chemická odolnost.....	108
5.3 Základní procesy při výrobě skel.....	110
5.3.1 Technologické schema výroby.....	110
5.3.2 Suroviny.....	111
5.3.3 Tavení.....	113
5.3.4 Zpracování utavené skloviny.....	116
5.4 Hlavní druhy anorganických skel.....	119
5.4.1 Plochá a obalová skla.....	119
5.4.2 Křišťálová skla.....	121
5.4.3 Skla tepelně a chemicky odolná.....	122
5.4.4 Skleněná vlákna.....	124
5.4.5 Barevná a zakalená skla.....	126
5.4.6 Optická skla.....	128
5.4.7 Fosforečná skla.....	129
5.4.8 Oxynitridová skla.....	131
5.4.9 Speciální oxidová skla.....	132
5.4.10 Chalkogenidová skla.....	132
5.4.11 Halogenidová skla.....	133
6. SKLOKERAMICKÉ MATERIÁLY.....	136
6.1 Princip výroby.....	136
6.2 Výchozí systémy, krystalické fáze a vlastnosti...	137
6.2.1 Systémy $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}$ .....	138
6.2.2 Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	138

6.2.3	System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ .....	139
6.2.4	System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ .....	139
6.2.5	System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ .....	140
6.2.6	System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ .....	140
6.2.7	System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{F}$ .....	141
6.2.8	Systemy pro přípravu sklokeramiky speciálních vlastností.....	141
7.	ANORGANICKÁ POJIVA.....	142
7.1	Základní charakteristika a druhy.....	142
7.2	Stavební pojiva.....	143
7.2.1	Cementy.....	143
7.2.2	Vápnó.....	147
7.2.3	Sádrová pojiva.....	148
7.2.4	Hořčnatá maltovina.....	150
7.3	Technická pojiva.....	150
7.3.1	Fosfátová pojiva.....	150
7.3.2	Vodní sklo.....	151
8.	MONOKRYSTALICKÉ MATERIÁLY.....	152
8.1	Příprava monokrystalů.....	152
8.1.1	Růst krystalů z plynné fáze.....	152
8.1.2	Krystalizace z roztoků.....	153
8.1.3	Krystalizace z tavenin.....	154
8.2	Materiály s vysokou tvrdostí.....	154
8.3	Polovodivé a optoelektronické materiály.....	156
8.4	Magnetické materiály.....	159

## 1. ÚVOD

Historické etapy vývoje lidské civilizace jsou často spojovány s druhem materiálů, které člověk používal pro výrobu nástrojů, zbraní a později výrobků a zboží nejrůznějšího druhu. Z tohoto pohledu jsou anorganické nekovové materiály nejstarším druhem materiálů (doba kamenná), samozřejmě ve velmi zúženém a se současností nesrovnatelném rozsahu. Pro nynější etapu vývoje je charakteristické použití všech známých a technicky dostupných druhů materiálů často ve vzájemné kombinaci, jež dovoluje lépe využít jejich vlastností.

V tomto skriptu bude pojednáno o anorganických nekovových materiálech, k nimž náleží zejména materiály skelné, keramické a anorganická pojiva, brusiva a dále objemem výroby méně významné materiály monokrystalické. Zvláštní skupinu tvoří krystalické a skelné povlaky na kovových a keramických materiálech.

Průmyslová výroba anorganických nekovových materiálů tradičního složení (tj. oxidových, materiálů s jistým podílem oxidu křemičitého - t.zv. silikátových materiálů) byla po staletí záležitostí čistě empirickou. Technologie výroby se v zásadě příliš nerozvíjela i když musela respektovat odlišné vlastnosti výchozích přírodních surovin.

S rozvojem anorganické a analytické chemie vznikaly a postupně se zpřesňovaly představy o chemickém složení relativně komplikovaných silikátových skel, silikátových keramických materiálů a pojiv. To byl významný krok k poznání jejich chemické podstaty, který vedl k postupnému porozumění souvislosti vlastností materiálů s jejich chemickým složením. Kontrola chemického složení výchozích surovin, meziproductů a finálních výrobků se postupně stala součástí jejich průmyslové výroby. Kontrolní metody analytické chemie podstatnou mírou ovlivňují výrobní technologie a současně se stávají základními metodami výzkumu anorganických nekovových materiálů. Další vědecké práce přinesly zásadní poznatek o vlivu struktury na vlastnosti. Ukázalo se totiž, že existují materiály, které ač jsou po chemické stránce identické, vykazují odlišné vlastnosti. Příčina tohoto jevu byla, podobně jako

u materiálů kovových, nalezena v tom, že chemicky identické látky mohou podle podmínek přípravy mít odlišnou atomární i t.zv. mikrostrukturu. Tento neobyčejně významný poznatek byl umožněn, když byly vypracovány rentgenografické metody pro stanovení struktury pevných látek a když mikroskopické metody poskytly poznatky o fázovém složení anorganických nekovových materiálů.

Chemie měla a má významný podíl i na poznání podstaty procesů, které se uplatňují při vzniku anorganických nekovových materiálů. Významného pokroku v tomto směru bylo dosaženo využitím poznatků chemie pevných látek a zejména fyzikální chemie. Poznání fyzikálně-chemické podstaty procesů, které probíhají za vysokých teplot bylo klíčem k jejich ovládnutí zejména proto, že vytvořilo předpoklady pro uplatnění metod chemicko inženýrských. Tak se technologie skla, keramických materiálů a pojiv postupně stává přístupnou exaktnímu chemicko-inženýrskému popisu nejprve dílčích dějů a později souhrnných procesů.

Úkolem chemické technologie dnes je řídit technologický proces tak, aby vznikl materiál o požadovaných vlastnostech. Chemický výzkum i nadále přispívá k rozšíření poznatků o sekvenci: suroviny - technologie - struktura - vlastnosti, která není zdaleka doposud zcela objasněna. Další výzkum v tomto ohledu může přinést materiály nových vlastností a zlepšení reprodukovatelnosti vlastností, která, zvláště u keramických materiálů je často vážnou překážkou jejich širšímu uplatnění. Konečným cílem výzkumu pak je predikce vlastností na základě vstupních technologických parametrů, které jsou přístupné průběžné kontrole a mohou tak být využity pro automatizované řízení daného technologického procesu.

u materiálů kovových, nalezena v tom, že chemicky identické látky mohou podle podmínek přípravy mít odlišnou atomární i t.zv. mikrostrukturu. Tento neobyčejně významný poznatek byl umožněn, když byly vypracovány rentgenografické metody pro stanovení struktury pevných látek a když mikroskopické metody poskytly poznatky o fázovém složení anorganických nekovových materiálů.

Chemie měla a má významný podíl i na poznání podstaty procesů, které se uplatňují při vzniku anorganických nekovových materiálů. Významného pokroku v tomto směru bylo dosaženo využitím poznatků chemie pevných látek a zejména fyzikální chemie. Poznání fyzikálně-chemické podstaty procesů, které probíhají za vysokých teplot bylo klíčem k jejich ovládnutí zejména proto, že vytvořilo předpoklady pro uplatnění metod chemicko inženýrských. Tak se technologie skla, keramických materiálů a pojiv postupně stává přístupnou exaktnímu chemicko-inženýrskému popisu nejprve dílčích dějů a později souhrnných procesů.

Úkolem chemické technologie dnes je řídit technologický proces tak, aby vznikl materiál o požadovaných vlastnostech. Chemický výzkum i nadále přispívá k rozšíření poznatků o sekvenci: suroviny - technologie - struktura - vlastnosti, která není zdaleka doposud zcela objasněna. Další výzkum v tomto ohledu může přinést materiály nových vlastností a zlepšení reprodukovatelnosti vlastností, která, zvláště u keramických materiálů je často vážnou překážkou jejich širšímu uplatnění. Konečným cílem výzkumu pak je predikce vlastností na základě vstupních technologických parametrů, které jsou přístupné průběžné kontrole a mohou tak být využity pro automatizované řízení daného technologického procesu.



## 2. ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA ANORGANICKÝCH NEKOVOVÝCH MATERIÁLU.

Zhruba do třicátých let tohoto století bylo možné vymezit chemické složení těchto materiálů poměrně jednoduše. Pojmy keramika, sklo, cement zahrnovaly sloučeniny, resp. směsi sloučenin různých oxidů z nichž z hlediska kvantitativního zastoupení dominoval oxid křemičitý. Redukovat keramické materiály a skla pouze na materiály obsahující oxid křemičitý je ovšem z dnešního pohledu nepřipustným zjednodušením. Mnohé technicky významné materiály neobsahují oxid křemičitý vůbec (např. materiály na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Také by nebylo správné setrvávat na stanovisku, že keramické materiály a skla musí vždy sestávat z oxidů. Tím bychom zanedbali velmi perspektivní skupinu neoxidové keramiky (např.  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{BN}$ ) a neoxidových skel (např. skla chalogenní nebo halogenidová). Z hlediska chemického složení je tedy obtížné jednoznačně definovat skupinu keramických materiálů a skel. Zjišťujeme, že jejich chemické složení je velmi různorodé, od skel tvořených jedním elementem, až po keramiku a skla na bázi multikomponentních oxidových i neoxidových systémů. Přesto je možné formulovat alespoň některé dílčí závěry o chemickém složení uvažované skupiny materiálů:

1. Až na výjimky (některé druhy kompozitních materiálů) jde o anorganické nekovové materiály.

2. Z hlediska velikosti produkce dominují materiály oxidového typu. Velkotonážní výrobou se vyznačují především tradiční typy skel na bázi oxidu křemičitého, tradiční keramika na bázi jílových minerálů a rozsáhlá skupina křemičitanových cementů.

3. Inženýrská keramika (high tech ceramics) a skla pro náročné technické aplikace jsou chemicky čisté a dobře definované látky a sloučeniny.

Charakteristika keramiky a skel z hlediska jejich atomární struktury není snadná. Keramika se obecně vyznačuje tím, že obsahuje jednu nebo více krystalických fází, které mohou být spojeny fází skelnou. Pokud tedy jde o keramiku tvořenou jedinou krystalickou fází, pak její atomární struktura je identická se strukturou krystalů, které tuto krystalickou fází vytváří. Příkladem mů-

že být např. oxidová keramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), nebo keramika neoxidového typu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ...). I v těchto případech může keramika obsahovat jisté množství nečistot, resp. skelné fáze a pórů, nebo různé modifikace jediné složky. Keramika obsahující jedinou složku je polykrystalickým materiálem, jehož struktura je výsledkem zejména tepelného zpracování výchozí suroviny.

Podobně, jestliže je krystalická fáze tvořena více sloučeninami, je výsledná struktura v ideálním případě závislá na fázové rovnováze, která se ustaví při tepelném zpracování. Ve skutečnosti i u těchto krystalických fází nacházíme podobně jako u jednosložkové keramiky fázi skelnou, resp. další příměsi.

Ještě složitější strukturní vztahy vznikají u materiálů tvořených sloučeninami křemičitanů. Křemík, podobně jako uhlík má tendenci k tvorbě polymerních řetězců a to jak v rovině, tak i v prostoru. Z toho vyplývá neobyčejná rozmanitost krystalických struktur materiálů na bázi silikátových sloučenin. Při tepelném zpracování, které je pro naprostou většinu silikátových materiálů charakteristické, vzniká fázové složení, jež zpravidla zahrnuje více krystalických fází spojených fází skelnou.

Složitost struktury keramických materiálů a rozmanitost jejich chemického složení umožňuje formulovat pouze takovou definici keramiky, která je z chemického i termodynamického hlediska dosti neurčitá. Keramikou rozumíme anorganický nekovový materiál s heterogenní strukturou tvořenou krystalickými látkami o různém složení a uspořádání, jež mohou být prostoupeny skelnou fází. Tento materiál zpravidla obsahuje i jisté množství pórů.

Jestliže pro keramické materiály je tedy charakteristické, že obsahují jednu nebo více krystalických fází, pak skla se vyznačují tím, že z hlediska struktury se jeví jako látky amorfni. Neplatí ovšem opak, totiž že každá látka amorfni je sklem. Pro skla je, jak bude uvedeno v dalším, charakteristický jev transformace, který je důsledkem toho, že skla jsou z termodynamického hlediska v nerovnovážném stavu a mají snahu přiblížit se nejbližšímu stavu rovnovážnému, tj. stavu přechlazené kapaliny. Tato tendence je pozorovatelná v jistém teplotním rozmezí, t.zv.

"transformačním intervalu" sledováním změn vlastností skla v závislosti na čase.

Pojem skla tedy nesouvisí s jistým chemickým složením, ani, jak bývá často uváděno, se způsobem jeho přípravy (bývá zdůrazňována nejčastější metoda přípravy skla ochlazování taveniny). Velmi snadno vzniká sklo z takových látek, které tvoří vysoce viskózní taveniny a které v roztaveném stavu obsahují polymerní molekuly nebo ionty, u nichž je třeba relativně velmi dlouhého času k ustavení rovnovážné konfigurace. Jestliže je rychlost ochlazování větší, než rychlost ustavování rovnovážné konfigurace (metastabilní rovnováhy přechlazené kapaliny), pak po ochlazení na jistou teplotu zůstává dosažený stupeň rovnováhy nezměněný ("zamrzne") i když teplota dále klesá.

Je zřejmé, že stejná látka může vytvořit sklo, jehož "odchylka" od metastabilní rovnováhy bude záviset na tom, při které teplotě došlo k "zamrznutí" odpovídajícího metastabilního rovnovážného stavu. Sklo je tedy vždy termodynamicky nestabilní látkou, ale může mít při stejném chemickém složení různý stupeň (míru) termodynamické nestability. Tomu také odpovídá rozdílný stupeň uspořádanosti, resp. neuspořádanosti atomární struktury. Na rozdíl od krystalických látek, které jsou energeticky nejstabilnější formou pevného stavu a vyznačují se pravidelností struktury, je tedy sklo z energetického hlediska nestabilní a jeho struktura je nepravidelná, tj. množina atomů, která tvoří strukturní mřížku skla nevykazuje translační souměrnost. Protože neuspořádanost nekystalických látek (tj. látek amorfních i skel) je statisticky ve všech směrech stejná, vyznačují se tyto látky izotropií vlastností. Vedle průmyslově nejvýznamnější metody izobarického ochlazování lze k přípravě skla použít i metodu izotermní komprese a dalších postupů, vyvinutých v posledních letech (metoda sol-gel, depozice z plynné fáze...)

Zvláštní skupinu materiálů tvoří anorganická pojiva. Vyznačují se schopností samovolného zpevňování a používají se proto ke spojování zrnitých materiálů (např. kámen, štěrk, písek) v pevný kompaktní celek. Po zpevnění tvoří krystalické nebo gelové systé-

my prostoupené póry a vykazují vlastnosti pevných těles. Chemické složení anorganických pojiv je velmi různorodé - od dobře definovaných chemických sloučenin až po mnohosložkové a polyfázové systémy na bázi křemičitanů, hlinitokřemičitanů a hlinitanů. Podle účelu lze vymezit dvě hlavní skupiny anorganických pojiv:

1. stavební pojiva (maltoviny), k nimž patří zejména cement a vápno.

2. technická pojiva (např. vodní sklo, fosfátová pojiva aj.)  
Objemem výroby výrazně převažuje skupina stavebních pojiv, jimž bude věnována pozornost v dalším textu.

Technicky významná je dále skupina materiálů brusných ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , diamant...), jež se vyrábějí a používají jako brusné prášky (volné brusivo), nebo jako brousící nástroje (vázané brusivo). Definovaným chemickým složením a určitou atomární strukturou se vyznačuje rozmanitá skupina monokrystalických materiálů, které jsou používány pro výrobu polovodičů, optických, ferromagnetických a piezoelektrických prvků.

Anorganické nekovové materiály se liší od materiálů kovových a polymerních chemickým složením, atomární strukturou i mikrostrukturou. Z těchto odlišností vyplývají i rozdílné vlastnosti mechanické, tepelné, elektrické a magnetické. Přes značnou různorodost vykazuje skupina anorganických nekovových materiálů některé charakteristické vlastnosti, které determinují jejich aplikační možnosti. Srovnání některých základních vlastností mezi různými druhy materiálů ukazují následující přehledné tabulky (1-7). Údaje uvedené v těchto tabulkách mají informativní charakter a ve skutečnosti vykazují značný rozptyl zejména v závislosti na detailnější charakteristice materiálů. Ukazují však některé dílčí poznatky. Při relativně nízké měrné hmotnosti vykazují některé anorganické nekovové materiály vcelku příznivé mechanické vlastnosti, které si udržují i za zvýšených teplot. Údaje o tepelné vodivosti a teplotní roztažnosti nasvědčují tomu, že jde o materiály dobře odolávající vysokým teplotám a v četných případech i teplotním změnám. Nevýhodou je doposud málo uspokojivá reprodukovatelnost vlastností, zejména mechanických pevností. Při rela-

tivně vysokých hodnotách pevnosti v tlaku (desítky až tisíce MPa je kritickou vlastností těchto materiálů pevnost v ohybu. S ohledem na relativně vysokou tvrdost jsou často označovány za materiály křehké.

Pokud jde o elektrické vlastnosti, bývá často zdůrazňována jejich vysoký elektrický odpor, který však s teplotou klesá. Ně které anorganické nekovové materiály vykazují výrazně nižší hodnoty měrného elektrického odporu a jsou používány jako polovodiče.

25	Os Pt		
20	Au		
15	Hg		
10	Pb Ag		
5	Ni Cu Fe Zn V	<i>Titaničitá ker.</i> <i>Diamant</i> <i>Sklo</i> <i>Porcelán</i>	PTFE PVC
0	KOVY	ANORGAN. NEKOVOVÉ MATERIÁLY	ORGANICKÉ POLYMERY

Tab.1 Měrná hmotnost materiálů (g.cm<sup>-3</sup>)



10 <sup>4</sup>			
10 <sup>3</sup>	Mo Ta, W Pt Cu Ag Fe, Au	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> (PSZ) SiC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> (stabilizovaný)	
10 <sup>2</sup>	Al Cd	křemenné sklo technická skla steatit porcelán	PVC (tvrzený)
	Sn Pb		PP, PTFE PVC
10	Bi		
1			
	KOVY	ANORGAN. NEKOVOVÉ MATERIÁLY	ORGANICKÉ POLYMERY

Tab. 3 Pevnost v ohybu (MPa) při 20°C



10 <sup>5</sup>		Diamant	
10 <sup>4</sup>		SiC Korund Křemenné sklo Technická skla	
10 <sup>3</sup>	Os W Mo Ti Co Cr Cu Fe, Pt Zr Au		
10 <sup>2</sup>	Bi		Epoxidová prysky- PVC řice PP PTFE
10	Sn Pb		
1			
	KOVY	ANORGAN. NEKOVOVÉ MATERIÁLY	ORGANICKÉ POLYMERY

Tab.4 Tvrđost materiálů podle Knoopu (MPa)

10 <sup>3</sup>	Ag Cu Au Al	BeO grafit SiC	
10 <sup>2</sup>	Zn Fe Pt Pb	MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
10	Bi Hg	ThO <sub>2</sub>	
1		steatit, cordierit porcelán křemenné sklo technická skla	
10 <sup>-1</sup>			PTFE PP PVC
10 <sup>-2</sup>		izolační prvky ze skleněných vláken	
	KOVY	ANORGAN. NEKOVOVÉ MATERIÁLY	ORGANICKÉ POLYMERY

Tab. 5 Tepelná vodivost materiálů ( $W \cdot m^{-1} K^{-1}$ ) při 20°C.



10<sup>20</sup>  
10<sup>18</sup>  
10<sup>16</sup>  
10<sup>14</sup>  
10<sup>12</sup>  
10<sup>10</sup>

křemenné sklo	PTFE
	epoxidová pryskyřice
technická skla	PE, PS PVC
steatit porcelán	fenolové pryskyřice

ANORGANICKÉ NEKOVOVÉ  
MATERIÁLY

ORGANICKÉ  
POLYMERY

Tab. 7 Měrný elektrický odpor ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) při 20°C a 50 Hz.

### 3. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ PROCESY PŘI VÝROBĚ ANORGANICKÝCH NEKOVOVÝCH MATERIÁLŮ

Jedná se zejména o difúzní děje, nukleaci a růst krystalické fáze, reakce pevných látek a o spojování disperzních látek za vysoké teploty (slinování). Zvláštní postavení mezi těmito ději má slinování, jehož výsledkem je pevný keramický materiál v požadovaném tvaru a s požadovanými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

#### 3.1. D i f ú z e

Difúze často rozhoduje o rychlosti vysokoteplotních chemických reakcí, které probíhají při vzniku anorganických nekovových materiálů. Radíme ji mezi transportní děje, neboť její podstatou je transport (přenos) hmoty v daném systému. Při řešení inženýrských úloh má pojem difúze často širší souvislost, než je obvyklé v čistě fyzikálně-chemických úvahách. Fundamentálním problémem, z něhož je třeba vycházet, je definice pojmů difúze a difúzní koeficient. V literatuře lze nalézt několik možných přístupů. Klasické definice pojmu difúze vycházejí z fenomenologického pojetí tohoto procesu a definují difúzi jako samovolně probíhající převod látky z oblasti vyšší koncentrace do oblasti koncentrace nižší, nebo odvozují definici difúze z molekulárních a atomárních představ. Difúze je pak definována jako proces, při kterém je transportována hmota z jedné části systému do druhé v důsledku nahodilého pohybu molekul, nebo atomů. V obecnějším pojetí lze však obsah pojmu difúze rozšířit a zahrnout do něj přenos hmoty, jehož hnací silou může být nejen gradient koncentrace ("obyčejná" nebo "molekulární" difúze), ale i gradient teploty ("termodifúze"), gradient tlaku ("barodifúze") a gradient jiných vnějších sil ("nucená" difúze). Difúzí nějaké složky ve směsi tedy rozumíme její relativní pohyb vůči ostatním složkám, který vyjadřujeme její relativní rychlostí vzhledem k určitým způsobem definované referenční soustavě.

Údaje různých autorů o difúzních koeficientech v identických systémech nejsou vždy konzistentní. Tato okolnost souvisí s tím,

že difúzní koeficienty jsou empirické konstanty, které vyjadřují lineární vztah mezi intenzitou toku difundující složky a gradientem koncentračních proměnných. Intenzita difúzního toku nějaké složky může být měřena vzhledem k různým souřadnicovým systémům, takže i hodnota difúzního koeficientu záleží na volbě vztažné soustavy souřadnic. Toto fenomenologické pojetí problému, nepřihlízející k mechanismu difúze, sice nevede k hlubším znalostem o povaze difúzních procesů, ale umožňuje syntézu a výklad dosavadních poznatků a zejména je návodem k obecnému matematickému popisu difúzních procesů.

Vztažnou soustavu je možné volit na základě představy o existenci fixního, nepohyblivého souřadnicového systému. Intenzita difúzního toku bývá např. v pevné fázi měřena vzhledem k některé z rovin, procházejících vzorkem kolmo ke směru difúze. V kapalně fázi bývá intenzita difúzního toku měřena vzhledem k některé stěně difúzní cely. Takový způsob volby vztažné soustavy je nahodilý a závisí na experimentálním uspořádání. Nabízí se tedy otázka, zda je možné najít takový souřadnicový systém, který nezávisí na volbě experimentálního uspořádání, a který by bylo možné použít jako referenční. Tento požadavek splňují vztažné soustavy, definované pomocí zprůměrněné rychlosti pohybujících se složek.

K přímé interpretaci dějů, při nichž je distribuce koncentrace nezávislá na čase (ustálená difúze), lze použít vztahů, kterými je definována intenzita difúzního toku (obvykle ve známém tvaru I. Fickova zákona). V opačném případě, kdy distribuce koncentrace se s časem mění (neustálená difúze), vyjadřují vztahy pro intenzitu difúzního toku jeho okamžitou hodnotu, která vyplývá z právě existujícího gradientu koncentrace v uvažovaném místě. Chceme-li zjistit distribuci koncentrace při neustálené difúzi, pak je třeba vycházet z bilance hmotnosti, která v nejjednodušším případě vede k t.zv. II. Fickovu zákonu. Pro případ jednosměrné difúze mají uvedené vztahy tvar

$$J_i = - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.1)$$

resp.

$$-\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

v nichž  $J_i$  značí intenzitu difúzního toku  $i$ -té složky,  $D_i$  je příslušný difúzní koeficient,  $c_i$  koncentrace a  $x$  je difúzní vzdálenost měřená od referenčního rozhraní.

Při praktickém použití difúzních rovnic můžeme vycházet z údajů o difúzních koeficientech, které jsou pro některé systémy dostupné v literatuře. V mnoha případech je nezbytné uchýlit se k aproximativnímu výpočtu s použitím difúzního koeficientu ze soustav analogického složení. Tam, kde jde o exaktní výpočet a data o difúzních koeficientech nejsou dostupná, nezbyvá než je získat experimentálně náročným stanovením. Některé údaje o difúzních koeficientech jsou pro ilustraci uvedeny v dalším.

Zatímco za normální teploty se hodnoty difúzních koeficientů v plynných soustavách pohybují zhruba mezi  $0,1-1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , v kapalných soustavách dosahují podstatně nižších hodnot - cca  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . V pevných látkách mají difúzní koeficienty za normální teploty natolik nízkou hodnotu, že je prakticky neměřitelná. S rostoucí teplotou však její hodnota rychle vzrůstá a pohybuje se v širokém rozmezí cca  $10^{-8} - 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  v závislosti na teplotě a povaze systému. V roztavených oxidových systémech dosahuje hodnota difúzního koeficientu až hodnot, které jsou typické pro systémy kapalně. Aktuální hodnota pro danou taveninu závisí především na její viskozitě.

Z hlediska hodnoty difúzních koeficientů lze pevné látky rozdělit do tří skupin:

a) látky polovodivé, nebo tvořící tuhé roztoky ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , stabilizovaný  $\text{ZrO}_2$ , ...) vykazují difúzní koeficienty o hodnotě cca  $10^{-8}-10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  již za relativně nízkých teplot ( $600-1100^\circ\text{C}$ ).

b) převážná většina oxidů a oxidových soustav vykazuje hodnoty  $D$  v rozmezí  $10^{-9}-10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a to až za vyšších teplot ( $1100-2100^\circ\text{C}$ )

c) pevné látky s kovalentní vazbou ( $\text{SiC}$ ,  $\text{C}$ ) vykazují hodnoty

$D$  v rozmezí  $10^{-12}$  -  $10^{-16}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  za vysokých teplot (nad  $2000^\circ\text{C}$ ).

V některých soustavách se setkáváme s anomálně vysokými hodnotami difúzních koeficientů. V těchto případech je difúzní mechanismus podmíněn vysokou koncentrací defektů ve strukturní mřížce, nebo je umožněn zvláštní strukturou v atomárním nebo i v mikroskopickém měřítku.

U polykrystalických materiálů vykazuje extrémně vysokou rychlost difúze po hraničních plochách, která bývá na rozdíl od difúze strukturní mřížky (t.zv. objemová difúze), označována jako difúze povrchová, resp. interkrystalická. Povrchovou difúzí se rozumí difúze po povrchové ploše, která tvoří rozhraní mezi pevnou látkou a okolním prostředím. Interkrystalická difúze je pak transport hmoty, který probíhá po hraničních plochách mezi jednotlivými krystaly nebo na fázovém rozhraní mezi matricí a dispergovanou fází. Příčinou vyšších hodnot difúzních koeficientů je v obou případech zvýšená koncentrace poruch na hraničních plochách, oproti jejich koncentraci uvnitř strukturní mřížky. Vedle anomálně vysoké hodnoty  $D$  je charakteristickým znakem difúze po hraničních plochách nízká hodnota aktivační energie.

### 3.2. N u k l e a c e a r ů s t k r y s t a l ů

Nukleace a krystalizace je významným dějem při vzniku nové fáze. V technologii keramiky jde např. o krystalizaci tavenin, polymorfni přeměny a o některé rozkladné reakce. Nová fáze se tvoří v diskrétních oblastech, kde nejprve vzniká její zárodek (nukleus), jehož rozměr je řádově v nm. Jednotlivé zárodky postupně narůstají do větších rozměrů a vytvářejí tak novou fázi. Jestliže tento děj probíhá v původně homogenním prostředí, jde o nukleaci homogenní. Rychlost homogenní nukleace souvisí se změnou Gibbsovy energie  $\Delta G_1$  při tvorbě nového fázového rozhraní a se změnou Gibbsovy energie  $\Delta G_2$ , kterou je doprovázen přechod molekul z původní homogenní fáze do fáze nově vytvořené. Celková změna Gibbsovy energie při vzniku kulové izotropní oblasti o poloměru  $r$  je



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (3.3)$$

Rovnice (3.3) udává souvislost celkové změny Gibbsovy energie s poloměrem vznikající částice  $r$  a s interfaciální (mezifázovou) energií  $\gamma$ . Tato závislost je znázorněna na obr.1. Je zřejmé, že  $\Delta G$  prochází maximem, jemuž odpovídá kritická velikost nuklea  $r^*$ . Z podmínky maxima funkce (3.3) plyne pro hodnotu kritické velikosti nuklea

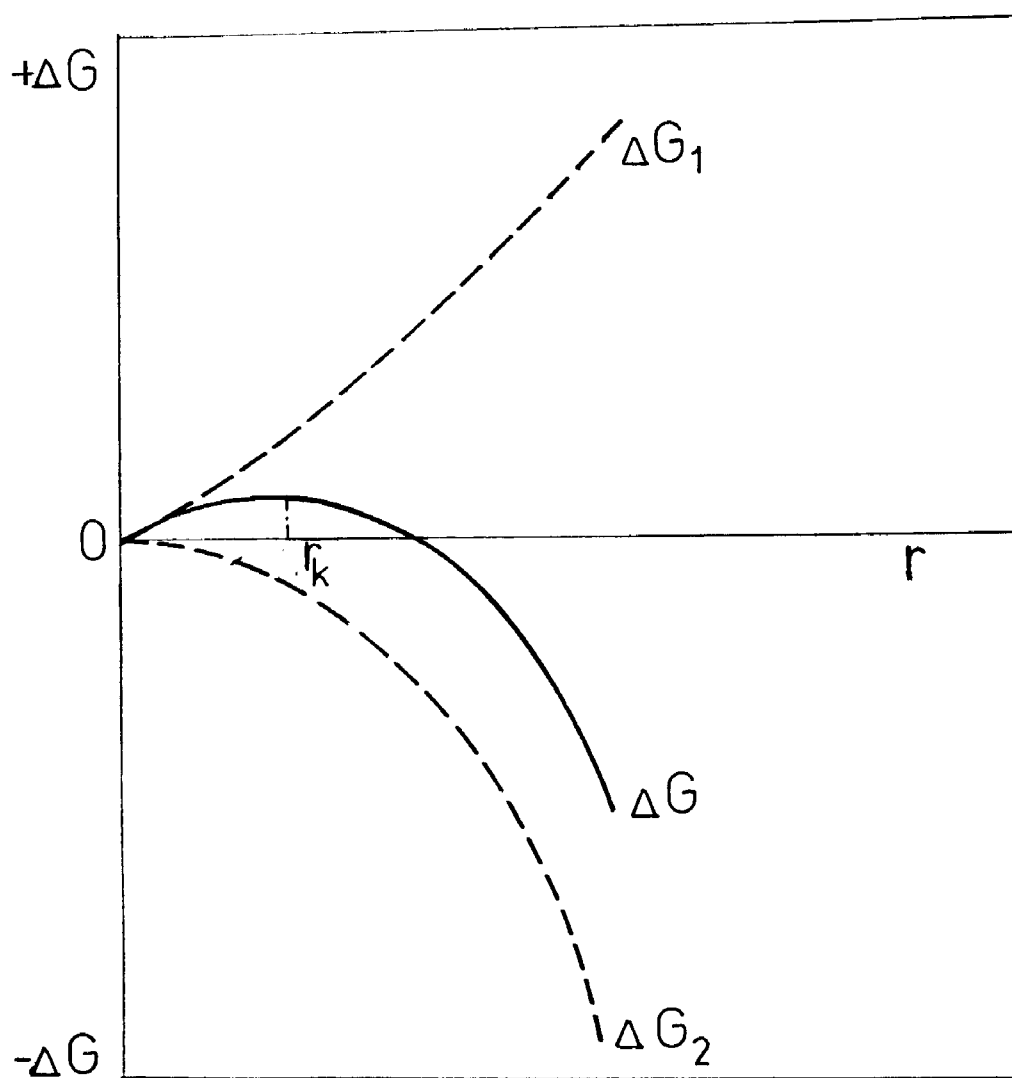
$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (3.4)$$

Od okamžiku, kdy nukleus nabude kritické velikosti, probíhá další růst nuklea spontánně. Kritické velikosti nuklea odpovídá kritická hodnota celkové změny Gibbsovy energie  $\Delta G^*$ , kterou vypočteme, jestliže dosadíme za  $r$  hodnotu  $r^*$  do rovnice (3.3).

Hodnotu  $\Delta G_V$  lze přibližně vypočítat ze vztahu

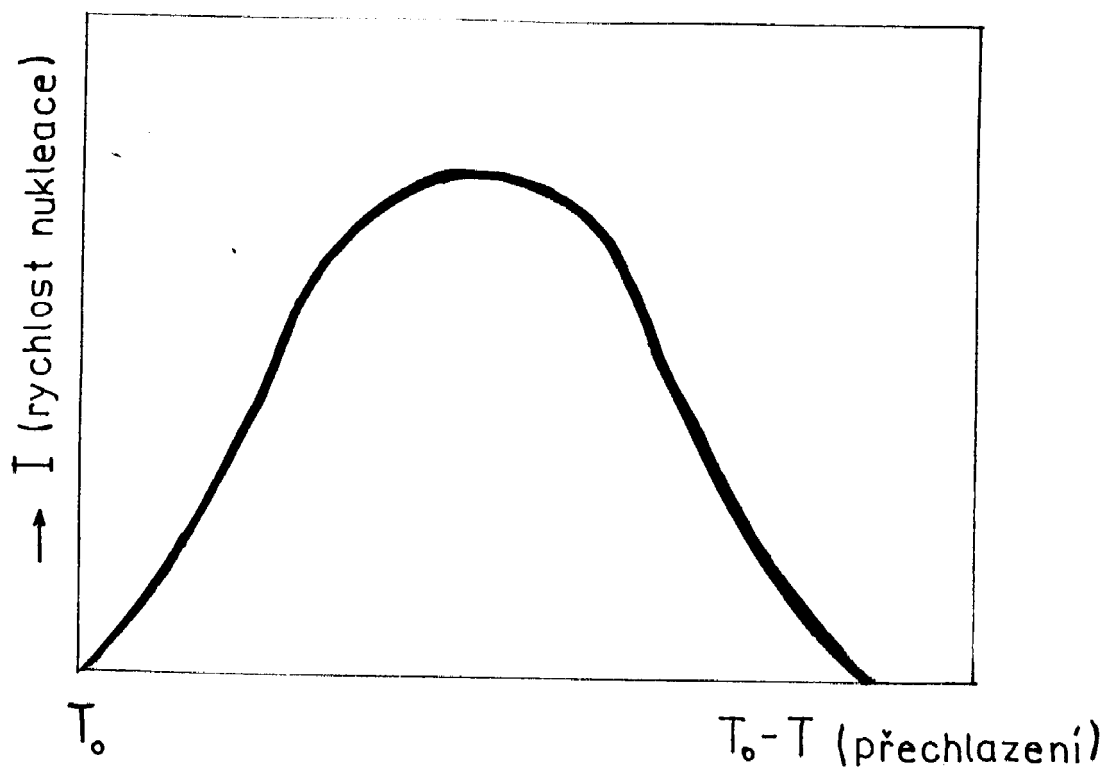
$$G_V = \frac{\Delta H(T_0 - T)}{T_0} \quad (3.5)$$

v němž  $\Delta H$  je teplo přeměny na jednotku objemu a rozdíl teplot  $(T_0 - T)$  je přechlazení pod teplotu liquidus dané látky  $T_0$ .



Obr. 1 Změna Gibbsovy energie při nukleaci

Grafické znázornění závislosti rychlosti nukleace  $I$  na přechlazení tj. na rozdílu teplot  $(T_0 - T)$  je na obr. 2. Je patrné, že při nižších hodnotách přechlazení rychlost nukleace roste až dosáhne jisté maximální hodnoty. Jestliže hodnota přechlazení dále roste, rychlost nukleace naopak klesá.



Obr. 2 Závislost rychlosti nukleace na přechlazení

Homogenní nukleace může nastat pouze ve zcela homogenním prostředí. Jde spíše o idealizovaný případ, neboť ve skutečnosti každá fáze obsahuje v určitém rozsahu nějaké defekty. Jestliže v důsledku přítomnosti defektů obsahuje mateřská fáze již nově vytvořený povrch (částice identického nebo odlišného chemického složení) nebo jestliže je přítomen nějaký cizí povrch (stěna, cizí těleso) jde o heterogenní nukleaci, která je zpravidla oproti homogenní nukleaci rychlejší.

Z praktického hlediska je významné, že při heterogenní nukleaci se snižuje stupeň přechlazení, nutný k vyloučení nové fáze. Závislost na obr. 2 zůstává zachována, ale její maximum se posunuje blíže k teplotě liquidus.

Nuklea, která dosáhla nadkritické velikosti postupně narůstají a vytvářejí tak novou fázi zpočátku rozptýlenou ve fázi ma-

teřské. Mechanismus růstu nové fáze závisí především na povaze systému. Z toho se odvíjí různost a složitost matematického popisu kinetiky růstu nové fáze.

Rychlost růstu nové fáze závisí u koncentrovaných roztoků na teplotě. Křivka znázorňující průběh krystalizační rychlosti v závislosti na stupni přechlazení má podobný tvar, jako stejná závislost pro nukleační rychlost. Obě křivky obecně mají odlišnou polohu (jsou vzájemně posunuté).

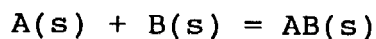
Z praktického hlediska je významný případ, kdy vznikající nová fáze vytváří systém polydisperzních částic. Jednotlivé částice nerostou rovnoměrně i když se průměrná velikost částic po dostatečně dlouhém čase zvětšuje. Rostou pouze větší částice na úkor částic malých, které se rozpouštějí až postupně mizí. Příčinou tohoto jevu je závislost rozpustnosti částic na poloměru křivosti jejich povrchu. S klesajícím poloměrem křivosti roste rozpustnost, takže nová fáze přednostně narůstá ve formě větších částic. Tento jev byl nejprve pozorován u sraženin solí ve vodných roztocích (Ostwaldovo zrání). Uplatňuje se i při tvorbě keramiky např. při slinování, růstu krystalů z plynné fáze a pod.

### 3.3. R e a k c e v p e v n é m s t a v u .

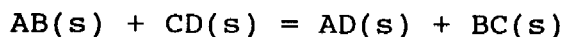
Počátky a rozvoj teoretické i průmyslové chemie jsou spojeny s chemickými reakcemi v plynné a kapalně fázi. Teprve ve dvacátých letech tohoto století byly popsány chemické reakce, které probíhají bez zjevné účasti plynné nebo kapalně fáze. V současné době pokročilo poznání kinetiky a mechanismu těchto reakcí natolik, že se konstitovala zvláštní chemická disciplína - chemie pevných látek. Chemické reakce v pevně fázi se uplatňují i v technologii anorganických nekovových materiálů.

Podobně jako chemické reakce probíhající v plynné a v kapalně fázi, můžeme i reakce pevných látek klasifikovat na reakce:

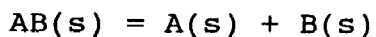
#### 1. aditivní



#### 2. výměnné



### 3. rozkladné



V širším pojetí zahrnujeme mezi reakce pevných látek i takové reakce, při nichž alespoň jedna nebo více výchozích složek, resp. reakčních produktů je ve fázi pevné a ostatní výchozí složky, resp. produkty mohou být ve fázi kapalné nebo plynné.

U aditivních reakcí vzniká na rozhraní složek A a B pevný produkt AB. Má-li reakce probíhat, musí buďto složka A nebo složka B (resp. obě výchozí složky) pronikat vrstvou produktu. Jen tak se může neustále obnovovat kontakt výchozích složek, který je nezbytným předpokladem tvorby produktu. Transport výchozích složek vrstvou produktu je zpravidla velmi pomalý a stává se proto řídicím dějem pro rychlost reakcí tohoto typu. Již tento jednoduchý příklad ukazuje, že průběh reakcí v pevné fázi závisí na působení několika dějů. Soubor těchto dějů, jejich rychlost, event. jejich vzájemnou interakci označujeme jako mechanismus reakce v pevné fázi.

Zkoumáme-li mechanismus reakcí aditivních a výměnných objevíme zpravidla tři dílčí děje. Prvým dějem je povrchová reakce, při které vznikají na fázovém rozhraní mezi výchozími složkami první molekuly produktu. Jakmile vznikne souvislá vrstva produktu, začíná se uplatňovat difúze jedné nebo obou výchozích složek. Konečně třetím dílčím dějem je nukleace a růst krystalů v nově vytvořené vrstvě produktu. Postupující nukleace a krystalizace v původně neuspořádané mříži produktu ovlivňuje hodnotu difúzního koeficientu výchozích složek a konsekventně i úhrnnou rychlost reakce.

Představa o mechanismu dovoluje přesněji interpretovat matematický popis časového průběhu reakce. U reakcí, jejichž řídicím dějem je difúze vrstvou produktu, vycházíme z modelových představ.

Reakce probíhá v systému, který se skládá z velkých diskretních kulových částic jedné složky a v němž druhá složka vyplňuje ve formě jemných částic zbývající prostor. Pro rychlost

tvorby vrstvy produktu platí t.zv. parabolický vztah:

$$y^2 = 2 kt \quad (3.6)$$

Z této rovnice plyne, že experimentálně určená hodnota konstanty  $k$  dovoluje vypočítat, jak se mění tloušťka produktu  $y$  v daném reakčním systému s časem.

Je zřejmé, že vztah (3.6), který platí pro rovinnou vrstvu bude pro případ kulové symetrie jen jistou aproximací. Přesto lze z tohoto vztahu vycházet při odvození kinetické rovnice pro systém kulových částic, zejména v případě malé tloušťky vrstvy reakčního produktu. Obdržíme pak t.zv. Janderovu rovnici

$$\frac{2kt}{r_0^2} = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k_J t \quad (3.7)$$

v níž je  $r_0$  počáteční poloměr kulové částice a  $\alpha$  stupeň přeměny. Janderovu rovnici odvodíme ze vztahu

$$\alpha = \frac{r_0^3 - (r_0 - y)^3}{r_0^3} \quad (3.7a)$$

kterým je definován stupeň přeměny kulové částice o poloměru  $r_0$ . Pro tloušťku reakčního produktu pak platí

$$y = r_0 (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \quad (3.7b)$$

Spojením (3.7b) s (3.6) dostaneme rovnici (3.7). Tato základní rychlostní rovnice pro popis kinetiky reakcí v pevném stavu byla dále zpřesněna dalšími autory.

Někdy může nastat případ, že evidentně nejde o reakci difúzního typu. Takový případ přichází v úvahu tehdy, je-li difúze vzhledem ke struktuře produktu velmi rychlá, nebo jde o jiný rychlý typ transportu. Řídícím dějem pak může být povrchový děj, který probíhá konstantní rychlostí. V důsledku toho klesá i poloměr kulových částic konstantní rychlostí.

Zvláště v případě rozkladů pevných látek typu  $A(s) = B(s) + C(g)$  (např. uhličitanů) za vzniku plynného produktu může být řídícím dějem reakce rychlost nukleace produktu B. Rychlost tvorby nukleí sice obecně závisí na počtu poruchových míst v krysta-

lu, ale při odvození kinetických rovnic je třeba rozlišovat lokální vznik nukleí a způsob šíření nukleace. Relativně jednoduchý vztah platí, jestliže je povrch všech částic pro nukleaci zcela rovnocenný. Nukleace pak probíhá na povrchu všech částic a šíří se velmi rychle po celém povrchu tak, že povrch všech částic je prakticky okamžitě pokryt souvislou vrstvou produktu. Rychlost nukleace je v takovém případě dána rychlostí posunu rozhraní mezi B a A směrem ke středu kulové částice.

Jiné řešení obdržíme, jestliže povrchová nukleace neproběhne okamžitě, ale podle exponenciálního vztahu. Zvláštním případem je "bodová nukleace", kdy na každé částici vznikne okamžitě jediný nukleus, který se dále šíří až postupně vyplní celý prostor kulové částice. Prakticky se velmi často setkáme s případem, kdy na povrchu každé částice vzniká postupně více nukleí. Nukleace postupuje z povrchu částice více směry a zastavuje se v okamžiku, kdy nastane dotyk mezi rozšiřujícími se oblastmi (Avramiho růst).

Experimentální data o rychlosti reakcí pevných látek a jejich teoretická interpretace dovolují formulovat hlavní parametry ovlivňující průběh těchto reakcí. Rychlost reakcí v pevném stavu roste s teplotou a s velikostí styčného povrchu (t.j. klesá s rostoucí velikostí částic). Vedle těchto parametrů se uplatňuje strukturní stav výchozích látek, tj. poruchovost krystalické mřížky a strukturní rozdíly dané různými polymorfními formami téže látky. Na příklad rychlost reakce mezi  $\text{CoO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je nižší, jestliže místo  $\mu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  použijeme jako výchozí složku  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ukazuje se, že účinek modifikace výchozí látky má obecnější charakter (Hedvallův efekt). Je proto výhodné používat jako reakční složky nízkoteplotní modifikaci výchozí látky a řídit reakci tak, aby probíhala těsně pod teplotou modifikační přeměny.

### 3.4. R e a k c e p e v n ý c h l á t e k s k a p a l i n a m i

Při chemické reakci pevných látek s kapalinami mohou vzniknout následující případy:

a) objem pevné fáze se nemění, tj. poloha fázového rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází je s časem konstantní. Chemická reakce vede ke změně chemického složení povrchové vrstvy pevné fáze. Příkladem může být interakce silikátových skel s taveninami některých anorganických solí, kdy dochází k iontové výměně mezi sklem a alkalickými ionty z anorganické taveniny.

b) objem pevné fáze s časem narůstá, tj. fázové rozhraní se s časem posunuje ve směru do kapalně fáze v důsledku vzniku reakčního produktu na povrchu pevné fáze. Nejčastěji jde o precipitaci nerozpustných solí při reakci složek pevné fáze, přecházejících do roztoku s původními složkami roztoku. Takový mechanismus přichází v úvahu např. při interakci anorganických nekovových materiálů s vodou a s kapalnými roztoky.

c) objem pevné fáze s časem klesá, tj. fázové rozhraní se s časem posunuje ve směru do pevné fáze v důsledku rozpouštění pevné látky jako celku. Přitom dochází k úplné destrukci strukturní mřížky pevné látky a k převodu všech jejích složek do fáze kapalně. Jde tedy o rozpouštění pevné látky v kapalině, které má značný technický význam při výrobě i používání anorganických materiálů.

Princip matematického popisu kinetiky probíhajících procesů vychází ve všech případech z představy o existenci dvou elementárních kroků:

1. děje na fázovém rozhraní
2. transportního děje v blízkosti fázového rozhraní (t.zv. mezifázová oblast)

Povaha a mechanismus uvažovaných dějů je obecně různá, avšak nezávisle na druhu systému a způsobu interakce rozhoduje o úhrnné rychlosti procesu rychlost jednoho resp. v případě jejich souměřitelnosti rychlost obou elementární kroků.

Podstatu teoretického přístupu k popisu kinetiky reakce pevných látek s kapalinami lze ukázat na příkladu rozpouštění pevné látky v kapalině.

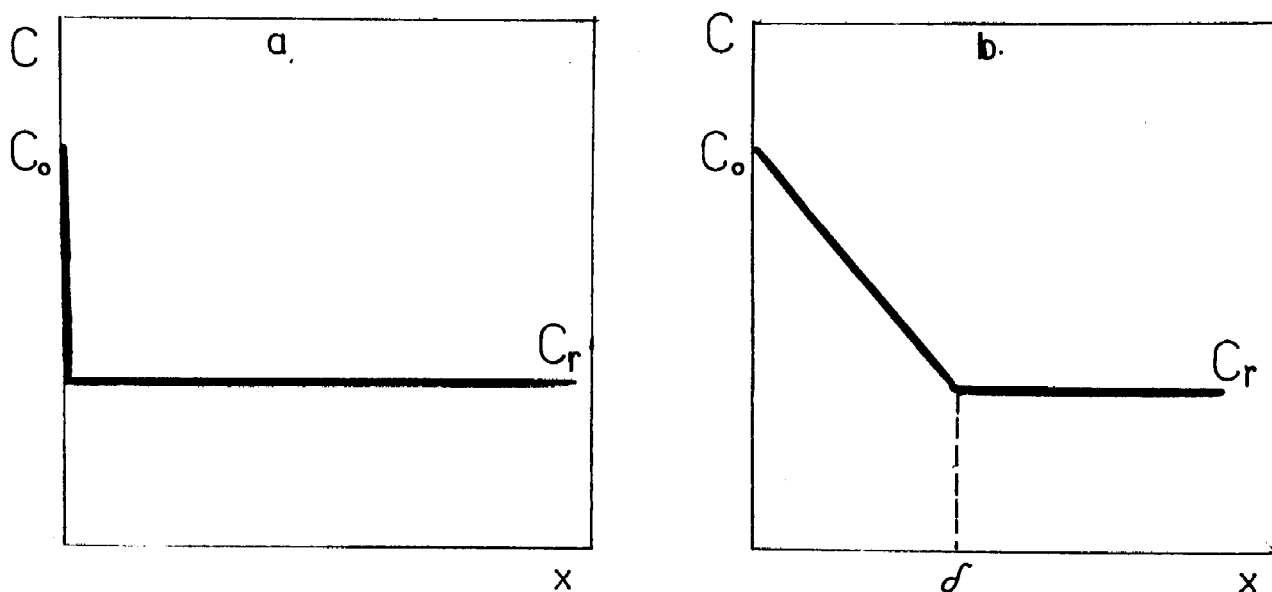
Jestliže rozpouštění pevné látky nastává v nehybném kapalném prostředí, je rychlost rozpouštění zpravidla řízena neustálenou



difúzí produktů rozkladu pevné látky ve směru od fázového rozhraní do fáze kapalné. Matematický popis pak vychází z teorie neustálené difúze, t.j. spočívá v řešení diferenciální rovnice (3.2) pro odpovídající počáteční a okrajové podmínky.

Proudí-li kapalina podél pevného povrchu, vytváří se na fázovém rozhraní tenká vrstvička (film) kapaliny, kterou můžeme pokládat za nehybnou. Tloušťka této vrstvy roste s klesající rychlostí laminárního proudění kapaliny. Transport rozpuštěné látky pak zprostředkuje ustálená difúze přes tento nehybný film do kapaliny.

Úhrnná rychlost rozpouštění může být tedy řízena buďto povrchovou reakcí (dějem na fázovém rozhraní (obr. 3a), nebo ustálenou difúzí mezifázovou, resp. hraniční vrstvou (obr. 3b).



Obr. 3 Rozpouštění pevné látky v kapalině řízené  
a) reakcí na fázovém rozhraní  
b) ustálenou difúzí hraniční vrstvou

Obecně platí, že úbytek hmotnosti pevné látky s časem popisuje rovnice

$$-\frac{dm}{dt} = K \cdot A (C_0 - C_r) \quad (3.8)$$

kde A je povrch fázového rozhraní

$C_0$  je rovnovážná koncentrace rozpouštěné látky na fázovém rozhraní

$C_r$  je koncentrace rozpouštěné látky v roztoku ve vzdálenosti přesahující tloušťku hraniční vrstvy

K je úhrnný koeficient přenosu hmoty, který je definován vztahem

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{D/\delta} + \frac{1}{k} \quad (3.9)$$

kde D je difúzní koeficient rozpouštěné látky v kapalině

$\delta$  je tloušťka hraniční vrstvy

k je rychlostní konstanta reakce na fázovém rozhraní

Rovnice (3.8) a (3.9) zahrnují tedy oba mezní případy, tj. rozpouštění je řízeno difúzí ( $k \gg D/\delta$ ), nebo rychlostí reakce na fázovém rozhraní ( $k \ll D/\delta$ ) i možný případ intermediární, kdy hodnoty k a  $D/\delta$  jsou souměřitelné.

### 3.5. S l i n o v á n í

Pod pojmem slinování rozumíme proces, při kterém dochází k spojování disperzních látek (prášků, částicových systémů) působením zvýšené teploty. Z původně málo soudržného systému vzniká slinováním hmota, častěji přímo výrobek v žádaném tvaru, který se vyznačuje mechanickou pevností. Pevností se dosáhne tím, že původně izolované částice se při slinování pevně spojí. K tomuto spojení může dojít v pevném stavu (t.zv. suché slinování) nebo za přítomnosti taveniny. Spojováním částic vzniká polykrystalická hmota. Postup slinování a průběh tvorby polykrystalické hmoty lze sledovat měřením některých fyzikálních vlastností, např. mecha-

nické pevnosti, objemové hmotnosti nebo smrštění (kontrakce).

Podstatu slinování lze dobře vysvětlit na příkladu interakce kapalných částic (kapek). Jestliže umístíme dvě kapky na pevnou podložku, kterou daná kapalina nesmáčí, pak při postupném zmenšování vzdálenosti obou kapek nastane okamžik, kdy obě kapky velmi rychle splynou v jednu kapku větší. Hnací silou tohoto procesu je povrchové napětí, které způsobuje v kapce kapaliny přetlak

$$p = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.10)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí a  $r$  je poloměr kapky. Při kontaktu dvou kapek se vytvoří spojovací krček, který se u málo viskózních kapalin rychle rozšiřuje, neboť působící přetlak deformuje kapku. Je-li tato deformace snadná (souvislost s viskozitou kapaliny) velmi rychle vznikne kapka jediná a ustavuje se nová rovnováha sil, která odpovídá kapce o zvětšeném poloměru. S rostoucí velikostí kapek se přetlak snižuje a tím klesá i tendence kapek k vzájemnému spojování.

V zásadě podobným způsobem probíhá interakce dvou pevných částic. Rozdíl je v tom, že pevnou látku nelze tak snadno deformovat, jako kapaliny. K tomu, aby došlo ke spojení dvou pevných částic, je nutné zvýšit teplotu na hodnotu cca 0,8 - 0,9 teploty tání dané látky. I za zvýšené teploty probíhá spojování dvou pevných částic pomalu a zpravidla nevede ke vzniku jediné částice. Vzniká nová částice, jejíž tvar je dán tvarem původních částic navzájem spojených více či méně vyvinutým spojovacím krčkem.

Podstatou slinování je tedy transport hmoty v místě kontaktu pevných částic. V úvahu přicházejí následující transportní děje:

a) makroskopický (viskózní) tok (pohyb hmoty částice jako celku), který je způsoben povrchovým napětím v místě dotyku částic.

b) objemový difúzní tok, který je vyvolán rozdílem koncentrace vakancí na zakřiveném povrchu částic.

c) vypařování a kondenzace - u látek s dostatečnou tenzí

par. Tenze páry nad vypouklými povrchy je vyšší, takže nastává kondenzace par v místě povrchů konkávních.

d) povrchová difúze, kdy transport hmoty probíhá pouze po povrchu částic.

I když slinování v reálných systémech může být způsobeno kombinací uvedených dějů, mají pro sklo a keramiku zásadní význam dva první transportní děje. Z nich makroskopický pohyb hmoty se uplatňuje v systémech, v nichž může nastat viskózní tok (částice skla, slinování keramických částic za přítomnosti taveniny). Objemová difúze se uplatňuje u většiny krystalických látek. Makroskopický tok i objemová difúze vedou při slinování k vzájemnému přibližování středů částic a tím i ke zhutnění při současné kontrakci.

Dosavadní úvahy o mechanismu slinování platí pro systémy tvořené jedinou sloučeninou (např. částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN, SiC..). Většina keramických materiálů, zejména tradičních (porcelán, kamenina, stavební keramika...) jsou materiály vícesložkové. Některé jejich složky se taví za relativně nízkých teplot, kdy zbývající pevné částice (např.  $\text{SiO}_2$ ) se ještě nemohou v podstatné míře na slinování podílet. Jestliže taveniny vzniká velké množství (např. při výpalu porcelánu) pak za zvýšené teploty vzniká systém tvořený taveninou v níž jsou rozptýleny pevné částice a póry vyplněné vzduchem nebo jiným plynem. Podmínkou zhutňování v konečném stadiu je rozpouštění nebo difúze plynu v pórech do okolní taveniny. V případě, že taveniny vznikne málo (cca 10-20%), nevytvoří souvislé prostředí a vlivem kapilárních sil se nasává do styčných míst mezi pevnými částicemi. Po ochlazení získává takový systém určitou pevnost, která je důsledkem pevného spojení částic ztuhlou taveninou v místech jejich vzájemného kontaktu. Jestliže současně nastává zhutnění, pak je to důsledkem částečného rozpouštění pevných částic v tavenině, nebo deformací pevných částic kapilárními silami (viz dříve popsany mechanismus slinování v jednosložkových soustavách). Rychlost slinování lze matematicky popsat pomocí modelových systémů a to zvláště pro počáteční a konečné stadium slinování. Matematický popis je pochopitelně odliš-

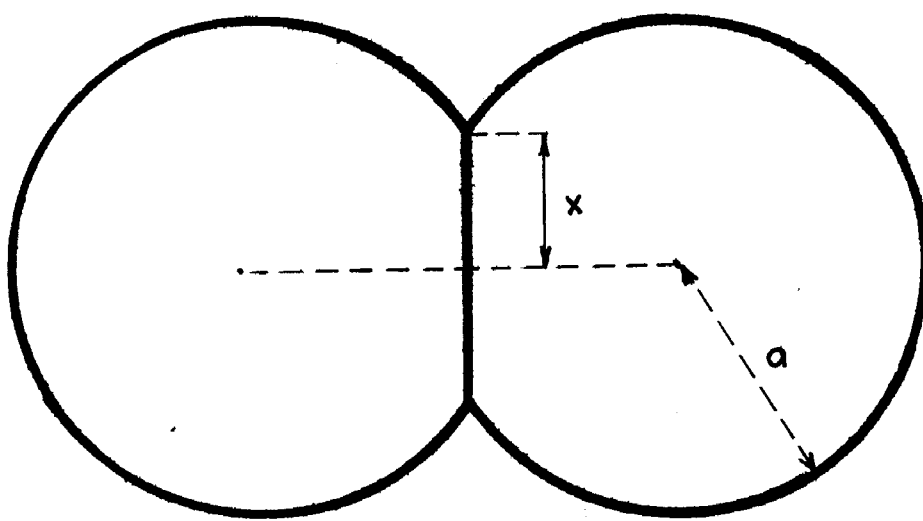
ný pro t.zv. "suché" slinování a pro slinování za přítomnosti taveniny.

Pro počáteční stadium suchého slinování dvou kulových částic se uvádí vztah

$$\frac{x^p}{a^q} = k.t \quad (3.11)$$

v němž  $t$  je čas a  $k$ ,  $p$ ,  $q$  jsou konstanty, jejichž hodnota závisí na mechanismu slinování. Parametr  $a$  značí poloměr slinující částice a  $x$  na čase závislý délkový parametr, charakterizující nárůst spojovacího krčku (obr.4). Reálné systémy se od modelových soustav v mnoha ohledech výrazně odlišují. Exaktní matematický popis slinování v reálných soustavách zpravidla není možný a nezbyvá než kvalitativně posoudit účinek rozhodujících parametrů. Podstatný je vliv granulometrického složení výchozího prášku. Je výhodné, jestliže výchozí prášek je polydisperzní, neboť různá velikost částic zvyšuje počet styčných míst již při lisování prášku, které často předchází vlastnímu slinování. Záleží také na složení atmosféry a na vnějším tlaku při slinování. Např. dusík a oxidy uhlíku mají velmi nízkou rozpustnost v oxidových taveninách, zatímco vodní pára a vodík se rozpouštějí lépe a také jejich difúze do okolní taveniny je relativně rychlá.

Slinování v reálných systémech je složitým procesem, který je zpravidla možné řídit pouze na základě experimentálního ověření vlivu uvedených parametrů při jejich simultánním působení.

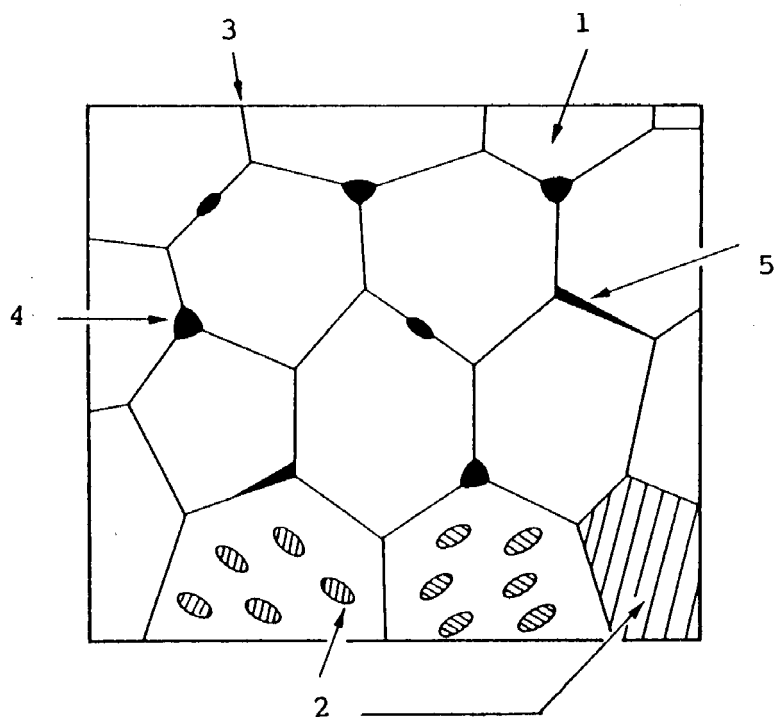


Obr. 4 Model počátečního stadia slinování

## 4. KERAMICKÉ MATERIÁLY

### 4.1. S t r u k t u r a   a   f á z o v é   s l o ž e n í

Keramika, kterou jak již víme, může tvořit několik krystalických fází, jež mohou být navzájem spojeny fází skelnou, je materiálem heterogenním a polykrystalickým. U tohoto typu materiálu je třeba rozlišovat mezi strukturou v atomárním měřítku a t.zv. mikrostrukturou, tedy strukturou v mikroskopickém měřítku. Pod pojmem mikrostruktura rozumíme velikost, tvar a uspořádání krys-



Obr. 5 Mikrostrukturní prvky keramického materiálu (schematické znázornění)

- 1 - zrna krystalické fáze
- 2 - částice a zrna sekundární fáze
- 3 - rozhraní krystalické fáze
- 4 - póry
- 5 - mikrotrhliny způsobené mechanickým napětím

talických zrn nebo fází a také velikost, distribuci a objemový podíl pórů, které zpravidla keramika obsahuje (obr.5).

Struktura v atomárním i v mikroskopickém měřítku je výsledkem procesů, zejména vysokoteplotních, které při výrobě keramiky probíhají. Z toho vyplývá, že vyrobit keramiku o předem zadaných vlastnostech vyžaduje kontrolovat a řídit průběh často velmi komplikovaných procesů fyzikální, chemické a fyzikálně-chemické povahy, které probíhají ve složitých heterogenních soustavách za zvýšených teplot.

#### 4.1.1. Typy keramiky podle převládajícího druhu chemické vazby

Z hlediska druhu vazby mezi atomy, které tvoří základní strukturní jednotky fází z nichž sestává keramický materiál, je třeba rozlišovat t.zv. iontovou a kovalentní keramiku.

Strukturu iontové keramiky tvoří sloučeniny, v nichž jsou atomy vázány převážně iontovou vazbou. Zpravidla jde o sloučeniny kovových elementů s elementy nekovovými, např.  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , v nichž atomy kovů a nekovů mají různý elektrický náboj a jsou navzájem poutány elektrostatickými silami. Tento způsob vazby vede k uspořádání se značnou hustotou atomů, neboť pozitivně a negativně nabité ionty mají v důsledku působení elektrostatických sil tendenci k maximálně možnému přiblížení.

Naproti tomu kovalentní krystaly jsou tvořeny sloučeninami nekovových elementů (např.  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ), nebo samotnými elementy (např.  $Si$  nebo  $C$ ). Atomy kovalentních krystalů jsou k sousednímu atomu poutány sdílením elektronů. Struktura kovalentních krystalů je dána určitým počtem směrových vazeb a minimální energie soustavy se nedosahuje těsností uspořádání atomů jako u krystalů iontových, ale vytvářením řetězových, plošných, nebo třírozměrných sítí.

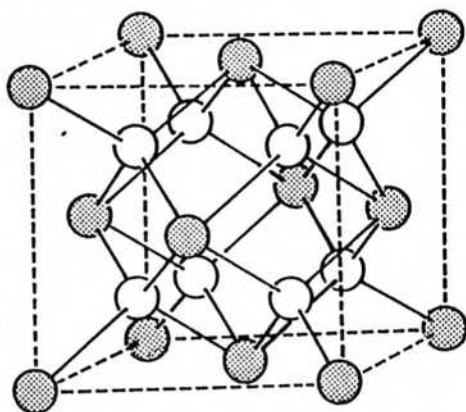
#### 4.1.2. Struktura keramiky s iontovou vazbou

Většina sloučenin typu  $AB$  s iontovou vazbou mezi atomy  $A$  a  $B$  odvozuje svoji strukturu od struktury krystalického chloridu



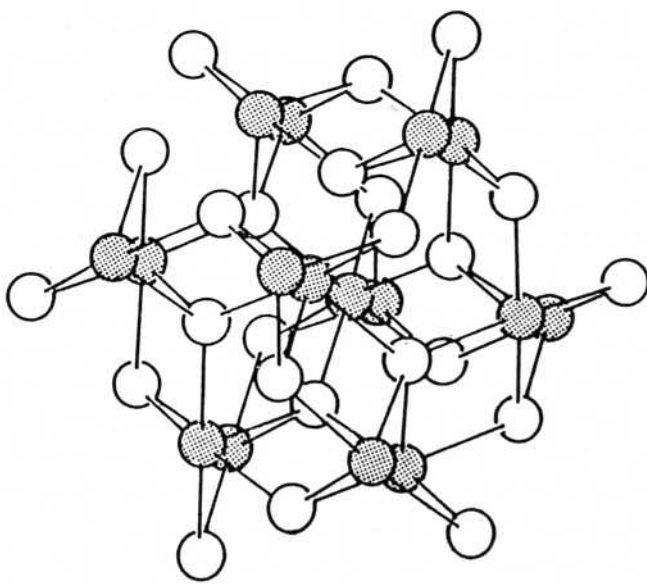


ionty je i v tomto případě neobvyčejně velká. Oxidy, které se vyznačují tímto typem struktury jsou proto velmi stabilní a jsou vhodné pro vysokoteplotní aplikace jako žárovzdorné materiály. V poslední době velmi vzrůstá význam zvláště oxidu zirkoničitého a to nejen jako materiálu s vysokou odolností vůči teplotě, ale i jako konstrukčního materiálu s vynikajícími mechanickými vlastnostmi.



Obr. 7 Struktura fluoritu -  $\text{CaF}_2$  (tečkovaně atomy vápníku)

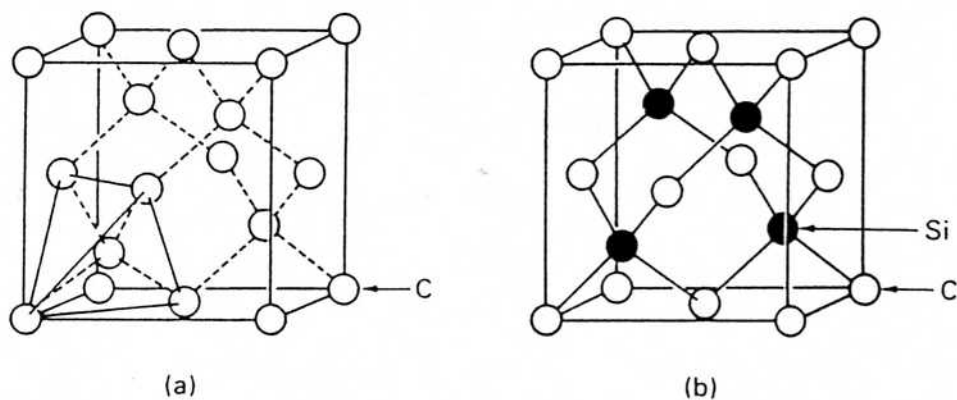
Nejrozšířenějším typem oxidové keramiky je keramika korundová, v níž krystalickou fází tvoří korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Struktura korundu je vytvořena z oktaedrů  $\text{AlO}_6/4$  a tetraedrů  $\text{OAl}_4/6$  (viz obr.8).



Obr. 8 Struktura  $\alpha$ -korundu. (tečkovaně atomu hliníku).

#### 4.1.3. Struktura keramiky s kovalentní vazbou

Struktura dvou nejčastějších typů kovalentní keramiky ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) je velmi blízká struktuře diamantu. Diamant má kubickou mřížku, v níž je každý atom uhlíku v centru pomyslného tetraedru vázán ke čtyřem sousedním atomům uhlíku, které jsou umístěny ve čtyřech rozích tohoto tetraedru (obr.9). Např. strukturu  $\text{SiC}$  odvodíme ze struktury diamantu tak, že každý druhý atom uhlíku nahradíme atomem křemíku. Podobnost struktury zakládá podobnost vlastností. Proto má karbid křemíku vynikající tvrdost, která se blíží tvrdosti diamantu.



(a)

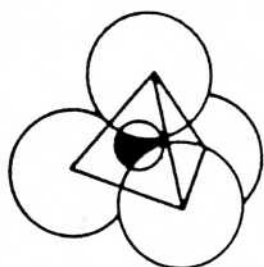
(b)

Obr. 9 Struktura diamantu (a) a karbidu křemíku (b)

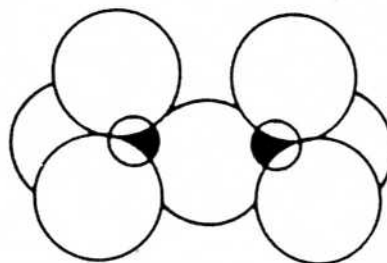
#### 4.1.4. Struktura silikátů

Základní strukturní jednotkou krystalických silikátů je tetraedr  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (obr.10). Atom křemíku je uložen ve středu tetraedru, zatímco v rozích tetraedru se nacházejí atomy kyslíku. Vazba Si-O je zčásti iontová a zčásti kovalentní. Každý z kyslíků může přijmout ještě jeden elektron, který může dodat buď atom kovu, nebo dojde ke spojení tetraedrů  $\text{SiO}_4$ . V posledním případě sdílí dva křemíkové atomy jeden atom kyslíku. Tímto způsobem se spojují tetraedry  $\text{SiO}_4$  a vznikají různé typy silikátových (křemičitanových) aniontů. Maximální počet kyslíků sdílených jedním tetraedrem je čtyři. Podle počtu sdílených kyslíků tak vznikají různé typy struktury silikátů.

Vedle těchto základních typů struktury existují struktury vznikající střídavým sdílením 2 a 3, resp. 3 a 4 kyslíků. Tak vznikají dvojité nekonečné řetězy, resp. nekonečné dvojité vrstvy.



(a)  $\text{SiO}_4$  monomer



(b)  $\text{Si}_2\text{O}_7$  dimer

Obr.10 Základní strukturní jednotka silikátů

a) tetraedr  $\text{SiO}_4$ (monomer) b) dimer  $\text{Si}_2\text{O}_7$

počet sdílených kyslíků

typ struktury

0

samostatné tetraedry

1

dvojice tetraedrů

2

kruhy, nekonečné řetězce

3

nekonečné vrstvy

4

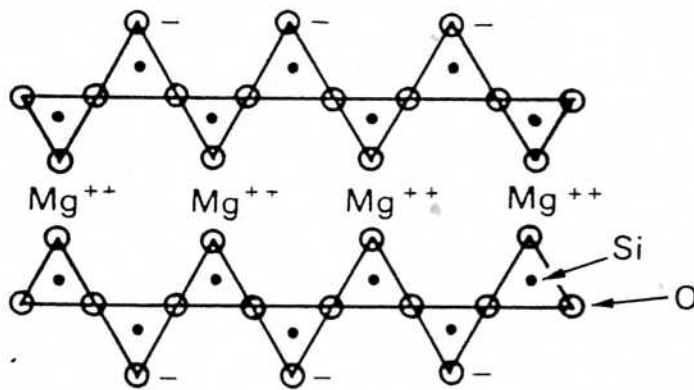
prostorové mříže

Nezávislé tetraedry  $\text{SiO}_4$  nalezneme u silikátů, jejichž všechny valence jsou nasyceny kationty. Patří sem např.  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (forsterit). Podobnou strukturu mají i další ortosilikáty (fayalit -  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , zirkon -  $\text{ZrSiO}_4$ , skupina t.zv. granátů  $\text{Me}_3^{\text{II}} \text{Me}_2^{\text{III}} (\text{SiO}_4)_3$ ).

Dvojici tetraedrů spojených kyslíkem obsahuje např. rankinit  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Jeho strukturu charakterizuje existence aniontů  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ .

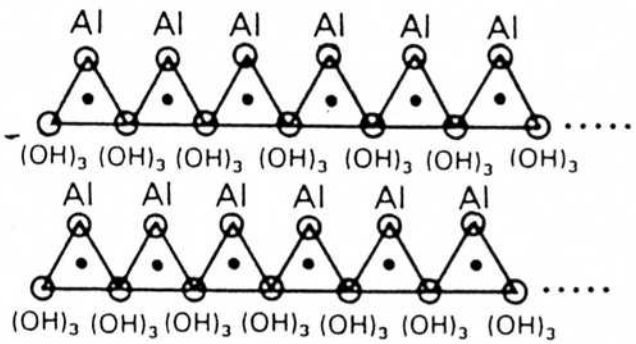
Kruhově polymerované tetraedry charakterizují např. beryl  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , který obsahuje šestičlenné kruhy. Mnohé silikáty mají řetězově polymerované tetraedry. Pro ně je charakteristické, že obsahují lineární makroanionty, v nichž každý křemík sdílí dva kyslíky se sousedními křemíky. Zbývající volné valence kyslíků mohou být nasyceny ionty kovu. Takovou strukturu má např. ensta-

tit  $\text{MgSiO}_3$ , nebo wolastonit  $\text{CaSiO}_3$ . Řetězce se mohou lišit periodou identity, tj. vzdáleností po které se opakuje táž stavební jednotka. Tvar řetězců závisí na druhu kationtů, které zprostředkují jejich vzájemné spojení (obr.11).



Obr.11 Struktura enstatitu

Také silikáty s vrstevnatou strukturou se vyznačují velkou rozmanitostí struktury. Typickými minerály s vrstevnatou strukturou jsou slídy a jílové minerály. U těchto minerálů jsou valenčně vysyceny vždy tři sdílené kyslíky, takže každému křemíku zbývá jeden kyslík, směřující ven z vrstvy. Vrstvy jako celek jsou tedy valenčně nevysycené. K vysycení dochází spojením s



Obr. 12 Jílový minerál s vrstevnatou strukturou

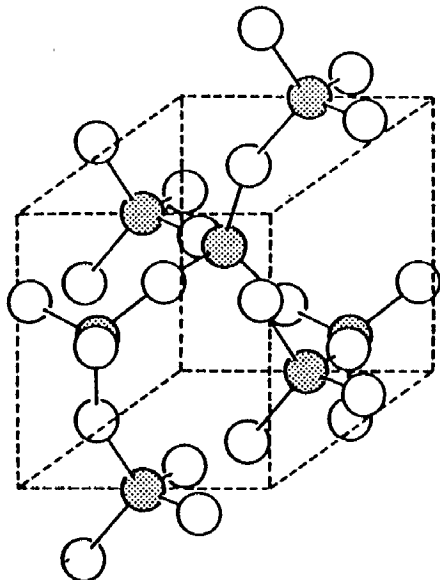
oktaedrickými vrstvami, jaké tvoří gibbsit (hydroxid hlinitý) (obr.12) nebo brucit (hydroxid hořečnatý). Spojovat se může buď jedna vrstva tetraedrů s jednou vrstvou oktaedrů, nebo dvě vrstvy tetraedrů s jednou vrstvou oktaedrů. V posledním případě se nachází oktaedrická vrstva vždy mezi dvěma vrstvami tetraedrickými. Spojení tetraedrických a oktaedrických vrstev se uskutečňuje sdílením kyslíků mezi křemíky a hliníky, po případě hořčíky.

Struktura slíd a jílových minerálů, jejichž základními stavebními prvky jsou tetraedrické a oktaedrické vrstvy, se vyznačuje značnou variabilitou. Tato variabilita je dána prostorovou orientací valenčně nevysycených kyslíků tetraedrické vrstvy, vzájemným posunem sousedících tetraedrických a oktaedrických vrstev (turbostraticnost) a konečně izomorfní substitucí křemíku v tetraedrické vrstvě, (např. hliníkem nebo železem), resp. hliníku v oktaedrické vrstvě (např. hořčíkem nebo železem). Substituce křemíku v tetraedrických vrstvách hliníkem vede k přebytku záporného náboje, který je vyrovnáván kationty v mezivrstevných polohách (u slíd jde o ionty draslíku). Tyto kationty mohou být vyměněny za kationty jiné, např. při kontaktu minerálu s vodným roztokem. Zvláště snadno nastává taková výměna u minerálů s turbostratickou strukturou (např. montmorilonit). Takové minerály (obecně smektity) jsou přirozenými iontoměniči a vyznačují se vysokou sorpční kapacitou.

Prostorová síť tetraedrů křemíku je charakteristická pro krystalické modifikace oxidu křemičitého a pro křemičitany, v nichž je část křemíku nahrazena hliníkem nebo železem. Prostorová síť vzniká tak, že každý atom křemíku sdílí všechny své kyslíky se sousedními křemíkovými atomy.

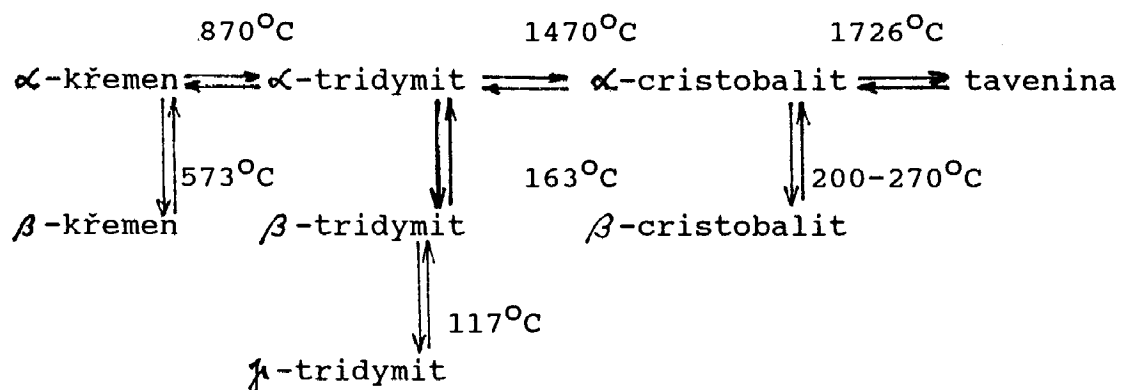
Nízkoteplotní modifikací oxidu křemičitého je beta-křemen (obr.13), který se při teplotě  $573^{\circ}\text{C}$  reverzibilně přeměňuje na vysokoteplotní modifikaci alfa. Nízkoteplotní modifikace má trigonální symetrii, zatímco vysokoteplotní modifikace má vyšší symetrii a je hexagonální. Podobně i další modifikace  $\text{SiO}_2$  - cristobalit a tridymit se vyznačují prostorovou strukturou

kteřá vzniká ukládáním tetraedrických vrstev křemíku. V reálné



Obr.13 Struktura  $\beta$ -křemene (tečkovaně atomy Si)

struktura cristobalitu a tridymitu se opakuje vždy větší nebo menší počet dvojvrstev resp. trojvrstev tetraedrů křemíku, které obsahují příměsi Na, Ca, Al nebo Fe-iontů. Schéma modifikačních změn  $\text{SiO}_2$  bývá uváděno následujícím způsobem



Přeměny naznačené v horizontálním směru jsou pomalé a jsou spojeny s úplnou změnou v uspořádání tetraedrů  $\text{SiO}_4$ . Přeměny ve vertikálním směru jsou t.zv. přeměny displacivní, a jsou spojeny se strukturálními změnami v menším rozsahu.

Z technologického hlediska je významné, že některé



modifikační přeměny  $\text{SiO}_2$  jsou doprovázeny podstatnými změnami hustoty materiálů na bázi  $\text{SiO}_2$ . I když absolutní údaje o změnách hustoty, resp. o objemových změnách se v literatuře poněkud různí, je nesporné, že některé z těchto změn bývají příčinou vážných destrukčních změn jak při výrobě materiálů na bázi  $\text{SiO}_2$ , tak při jejich používání. Přehled o objemových změnách podává tabulka 8.

Tabulka 8  
Objemové změny při polymorfních přeměnách  $\text{SiO}_2$

přeměna	objemová změna (%)
$\beta$ -křemen $\rightarrow$ $\alpha$ -křemen	0,82 - 1,3
$\alpha$ -křemen $\rightarrow$ $\alpha$ -tridymit	14,4 - 16,0
$\alpha$ -křemen $\rightarrow$ $\alpha$ -cristobalit	15,4 - 17,4
$\beta$ -tridymit $\rightarrow$ $\alpha$ -tridymit	0,4 - 0,5
$\beta$ -cristobalit $\rightarrow$ $\alpha$ -cristobalit	2,0 - 2,8

Prostorovou síť tetraedrů  $\text{SiO}_4$  se vyznačují i živce, které jsou významnou keramickou surovinou. Část křemíků je v prostorové síti nahrazena hliníky a přebytek záporného náboje vyrovnávají kationty alkálií nebo vápníku, umístěné v dutinách tetraedrické sítě. Podobnou strukturu mají zeolity, pro jejichž strukturu je charakteristická existence pórů s určitou distribucí. Pórový prostor může být vyplněn vodou, kterou lze vysušením odstranit při zachování struktury. Takto vzniklý pórový prostor je přístupný pouze pro molekuly, jejichž průměr je menší než průměr vstupních otvorů. Zeolity se proto využívají jako t.zv. molekulová síta pro dělení směsi plynů. Při kontaktu s vodnými roztoky mohou být použity jako iontoměniče.

#### 4.2. V l a s t n o s t i k e r a m i c k ý c h m a t e r i á l ů

Keramické materiály se vyznačují značně rozdílnými vlastnostmi v závislosti na jejich chemickém složení, atomární struktuře

a mikrostrukturu. Přehledně lze vlastnosti keramiky shrnout takto:

a) elektrické vlastnosti převážné většiny keramických materiálů je řadí mezi izolátory. Některé keramické materiály vykazují polovodivé, piezoelektrické, pyroelektrické a feroelektrické chování. Zvláštní skupinu materiálů tvoří supravodivá keramika.

b) většina keramických materiálů, zejména na bázi silikátů náleží mezi tepelné izolátory. Hutné materiály oxidové (např. MgO, BeO) i neoxidové (SiC, grafit), vykazují tepelnou vodivost srovnatelnou s kovy.

c) za normální teploty se keramické materiály vyznačují tvrdostí a křehkostí. Při mechanickém zatížení za studena dochází proto k porušení materiálu v důsledku křehkého lomu. Pevnost keramiky závisí na jejím složení a na mikrostrukturu. Obecně platí, že pevnost keramiky klesá s rostoucím podílem pórů a se vzrůstající velikostí krystalických zrn. Pevnost snižuje také obsah skelné fáze u níž dále závisí na způsobu distribuce. Plastická deformace keramiky se výrazněji uplatňuje za vysokých teplot, kdy při dlouhodobém zatížení nastává pomalé tažení (creep).

d) keramické materiály jsou chemicky stabilní a odolávají působení zvýšených teplot.

e) některé druhy keramických materiálů se dobře snášejí s živou tkání a jsou proto používány pro medicínální účely.

#### 4.2.1. Elektrické vlastnosti

Základní vlastností izolátorů je posun elektronového obalu a jádra atomů vlivem vnějšího elektrického pole. Atom tak získá polární charakter - je polarizován. Měření polarizace je založeno na měření kapacity kondenzátoru, jehož dielektrikum tvoří daný materiál. Materiálovou veličinou je poměrná permitivita (dř.dielektrická konstanta), která vyjadřuje, kolikrát je větší kapacita kondenzátoru s daným dielektrikem oproti kapacitě téhož kondenzátoru, jehož dielektrikum tvoří vakuum.

V iontových krystalech se vedle polarizace elektronové uplatňuje též polarizace iontová k níž u izolátorů přistupuje

ještě polarizace orientační, způsobená orientací dipólů do směru vnějšího pole. K této orientační polarizaci dochází v ohraničených oblastech (doménách). Materiály, které se vyznačují existencí spontánní polarizace a možností změnit směr spontánní polarizace působením vnějšího elektrického pole jsou materiály feroelektrické. Polarizace obecně závisí na teplotě a na frekvenci střídavého elektrického pole. Keramickým feroelektrickým materiálem je např.  $\text{BaTiO}_3$ .

Mírou dielektrických ztrát je ztrátový činitel, vyjadřovaný jako  $\text{tg } \delta$ . Úhel charakterizuje zpoždění vektoru proudu na reálném kondenzátoru proti ideálnímu kondenzátoru, kde  $\delta = \pi/2$ . Významnou veličinou charakterizující chování dielektrika v elektrickém poli je dále elektrická pevnost. Elektrickou pevností se rozumí poměr takového průrazného napětí k tloušťce dielektrika, kdy dielektrikum ztratí své izolační schopnosti. Hodnota elektrické pevnosti závisí na mnoha faktorech, které také určují, zda vznikne elektrický, nebo tepelný průraz.

Keramické polovodiče se vyznačují převážně nevlastní polovodivostí, která souvisí s přítomností polyvalentních přechodných elementů v krystalické mřížce. Např. magnetit ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ) je keramickým polovodičem, jehož měrný elektrický odpor je srovnatelný s grafitem nebo šedým cínem (cca  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ). U titaničité keramiky je vznik polovodivých vlastností spojen buďto s redukcí  $\text{Ti}^{4+}$  nebo je výsledkem dopování vzácnými zeminami. Polovodivé vlastnosti může také mít keramika na bázi  $\text{CuO}$  a  $\text{SiC}$ .

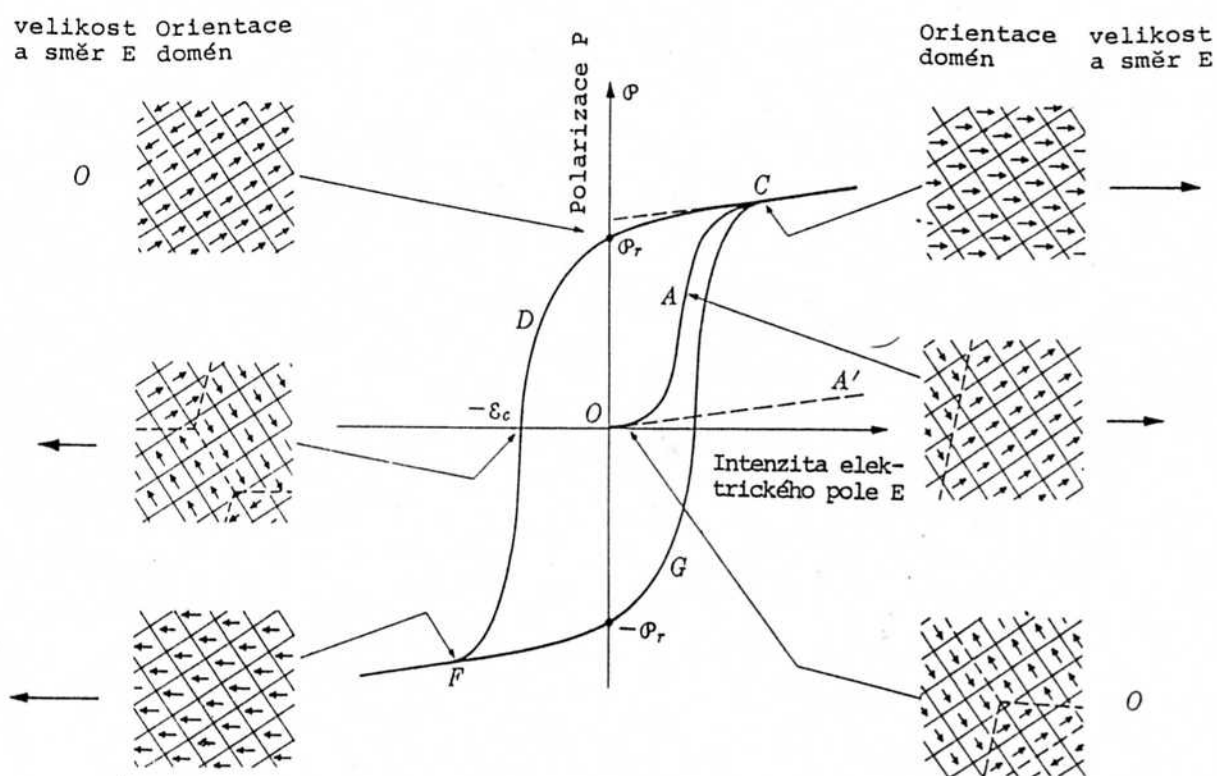
Obecnou vlastností dielektrických materiálů je elektrostriktice, tj. zmenšení geometrického rozměru v důsledku působení přitažlivých sil při polarizaci elektrického náboje. U některých keramických materiálů (např.  $\text{BaTiO}_3$ ) lze tuto orientaci domén vyvolat účinkem silového elektrického pole.

Působením vnějšího mechanického napětí se změní vzdálenost elektrických dipólů a tím vzniká na površích materiálu elektrický náboj. Tento jev se označuje jako piezoelektrický a materiály, které se tímto jevem vyznačují jsou materiály piezoelektrické. Předností keramických polykrystalických piezoelektrických materi-

álů je relativně snadná příprava a rozsáhlé možnosti regulace intenzity piezoelektrického jevu.

Známým piezoelektrickým materiálem je křemen, který je používán k řízení frekvence elektrických obvodů. Obecně platí, že všechna feroelektrika jsou současně piezoelektriky. Každý piezoelektrický materiál však nemusí mít vždy feroelektrické vlastnosti. Název feroelektrikum je analogií termínu feromagnetikum a nemá vztah ke skutečnému chemickému složení příslušného materiálu, který často železo vůbec neobsahuje. Z praktického hlediska lze tedy feroelektrikum definovat jako materiál, který vykazuje hysterese při vzniku polarizace působením elektrického pole.

Feroelektrické chování a souvislost polarizace s postupnou orientací domén ukazuje obr. 14



Obr. 14 Feroelektrická hysterese

S rostoucí intenzitou elektrického pole roste stupeň orientace domén a tím i polarizace (křivka O - C). S poklesem intenzity elektrického pole zpět na nulovou hodnotu se polarizace zcela nezruší a zůstává na hodnotě remanentní polarizace  $P_r$ . Teprve při působení opačného elektrického pole o intenzitě  $-E_c$  (koercitivní síla) poklesne polarizace na nulovou hodnotu.

Feroelektrické vlastnosti existují pouze pod jistou teplotou (Curievův bod). Nad touto teplotou neexistuje spontánní polarizace a platí lineární vztah mezi hodnotou polarizace a intenzitou elektrického pole

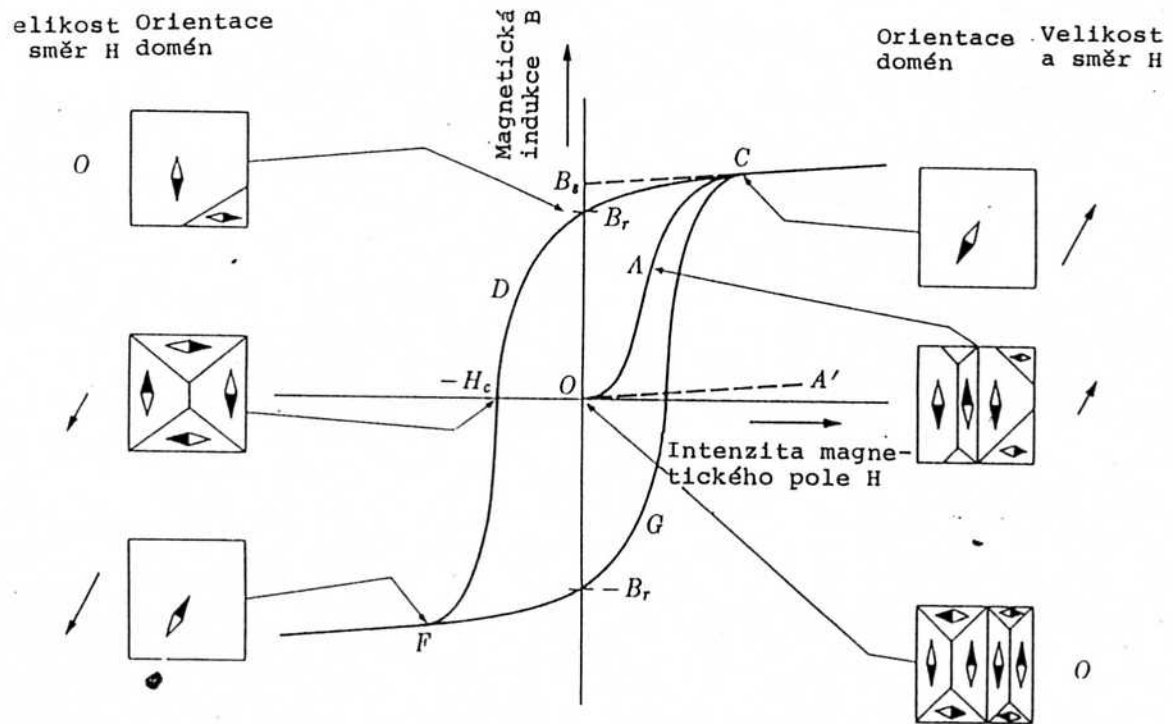
$$P = \chi \cdot E \quad (4.1)$$

v němž konstanta úměrnosti je t.zv. dielektrická susceptibilita.

U některých krystalů může být polarizace vyvolána změnou teploty. V důsledku teplotní změny tak vzniká na povrchu krystalu elektrický náboj. Tento jev se označuje jako pyroelektrický a vykazuje jej např. borosilikátový minerál turmalin.

#### 4.2.2 Magnetické vlastnosti

Keramické materiály, označované souhrnně jako ferity, se vyznačují feromagnetickým chováním, které je znázorněno na obr. 15. Z tohoto obrázku je patrná souvislost magnetické indukce s intenzitou magnetického pole a s uspořádaností orientace v tzv. Weissových doménách. V nezmagnetovaném materiálu jsou směry orientace magnetických momentů ve Weissových doménách různé, takže vnější makroskopický magnetický moment je nulový. Při působení slabého magnetického pole se rozšiřují oblasti, v nichž směr spontánní magnetizace souhlasí se směrem pole. Silnější magnetické pole způsobuje změnu směru v celých oblastech až nakonec dojde k dokonalému uspořádání domén ve směru vnějšího pole. Tím Weissovy domény vymizí, resp. celé těleso se skládá z jediné domény. Feromagnetické chování má, podobně jako feroelektrický jev



Obr. 15 Feromagnetická hysterese

vymizí a materiál se stává paramagnetickým.

Oproti jiným feromagnetickým materiálům mají keramická feromagnetika odlišnou atomární strukturu a tím také jiné uspořádání atomárních magnetických momentů. Pro odlišení od ostatních jsou keramická feromagnetika někdy označována jako ferimagnetické materiály. Je tak respektována strukturální charakteristika sloučenin typu  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  - feritů. Závislost intenzity magnetického pole a indukce je u para - a diamagnetických materiálů lineární

$$B = \mu H$$

(4.2)

kde konstanta  $\mu$  je magnetická permeabilita. U látek fero a feri-magnetických závisí permeabilita na intenzitě magnetického pole a na směru jeho změny. Zatímco u látek dia a paramagnetických se permeabilita příliš neliší od hodnoty jedna (u diamagnetických látek směrem k nižším hodnotám a u paramagnetických látek nad hodnotu jedna), dosahuje u feromagnetických látek podstatně vyšších hodnot (řádově stovky).

Oproti feromagnetickým kovům mají ferity při vysokých hodnotách permeability řádově vyšší elektrický odpor a tím i nízké energetické ztráty v důsledku vzniku vířivých proudů. Vyznačují se spinelovou strukturou v níž lze izomorfní záměnou kationtů regulovat magnetické vlastnosti v širokém rozsahu.

Analogií elektrostrikce je magnetostrikce, tj. změna geometrického rozměru feromagnetického materiálu v důsledku změny intenzity magnetického pole. Magnetostrikci lze záměrně potlačovat, nebo jí využít k přeměně mechanické energie v magnetickou a naopak.

Ferity se obvykle dělí podle velikosti plochy hysterezní smyčky na měkké (plocha je malá) a na tvrdé. Měkké ferity jsou odvozeny ze soustavy  $MnO-ZnO-Fe_2O_3$  resp.  $NiO-ZnO-Fe_2O_3$ . Tvrdé ferity mají vysokou remanentní indukci a mají složení odvozené ze soustav  $BaO-Fe_2O$  resp.  $SrO-Fe_2O_3$ .

#### 4.2.3 Tepelné vlastnosti

Většina keramických materiálů patří mezi izolátory v nichž přenos tepelné energie způsobuje vlnění, šířící se krystalem rychlostí zvuku. Tyto vlny lze nahradit představou pohybujících se částic, t.zv. fononů, jejichž počet v krystalické látce roste s teplotou. Pro výpočet tepelné vodivosti je pak možné použít vztahu, který je formálně převzat z kinetické teorie plynů

$$\lambda = 1/3 c \cdot v \cdot l$$

kde  $c$  je specifické teplo materiálu,  $v$  je rychlost šíření fononů

(rychlost zvuku) a  $\lambda$  je střední volná dráha fononu. Střední volná dráha záleží na geometrii krystalové mřížky a na poruchách mřížkové periodicity. V keramických polykrystalických materiálech je podstatný vliv poruchovosti mřížky, která obecně snižuje střední volnou dráhu fononů a tím i tepelnou vodivost. Také přítomnost skelné fáze v keramickém materiálu snižuje tepelnou vodivost, neboť obecně platí, že v amorfních látkách je střední volná dráha fononů nižší, než v látkách krystalických.

Dobrou tepelnou vodivostí se vyznačují keramické materiály s relativně dokonalou krystalickou strukturou ( $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , grafit), zatímco materiály s komplikovanou atomární strukturou a mikrostrukturou jsou typickými izolátory (porcelán, slída.. ). Tepelná vodivost keramických materiálů tak může kolísat v rozmezí cca  $10^{-1} - 10^2 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Většina materiálů však vykazuje tepelnou vodivost kolem  $1 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Koeficient teplotní roztažnosti pevných látek obecně závisí na druhu vazby mezi atomy. Látky s převažující kovalentní nebo iontovou vazbou mají teplotní roztažnost nízkou, zatímco kovová vazba je příčinou značné teplotní roztažnosti. Většina keramických materiálů má koeficient teplotní roztažnosti relativně nízký. Jeho hodnota se pohybuje v rozmezí cca  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Je však možné připravit keramické materiály s hodnotami nižšími až negativními.

#### 4.2.4. Mechanické vlastnosti

Při malém krátkodobém zatížení za normální teploty se sklo i keramika chovají jako pružné látky. Jejich poměrná deformace je v souladu s Hookovým zákonem přímo úměrná působícímu napětí. Poměrné prodloužení ve směru  $x$  při působení normálního napětí  $\sigma_x$  je

$$\epsilon_x = [ \sigma_x - \mu( \sigma_y + \sigma_z ) ] \cdot E^{-1} \quad (4.3)$$

kde  $E$  je modul pružnosti v tahu a  $\mu$  je součinitel příčné kontrakce (Poissonovo číslo). Působením smykových napětí nastávají změny původně pravých úhlů např. podle vztahu

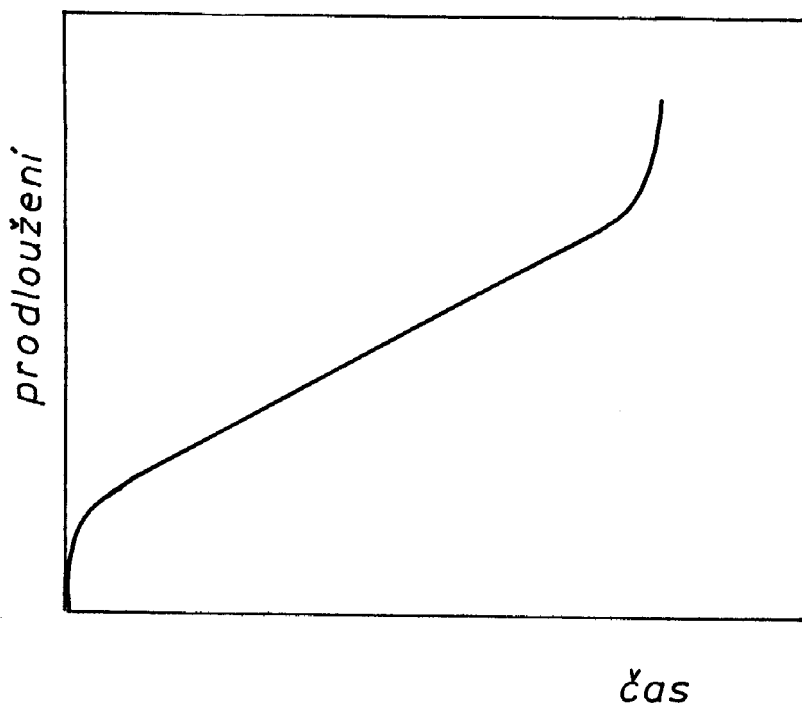


$$\mu_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G} \quad (4.4)$$

kde  $\mu_{xy}$  značí poměrný zkos,  $\tau_{xy}$  působící smykové napětí a  $G$  modul pružnosti ve smyku.

Modul pružnosti v tahu  $E$  většiny keramických materiálů se pohybuje mezi cca 70 GPa (porcelán) až 500 GPa. Existují však keramické materiály s hodnotami nižšími (porézní keramika) i vyššími (slinuté karbidy). Poissonovo číslo nabývá hodnot 0,17-0,36, většinou se pohybuje okolo 0,25.

Za vysokých teplot se u skla i keramických materiálů projeví odchylky od elastického chování a vzniká nevratná deformace. Tento jev je patrný zvláště při dlouhodobém zatížení. Časový průběh nevratné deformace (tečení, resp. creep) keramického mate-



Obr.16 Creep keramického materiálu

riálu ukazuje obr. 16. Po krátkém časovém úseku v němž nastává

pružná deformace se rychlost deformace snižuje a ustavuje na konstantní hodnotě. V závislosti na teplotě a zatížení se pak rychlost trvalé deformace zvyšuje až do okamžiku úplného přerušeni vazebných sil. K porušení tělesa může dojít již v průběhu ustáleného stadia creepu. Rychlost nevratné deformace při creepu je dána vztahem

$$\dot{\epsilon} = k \sigma^n \exp(-T_0/T) \quad (4.5)$$

kde  $\dot{\epsilon}$  je rychlost poměrného prodlužování,  $\sigma$  je napětí,  $T$  - absolutní teplota a  $k$ ,  $n$ ,  $T_0$  jsou konstanty. Příčinou creepu keramických materiálů je skluz dislokací uvnitř krystalové mřížky a posuny hranic zrn (u polykrystalických materiálů) doprovázené vznikem a růstem dutin. U jemnozrnné keramiky s velkým počtem hraničních ploch se uplatňuje i difúzní creep, způsobený rozdílnou hodnotou koncentrace vakancí na plochách namáhaných tahem, resp. tlakem oproti koncentraci rovnovážné.

Vzniku creepu napomáhá u keramických materiálů jejich heterogenní struktura, zejména přítomnost pórů a skelné fáze. Rostoucí podíl pórů a skelné fáze zvyšuje rychlost creepu.

Za normální teploty se při mechanickém namáhání deformuje keramický materiál pružně až do okamžiku, kdy se poruší lomem. Lom probíhá jako křehký, bez zjevné plastické deformace, která se projevuje např. u kovových materiálů. Keramické materiály, podobně jako materiály skelné, se v některých ohledech výrazně odlišují od houževnatých materiálů (kovy, plasty) a jsou označovány jako materiály křehké. Křehké materiály mají některé charakteristické rysy:

1. pevnost v tlaku je několikanásobně vyšší, než v tahu
2. pevnost v tahu, resp. ohybu závisí na geometrických rozměrech materiálu - roste s klesající velikostí.
3. pevnost výrazně závisí na stavu povrchu materiálu - poškození povrchu pevnost výrazně snižuje.
4. pevnost závisí na době zatížení, okolním prostředí a teplotě - tyto závislosti úhrnem reprezentují únavu materiálu.

Nejmenších hodnot pevností v tahu (pod 10 MPa) dosahují různé tepelně izolační materiály. Tradiční keramika na bázi jílových surovin vykazuje pevnost v tahu v rozmezí cca 30 - 150 MPa. Oxidová keramika běžně 100 - 300 MPa, při dokonalém slinutí 600 MPa i více. Také pevnosti neoxidové keramiky ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC) výrazně závisí na stupni slinutí a mohou činit až 800 MPa. Částečně stabilizovaný  $\text{ZrO}_2$  (viz dále) dosahuje pevnosti přes 1000 MPa.

Uvedené hodnoty zdaleka nedosahují pevností, které byly naměřeny na whiskerech (nitovitých krystalech o délce několika  $\mu\text{m}$ ). Pevnosti whiskrů jsou enormně vysoké, ale stále nižší, než teoretické hodnoty pevnosti (viz tab.9).

Tab. 9 Teoretická a maximálně dosažená pevnost (whiskry)

	teor(GPa)	max(GPa)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	47	29
$\text{SiO}_2$	16	14
SiC	100	21
$\text{Si}_3\text{N}_4$	80	14

Podle Griffita je příčinou nižších reálných hodnot pevností mechanické porušení materiálu, které se projevuje existencí trhlin. Na těchto trhlinách se koncentruje při zatížení materiálu napětí, které při překročení kohezni pevnosti materiálu způsobuje šíření (růst) trhliny. U křehkých materiálů se trhlina šíří velmi snadno až do jejich úplného rozrušení. U keramických materiálů souvisí nízká reálná pevnost zejména s heterogenní mikrostrukturou. Podstatná je přítomnost pórů (velikost a tvar) a rozdílnost fyzikálních vlastností jednotlivých fází (zejména různá teplotní roztažnost). Také povrchové trhlinky a vady, makro a mikrodefekty způsobené technologickými chybami při tvarování, sušení nebo výpalu snižují pevnost materiálu. Podmínkami, které způsobují růst trhliny a průběhem lomu se zabývá lomová mechanika. Z teorie t.zv. lineární lomové mechaniky dospíváme k závěru, že pro šíření trhliny je podstatná koncentrace napětí působící v okolí čela

trhliny. Vliv rozměrů a tvaru tělesa i trhliny a vliv způsobu a velikosti zatížení na napětí v okolí kořene trhliny charakterizujeme pomocí faktoru intenzity napětí. K růstu trhliny dojde, jestliže faktor intenzity napětí dosáhne určité, kritické hodnoty  $K_C$ . Kritická hodnota faktoru intenzity napětí je materiálová konstanta, která se určuje experimentálně. Charakterizuje vlastně odpor materiálu vůči šíření trhliny a označuje se proto jako lomová houževnatost. V literatuře bývá označována  $K_{IC}$ , kde index I značí nejčastější způsob rozevírání trhliny normálním napětím kolmým k rovině trhliny.

Lomová houževnatost  $K_{IC}$  keramických materiálů se pohybuje zhruba v rozmezí cca 0,5 - 12 MPa  $m^{1/2}$  a je přibližně 10-100x nižší než u konstrukčních ocelí.

#### 4.3. Z á k l a d n í p r o c e s y p ř i v ý r o b ě k e r a m i k y

Výroba keramiky je založena na vytvarování výrobku ze surovinové směsi, vysušení a na tepelném zpracování, při kterém výrobek získá definitivní tvar (rozměry) spolu s potřebnou mechanickou pevností. Při tepelném zpracování (výpalu) nastane další zpevnění a vzniká polykrystalický materiál, jehož fázové složení je výsledkem vysokoteplotních reakcí. Staletým vývojem se u tradiční keramiky nashromáždily empirické poznatky o požadavcích na kvalitu výchozích surovin a o podmínkách pro vedení technologických postupů. Tento stav nedovoloval spolehlivě předvídat důsledky změn v kvalitě přírodních surovin ani zásahů do technologie výroby. Tím méně bylo možné tyto důsledky bez časově náročných a pracných zkoušek eliminovat. V současné době disponujeme solidními znalostmi o možnostech dosáhnout žádoucího fázového složení keramiky a o souvislostech fázového složení s vlastnostmi keramických materiálů. V tomto směru poskytují potřebné znalosti vedle optické mikroskopie především elektronová mikroskopie a další metody založené na interakci záření s keramickým materiálem. Pokračuje i výzkum procesů, neboť jejich řízení je klíčem k tech-

nickému zvládnutí výroby keramiky v průmyslovém měřítku.

#### 4.3.1 Keramické suroviny a jejich zpracování

Tradiční keramika se vyrábí ze surovin přírodních (především suroviny na bázi jílu) zatímco při výrobě technické keramiky a zejména nových druhů keramiky (high tech ceramics) se používá chemicky i mineralogicky dobře definovaných surovin syntetických.

Tradičně rozdělujeme keramické suroviny podle jejich funkce v technologickém procesu do tří skupin:

##### 1. Plastické suroviny

Tato skupina zahrnuje suroviny, které dodávají surovinové směsi plasticitu a tím schopnost tvarování z plastického stavu. Z přírodních surovin sem patří kaolin, jíly a hlíny u nichž nositelem plasticity jsou jílové minerály. Pro výrobu technické keramiky a novějších druhů keramických materiálů se místo jílových surovin používají různé typy organických plastifikátorů.

##### 2. Ostřiva

Tato skupina surovin se přidává do surovinové směsi proto, aby se snížilo smrštění (kontrakce) při sušení a výpalu. Tím se sice také sníží plasticita směsi, ale jde tu o nutný kompromis, neboť bez přídavku ostřiva by docházelo při sušení a výpalu k takové kontrakci, která může vést až k mechanickému porušení výrobků. Jako ostřiva se používají zvláště křemen, korund a předem kalcinovaný jíl (t.zv. šamot). Jsou to nepórézní, tvrdé a ve srovnání s plastickými surovinami i hrubozrnné práškovité materiály.

##### 3. Taviva

Hlavní funkce taviv spočívá ve vytvoření žádoucího množství taveniny při tepelném zpracování. U tradiční keramiky plní tuto funkci alkalické živce ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -albit a  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ -ortoklas).

Z chemického hlediska náleží tedy většina základních keramických surovin mezi oxidy a křemičitany. Zvláště u přírodních surovin může chemické složení kolísat. Tyto suroviny se mohou také vyznačovat proměnným obsahem často nežádoucích příměsí. Vedle chemického složení je třeba dále kontrolovat zejména granu-

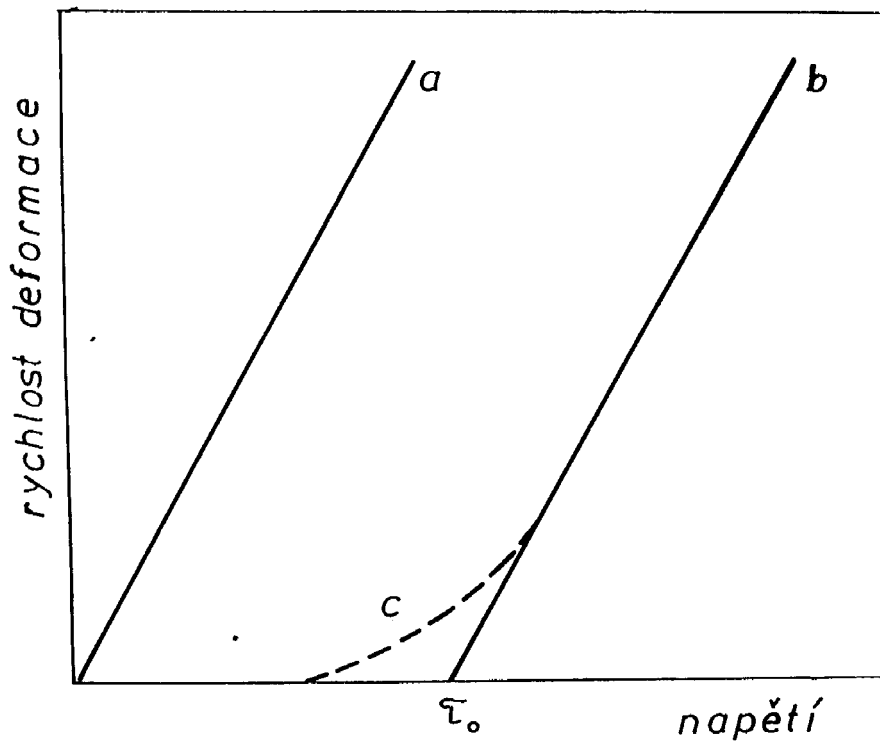
lometrii (velikost částic a jejich distribuci), stav povrchu částic a mineralogické složení surovin. Suroviny a jejich vlastnosti mají zásadní význam pro bezporuchovou výrobu a pro vlastnosti keramických výrobků. Větší odchylky vlastností surovin od technologických norem a předpisů zpravidla nelze úspěšně kompenzovat dodatečnými zásahy do technologického procesu.

K doposud uvedeným třem skupinám základních keramických surovin je třeba přiřadit ještě vodu, která se vždy v určitém množství přidává do směsi keramických surovin na bázi jílu.

Při přípravě směsi keramických surovin je třeba volit optimální granulometrickou skladbu směsi a optimální přídavek vody. Obsah vody souvisí s reologickým chováním plastické surovinové směsi. Jako plastickou surovinovou směs označujeme takovou směs, kterou lze dobře tvarovat a která si získaný tvar dovede uchovat (odtud také často používaný termín "plastické těsto"). Chová se tedy jako pevná látka a vykazuje určitou pružnost. Za působení mechanického napětí se nevratně deformuje teprve od jisté hodnoty kritického napětí - meze toku. Takové chování lze popsat pomocí Binghamova modelu (viz obr. 17), který předpokládá, že daná hmota se až do meze toku ( $\tau_0$ ) chová jako pevná látka a nad mezi toku vykazuje chování stejné jako newtonská kapalina. Skutečné chování plastického tělesa ukazuje průběh křivky c. Je zřejmé, že mez toku není pro reálné plastické těleso přesně definována a lze ji určit extrapolací chování ideální Binghamovy hmoty. Plastickou viskozitu pak určujeme ze směrnice přímky b. Vedle meze toku a plastické viskozity je užitečné stanovit ještě maximální rychlost deformace, kterou hmota snese, aniž by vznikly trhliny a plastická směs tak ztrácela svoji celistvost.

Základní reologické parametry (mez toku, plastická viskozita, maximální rychlost deformace) souvisí s obsahem vody v keramické směsi a je třeba je pro danou směs experimentálně stanovit. Různé způsoby tvarování vyžadují odlišné reologické parametry. S rostoucím obsahem vody klesá mez toku až se keramická směs začne chovat jako newtonská kapalina.

Nositelem příznivých reologických vlastností je zpravidla



Obr. 17 Modely reologického chování

- a - Newtonská kapalina
- b - Binghamova hmota
- c - reálné plastické těleso

jílová surovina. Záleží na jejím obsahu v surovinové směsi, ale i na druhu jílové suroviny a na druhu iontů adsorbovaných na povrchu jílovitých částic. Ionty  $H^+$  a  $Ca^{2+}$  zvyšují, zatímco ionty  $Na^+$  snižují mez toku. Mez toku lze také snížit látkami, které snižují povrchové napětí. Snížení meze toku je podstatou t.zv. ztekucování keramické směsi. U systémů, které neobsahují jílovou

složku lze plasticity dosáhnout přidavkem organických plastifikátorů (metylcelulóza, polyvinylalkohol, parafin....).

Vedle plastické surovinové směsi se pro tvarování keramiky používá i licí suspenze. Konzistence suspenze závisí zejména na obsahu vody, na velikosti a tvaru pevných částic a na druhu adsorbovaných iontů na jejich povrchu. Tekutost suspenze je vyšší, jestliže částice pevné látky jsou izometrického tvaru a jsou navzájem izolovány (netvoří shluky). Zvláště jílová složka vzhledem k malé velikosti částic ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) má tendenci ke koagulaci. Licí suspenze je vhodná k vytváření litím do sádrových forem, jestliže má nízkou nebo nulovou mez toku a její reologické chování se tedy blíží newtonské kapalině. Reologické vlastnosti licí suspenze lze regulovat přidavkem vhodných elektrolytů. V praxi se ke ztekucování používají soli jednomocných kationtů ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - vodní sklo,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$  ...), jejichž účinek spočívá ve zvětšení tloušťky elektrické dvojvrstvy obklopující částice jílu.

Podobný účinek má i skupina látek, které označujeme jako ochranné koloidy (Na-huminát, ligninsulfonáty, tanin a některé synteticky připravené polymerní látky).

Ztekutit lze i směsí surovin, které neobsahují jílovitou složku (oxidy, nitridy, karbidy ...). Např. pro ztekucení prášku oxidu hlinitého postačuje úprava pH suspenze. Licí suspenzi připravíme okyselením ( $\text{pH} = 5$ ) nebo přidavkem  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} = 12$ ) k vodní suspenzi. Některé z těchto výchozích keramických prášků se vodou hydrolyzují. V takovém případě je možné k přípravě tekuté suspenze použít jiné kapaliny (např. alkohol).

Surovinová směs, která má být dále tvarována musí tedy mít některou z následujících konzistencí:

1. vlhký prášek, který se tvaruje lisováním
2. plastická směs, která se tvaruje na př. na pásmovém lisu nebo vytáčením
3. tekutá (licí) suspenze, která se používá k lití do pórovitých forem

Prakticky se tyto směsi a suspenze připravují mísením za současného mletí v rotujících bubnech s mlecími tělesy. Přitom



dojde i k rozpojení shluků, které jsou charakteristické zvláště pro jílové suroviny a někdy i pro suroviny připravované chemickou cestou (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Vzniklá suspenze prochází sítem a magnetickým separátorem. Pro přípravu plastické směsi se takto vzniklá suspenze odvodňuje na kalolisech a prohněte ve šnekových lisech, které mohou být vybaveny vakuovou komorou. Pro lisování je nutné obsah vody ještě dále snížit a směs granulovat na částice o velikosti cca 1 mm. V poslední době je tento postup nahrazován jednodušnou technologií, kdy se suspenze zbavuje vody a současně granuluje v t.zv. rozprašovacích sušárnách. Vedle mokrého mísení se používá i mísení za sucha, případně dalších postupů v závislosti na druhu keramiky.

#### 4.3.2 Tvarování

Lisování práškovitých směsí se jeví jako technicky i ekonomicky výhodný způsob. Jeho použití je však možné jen pro ploché, nepřiliš tvarově složité tvary jejichž výška (tloušťka) je menší než délkový rozměr, resp. průměr. Používá se proto především při sériové výrobě rozměrově přesných výrobků. Lisovací formy jsou ocelové, ze speciálních slitin nebo ze slinutých karbidů. Směsi obsahující plastické jílové složky se lisují ovlhčené 5-12% vody, lisovací tlaky činí 20-60 MPa. Směsi neplastických surovin (oxidy, karbidy, nitridy ...) se lisují za přídavku organických látek (metylcelulóza, polyvinylalkohol, dextrin, vosky ...) zpravidla vyššími tlaky. Obecně platí, že je výhodné dosáhnout při lisování co nejvyšší hustoty vylisku a co možná homogenního rozdělení hustoty. Poslední požadavek je obtížné splnit zejména ve směru působení lisovacího tlaku. V okolí razníků působí vždy vyšší lisovací tlak, než v hlubších vrstvách materiálu. Proto se používá tzv. oboustranné lisování. Tím dosáhneme stejné hustoty v obou povrchových vrstvách, které přicházejí do kontaktu s razníkem, ale uprostřed vylisku bude opět hustota menší.

Homogenního rozdělení hustoty ve vylisku se lze přiblížit při použití izostatického lisování. Při tomto postupu se lisovací tlak vyvozuje prostřednictvím kapaliny na vylisek umístěný v pry-

žovém obalu. Takto se lisují např. keramická tělesa motorových zapalovacích svíček, ale i výrobky větší (žárovzdorné tvárnice, sklářské pánve, stolní nádobí). U zvláště rozměrných výrobků, kde by se lisováním nemohlo dosáhnout uspokojivé homogenity hustoty vylisku, se používá t.zv. dusání, tj. postupné zhutňování po vrstvách.

Plastickou směs keramických surovin lze tvarovat ručně (umělecké výrobky, hrnčířský kruh) nebo zcela mechanizovanými postupy. Průmyslová výroba je založena na homogenizaci, prohnětení a odvzdušnění plastické směsi na pásmovém lisu, z jehož ústí vychází nepřetržitý pás (t.zv. tažení). Volbou ústí se mění tvar a rozměry pásu, který lze jednoduše automaticky dělit na výrobky potřebných rozměrů. Takto se tvarují směsi na bázi jílových surovin (cihly, trubice, tyče), ale i směsi neplastické s přísadou organických plastifikátorů. Někdy se tažením získá pouze hrubý tvar, který se dolisuje, nebo po částečném vysušení a zpevnění se dále obrábí (např. porcelánové izolátory).

Tvarování vytáčením je používáno pro výrobu užitkového porcelánu. Jde vlastně o automatizovanou variantu práce na hrnčířském kruhu.

Podobně jako při lisování je třeba i při tažení neplastických surovin přidat organické látky (plastifikátory). Plastifikátor umožňuje plastické zpracování směsi neplastických surovin a dodává výrobku pevnost za syrova. Při použití organických plastifikátorů je třeba používat zvláštní teplotní režim při sušení a výpalu výrobků, kdy je třeba při určitých teplotách počítat s časovou prodlevou potřebnou pro odstranění (vyhoření) plastifikátorů.

Lití suspenze do sádrových forem se používá zejména pro tenkostěnné výrobky a výrobky složitých tvarů. Původně se používalo pouze pro suspenze obsahující jílovité složky. Tyto suspenze se peptizují (deflokulují), čímž je možné připravit stabilní tekuté suspenze při menším přidavku vody. Obsah vody u takových suspenzí činí min.30% a doba potřebná pro odsátí vody stěnou sádrové formy je řádově v minutách u tenkostěnných výrobků

a v hodinách pro výrobky silnostěnné.

Litím lze tvarovat i látky neplastické. Např. je možné odlévat výrobky z korundu a to tak, že jemně mletý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ztekucuje přidávkem minerální kyseliny.

#### 4.3.3. Sušení

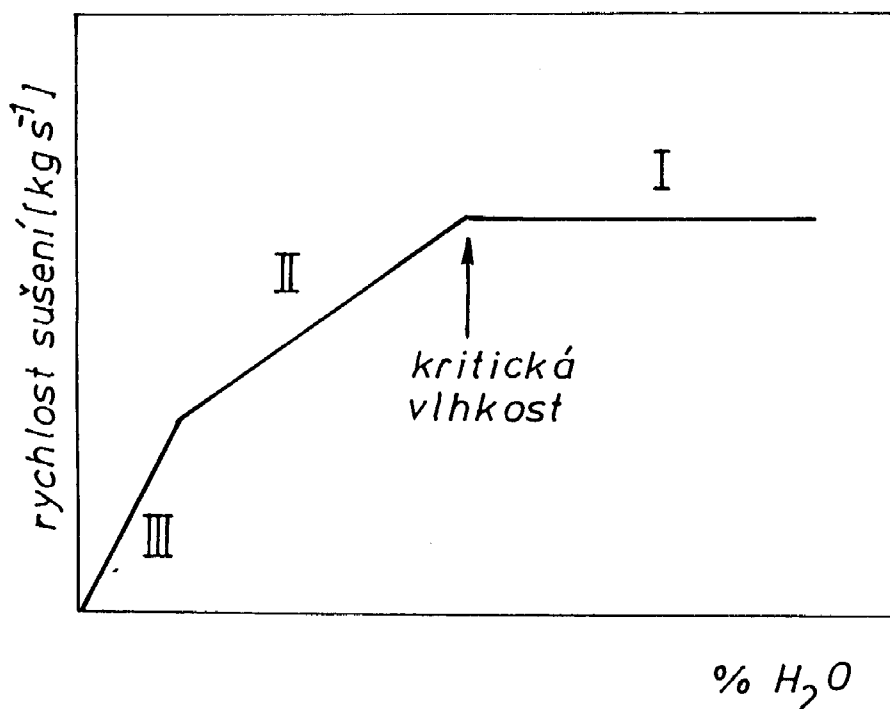
Výrobky, které získaly žádaný tvar použitím některých tvarovacích technologických postupů obsahují natolik velké množství vody, že je nutné před vlastním tepelným zpracováním je vysušit za určitého teplotního a vlhkostního režimu. Hlavním problémem je odstranit vodu co možná nejrychleji, avšak bez porušení tvaru a soudržnosti výrobků. V zásadě je možné rozlišit tři stadia sušení:

a) Voda zcela vyplňuje prostor mezi pevnými částicemi a navzájem je separuje. Při poklesu obsahu vody se přibližují pevné částice, dochází ke smrštění, ale pevné částice stále zůstávají odděleny vrstvami  $\text{H}_2\text{O}$ . Voda se odpařuje zhruba stejně jako by šlo o odpařování z volné hladiny. Rychlost vypařování je tedy za konstantní teploty, vlhkosti a rychlosti proudění vzduchu veličinou konstantní.

b) Obsah vody poklesl natolik, že se pevné částice dotýkají bodově nebo plošně. Voda zůstává v pórech mezi pevnými částicemi. V okamžiku, kdy vznikne takováto distribuce vody a pevných částic, rychlost vypařování začne klesat, protože hladina vody ustupuje dovnitř pórů a voda musí být transportována k povrchu ve formě par, které postupují prostory pórů.

c) Voda zůstává pouze na povrchu pevných částic ve formě tenkého filmu vázaného adsorbčními silami. Malé množství vody je vázáno v nejmenších pórech systému. Vzhledem k poměrně silné vazbě vody k pevným částicím rychlost vypařování dále klesá.

Z této představy lze odvodit závislost rychlosti sušení na obsahu vody (t.zv. sušící křivku). Je znázorněna na obr. 18. Je zřejmé, že nezávadný průběh sušení vyžaduje, aby rychlost vypařování byla menší, nebo rovna rychlosti transportu vody z



Obr. 18 Tři etapy sušení keramické směsi

hlubších vrstev. Pokud by rychlost sušení byla příliš velká, povrch výrobku by se smršťoval rychleji a vznikala by mechanická napětí. Jestliže tato napětí překročí mez pevnosti výrobku, vznikají ve výrobku trhliny. Z hlediska nezávadného sušení je tedy podstatná také distribuce teploty ve výrobku. Optimální režim pro sušení lze stanovit experimentálně, nebo na základě modelových představ.

Průmyslová praxe používá k sušení v podstatě dva druhy sušáren. Starším typem jsou periodicky pracující komorové sušárny. Velkosériová výroba vyžaduje kontinuální tunelové pece, jimiž procházejí výrobky uložené na vozících. U výrobků větších rozměrů je výhodné použít elektrického tepla vyvíjeného uvnitř výrobku elektrickou indukcí či Jouleovým teplem. Doba sušení kolísá od cca 15-30 minut (tenkostěnné výrobky) k řádově hodinám u rozměrnějších výrobků. Velkorozměrné lité výrobky zdravotnické keramiky vyžadují extrémně dlouhé doby sušení a jsou při sušení

velmi citlivé.

#### 4.3.4 Vysokoteplotní zpracování

Vypalovací teploty keramických materiálů leží nad  $1000^{\circ}\text{C}$ . Přitom probíhají chemické reakce, které determinují fázové složení keramiky. Současně nastává slinování, tedy děj povahy fyzikální, který vede ke zpevnění a zhutnění keramiky. Zpevnění souvisí se srůstem zrn pevné fáze nebo s jejich stmelením taveninou. Zhutnění se dosáhne snížením množství a velikosti pórů, po případě jejich vymizením.

Teplotní režim používaný při výpalu keramiky tvoří tři časové úseky:

##### 1. Vyhřátí keramiky na vypalovací teplotu

V tomto úseku je nutné volit přiměřenou rychlost vzestupu teploty, aby teplotní gradienty ve výrobku nevyvolaly mechanické napětí větší, než je mez jeho pevnosti. Z chemického hlediska jde v tomto úseku o dehydratační a rozkladné reakce (hydráty, uhličitany), přeměnu modifikací (korund, křemen..) a o reakce v pevné fázi.

##### 2. Výpal při maximální teplotě

Je ve srovnání s předcházející etapou krátkodobou záležitostí. Minimální doba je dána prohřátím výrobků při maximální teplotě v celé hmotě a dokonalým průběhem slinování. Teplota výpalu pro většinu výrobků leží mezi  $1000-1400^{\circ}\text{C}$ . Žárovzdorná a speciální keramika vyžaduje teploty vyšší (až  $1700^{\circ}\text{C}$  a v některých případech i kolem  $2000^{\circ}\text{C}$ ). Optimální vypalovací teplotu je třeba určit experimentálně, aby bylo dosaženo žádoucí pevnosti, pórovitosti a geometrických rozměrů výrobku (smrštění).

Praktická zkušenost ukazuje, že podle typu keramického materiálu je přípustná určitá odchylka od maximální teploty. V této souvislosti je udávána hodnota slinovacího intervalu jako rozmezí teplot, v němž v dané časové prodlevě proběhne slinovací proces, aniž dojde k deformaci výrobku. Z pohledu technologa je výhodné, když keramický materiál má slinovací interval široký, tj. kolísání teplot od stanovené maximální teploty je přípustné v relativně velkém intervalu. Širokým slinovacím intervalem se

vyznačuje např. porcelán, kde je přípustné kolísání vypalovací teploty v rozmezí 20°C. Některé keramické materiály mají naopak slinovací interval velmi úzký (cordieritová keramika).

### 3. Ochlazování keramiky

Není již tak citlivé na dodržení teplotního průběhu jako předcházející etapy. Rychlost ochlazování je opět limitována tím, aby gradienty napětí nepřekročily mez pevnosti výrobku, která je ovšem po výpalu již vysoká.

Podstatného urychlení slinování a dosažení vysokých hustot výrobků lze dosáhnout zcela novými technologickými postupy. Mezi ně patří na prvním místě žárové lisování (tlakové slinování). Slinování probíhá v zařízení (žárový lis), které dovoluje provádět slinování za vysoké teploty a zvýšeného tlaku. Mechanismus účinku tlaku na zvýšení rychlosti slinování lze odvodit z představ o průběhu slinovacího procesu. Vysoký tlak vede ke vzniku a urychlení makroskopického toku látky plastickou deformací pevných částic a zvětšuje účinné kontaktní plochy mezi částicemi. Prakticky je tento způsob používán u speciální oxidové keramiky a u karbidové a nitridové keramiky.

Žárové lisování je výhodné kombinovat s t.zv. reakčním slinováním, t.j. volit pro slinování takovou teplotu, při které probíhají v systému polymorfni přeměny a chemické reakce. Za těchto teplot jsou pevné látky snáze deformovatelné a slinování je tak dále urychlováno.

Popsané postupy pro urychlení slinovacího procesu vycházejí z představy, že slinovací aktivitu lze zvýšit za extrémních podmínek (tlak, teplota). Existují i postupy, které využívají poznatku, že slinovací aktivitu lze zvýšit změnou stavu povrchu pevných látek. K těmto postupům náleží metoda sol-gel. Při této metodě se na př. stabilizovaný sol  $\text{SiO}_2$  smísí s dalšími složkami v kapalném stavu, převede v chemicky homogenní gel a dehydratuje se. Takto připravený povrch gelovitých částic s homogenně rozptýlenými přísadami má vysokou slinovací aktivitu. Již za relativně nízkých teplot (cca 600-700°C) proběhnou jak reakce v pevné fázi, tak i vlastní slinování. Metoda sol-gel je často používána

k přípravě monodisperzních částic definovaného tvaru (t.zv. prekurzorových prášků), které slouží k přípravě inženýrské oxidové i neoxidové keramiky. Je také využívána k přípravě keramických vrstev na substrátech z různých materiálů.

Převážná většina keramických výrobků (zejména užitková, zdravotní a stavební keramika a tradiční žárovzdorné materiály) se vypaluje ve dvou typech průmyslových pecí. Jsou to kontinuální tunelové pece a periodické pece komorové.

Periodické pece klasické konstrukce, jakou se vyznačují pece komorové, mají dnes několik konstrukčních variant. Výhodou periodických pecí je především možnost výpalu výrobků různých tvarů a velikostí. Jsou proto vhodné zejména pro menší provozy a pro speciální výroby.

V současnosti v průmyslové výrobě zcela převažují pece tunelové, které jsou kontinuální a jimiž prochází keramické výrobky uložené na kolejových vozících. Jsou vytápěny plynem, těžkými oleji, nebo elektrickým proudem. Tepelná účinnost těchto pecí je oproti komorovým pecím zhruba dvojnásobná.

#### 4.4. H l a v n í d r u h y k e r a m i c k ý c h m a t e r i á l ů

Keramické materiály lze klasifikovat podle různých hledisek. Nejčastěji se uplatňuje hledisko makrostrukturní (hrubá a jemná keramika), obsah pórů (hutná, slinutá a pórovitá keramika), chemické a fázové složení. Z hlediska aplikačního je významné rozdělení keramiky podle funkčního použití, které ukazuje široké možnosti jejího uplatnění. Zejména v posledních letech se tyto možnosti značně rozšiřují, takže členění keramiky podle funkce vede k značnému počtu skupin keramických materiálů a nevystihuje vždy jejich chemickou a strukturní podstatu. Jedná se zejména o následující funkce:

- elektrické (izolační materiály, feroelektrika, piezoelektrika, polovodiče, pevné elektrolyty, elektrodové materiály aj.)
- magnetické (feromagnetika měkká a tvrdá)

- optické (materiály pro výbojky a lampy, laserové materiály, elektrooptické měniče, materiály pro paměťové systémy aj.)
- tepelné (konstrukční žárovzdorné materiály, izolační materiály, infračervené zářiče)
- mechanické (konstrukční keramika, materiály pro řezné nástroje, brusná keramika)
- chemické (chemicky odolná keramika, chemicky aktivní keramika, - nosiče katalyzátorů, senzory, keramické elektrody pro elektrochemické výroby)
- biologické (biokeramika pro medicijní účely)
- nukleární (reaktorová keramika pro nukleární techniku - nukleární palivo, ochranné a krycí materiály)

Pro některé funkce se nevyžadují špičkové speciální vlastnosti, ale kombinace vhodných vlastností. Např. stavební keramika musí vykazovat vedle dobrých mechanických vlastností i dobré vlastnosti tepelně izolační a odolnost vůči působení vody event. dalším složkám prostředí. U užitkové keramiky (porcelán, pórovina) vedle těchto vlastností přistupují i kritéria estetická.

Podrobný popis jednotlivých skupin materiálů členěných podle jejich funkce přesahuje rámec tohoto přehledného učebního textu. V dalším bylo zvoleno členění méně detailní, jež řadí jednotlivé typy keramických materiálů do obsahově širších skupin. Vedle kritérií aplikačních jsou tak zčásti respektovány i zvláštnosti chemického složení, jež je pro jednotlivé skupiny charakteristické.

#### 4.4.1. Tradiční keramika

Do této skupiny řadíme výrobky, které co do objemu výroby představují rozhodující podíl ve výrobě keramických materiálů. Jde o keramiku, jejíž hlavní surovinou (plastickou složkou) jsou jíly. Podle chemického složení jílu se rozlišují následující hlavní druhy tradiční keramiky:

porcelán - pórovina - kamenina - stavební keramika

Pro výrobu porcelánu se jako jílová složka používá kaolin. Typické složení surovinové směsi je 50% kaolinu, 25% křemen



a 25% živce (hmot.%). Tento poměru surovin se v určitých mezích mění podle jeho funkce. Existuje celá řada různých typů porcelánu v závislosti na použitých výchozích surovinách, jejich chemickém a mineralogickém složení a na jejich vzájemném poměru. Porcelán tedy není materiálem přesně definovaného a neměnného chemického nebo mineralogického složení. Po chemické stránce jsou rozhodujícími složkami  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a alkalické oxidy. Vlastnosti porcelánu, podobně jako i ostatní keramiky, však neurčuje pouze jeho chemické složení. V tomto směru je rozhodující fázové složení a způsob vzájemné orientace a spojení krystalických fází a fáze skelné.

Mikrostruktura porcelánu vzniká při tepelném zpracování (výpalu) vytvarované surovinové směsi. Nejdůležitější děje probíhají až za teplot vyšších než cca  $1100^\circ\text{C}$ . Jde o následující děje

1. tavení živce
2. vznik mullitu (buďto z jílového minerálu, nebo reakcí jílové složky s roztaveným živcem - t.zv. primární, resp. sekundární mullit)
3. rozpouštění  $\text{SiO}_2$  (křemen) v tavenině

Výsledkem těchto dějů je určité fázové složení porcelánu, které se podle druhu porcelánu pohybuje v následujících mezích:

mullit:	15-25 %
skelná fáze:	50-80 %
křemen:	5-25 %
crystalit:	6-10 %

V porcelánu převažuje skelná fáze (matrice) v níž jsou rozpůtleny drobné jehličkovité krystaly mullitu a větší zrnité krystaly křemene, jejichž povrch je někdy pokryt tenkou cristobalitou vrstvou. Skelná fáze není z hlediska chemického složení zcela homogenní.

Mikrostruktura porcelánu je tedy velmi mnohotvárná a uděluje porcelánu vlastnosti, jejichž kvantitativní míra může být dosti rozdílná. Pro polyfázový keramický materiál je charakteristické, že v důsledku rozdílných hodnot koeficientu teplotní roztažnosti

skelné a krystalické fáze vzniká uvnitř hmoty při ochlazení z vypalovací teploty napětí. "Toto napětí vyvolává vznik trhlinek



Obr. 19 Mikrostruktura porcelánu

uvnitř krystalů křemene, nebo na jejich rozhraní se skelnou fází a vytváří tak někdy i mikroskopicky viditelná defektní místa. Počet a rozsah těchto defektních míst determinuje mechanické vlastnosti porcelánu, zejména jeho pevnost v ohybu.

Pro výsledné vlastnosti porcelánu má zásadní význam teplotní zpracování vytvarované porcelánové směsi (výpal). Toto zpracování probíhá u klasického porcelánu na dvakrát. Při prvním výpalu na cca  $950^{\circ}\text{C}$  (přežah) se výrobek zpevní natolik, že může být po ochlazení opatřen tenkou povrchovou vrstvou (glazurou) a podroben konečnému výpalu za vyšší teploty  $1200 - 1450^{\circ}\text{C}$ . Glazura vytváří vlastní povrch výrobku a má nejen estetickou funkci, ale příznivě ovlivňuje mechanické a elektrické vlastnosti porcelánových výrobků při jejich používání. Pro klasický porcelán se může používat glazura, která obsahuje stejné složky, jako vlastní porcelánová hmota, ale v jiném poměrovém obsahu (obsahuje více tavidla, zpravidla živce). Pro elektrotechnický porcelán se používá

t.zv. hnědá glazura, obsahující  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  a  $\text{MnO}_2$ .

Některé údaje o vlastnostech porcelánu jsou shrnuty v tabulce 10.

Tabulka 10  
Vlastnosti porcelánu

Pevnost (MPa)	Elektrická pevnost
v tahu 25-40	( $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) 25-60
v ohybu 40-200	ztrátový činitel
v tlaku 300-550	při $20^\circ\text{C}$
	$\text{tg} \cdot 10^4$ 50 Hz 170-250
součinitel délkové teplotní	1 MHz 60-120
roztažnosti ( $20-600^\circ\text{C}$ )	
$\alpha \cdot 10^7$ ( $\text{K}^{-1}$ ) 35-60	Měrný odpor ( $\Omega\text{cm}$ )
	$100^\circ\text{C}$ $10^8-10^{12}$
Teplná vodivost ( $20-100^\circ\text{C}$ )	$600^\circ\text{C}$ $10^3-10^5$
( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) 1,2-1,6	
Obj. hmotnost	Permitivita
( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 2,3-2,65	(50 Hz) 6
Nasákavost (%) 0	Modul pružnosti 60 - 160
	v tahu E(GPa)
Max. teplota použití	
v oxid. atmosféře bez	
zatížení ( $^\circ\text{C}$ ) 1100	

Mechanická pevnost porcelánu je srovnatelná s hodnotami, jež jsou charakteristické pro běžné typy užitkových skel. Porcelán se zvýšeným obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , používaný pro výrobu elektrických izolátorů dosahuje maximálních hodnot mechanických pevností, zatímco porcelán klasického složení vykazuje hodnoty na dolní hranici uvedeného rozpětí. Elektrické vlastnosti charakterizují porcelán jako velmi dobrý izolant. Nízký koeficient teplotní roztažnosti

a dobrá chemická odolnost jsou základem pro použití porcelánu jako laboratorního nádobí a pro další technické účely.

Vedle porcelánu existuje, jak bylo dříve uvedeno celá řada technicky významných výrobků, které řadíme do skupiny tradiční keramiky. Jejich chemické složení je od porcelánu poněkud odlišné v důsledku použití méně čistých surovin, zejména jílové složky.

Nejblíže k porcelánu mají materiály, v nichž je část kaolinu nahrazena méně kvalitními jíly a při jejichž výrobě se vedle živce přidávají další složky s funkcí taviv (vápenec, dolomit, mastek). Po výpalu (1250-1300°C) není takový materiál průsvitný a jeho povrch se opatřuje bílou nebo různě zbarvenou glazurou. Používá se pro výrobu zdravotnické keramiky pod názvem Diturvit. Diturvit má dobrou mechanickou pevnost (cca 40 MPa) a nízkou nasákavost (do 0,5%)

Náhradou kaolinu méně kvalitními t.zv. pórovinovými jíly se vyrábí pórovitý materiál souhrnně označovaný jako pórovina. Podobně jako u porcelánu nejde o jediný z chemického hlediska jednoznačně definovaný materiál. Jeho složení kolísá v dosti širokých mezích v závislosti na druhu použitých surovin. Základními složkami zůstávají  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a alkalické oxidy, i když některé druhy póroviny obsahují i další oxidy (např. CaO) v množství až cca 10%. Při výpalu (1150-1280°C) vzniká ne zcela slinutý materiál, takže jeho pórovitost je větší než 10% a jeho pevnost v ohybu je relativně nízká (pod 30 MPa v ohybu). Používá se k výrobě obkladaček a někdy i pro levnější užitkové a dekorační předměty. Glazování povrchu je zpravidla nutností, protože glazura vytváří povrchovou vrstvu nepropustnou pro vodu. Pro některé technické účely (diafragmy, bakteriologické filtry...) se naopak využívá vysoké pórovitosti, t.j. takové výrobky se neglazují.

Jestliže jílovou složku ve směsi keramických surovin nahradíme t.zv. kameninovými jíly vzniká kamenina. Jde o hutnou keramiku, zbarvenou žlutě až hnědě, s nasákavostí do 7% s dobrými mechanickými vlastnostmi a s velmi dobrou chemickou odolností. Je také velmi dobrým elektrickým izolátorem. Používá se k výrobě kanalizačních rour, dlaždic a elektrických izolátorů. Povrch

těchto výrobků se často glazuje a to tak, že na konci výpalu se do pece vnáší NaCl ve formě par nebo roztoku, který chemickou reakcí s povrchem kameniny vytváří hladkou vrstvičku ze směsi křemičitanů.

Technicky neobyčejně významná je skupina stavební keramiky, která zahrnuje především cihlářské výrobky. Základní surovinou jsou hlíny a jíly, k nimž se někdy přidává písek, struska, elektrárenské popílky a další složky, které vlastně plní funkci ostřiva. Chemické složení cihlářských hlín a jílu je opět dosti variabilní. Na závadu je především obsah síranů ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  - hydratací a následnou expanzí může nastat porušení výrobku), dále pyritu (hnědé až černé dutiny a protavená místa) a konečně vadí obsah vápence (výpalem přechází na  $\text{CaO}$ , který hydratuje a expanduje). Vypalovací teplota je relativně nízká ( $900-1000^\circ\text{C}$ ) a hlavními výrobky jsou cihly, krytina a další stavební prvky. Vlastnosti záleží na složení surovinové směsi a na teplotě a době výpalu (stupeň slinutí). Pevnost v tlaku plných výrobků dosahuje až  $60 \text{ MPa}$ , objemová hmotnost  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , tepelná vodivost  $2,3-2,9 \text{ kJ h}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  a teplotní roztažnost činí cca  $50\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$ . U lehčených cihel s vysokou pórovitostí (např. v důsledku použití spalitelných příměsí) klesá objemová hmotnost, pevnost i tepelná vodivost.

#### 4.4.2 Technická keramika

Název této široké skupiny keramických materiálů není zcela výstižný, neboť i keramika na bázi tradičních přírodních surovin může mít technické využití. Až na výjimky (keramika na bázi mastku) spočívá hlavní odlišnost této skupiny materiálů v tom, že výchozími surovinami jsou látky syntetické. Syntetické suroviny se vyznačují definovanými a spolehlivěji reprodukovatelnými chemickými i fyzikálními vlastnostmi, než suroviny přírodní.

##### Keramika na bázi soustavy $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Základní surovinou pro výrobu keramických materiálů v soustavě  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  je mastek ( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a jíl. Podle po-

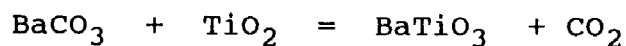
měru těchto dvou surovin a množství dalších přísad (živec,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ...) vzniká keramika steatitová, cordieritová nebo forsteritová. Názvy těchto keramických materiálů jsou odvozeny od převládající krystalické fáze, resp. výchozí suroviny (steatit - mastek). V případě steatitové keramiky převažuje krystalická fáze enstatitová ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Forsterit je binární sloučenina z téže soustavy, ale bohatší na MgO ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Cordierit je sloučeninou ternární o složení  $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ .

Všechny tyto typy materiálů mají velmi dobré izolační vlastnosti, takže jejich hlavní použití je v elektrotechnice. Cordierit se navíc vyznačuje nízkým koeficientem délkové roztažnosti ( $15 \cdot 10^{-4}$ ), takže je velmi odolný k teplotním rázům a má zanedbatelnou dilataci. Těchto vlastností se využívá při použití cordieritové keramiky jako nosiče katalyzátoru pro čištění výfukových plynů automobilových motorů.

### Keramika na bázi $\text{TiO}_2$ a titaničitanů

Jde o širokou skupinu materiálů významných pro elektrotechniku a elektroniku. Relativně nejjednodušším typem je rutilová keramika, která obsahuje cca 90%  $\text{TiO}_2$  ve formě vysokoteplotního rutilu (teplota přeměny cca  $900^\circ\text{C}$ ). Výchozí anatas, resp. rutil (po kalcinaci) je pojen přísadkou cca 5% jílu nebo bentonitu. Rutilová keramika se vyznačuje vysokou permitivitou (dielektrickou konstantou), která může dosáhnout až hodnoty 85.

Dalšími materiály v této skupině jsou ortotitaničitan hořečnatý  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  a  $\text{CaTiO}_3$  (perovskit). Nejvýznamnějšími materiály jsou materiály soustavy  $\text{BaO-TiO}_2$ , zejména však titaničitan barnatý  $\text{BaTiO}_3$ , který je základem feroelektrických dielektrik. Vyznačuje se extrémními hodnotami permitivity (až 12000), které mohou být modifikovány např. substitucí  $\text{Ba}^{2+}$  iontů ionty  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ . Feroelektrické chování  $\text{BaTiO}_3$  je omezeno na teploty do  $120^\circ\text{C}$  (t.zv. Curieho bod). Výroba  $\text{BaTiO}_3$  je založena na vysokoteplotní syntéze  $\text{BaCO}_3$  a  $\text{TiO}_2$  za teplot 1100-1300 $^\circ\text{C}$ , kterou lze formálně popsat rovnicí



Ve skutečnosti je průběh reakce složitější a ke konečnému produktu vede přes řadu meziproductů. Syntetizovaný BaTiO<sub>3</sub> se rozemele a za přídavku organických plastifikátorů se formuje do žádoucího tvaru a vypaluje do slinutí. Proces slinutí vyžaduje teplotu 1400°C a oxidační atmosféru, která zabraňuje redukci titanu na nižší oxidační formu.

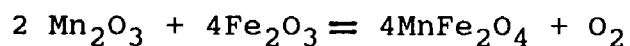
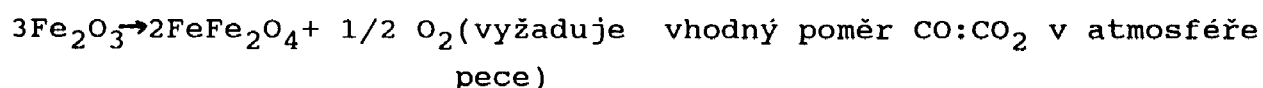
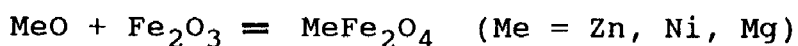
Významnou vlastností BaTiO<sub>3</sub> je vedle vysoké permitivity a feroelektrického chování i piezoelektrický efekt. Pro tyto účely se k BaTiO<sub>3</sub> přidává PbTiO<sub>3</sub>, resp. ještě další sloučeniny. Výhodné piezoelektrické vlastnosti má t.zv. PZT keramika, která se připravuje modifikací základní soustavy PbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>. Speciálními postupy je možné připravit transparentní keramiku, která je vhodná pro optoelektronické účely.

Redukčním výpalem nebo dopováním BaTiO<sub>3</sub> malým množstvím oxidů vzácných zemin je možné připravit keramiku, která se vyznačuje polovodivými vlastnostmi.

### Feritová keramika

Ferity jsou sloučeniny typu MeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jejichž význačnou vlastností je feromagnetismus. Technicky využívané ferity obsahují více druhů kationtů (Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd), jejichž izomorfni záměnou lze magnetické vlastnosti regulovat.

Při výrobě feritů se výchozí oxidy nebo uhličitany mísí a vzniklá směs se zahřívá (předreaguje) na teplotu, která je nižší, než vlastní vypalovací teplota, ale zaručuje již syntézu příslušného feritu. Jde o následující chemické reakce:



Produkt, který vzniká uvedenými reakcemi se rozemele a tvaruje za přídavku organického plastifikátoru. Slinování probíhá za

teplot 1000-1400°C. Vedle teploty je třeba s ohledem na žádané magnetické vlastnosti volit i vhodné složení atmosféry. Pro uchování oxidačně-redukčních poměrů vzniklých při výpalu je účelné kontrolovat i rychlost chlazení výrobku a atmosféru, v níž chlazení probíhá.

### Supravodivá keramika

Výzkum supravodivosti se datuje od r. 1911, kdy byl tento jev poprvé popsán u rtuti. Při měření elektrického odporu za teplot dosažitelných při ochlazování kapalným heliem byl zjištěn náhlý pokles při  $T = 4,2$  K prakticky na nulovou hodnotu. Až do r. 1986 byl tento jev popsán pouze u některých kovových slitin na bázi niobu a dalších kovů. Kritická teplota  $T_c$  pod níž se objevuje supravodivost, je u všech kovových supravodičů dosažitelná pouze ochlazováním kapalným heliem. To prakticky vylučuje technické využití zatím známých kovových supravodičů.

V r. 1986 publikovali Müller a Bednorz objev supravodivosti u keramických oxidových materiálů v soustavě La - Ba - Cu - O. Kritická teplota těchto materiálů  $T_c$  činila 48 K. V r. 1987 a v letech následujících byly syntetizovány supravodivé keramické materiály na bázi soustavy Y - Ba - Cu - O, z nichž je nejčastěji uváděn materiál o složení  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  s kritickou teplotou kolem 90 K, kterou lze dosáhnout v kapalném dusíku. Těmito objevy se otevřela cesta pro využití supravodivosti v silnoproudé elektrotechnice (bezztrátový přenos elektrické energie s nízkým napětím, elektrické točivé stroje o vysoké účinnosti...) i v elektronice.

Výzkum supravodivosti, zejména pokusy o syntézu keramických supravodičů s vyšší hodnotou  $T_c$  úspěšně pokračují. V současné době jsou slibné materiály analogické materiálům soustavy Y - Ba - Cu - O, v nichž je yttrium substituováno jinými prvky vzácných zemin. Také materiály typu  $(BiO)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ , nebo  $(TlO)_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$  se jeví jako nadějně.

O mechanismu supravodivosti existuje více teorií. V případě keramických oxidových supravodičů se zdá, že supravodivost vzniká u materiálů se strukturou perovskitu s deficitem kyslíku a za



koexistence dvojmocné a trojmocné mědi.

Syntéza supravodivých materiálů není příliš obtížná. Spočívá v kalcinaci homogenní směsi výchozích látek (nejčastěji příslušných oxidů a karbonátů) za teploty 900-950°C. Potom následuje rozemletí kalcinátu na prášek, slisování do žádoucího tvaru a sliňování (opět při cca 900-950°C) a temperování při cca 500-700°C nejlépe v atmosféře kyslíku. Obtížné je tvarování do technicky použitelného tvaru, kdy je třeba někdy užít i jiných technik, než je lisování. Také teplotní režim při sliňování a temperování je nutné zvolit tak, aby byl získán co možná nejvyšší podíl supravodivé fáze.

Vedle této "keramické" cesty přípravy oxidových supravodičů existují další metody přípravy, vhodné zejména pro tenké supravodivé vrstvy na pevných inertních podložkách (koprecipitace, sol-gel ...).

#### 4.4.3 Žárovzdorná a velmi tvrdá keramika

Odolnost vůči vysokým teplotám a tvrdost patří mezi základní vlastnosti, jimiž se vyznačuje v menší nebo větší míře většina keramických materiálů. Existují však keramické materiály, u nichž alespoň jedna z těchto vlastností dosahuje zvláště výrazné hodnoty. V podstatě lze vymezit dva základní druhy těchto materiálů.

První skupinu tvoří žárovzdorné materiály pro průmyslové pece, které se vyznačují hrubozrnnou strukturou, jež je tvořena částicemi ostřiva rozptýlenými v jemněji utvářené matici. Tyto materiály se vyrábějí ve velkém množství a spotřebují se zejména v hutnictví (cca 60 %) a dále v průmyslu skla, maltovin a v dalších průmyslových odvětvích.

Druhou skupinu tvoří materiály zpravidla na bázi jednoduchých chemických sloučenin, s jemnou strukturou, s náročnými požadavky na kvalitu surovin, řízení výroby a s přísnými tolerancemi v hodnotách požadovaných vlastností. Neobvykle vysoké požadavky na tento typ keramických materiálů jsou důvodem pro to, aby mnohé z těchto výrobků byly řazeny do skupiny t.zv. inženýrské

keramiky (high tech ceramics, advanced ceramics, engineering ceramics). Některé z těchto materiálů ( $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ ) se vyznačují příznivými hodnotami mechanické pevnosti v ohybu a náleží do skupiny keramiky konstrukční.

### Žárovzdorné materiály pro průmyslové pece

Výroba hrubé žárovzdorné keramiky vychází především z přírodních surovin. Vzhledem k závislosti kvality těchto surovin na lokální charakteristice jejich ložisek, získávají se materiály s dosti proměnlivými vlastnostmi.

Z hlediska chemického složení je podstatný zejména obsah  $SiO_2$ , který je vodítkem pro rozdělení těchto materiálů na:

- a) kyselé (dinas a "kyselý" šamot)
- b) neutrální (korundová, mullitová, chromitová a forsteritová keramika)
- c) zásadité - bazické (magnezitová, chrommagnezitová a dolomitová keramika)

Pro praktické účely se schopnost odolávat vysokým teplotám (žárovzdornost) stanovuje jednoduchou usanční zkouškou za pomoci t.zv. žároměrek. Jsou to trojboké jehlany o výšce 62 nebo 30 mm, jejichž složení je odstupňováno tak, aby se deformovaly při různých teplotách. Za teplotu žároměrné deformace se pokládá teplota, při níž se ohnutý jehlánek právě dotkne špičkou podložky, je-li zahříván rychlostí  $3-5^{\circ}C.min^{-1}$ . Žárovzdornost se vyjadřuje číslem odpovídající standardní žároměrky. Dolní hranici žárovzdornosti udává žároměrka č. 26, jejíž deformace nastává při teplotě  $1580^{\circ}C$ . V praxi to znamená, že materiál o této žárovzdornosti nemůže být použit za teplot nad  $1580^{\circ}C$ . Skutečná maximální teplota použití keramického materiálu závisí na tom, zda bude vystaven mechanickému namáhání a po jakou dobu, dále na okolním prostředí a způsobu interakce s jeho složkami. Rozhodující přitom může být úbytek materiálu korozi, dosažení určité trvalé deformace nebo pokles pevnosti na kritickou hodnotu.

Pro daný účel vybíráme proto žárovzdorný materiál na základě několika kritérií:

1. Žároměrná deformace (žárovzdornost)

2. Mechanické a tepelné vlastnosti (pevnost, deformace pod zatížením za zvýšených teplot, odolnost k teplotním rázům, otěruvzdornost, tepelná vodivost)

3. Chemická stabilita (koroze taveninami a plyny, interakce s jinými druhy materiálů...)

#### Oxidová keramika

Zahrnuje žárovzdorné a velmi tvrdé materiály, tvořené buď výlučně, nebo alespoň převážně jediným oxidem. Připravují se z práškovité formy příslušného oxidu a to slinutím za vysoké teploty. Výsledkem je hutný jemnozrnný polykrystalický materiál, stabilní za vysokých teplot v oxidační atmosféře s vysokou mechanickou pevností. Vlastnosti některých druhů oxidové keramiky shrnuje tabulka 12. Maximální teplota použití se vztahuje na materiál bez mechanického zatížení a na oxidační prostředí. Údaje o pevnosti  $ZrO_2$  v ohybu se týkají stabilizovaného oxidu. Nejrozšířenějším materiálem této skupiny je slinutý korund, který je používán jako konstrukční materiál pro vysoké teploty (trubice, kelímky) a pro výrobu izolátorů zapalovacích svíček. Čistý slinutý korund obsahuje nečistoty pouze v desetinách event. v setinách procent, zatímco slinutý korund obsahuje přísady v množství cca 5 %, jež usnadňují slinování (masek, kaolín,  $CaCO_3$ ,  $AlPO_4$ ).

V případech, kdy žárovzdornost slinutého korundu není postačující, používá se stabilizovaný  $ZrO_2$ . Oxid zirkoničitý nemůže být používán v čistém stavu, neboť za teploty  $1100^\circ C$  přechází nízkoteplotní monoklinická modifikace v tetragonální za značné objemové změny. Této modifikační změně se lze vyhnout, jestliže  $ZrO_2$  tepelně zpracujeme s 5-15 mol. % oxidů, krystalizujících v kubické soustavě (např.  $CaO$ , nebo  $Y_2O_3$ ). Tím se  $ZrO_2$  převede v pevný roztok obou oxidů, takže vzniká kubická modifikace  $ZrO_2$  stálá v celé oblasti teplot. Nízká tepelná vodivost tohoto typu keramiky způsobuje její malou odolnost vůči teplotním změnám. Chemická stabilita  $ZrO_2$  umožňuje tavit v kelímcích ze  $ZrO_2$  speciální kovy a slitiny. V kombinaci s  $Y_2O_3$  vzniká materiál s vynikající elektrickou vodivostí, který má mnohostranné použití (keramické topné články, pevný elektrolyt pro palivové články, tzv. kyslíkové sondy ke stanovení koncentrace kyslíku v plynech nebo

Materiál	Hlavní chem. složky (hmot %)	Převládající fáze	Hlavní suroviny
Dinas	93-97 SiO <sub>2</sub> 0,2-2,5 CaO	crystalit, tridymit	křemence
šamot	15-46 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50-80 SiO <sub>2</sub>	mullit, skelná fáze	jíl
sillimanitový			
a mullitový	60-75 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20-40 SiO <sub>2</sub>	mullit	jíl Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kyanit, sillimanit
korundový	80-98 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0-10 SiO <sub>2</sub>	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (korund)	tavený korund, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , jíl
magnezitový	83-95 MgO 3-8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO-periklas	magnezit
dolomitový	32-45 MgO 32-60 CaO SiO <sub>2</sub>	MgO-periklas, CaO	dolomit
forsteritový	40-58 MgO 30-39 SiO <sub>2</sub>	2MgO-SiO <sub>2</sub> -forsterit	olivín, magnezit
chromitový	35-45 Cr O 10-20 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
zirkonsilikátový	10-25 MgO 10-25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	spinely	chromová ruda
tavený, odlévaný	45-66 ZrO 30-50 SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub>	zirkon
	47-54 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30-41 ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (baddeleyit)korund	zirkon, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	10-14 SiO <sub>2</sub>		
silicium-karbidový	50-90 SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	SiC	SiC, jíl
uhlíkový	90-98 C	C (amorfní)	koks, dehet

## Vlastnosti oxidové keramiky

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 85-95%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,5% (stabilizovaný)	ZrO <sub>2</sub>	MgO	BeO
Objemová hmotnost (kg.m <sup>-3</sup> )	2600-3300	3980	5400	2500-3200	2900
pevnost v ohybu (MPa)					
při 20°C	200-300	300-400	100-200	100	100
při 1200°C	50-100	100-150	80	60	10-20
pevnost v tlaku (MPa)	2000-3000	3000-4000	2000	1400	800
modul pružnosti v tahu (GPa)	200-400	400	150-210	200-300	300-400
tepelná vodivost (W.m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	5-10	10	2	30	200
součinitel délkové teplotní rozsaznosti 20-1000 (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	5-6	8,5	10,0	13,5	8,5-9
maximální teplota použití (°C)	1600	1800	2000	2000	1800

taveninách za vysokých teplot).

Obecnou nevýhodu keramických materiálů - křehkost - se podařilo v posledních letech značně potlačit u částečně stabilizovaného  $ZrO_2$  (PSZ). Stabilizující příměsí je v tomto případě MgO, přidávaný v množství 3-9 %. Stabilizace  $ZrO_2$ , tedy přechod na kubickou formu probíhá v takovém případě jen částečně, takže v hotovém výrobku je vedle kubické formy přítomen i monoklinický a tetragonální  $ZrO_2$ . Při mechanickém zatížení takového materiálu nastává šíření trhlin v důsledku šíření napěťové vlny. Deformační energie způsobující šíření trhliny se u PSZ (partially stabilized zirconia) spotřebuje na přeměnu tetragonální formy v monoklinickou a tím se další šíření trhliny a tedy i lomu materiálu zastaví. Pevnost v ohybu takového materiálu pak může činit až 1000 MPa a jeho vysoká lomová houževnatost umožňuje, aby byl používán jako konstrukční materiál na př. ve strojírenství. Je vhodný tam, kde speciální kovové slitiny nevyhovují, např. pro vysoké teploty a agresivní prostředí (trysky, ložiska, součásti Diesellových motorů). Je také uvažován jako materiál pro výrobu t.zv. celokeramického (adiabatického) motoru.

Z dalších materiálů na bázi oxidů je možno uvést slinutý BeO používaný při konstrukci částí jaderných reaktorů. Přes jeho vynikající tepelnou odolnost a vysokou teplotu tání je jeho používání silně omezeno pro jeho toxicitu a snadnou těkavost, zejména za přítomnosti vodní páry. Vysokou teplotou tání a vynikající chemickou stabilitou se vyznačuje  $ThO_2$ . Používá se proto jako materiál na kelímky pro tavení kovů.

Do skupiny oxidových materiálů lze zařadit i keramiku na bázi  $TiO_2$ , o které bylo pojednáno již dříve.

### Neoxidová keramika

Do této skupiny materiálů náleží keramika na bázi nitridů, karbidů, boridů a silicidů a grafitu. Strukturou a chemickými vlastnostmi se tyto materiály značně liší od keramiky oxidové. U neoxidových sloučenin převažuje vazba kovalentní nebo kovová na

rozdíl od iontové vazby, která je charakteristická pro keramiku oxidovou. Neoxidové materiály s kovalentní vazbou ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN) mají vysoký elektrický odpor a polovodivé chování. Materiály s vazbou kovovou ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{UC}$ ,  $\text{WC}$ ) se svými vlastnostmi blíží kovům.

Neoxidová keramika obtížně slinuje, takže je nezbytné použít vysokých teplot a vzhledem k jejich chemické povaze atmosféru bez kyslíku. Často je nutné použít speciálních postupů - tlakového slinování nebo reakčního slinování. Použití těchto materiálů za vysokých teplot je většinou omezeno jen na neutrální nebo redukční atmosféru, resp. vakuum.

Nejrozšířenějším karbidem je karbid křemíku -  $\text{SiC}$ , který má již tradiční použití jako brusivo (práškovité, brusné papíry a kotouče), nebo jako materiál pro elektrické topné články (v.zv. silitové). Dnes je jeho použití rozšířeno i pro součásti průmyslových pecí. Za teplot do  $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$  není vyloučeno jeho použití v oxidační atmosféře, neboť zhruba od  $1000^\circ\text{C}$  vzniká na povrchu výrobků z  $\text{SiC}$  tenký film  $\text{SiO}_2$ . V inertní atmosféře lze  $\text{SiC}$  používat až do teploty  $2200^\circ\text{C}$ .

Technický význam má dále karbid boru -  $\text{B}_4\text{C}$ , který se vyznačuje vysokou tvrdostí i žárovzdorností. Vyrábí se rozkladem  $\text{B}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{H}_3\text{BO}_3$  petrolejovým koksem nebo grafitem v odporové nebo obloukové peci. Vedle součástek odolných vůči abrazi se z něj vyrábějí kontrolní tyče a ochranné štíty v jaderných reaktorech. Také další karbidy ( $\text{UC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ) nalézají speciální technické využití.

Ze skupiny nitridů mají technický význam nitrid boru - BN a nitrid křemíku -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Mezní teplota použití nitridu boru v inertní atmosféře činí  $3000^\circ\text{C}$ . Vyskytuje se v hexagonální formě (výborná odolnost vůči změnám teploty), nebo jako kubický (t.zv. Borazon) s nejvyšší tvrdostí vedle diamantu. Nitrid křemíku nalézá vzhledem k dobré tepelné vodivosti a nízké teplotní roztažnosti uplatnění jako konstrukční materiál (plynové turbíny) a je jedním z kandidátů (spolu se  $\text{ZrO}_2$ ) pro výrobu adiabatického celokeramického Dieselova motoru.

Také žárovzdorné boridy (např.  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ) jsou pro svoji stabilitu za vysokých teplot ( $2500^{\circ}C$ ) vhodnými materiály pro vysokoteplotní aplikace. Ze silicidů je nejvýznamnější disilicid molybdenu -  $MoSi_2$ , který je používán jako elektrický topný článek až pro teploty  $1650^{\circ}C$  v oxidační atmosféře (Kantal Super). Vlastnosti dvou hlavních druhů neoxidové keramiky ( $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ) shrnuje tabulka 13.

Jedním z nejvýznamnějších a již od druhé světové války v rozsáhlé míře technicky používaným materiálem je grafit. Jde spíše o skupinu materiálů, protože variabilita vlastností v závislosti na výchozích surovinách (obvykle petrolejový koks), výrobním postupu a teplotě vypalování, je velmi široká. Pro vlastnosti grafitových materiálů je rozhodující obsah grafitu (stupeň grafitizace), velikost a orientace jeho krystalů a objem pórů, které jsou v materiálu vždy obsaženy. Vedle grafitu (krystalického uhlíku) obsahuje materiál i uhlík amorfni. Je tedy možné připravit souvislou řadu materiálů od materiálů grafitových, v nichž převažuje krystalický grafit, až po materiály nekrystalické. Grafitové materiály se vyznačují anizotropií, která vyplývá z jejich vrstevnaté struktury. Tato anizotropie jednotlivých krystalů se promítá i do polykrystalického materiálu a je tím větší, čím vyššího stupně orientace krystalů se dosáhne. Vlastnosti ve směrech na sebe kolmých se tak mohou lišit až dvojnásobně. Grafitové materiály se vyznačují vysokou mechanickou pevností ještě při teplotách  $1000^{\circ}C$ , mají dobrou tepelnou vodivost a poměrně příznivou teplotní roztažnost. Jsou proto neobyčejně odolné vůči teplotním rázům. Stabilita grafitových materiálů v oxidačním prostředí je omezená. Již od teploty  $500^{\circ}C$  se grafit začíná oxidovat, ale rychlost oxidace je relativně malá. Z poměrně širokého spektra aplikačních možností vyniká rozsáhlé použití grafitu v nukleární technice.

Zmíněné vlastnosti grafitových materiálů jsou dovedeny do extrémních hodnot u t.zv. pyrolytického grafitu, který se připravuje pyrolýzou metanu. Přitom vzniká hutná grafitová vrstva s výraznou anizotropií, která má vyšší odolnost k oxidaci, řádově



vysšší mechanickou pevnost a několikanásobně vyšší tepelnou vodivost.

Pro výrobu kompozitních materiálů jsou významná grafitová vlákna s vysokou mechanickou pevností.

#### 4.4.4. Biokeramika

K náhradě poškozených nebo nemocných částí živé tkáně a kostí byly až do nedávna výhradně používány kovové a polymerní materiály. Přes značné úspěchy projevují se u těchto materiálů zejména po delším čase aplikace závažné nedostatky. Implantáty časem ztrácejí pevnost, jejich funkce se zhoršuje a v krajním případě může dojít až k jejich destrukci. Souvisejícím problémem je senzitivita lidské tkáně k cizím materiálům, která je příčinou vzniku neadherentního pouzdra, jež izoluje implantát od okolní tkáně. Tloušťka pouzdra závisí od druhu implantovaného materiálu a souvisí i s jeho funkcí. Na rozhraní mezi implantátem a živou tkání tak nastává frikční pohyb a dochází k poškození tkáně i povrchu implantátu. Poškozené buňky lidské tkáně a mikročástice implantátu způsobují nepříznivé efekty, jejichž intenzita závisí na individuálním chování lidského organismu. Přibližně od šedesátých let tohoto století se proto provádí systematický intenzivní výzkum možností použití nového biomateriálu - biokeramiky a bioskel.

Z hlediska interakce materiálu s živou tkání rozlišujeme čtyři typy odezvy:

1. materiál je toxický a způsobuje odumírání okolní živé tkáně
2. materiál je netoxický a resorbovatelný, t.j. může být postupně nahrazen okolní tkání
3. materiál je netoxický a inaktivní (inertní), po jeho implantaci vzniká tenké neadherentní vláknité pouzdro
4. materiál je netoxický a bioaktivní, po jeho implantaci vznikají interfaciální vazby s okolní tkání

U keramických materiálů lze pozorovat všechny čtyři typy odezvy.

Resorbovatelné biomateriály slouží jako dočasná výplň, resp. výztuž, neboť po jisté době jsou nahrazovány okolní tkání. Pro-

růstání a postupná asimilace závisí především na aktivitě živé tkáně, která při postupné destrukci implantátu musí jeho funkci v dostačující míře nahrazovat. Resorbovatelné biomateriály mohou být tedy používány pouze pro dočasné náhrady, u nichž se nepředpokládá větší mechanické zatížení. Z keramických materiálů mohou být jako resorbovatelné materiály použity materiály na bázi trikalciumfosfátu  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , jejichž aplikace byla již klinicky ověřena zejména v dentální medicíně. Keramika tohoto typu se ve fyziologickém prostředí postupně rozpouští, vzrůstá její porozita a vzniklé póry prorůstá živá tkáň. Rychlost resorbce závisí na druhu materiálu a způsobu jeho přípravy. Molekulární poměr CaO a  $\text{P}_2\text{O}_5$  se může lišit od trikalciumfosfátu (kolísá od 3:1 až k 1:1).

Inaktivní biokeramické materiály jsou používány k protetickým účelům nebo jako schránky elektronických stimulátorů. Slinutý korund s vyleštěným povrchem má vynikající odolnost vůči korozi, mechanickému otěru a dostatečnou mechanickou pevnost pro náhrady kyčelních kloubů. Pórézní korundové materiály jsou používány zvláště jako jednotlivé zubní implantáty a pro fixní dentální protézy. Korund může být použit pro výrobu elektronických stimulátorů. Kvalitnější schránky stimulátorů lze získat částečnou nebo úplnou náhradou korundu keramikou z oxidu tantalu ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ).

Uhlíkové materiály používané v klinické praxi jsou v podstatě trojího druhu:

- pyrolytický uhlík (LTI - low temperature isotropic carbon)
- skelný uhlík (glassy, vitreous, polymeric carbon)
- uhlík připravený depozicí z par (ULTI - ultralow temperature isotropic carbon)

Z uhlíku typu LTI se vyrábějí srdeční chlopně, depozicí par uhlíku na vhodném substrátu se připravují cévní implantáty. Depoňovaná vrstva může sloužit jako ochrana implantátu z jiných materiálů. Použití skelného uhlíku je omezeno pouze na případy, kdy není požadována mechanická pevnost.

Bioaktivní (povrchově aktivní) keramika se vyznačuje schopností reakce s fyziologickým prostředím (tkáň, kost). Z keramic-

kých materiálů se touto schopnost vyznačují materiály na bázi hydroxyapatitu  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , které jsou používány jako ortopedické a dentální implantáty. Po implantaci vzniká chemická vazba s kostí, jejíž pevnost převyšuje pevnost samotné kosti. Používané materiály se liší porozitou. Hutný hydroxyapatit i jeho mikro a makroporézní forma se neliší biokompatibilitou. K prorůstání materiálu tkání dochází zvláště u makroporézních materiálů s průměrem pórů cca 100  $\mu\text{m}$ .

Na bázi soustavy  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  byla připravena řada povrchově aktivních bioskel, které mohou rovněž vytvářet chemickou vazbu s kostí. Pro jejich neuspokojivou mechanickou pevnost slouží především k vytváření skelných povlaků na pevnějších inertních materiálech.

Analogické chemické složení jako bioskla mají i některé sklokeramické materiály. Tyto materiály jsou podstatně pevnější než skla stejného chemického složení a mají srovnatelnou bioaktivitu. Pod názvem Cervital je tento materiál používán pro povlaky ortopedických protéz.

Jsou vyvíjeny biokeramické materiály o komplikovanějším chemickém složení se snahou o zvýraznění některých vlastností. Např. přidávkem slídy a krystalického apatitu ke skelné matici lze připravit materiál, který je opracovatelný chirurgickými nástroji.

Tabulka 13

Vlastnosti keramiky z SiC a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	SiC		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
	rekrytali zovaný	reakčně slinovaný	tlakově slinovaný	tlakově slinovaný
Objemová hmotnost (kg.m <sup>-3</sup> )	2600	3120	3200	2600
pevnost v ohybu (MPa)				
při 20°C	100-300	400-500	500-700	200-250
při 1200°C	100-300	400	500-600	200-250
pevnost v tlaku (MPa)	500-800	2000-3000	3000-4000	1000
modul pružnosti v tahu (GPa)	240	400	380-440	140-220
tepelná vodivost (W.m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	20-25	50-80	50-100	15-25
součinitel délkové teplotní rozsáznosti 20-1000 (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	4,5	4,3	3,2-4,5	2,7-3,2
maximální teplota použití (°C)	1700	1700	1800	1400
				1600

#### 4.4.5 Kompozitní materiály s keramickou složkou

Kompozitní materiály představují pravděpodobně nejnadějnější skupinu materiálů, neboť vykazují vlastnosti, které nemohou být jednotlivými druhy materiálů, jež daný kompozit skládají, dosaženy. Složením více typů materiálů v materiál jeden se tedy dosahuje synergického účinku. Kompozitním materiálem je obecně takový materiálový systém, který je složen z více fází z nichž alespoň jedna je pevná a v němž lze makroskopicky identifikovat rozhraní mezi jednotlivými fázemi. V užším pojetí bývají za kompozitní materiály pokládány materiály, které sestávají alespoň ze dvou pevných fází, z nichž jedna tvoří fázi spojitou (matrici) a ostatní fáze vytvářejí výplň, resp. výztuž (kompozity I. typu). Jestliže jednu z těchto složek tvoří keramický materiál, pak se jedná o materiál s keramickou matricí, resp. keramickou výplní nebo výztuží. Materiál, který plní funkce výztuže, může být ve tvaru vláken (monofilů, přáden, stříže) nebo whiskrů, resp. ve formě dispergovaných polykrystalických částic. Objemový podíl zpevňujícího materiálu může činit až 80%.

Keramická vlákna používaná jako výztuž kompozitních materiálů mohou mít různé chemické složení. Nejužívanější jsou vlákna grafitová, siliciumkarbidová a korundová. Průměr vláken kolísá od jednotek do stovek mikrometrů. Keramické whiskry jsou monokrystalické částice, jejichž průměr je menší než u vláken (zpravidla cca 1  $\mu\text{m}$ ) a jejichž délka kolísá od desítek mikrometrů vyjimečně až k centimetrům. Vyznačují se zejména vysokou pevností v tahu (cca 10x větší než vlákna). Používají se zejména whiskry z  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Keramická vlákna a whiskry jsou používána jako výztuž kovové matrice. Takový kompozitní materiál se vyznačuje lepší tepelnou odolností, než má samotný kov. V příčném směru uložení vláken vykazuje velmi dobré a s teplotou se příliš neměnicí mechanické pevnosti. Zpevnění si zachovává svoji funkci až k teplotě, kdy dochází k poklesu adhezni síly mezi vlákny a matricí. Materiálem matrice může být Al, Mg, ale i olovo a různé slitiny kovů.

Slinutím směsi kovových a keramických prášků se připravují

t.zv. cermety. Tyto materiály jsou tvořeny disperzí polykrystalických keramických částic ve spojitě kovové matici, event. vice versa. Tento typ kompozitních materiálů náleží k relativně starším kompozitům a jeho vlastností záleží zejména od vzájemného poměru kovové a keramické fáze. V současné době se keramická fáze vytváří přednostně dispergací keramických vláken nebo whiskrů v kovové matici.

Výztuž keramické matrice kovovými částicemi, resp. vlákny se příliš neosvědčila zejména pro snadnou oxidaci kovových vláken. Lepších výsledků bylo dosaženo v systémech keramika-keramika, kdy keramická matrice je zpevňována keramickými vlákny (např. matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je zpevňována vlákny  $\text{SiC}$  nebo  $\text{B}_4\text{C}$ , resp. matrice z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je zpevňována whiskry z  $\text{SiC}$ ). Takové materiály se vyznačují lepší houževnatostí, než původní matrice. Zejména při aplikaci pro vysoké teploty jsou tyto kompozity vhodnější, než materiály kovové.

Mezi kompozitní materiály lze zahrnout i materiály povrchově upravené nanesením keramického povlaku. Tenké vrstvy se vytvářejí speciálními metodami (fyzikální a chemická depozice par, elektrodepozice, iontová implantace aj.) a slouží zejména pro přípravu konstrukčních prvků v elektronice a optice. Tlusté keramické vrstvy se dnes připravují převážně plazmovým nástřikem. Takto připravené keramické povlaky mají tloušťku v rozmezí desetin až jednotek milimetru. K plazmovým nástřikům se často používá prášků z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WC}$ , uplatňují se i boridy ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ...) nitridy ( $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{BN}$ ) a silicidy ( $\text{MoSi}_2$ ). Keramické povlaky jsou používány pro zlepšení vlastností keramických, nebo kovových substrátů (odolnosti vůči otěru, korozi, tepelná nebo elektroizolační ochrana).

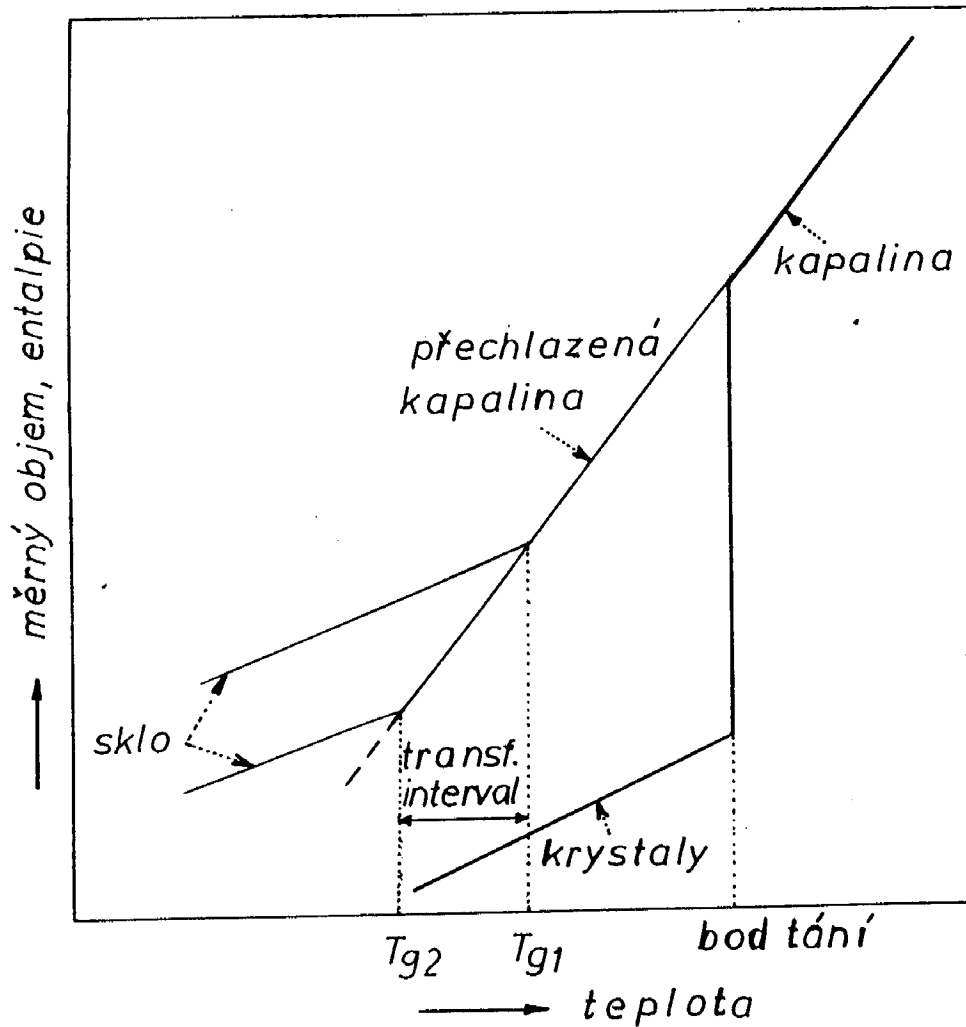
## 5. ANORGANICKÁ SKLA

Za normální a mírně zvýšené teploty vykazují skla vlastnosti podobné pevným látkám. Rentgenografické výzkumy struktury pevných skel však ukazují, že jde o látky amorfni a že jejich neuspořádaná struktura se spíše podobá struktuře kapalin. Existuje tedy jistý nesoulad mezi makroskopickým chováním skel a jejich amorfni strukturou. Zvláštní chování skel vysvětlujeme existencí skelného stavu, který se odlišuje od krystalických i amorfni pevných látek a kapalin.

### 5.1. S k e l n ý s t a v

#### 5.1.1. Termodynamika skelného stavu

Z obecné charakteristiky skelného stavu (viz kapitola 2.) vyplývá, že z termodynamického hlediska se jedná o stav nerovnovážný. Podrobněji lze tuto skutečnost ukázat na příkladu závislosti měrného objemu nebo entalpie na teplotě (obr. 20). Za teplot nad bodem tání krystalické látky se daná látka nachází v termodynamicky stabilním stavu jako tavenina. Při ochlazování dojde po dosažení bodu tání ke spontánní krystalizaci, která se projeví skokovou změnou. Podmínkou vzniku krystalické fáze je dostatečně pomalé ochlazování taveniny a její velká krystalizační schopnost. V opačném případě se náhlý zlom závislosti  $V = V(T)$  a  $H = H(T)$  neprojeví a pokles  $H$  a  $V$  s teplotou sleduje prodloužení lineární závislosti z oblasti taveniny pod bod tání. Tavenina tak přechází do stavu podchlazené kapaliny, tj. do stavu metastabilní rovnováhy. Při dalším ochlazování stále klesá kinetická energie atomů, molekul, resp. větších seskupení molekul, což se makroskopicky projevuje vzrůstem viskozity. Zhruba při viskozitě  $10^{13}$  dPas se pohyb atomů a molekul prakticky zastaví a dosažená konfigurace těchto základních stavebních jednotek zůstává stejná, i když teplota dále klesá. Na obr. 20 se tato skutečnost projeví odklonem od lineární závislosti, která náleží podchlazené kapalině. Soustava tedy přechází z metastabilního stavu podchlazené kapaliny do nerovnovážného stavu skelného. Přechod do skelného stavu nenastá-



Obr. 20 Teplotní závislost měrného objemu a entalpie látek v kapalném, krystalickém a skelném stavu

vá vždy při stejné teplotě. Pro soustavu daného složení platí, že přechod do stavu skelného probíhá při nižších teplotách, je-li rychlost ochlazování pomalejší. Neexistuje tedy konstantní teplota přeměny ze stavu podchlazené kapaliny do stavu skelného. Tento proces označovaný jako transformace nastává při transformační teplotě, jejíž hodnota je nižší, než teplota tání a klesá s klesající rychlostí ochlazování. Transformační teplota tedy není materiálovou konstantou a souvisí s usanční volbou rychlosti ochlazování taveniny. Transformační bod  $T_g$  uváděný často v odborné lite-



raturě je teplota transformace, která odpovídá rychlosti chlazení  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Prakticky se transformační bod určuje z dilatometrického měření. Takto definovaná transformační teplota odpovídá hodnotě viskozity  $10^{13,3} \text{ dPas}$  a je pro některé látky uvedena v tabulce 14.

Termodynamická nestabilita skel se projevuje tím, že v určité teplotní oblasti probíhají strukturní změny, směřující k ustavení struktury metastabilní podchlazené kapaliny (stabilizace skel). Tyto změny probíhají pozorovatelnou rychlostí v teplotní

Tabulka 14  
Transformační teplota některých látek (K)

křemičitá skla	700-790	přírodní kaučuk	200
křemenné sklo	1600	polystyren	295
$\text{Al}_2\text{O}_3$	433	polyetylen	206
voda	135	glycerin	187

oblasti, která je označována jako transformační interval. Transformační interval lze opět vymezit pomocí viskozity a to tak, že je dán teplotami, při nichž viskozita soustavy leží v rozmezí  $10^{12}$  -  $10^{15} \text{ dPas}$ . Stupeň stabilizace skla bývá charakterizován fiktivní teplotou, tj. teplotou při které dochází k "zamrznutí" rovnovážné strukturní konfigurace. Tato teplota je vyšší, než transformační bod. Čím více se od transformační teploty vzdaluje, tím je sklo méně stabilní. Diference mezi fiktivní teplotou a odpovídající transformační teplotou roste se vzrůstající rychlostí ochlazování.

Doposud jsme sledovali vznik skla při izobarickém ochlazování kapalně fáze. Sklo je však možné připravit také izotermní kompresí kapaliny (např. taveniny selenu). Skelného stavu dosáhneme po překročení tlaku skelné transformace.

Z termodynamického hlediska je tedy sklo látka nacházející se v nerovnovážném stavu, kterého bylo dosaženo izobarickým

ochlazením pod teplotu transformace, nebo izotermní kompresí nad hodnotu tlaku skelné transformace.

### 5.1.2. Kinetické aspekty tvorby skla

K tomu, aby z taveniny při jejím tuhnutí nevznikla krystalická látka, ale podchlazená kapalina a následně sklo, je nutné rychlé ochlazování. Rychlost chlazení, která je natolik velká, aby krystalizace nenastala je pro různé materiály různá. U vysoce viskozních tavenin (např. tavenina  $\text{SiO}_2$ ) postačuje rychlost chlazení  $10^{-4} \text{ K.s}^{-1}$ . Kdybychom chtěli připravit sklo z vody, musíme použít rychlosti chlazení  $10^7 \text{ K.s}^{-1}$ . Tvorba skla je tedy také otázkou kinetickou. Aniž bychom se zabývali strukturní podstatou skla, můžeme vyjít z téze, že sklo lze připravit z každé kapaliny, jestliže ji dokážeme dostatečně rychle ochladit. Problematika vzniku skelného stavu se tak redukuje na otázku: jaká je kritická rychlost ochlazování pro různé kapaliny a které faktory ji ovlivňují.

Je zřejmé, že odpověď na tuto otázku souvisí s předpovědí rychlosti vzniku a růstu krystalů v tavenině. Sklo můžeme totiž pokládat za materiál, ve kterém po ochlazení výchozí taveniny bude podíl krystalické fáze tak nepatrný, že jej nedokážeme současnými experimentálními postupy stanovit.

Definujeme-li stupeň krystalizace

$$y = \frac{V(t)}{V(\infty)} \quad (5.1)$$

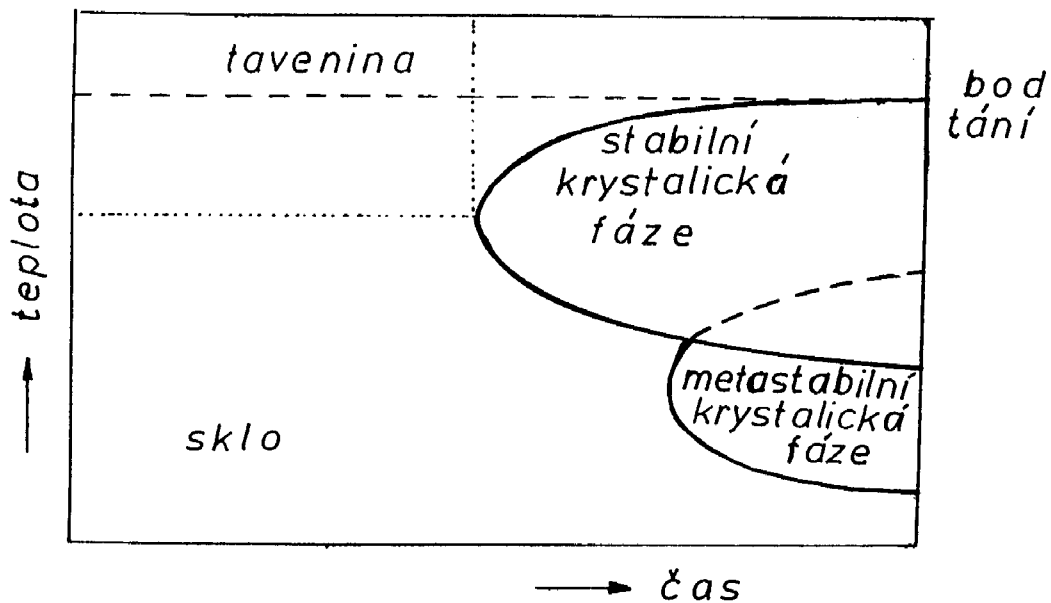
kde  $V(t)$  je objem krystalů v tělese v čase  $t$  a  $V(\infty)$  je jejich objem v čase  $t \rightarrow \infty$ , pak podle Uhlmannova má kritický stupeň krystalizace hodnotu  $y = 10^{-6}$ . Jestliže dokážeme pro danou látku zjistit hodnotu rychlosti ochlazování (t.j. závislost teploty na čase), při které dosáhneme kritické hodnoty  $y$ , pak se možnost přípravy skla redukuje na technickou dostupnost požadované rychlosti ochlazování.

Východiskem pro teoretický výpočet kritického stupně krysta-

lizace je t.zv. Kolmogorova rovnice, která popisuje závislost  $y$  na rychlosti nukleace  $I(t)$  a na rychlosti růstu krystalů  $u$ . V nejjednodušším případě platí

$$y = 1/3 \pi I u^3 t \quad [T] \quad (5.2)$$

Jestliže tedy známe rychlost nukleace  $I$  a rychlost růstu  $u$  jako funkce teploty  $T$  a času  $t$ , můžeme pomocí uvedené rovnice vypočítat stupeň krystalizace  $y$  jako funkci teploty (stupně



Obr. 21 TTT diagram

přechlazení) a času. Získáme tak závislost, z níž můžeme pro libovolnou teplotu (přechlazení) vypočítat dobu, za kterou je dosaženo kritické hodnoty  $y = 10^{-6}$ . Provedeme-li takový výpočet pro řadu teplot, získáme tak zvaný TTT diagram (Time-Temperature-Transformation). Typický průběh takové závislosti ukazuje obr. 21.

Při vyšší teplotě potřebujeme dlouhou dobu k tomu, abychom dosáhli kritické hodnoty  $y$ . S klesající teplotou (s rostoucím přechlazením) tato doba klesá, ale jen do jisté hodnoty. Existence extrému na křivce  $T(t)$  je výsledkem dvou protichůdných teplotních závislostí:

- a) s poklesem teploty roste hnací síla krystalizace
- b) s poklesem teploty klesá pohyblivost molekul v tavenině

Kritickou rychlost ochlazování (t.j. rychlost, která odpovídá hodnotě  $y = 10^{-6}$ ) zjistíme podle vztahu

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{krit}} = \frac{T_m - T_E}{t_E} \quad (5.3)$$

v němž  $T_m$  je teplota tání nebo teplota liquidus dané taveniny a  $T_E$  resp.  $t_E$  jsou hodnoty odpovídající extrému křivky na obr. 21. Jde samozřejmě pouze o výpočet orientační, který však poskytuje uspokojivou shodu s experimentálně zjištěnými hodnotami.

Jinou veličinou, která poskytuje informaci o kinetice tvorby skla je tloušťka vzorku, při které ochlazováním nevznikne objemový podíl krystalické fáze větší, než  $10^{-6}$ . Přibližně platí, že kritická tloušťka  $l_{\text{KRIT}}$  je

$$l_{\text{krit}} = (a \cdot t_E)^{1/2} \quad (5.4)$$

kde  $a$  je tepelná vodivost materiálu.

Některé hodnoty kritické rychlosti chlazení a kritické tloušťky shrnuje tabulka 15

## Hodnoty kritické rychlosti chlazení a kritické tloušťky

látka	$(dT/dt)_{\text{krit}} [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]$	$l_{\text{krit}} [\text{cm}]$
$\text{SiO}_2$	$2\cdot 10^{-4}$	$4\cdot 10^2$
$\text{GeO}_2$	$7\cdot 10^{-2}$	7
$\text{H}_2\text{O}$	$10^7$	$10^{-4}$
Ag	$10^{10}$	$10^{-5}$

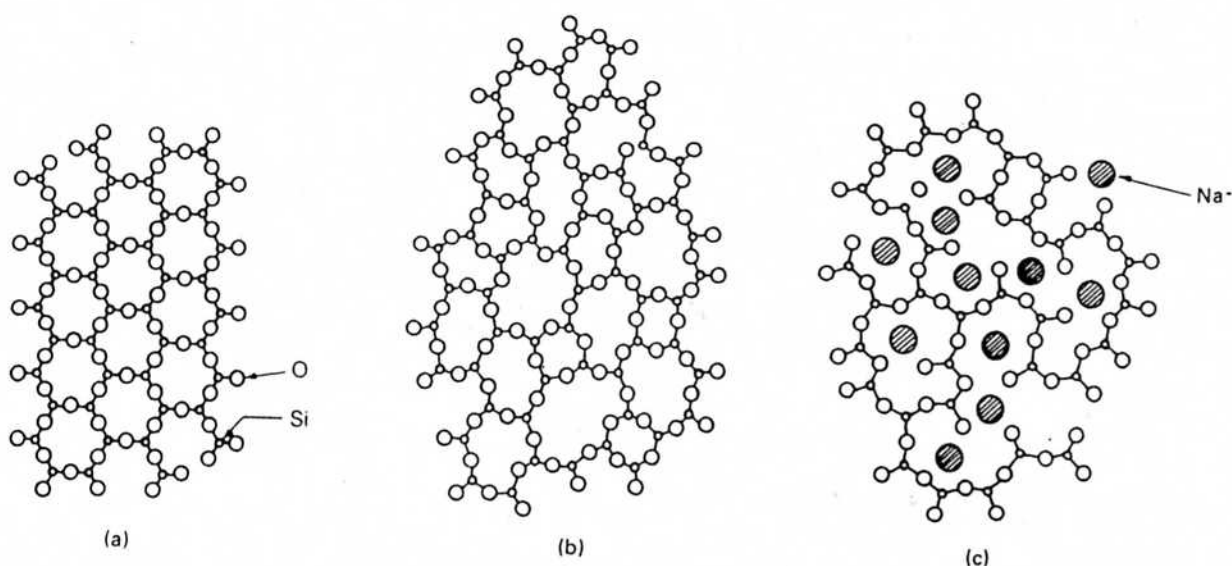
Je zřejmé, že u vody a stříbra je kritická rychlost chlazení velmi vysoká a lze ji dosáhnout pouze extrémně rychlým chlazením velmi tenkých filmů. Hodnoty kritické rychlosti chlazení a kritické tloušťky jsou pouze orientační. Teorie kalkuluující tyto hodnoty na základě jiných předpokladů dospívají k poněkud odlišným hodnotám.

## 5.1.3 Strukturní modely

Představy o struktuře skel jsou odvozovány z poznatků, které byly povrve formulovány Zachariasenem (teorie spojitě strukturní neuspořádané mřížky) a Lebeděvem (teorie krystalitová).

Zachariasenova teorie vychází z představy o struktuře křemičitých skel, jež je založena na předpokladu existence spojitě strukturní mříže, sestávající ze stejných strukturních jednotek, jako krystalické silikáty, t.j.  $\text{SiO}_4$ . Např. krystalický  $\text{SiO}_2$  se vyznačuje prostorovou strukturní sítí tvořenou pravidelně uspořádanými a vzájemně spojenými tetraedry  $\text{SiO}_4$ . V této pravidelné struktuře je vzdálenost atomů křemíku a kyslíku konstantní. Naproti tomu ve strukturní síti křemenného skla ( $\text{SiO}_2$  ve skelném stavu) jsou tyto základní stavební jednotky deformovány, tj. vzdálenost atomů křemíku a kyslíku vykazuje určitý rozptyl a také úhel vazby Si - O kolísá. Vzniklá prostorová síť nevykazuje na větších vzdálenostech translační souměrnost a označujeme ji jako neuspořádanou. Jestliže jsou do této základní sítě zabudovány oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin (t.zv. modifikátory), přerušují se některé vazby mezi křemíkem a kyslíkem. Pev-

nost strukturní sítě klesá a současně v ní vznikají dutiny, v nichž jsou uloženy kationty příslušných kovů. Anionty kyslíku zavedené spolu s těmito kationty zaujímají místa v rozích rozdělených polyedrů. Ve strukturní síti skla tak vznikají dva typy kyslíkových aniontů: můstkové, které spojují vždy dva atomy křemíku a nemůstkové, vázané pouze na jeden atom křemíku. Přídavkem modifikátorů a následným přerušováním vazeb můstkových kyslíků se snižuje teplota potřebná k převedení systému do viskózního stavu.



Obr. 22 Plošné znázornění struktury krystalického  $\text{SiO}_2$  (a), skelného  $\text{SiO}_2$  (b) a sodnokřemičitého skla (c) podle Zachariasena a Warrena.

Popsaný proces modifikace základní strukturní sítě křemenného skla lze dokumentovat na příkladu soustavy  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ . V tomto binárním systému jsou přerušeny některé vazby Si - O a vznikají nemůstkové kyslíky. Kationty  $\text{Na}^+$  zaujímají polohy v dutinách vzniklých přetržením vazeb Si-O a kompenzují elektronegativní náboj nemůstkových kyslíků. Podobně jsou ve strukturní síti lokalizovány dvojmocné kationty (obr.22).

Jiný typ strukturního modelu křemičitých skel byl formulován na základě krystalitové teorie, která byla vypracována Lebeděvem. Podle této představy je struktura skel tvořena rozměrově malými oblastmi, jež se vyznačují uspořádanou strukturou. Tyto oblasti (krystality) mají velikost, jež přibližně odpovídá seskupení několika elementárních buněk  $\text{SiO}_4$  (cca 150 nm). Jednotlivé krystality jsou uloženy v matici s neuspořádanou amorfní strukturou. Předností krystalitové hypotézy je uspokojivý výklad anomálního chování některých skel (např. teplotní závislosti indexu lomu).

Reálná struktura skel se více či méně blíží některému z uvedených strukturních modelů. Absence translačního pořádku velmi znesnadňuje její exaktní vyšetření. Charakteristika ideální spojitě mříže by vyžadovala popis nekonečně velké elementární buňky. Existence uspořádaných oblastí pak vyžaduje určit prostorovou distribuci těchto oblastí. Spojení těchto přístupů je obtížné. Proto se vedle přímého určení struktury skel moderními metodami (EXAFS) uplatňuje i matematické modelování.

Strukturní modely jsou východiskem pro hlubší poznání struktury skelného stavu a umožňují kvalitativní výklad vlastností anorganických skel, zejména křemičitých, boritých, fosforečných a dalších.

## 5.2. Vlastnosti skla

Pro výrobu skla jsou významné vlastnosti skel v roztaveném stavu. Jde zejména o viskozitu, krystalizační schopnost, povrchové napětí, hustotu, tepelnou kapacitu, tepelnou vodivost a elektrickou vodivost. Znalost teplotního průběhu těchto

vlastností pro sklovinu daného chemického složení je nezbytná při řízení výrobního procesu, zejména v etapě tavení, tvarování a chlazení.

Praktická aplikace skel vyžaduje znalost chování skla v pevném stavu, za podmínek jeho použití. Vzhledem k zaměření tohoto skriptu bude v dalším věnována pozornost právě vlastnostem skla v pevném stavu.

### 5.2.1. Hustota

Hustota skel závisí zejména na chemickém složení a je dále funkcí teploty a tepelné historie skla (rychlosti chlazení taveniny při vzniku skla a rychlosti chlazení hotového výrobku). Hustota je často používána jako míra stability chemického složení při výrobě skla. I relativně malé odchylky v chemickém složení skla lze stanovením hustoty snadno zjistit.

Teoretická hustota krystalického  $\text{SiO}_2$  při nejtěsnějším uspořádání kyslíkových aniontů činí  $3,84 \text{ g.cm}^{-3}$ . Hustota křemenného skla za normální teploty kolísá mezi  $2,20\text{--}2,22 \text{ g.cm}^{-3}$ . Relativně velké rozpětí hustoty souvisí s hustotou uspořádání strukturní sítě skla, jež se odvíjí od způsobu přípravy křemenného skla.

U binárních křemičitých skel roste hustota s rostoucím obsahem kovového oxidu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ...). U binárních skel, jejichž základní strukturní mříž tvoří jiný oxid, než  $\text{SiO}_2$  (např.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  aj.) je závislost hustoty na chemickém složení komplikovanější a odráží změny v konfiguraci sklotvorného oxidu.

U vicesložkových křemičitých skel lze hustotu skel poměrně spolehlivě vypočítat pomocí inkrementů jednotlivých oxidů, které skla skládají. Charakteristické aditivní faktory pro jednotlivé oxidy spolu s metodou výpočtu lze nalézt v odborné literatuře. Hustota průmyslově vyráběných křemičitých skel se pohybuje od cca  $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$  do  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  (sklo s vysokým obsahem  $\text{PbO}$ ). Nejvíce frekventované typy skel (skla plochá a obalová) mají hustotu cca  $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . S rostoucí teplotou hustota skel klesá.



### 5.2.2. Tvrdost

Tvrdost skel závisí především na jejich chemickém složení, teplotě a tepelné historii. Většina křemičitých skel má tvrdost podle Mohse 5-7. K nejtvrdším sklům patří sklo křemenné a křemičité sklo s obsahem 10-12 hmot.%  $B_2O_3$ . K nejměkčím křemičitým sklům patří skla s vysokým obsahem  $PbO$ . S rostoucím obsahem alkaliických oxidů klesá obvykle tvrdost křemičitých skel. U multikomponentních skel a u skel, jejichž strukturní síť tvoří  $B_2O_3$  resp. další sklotvorné oxidy je závislost tvrdosti na obsahu modifikujících oxidů složitější.

S rostoucí teplotou tvrdost skel klesá. Sklo, jehož struktura vznikla ochlazením a "zamrznutím" při vyšší teplotě má nižší tvrdost, než sklo vzniklé pomalým ochlazováním.

### 5.2.3. Mechanická pevnost

Podobně jako keramické materiály se sklo při krátkodobém zatížení za normální teploty chová jako pružná látka. Její chování lze charakterizovat pomocí modelu pružnosti v tahu  $E$  a Poissonova čísla  $\mu$ . Modul pružnosti u většiny křemičitých skel se pohybuje v rozmezí 50-85 GPa (tabulka 16). Hodnota Poissonova čísla u většiny těchto skel činí cca 0,2. S rostoucí teplotou modul pružnosti  $E$  mírně klesá a Poissonovo číslo mírně roste.

Tabulka 16

Modul pružnosti a Poissonova konstanta některých skel

sklo	$E$ (GPa)	$\mu$
křemenné	74,5	0,16
sodno-vápenaté (Fourcault)	74,0	0,22
borité (Simax)	64,0	0,20
hlinité (Eutal)	83,1	0,24
olovnaté (28 hmot.% $PbO$ )	58,0	0,21

Při zvýšené teplotě se postupně projevuje viskózní chování

skla, které je charakterizováno přímou úměrností mezi působícím mechanickým napětím a rychlostí deformace :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\tau}{\eta} \quad (5.5)$$

Hodnota  $\eta$  je dynamická viskozita, jež u skel s rostoucí teplotou plynule vzrůstá. Pro obecný popis chování skla při deformaci pod napětím je vhodný viskoelastický Maxwellův model:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (5.6)$$

Při vysokých teplotách je viskozita nízká a v rovnici (5.6) se uplatňuje pouze viskozitní člen. Při nízkých teplotách naopak převládá druhý člen (platí Hookův zákon), kde  $G$  je modul pružnosti ve smyku. Viskoelastický charakter deformace skla se projevuje nejvíce v transformačním intervalu, v němž mají oba členy rovnice (5.6) srovnatelnou hodnotu. V tomto intervalu také nastává relaxace napětí, jež umožňuje zbavit výrobky ze skla nebezpečného mechanického pnutí pocházejícího z vysokoteplotního tvarovacího procesu. Z praktického hlediska existence relaxace signalizuje nebezpečí vzniku trvalé deformace při zatížení a tedy horní hranici teplot použití skleněného výrobku. Za tuto kritickou hranici lze pokládat t.zv. dolní chladicí teplotu. tj. teplotu, při níž viskozita skla činí cca  $10^{14,5}$  dPa.s. Při dlouhodobém zatížení a zvláště je-li sklo vystaveno častým teplotním změnám, je maximální přípustná teplota nižší.

Viskoelastické chování projevují některá skla i za normální teploty. Křemenné sklo vykazuje minimální deformaci, skla s větším podílem modifikátorů se mohou deformovat snáze. Při běžných podmínkách zatěžování za normální teploty je rozsah trvalých deformací zanedbatelný. Zpravidla dříve než se stačí projevit, dojde k porušení skla lomem. Relativně větší deformace se projevují v oblastech submikroskopických, resp. mikroskopických rozměrů. Dobře je lze pozorovat např. při zatěžování skleněných vláken.

Chování skla při zatěžování se tedy do jisté míry podobá ke-

ramickým materiálem. Zpravidla probíhá tak, že po pružné deformaci následuje křehký lom. Lom způsobují většinou tahová napětí, neboť pevnost v tlaku je cca 10x vyšší, než pevnost v tahu. Pokud je sklo homogenní, začíná jeho lom vždy na povrchu, takže povrchová poškození podstatně snižují pevnost v tahu. Výrazně se uplatňuje také vliv okolního prostředí a teploty.

U většiny běžných skleněných předmětů nepřesahuje pevnost v tahu hodnotu 100 MPA. Skleněná vlákna však běžně dosahují pevnosti v tahu 3,5 GPa. Takovou pevnost sice lze získat přechodně i u masivnějších výrobků (např. odleptáním povrchové vrstvy v HF), ale tato hodnota rychle klesá, jakmile se povrch skla opět naruší, ať už mechanicky, nebo chemicky. Povrchovou vrstvu po odleptání je tedy nutné chránit před poškozením např. silikony nebo epoxidovými prykyřicemi, má-li být dosažené zvýšení pevnosti zachováno. V každém případě jsou údaje o pevnostech masivních vzorků skla zatíženy značným rozptylem. Pevnost skla nelze také odvodit z jeho chemického složení, neboť vliv jednotlivých oxidů, zejména ve vícesložkových sklech je překryt vlivem stavu povrchu a rozměru použitých vzorků. Pevnost skel klesá s rostoucím obsahem vlhkosti ve vzduchu a s rostoucí teplotou.

Trvalejšího zvýšení pevnosti skla lze dosáhnout speciálními povrchovými úpravami. Často je používáno tepelné tvrzení, založené na prudkém ochlazení povrchu skla, které vyvolává tlakové předpětí na povrchu, kompenzované tahovým napětím v hlubších vrstvách skla. Tlakové předpětí v povrchové vrstvě lze také dosáhnout chemickou cestou, jež je založena na iontové výměně. Tu lze provést buďto nad dolní chladicí teplotou (do skla pronikají ionty  $\text{Li}^+$ ) nebo pod dolní chladicí teplotou (do skla jsou iontovou výměnou inkorporovány ionty  $\text{K}^+$ ). Výměnu iontů zejména u skel s nízkým obsahem alkalických iontů lze urychlit působením vnějšího elektrického pole. Zvýšení pevnosti je několikanásobné a vzhledem k působení tlakového předpětí v tenké povrchové vrstvě výhodné zvláště u tenkostěnných výrobků.

Pevnost skel je možné zvýšit také nanášením vrstev oxidů na

povrch skla a to naprašováním roztoků vhodných solí na žhavý povrch výrobku. K tomu účelu se používají soli Al, Ti, Sn, Zr a metaloorganické sloučeniny.

#### 5.2.4. Tepelné vlastnosti

Z pohledu praktického použití skel je nejvýznamnější tepelnou vlastností skel teplotní roztažnost. Podmiňuje rozměrovou stálost výrobků ze skla a jejich odolnost vůči teplotním rázům. Zvláštní význam má pro spojování skla s jinými materiály. Experimentálně ji lze stanovit dilatometrickým měřením, tj. stanovením závislosti prodloužení vzorku na teplotě. U křemičitých skel lze také použít výpočtových metod, jež jsou založeny na aditivních faktorech jednotlivých oxidů. Zpravidla se udává střední koeficient lineární teplotní roztažnosti pro určité teplotní rozmezí (např. 20-300°C).

Teplotní roztažnost výrazně záleží na chemickém složení skel. Nízký koeficient teplotní roztažnosti vykazuje sklo křemenné ( $\alpha_{20-300} = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ). Koeficienty teplotní roztažnosti většiny průmyslově vyráběných křemičitých skel leží v rozmezí  $30-100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Dolní mezi tohoto rozpětí se blíží skla boritokřemičitá (Simax), zatímco vyšších hodnot dosahují skla s relativně vysokým obsahem alkalických oxidů (plochá a obalová skla, užitková skla).

Další významnou tepelnou vlastností skel je jejich tepelná vodivost. Za nízkých teplot tato hodnota závisí zejména na chemickém složení, zatímco teplotní závislost je nevýrazná. Z průmyslově vyráběných skel se velkou tepelnou vodivostí vyznačuje sklo křemenné ( $0,0138 \text{ W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Vícesložková skla mají tepelnou vodivost zpravidla okolo  $0,01 \text{ W.cm}^{-1} \text{K}^{-1}$  a nižší.

Pro používání skleněných výrobků za zvýšených teplot je vedle maximální teploty použití významná tepelná odolnost, tj. odolnost vůči teplotním změnám. Tepelná odolnost souvisí s tepelnou vodivostí, měrným teplem a s mechanickými pevnostmi výrobku. Vyjadřuje se maximálním rozdílem teplot, který výrobek ze skla snese při definovaném způsobu ochlazení. Nejde tedy o pravou materi-

álovou konstantu, neboť její hodnota záleží od metody měření a stavu povrchu zkoušeného výrobku. Pro skleněný výrobek ve tvaru desky platí vztah

$$\Delta T_K = \frac{\sigma_K (1 - \mu)}{E \cdot \alpha}$$

z něhož je zřejmé, že tepelná odolnost (kritický rozdíl teplot) je závislá na pevnosti v tahu (při ochlazování) resp. v tlaku (při ohřevu), Poissonově konstantě, modulu elasticity a na koeficientu teplotní roztažnosti. Vzhledem k tomu, že mechanická pevnost  $\sigma_K$ , Poissonova konstanta a modul elasticity skel nezávisí příliš na chemickém složení, promítá se tento faktor pouze prostřednictvím koeficientu teplotní roztažnosti. Platí tedy, že skla s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti (např. sklo křemenné) jsou tepelně odolná. Obecně jsou za tepelně odolná skla pokládána skla s koeficientem teplotní roztažnosti menším než  $50 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ .

Příčinou mechanického poškození, resp. praskání skleněných výrobků vystavených teplotním změnám je vznik tahových napětí (při ochlazování), nebo tlakových (při ohřevu) v povrchové vrstvě. Tato mechanická napětí vznikají v důsledku difference teplot mezi tenkou povrchovou vrstvou a hlubšími vrstvami skla. Vzhledem k tomu, že pevnost skla v tahu je několikanásobně nižší, než v tlaku, může snáze dojít k poškození výrobku při náhlém ochlazení.

#### 5.2.5 Optické vlastnosti

Skla jsou často používána jako materiál pro výrobu optických prvků. Pro tyto účely musí splňovat přesně definované požadavky, které jsou kvantitativním vyjádřením jejich optických vlastností. Nejdůležitějšími optickými vlastnostmi skel jsou index lomu, disperze, světelný odraz a světelná propustnost.

Index lomu se udává nejčastěji pro vlnovou délku světla 587,6 nm a označuje se  $n_d$ . U křemičitých skel se index lomu pohybuje

v rozmezí 1,5 - 1,9. Speciální optická skla mohou mít index lomu nižší (až 1,35) ale i vyšší (až 2,25). Závislost indexu lomu na složení vystihují velmi dobře výpočetní postupy různých autorů. Z běžných oxidů zvyšují index lomu zejména PbO a BaO. Hodnota indexu lomu závisí na teplotě. U běžných skel s teplotou mírně roste a to až do transformačního intervalu, kde se projevuje výraznější pokles. Index lomu skla daného složení dále závisí na rychlosti chlazení. Rychle chlazená skla mají nižší index lomu, než skla chlazená pomalu. Rozdíly v hodnotách indexu lomu způsobené různou rychlostí chlazení se projevují již na třetím desetinném místě. Pro určení rychlosti chlazení optických skel jsou proto vypracovány teoretické postupy, které umožňují spolehlivě řešit problém chlazení.

Disperze udává rozdíl indexů lomu při různých vlnových délkách. Charakterizují ji střední disperze ( $n_F - n_C$ ) a Abbeho číslo V.

$$V = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Indexy F, C, D značí vlnové délky Fraunhoferových linií (C = 656,3 nm D = 589,3 nm F = 486,1 nm). Abbeho číslo nabývá hodnot 20-100 a obvykle roste souběžně s indexem lomu. Skla s nízkým indexem lomu a s hodnotou Abbeho čísla větší než 55 se označují jako korunová. Naopak skla s vysokým indexem lomu a s Abbeho číslem menším než 50 jsou skla flintová. Extrémně nízké hodnoty disperze při nízkém indexu lomu vykazují skla fluoridová a fosfátová.

Podíl světla odraženého při kolmém dopadu na skleněnou plochu lze určit vztahem

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Pro korunové sklo o indexu lomu 1,5 je  $R = 4\%$ , u jiných skel může činit až 10%. Při šikmém dopadu podíl odraženého světla

vzrůstá. Odraz světla na povrchu skla lze snížit nanesením tenké vrstvy látky s nižším indexem lomu. Prakticky se používá vakuové napařování vrstev kryolitu ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) a fluoridu hořečnatého.

Schopnost skla propouštět světlo je u křemičitých skel omezena na vlnové délky cca 0,4 - 4  $\mu\text{m}$ . UV záření propouští sklo křemenné a skla fosfátová. Propustnost skel v IR oblasti velmi snižuje obsah  $\text{Fe}^{2+}$  iontů. Dobrou propustností v IR oblasti se vyznačují skla halogenidová a chalkogenidová. Kvantitativním měřítkem schopnosti skla propouštět světlo je transmitance  $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ , kde  $\Phi_0$  a  $\Phi$  je světelný tok na těleso dopadající a z něho vystupující. Vnitřní transmitance  $T_i$  pak je poměr světelného toku do tělesa vstupujícího (po odrazu) a z něj vystupujícího. Měřítkem absorpce světla je absorpance  $A = -\log T_i$ . Hodnoty propustnosti a absorpce je nutné vztahovat na příslušné vlnové délky světla.

Skla obsahující oxidy těžkých kovů ( $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ) absorbují záření  $X$  i  $\gamma$ . Naproti tomu skla obsahující oxidy lehkých prvků (např. soustavy  $\text{Li}_2\text{O} - \text{BeO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ) tato záření dobře propouští.

Působením elastické deformace (tah, tlak, ohyb), teplotních změn, nebo účinkem elektrického resp. magnetického pole se u původně izotropních skel projevuje dvojlom. Např. při namáhání skla tahem se ve směru působení napětí snižuje index lomu. Kolmo na směr působícího napětí nastává příčná kontrakce, která způsobí zvýšení indexu lomu. Podobně při tlakovém namáhání se ve směru působícího napětí index lomu zvyšuje a kolmo na tento směr klesá. Směry působících napětí tak mají podobný význam jako optické osy u jednoosých krystalů. Při dopadu světla pod úhlem, který se odlišuje od směru optické osy (napětí) se rychlost šíření světla pro různé roviny kmitání liší. Tím vzniká drahový rozdíl, který je přímo úměrný diferencí napětí a tloušťce vzorku  $l$  :

$$\Delta = B \cdot l \cdot \Delta\sigma$$

Konstanta úměrnosti  $B$  je fotoelastická konstanta, jejíž hodnota u většiny průmyslových skel leží v rozmezí cca  $10-50 \cdot 10^{-7} \text{MPa}^{-1}$ .

Napětí vyvolávající dvojlom může ve skle vzniknout v důsledku rychlého chlazení. Měření dvojlomu umožňuje určit velikost t.zv. vnitřního pnutí ve skle a kontrolovat tak účinnost chladičího postupu. K praktickému měření dvojlomu se používají polarizační přístroje.

Nejen napětové, ale i elektrické pole může vyvolat ve sklech, i když v menším rozsahu než v kapalinách, dvojlom světla (Kerrův efekt). Optická osa se přitom kryje se směrem působení elektrického pole. V podstatně menší míře vzniká ve sklech dvojlom působením magnetického pole (Cotton-Moutonův efekt).

#### 5.2.6 Elektrické vlastnosti

Za normální a mírně zvýšené teploty je většina skel dobrým izolačním materiálem. S rostoucí teplotou jejich měrný odpor klesá, resp. roste elektrická vodivost podle exponenciálního vztahu

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \exp (-E/RT)$$

kde  $E$  je aktivační energie. Teplotní závislost elektrické vodivosti není plynulá, ale vykazuje zlom v transformační oblasti. V celém rozmezí teplot jde u většiny průmyslových skel o elektrickou vodivost elektrolytického charakteru. S výjimkou speciálních polovodivých skel je elektrický proud přenášen kationty modifikujících oxidů. Největší pohyblivost mají kationty alkalických kovů ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), za vyšších teplot se zčásti na elektrické vodivosti podílejí i kationty kovů alkalických zemin (zejména  $\text{Ca}^{2+}$ ). Základní strukturní síť tvořená křemíkovými a kyslíkovými ionty se na přenosu elektrického náboje nepodílí. Průchodem elektrického proudu dochází k elektrolyze, tj. oblast přiléhající ke katodě se obohacuje o alkalické ionty, zatímco anodový prostor se vyznačuje vyšší koncentrací  $\text{SiO}_2$ . Kvantitativně lze probíhající elektrolytický proces popsat Faradayovými zákony.

Měrný odpor skel závisí zejména na obsahu alkalických oxidů ve skle. Vysoký měrný odpor má sklo křemenné a sklo obsahující  $\text{PbO}$  a  $\text{BaO}$ . V závislosti na chemickém složení kolísá za normální



teploty měrný odpor skel v rozmezí cca  $10^{11} - 10^{19} \Omega \text{cm}$ . Zvýšením teploty na dolní hranici transformačního intervalu klesá měrný odpor o několik řádů (na cca  $10^9 - 10^3 \Omega \text{cm}$ ). V roztaveném stavu může tato hodnota poklesnout až na  $1 \Omega \text{cm}$ . U skel používaných pro elektrotechnické účely se měrný odpor skel charakterizuje hodnotou TK 100. Je to teplota, při níž má sklo měrný odpor  $10^8 \Omega \text{cm}$ . U většiny průmyslových skel se hodnota TK 100 pohybuje v rozmezí cca  $200 - 550^\circ \text{C}$ . Nižšími hodnotami se vyznačují skla zátavová.

Skla jsou významným dielektrickým materiálem. Jejich permitivita se pohybuje v mezích cca 3,7-16,3. Nižší hodnoty mají skla s vysokým obsahem  $\text{SiO}_2$ , maximálních hodnot dosahují skla s vysokým obsahem  $\text{PbO}$  (cca 80 hmot.%). Většina běžně užívaných skel má permitivitu cca 7. S rostoucí teplotou permitivita skel vzrůstá a to zvláště při nízké frekvenci elektrického proudu.

Významným kritériem pro použití skla jako konstrukčního prvku elektrických obvodů je velikost dielektrických ztrát. Jejich kvantitativním vyjádřením je součin permitivity a ztrátového činitele ( $\xi \cdot \text{tg} \delta$ ). Skla s vysokou dielektrickou ztrátou se průchodem proudu značně zahřívají. Je proto nutné k uvedeným účelům použít skla s vysokým obsahem  $\text{PbO}$ , resp.  $\text{BaO}$ , nebo boritokřemičitá skla s nízkým obsahem alkalických oxidů.

Pro skleněné izolátory je významný údaj o hodnotě elektrického napětí, které způsobí jejich průraz. Tato hodnota se označuje jako elektrická pevnost a udává se v  $\text{kV cm}^{-1}$ . Údaje o elektrické pevnosti skel se mohou i pro daný typ skla dosti odlišovat, neboť značně závisí na podmínkách měření. V literatuře jsou udávány hodnoty elektrické pevnosti skel v rozmezí cca 30 - 150  $\text{kV.mm}^{-1}$ .

Některá speciální skla mají polovodivé vlastnosti, t.j. vykazují elektronovou resp. děrovou vodivost. Polovodivá skla oxidového typu jsou složena ze základního skla na bázi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  a z oxidů přechodných elementů (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni...). Oxidy přechodných prvků jsou nositeli polovodivých vlastností, které závisí na jejich koncentraci ve

skle a na poměrném obsahu jejich různých valenčních stavů. Měrný odpor oxidových polovodivých skel leží v rozmezí  $10^2 - 10^{11} \Omega \text{cm}$ .

Polovodivé vlastnosti vykazují dále skla chalkogenidová, jež obsahují S, Se, Te, An a dále As, Sb, Ge, Si, Tl... . Podle obsahu jednotlivých složek se výrazně mění měrný odpor. Např. v systému  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Tl}_2\text{Se}$  klesá postupnou náhradou selenu za tellur (t.j. až k chemickému složení skla  $\text{As}_2\text{Te}_3\text{Tl}_2\text{Se}$ ) měrný odpor z hodnoty  $10^8 \Omega \text{cm}$  až na hodnotu  $10^4 \Omega \text{cm}$ . V soustavě S - Se - Te lze připravit skla jejichž měrný odpor za normální teploty leží v rozmezí  $10^3 - 10^{13} \Omega \text{cm}$ .

### 5.2.7 Chemická odolnost

Chemickou odolností skel se rozumí schopnost odolávat působení vody, kyselin a louhů a dalších chemických látek, včetně plynů a ovzduší. Většina křemičitých skel se vyznačuje dobrou rezistencí vůči působení převážné většiny uvedených látek. Při podrobnějším zkoumání zjišťujeme, že mezi jednotlivými typy skel existují rozdíly, které souvisí s:

- a) druhem působící látky
- b) chemickým složením skel
- c) podmínkami interakce skel s působící látkou

Mechanismus interakce skel s prostředím, značně záleží na druhu působící látky. Při působení vody a vodných roztoků lze rozlišit dva probíhající děje:

i) výměna alkalických iontů ze skla za ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$  z roztoku. Rychlost tohoto procesu je řízena rychlostí protisměrné difúze např. typu  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$  ve strukturní síti skla a s časem postupně klesá (platí parabolický zákon, tj. množství alkalických iontů vyloužených ze skla je přímo úměrné druhé odmocnině z času). Na povrchu skla tak vzniká vrstva obohacená  $\text{SiO}_2$ , která zpomaluje další vyluhování.

ii) úplný rozklad povrchové vrstvy skla rozpouštěním strukturní sítě sklotvorného oxidu (např.  $\text{SiO}_2$ ).

Pokud k tomuto ději dochází, pak je jeho rychlost relativně velká a konstantní.

Charakter působení určuje acidita, resp. bazicita působícího prostředí. V kyselém prostředí je rychlost úplného rozpouštění nízká, takže převažuje mechanismus založený na iontové výměně. U alkalických roztoků (zhruba pH 12) převažuje druhý mechanismus. Proto také běžně používaná skla lépe odolávají kyselým roztokům, než zásaditým.

Působení organických látek sklo zpravidla dobře odolává. Vodné roztoky látek s vyšším obsahem hydroxylových skupin však způsobují poměrně intenzivní korozi (pyrogallol, tannin, citráty, oxaláty, tartráty...). Příčinou je vznik snadno rozpustných křemičitých komplexních sloučenin. U potravin a léčiv může mít i malé množství produktů rozkladu skla škodlivý účinek.

Působením složek ovzduší ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ...) vzniká nebezpečná koroze povrchu skel, neboť produkty chemických reakcí (např. alkalické hydroxydy, uhličitany...) ulpívají na povrchu skla, takže sklo ztrácí lesk a potáhne se šedivým povlakem. Mnohé z těchto produktů jsou hygroskopické a vytvářejí zdroje koncentrovaných roztoků, které způsobují intenzivní lokální korozi.

Chemická odolnost skel velmi závisí na jejich chemickém složení. Obecně platí, že roste se vzrůstajícím obsahem sklotvorného oxidu a klesá se zvyšujícím se obsahem alkalických oxidů. Dvojmocné kationty kovů alkalických zemin ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) chemickou odolnost skel oproti alkalickým oxidům zvyšují. Vysokou odolnost vůči kyselým roztokům mají skla hlinitokřemičitá a boritokřemičitá. Skla boritá a fosforečná málo odolávají působení kyselin, neboť nevytvářejí ochrannou povrchovou gelovitou vrstvu. Vynikající odolnost vůči působení kyselin má sklo křemenné. Naproti tomu vůči působení kyseliny fluorovodíkové jsou odolná skla, která  $SiO_2$  neobsahují vůbec (skla hlinitofosforečná obsahující cca 75 hmot. %  $P_2O_5$  a 20 hmot %  $Al_2O_3$  a  $ZnO$  a  $PbO$ ).

Vůči alkalickým roztokům jsou dobře odolná křemičitá skla, se zvýšeným obsahem  $ZrO_2$ .

Stanovení chemické odolnosti skel je dáno příslušnými normovými zkouškami. Provádí se s použitím skleněné drti (odolnost vůči vodě) a výsledek slouží k zařazení skla do některé z pěti

hydrolytických tříd. Ke stanovení odolnosti celistvých vzorků se používají metody autoklávové, nebo postupy, při nichž jsou celistvé vzorky skla ponořeny do vroucího kyselého resp. zásaditého roztoku. Existují i další metody stanovení chemické odolnosti určené zpravidla pro určitý typ výrobků. Tyto metody více či méně přesně simulují podmínky chemického ataku skla.

Úpravou povrchu skla lze do určité míry zlepšit jeho chemickou odolnost. Vedle hydrofobizace organickými látkami (např. metylchlorsilan) lze modifikovat chemické složení tenké povrchové vrstvy skel (např. reakcí s  $\text{SO}_2$  nebo se sloučeninami fluoru).

### 5.3. Z á k l a d n í p r o c e s y p ř i v ý r o b ě s k e l.

#### 5.3.1 Technologické schéma výroby skla.

Současná technologie výroby a zpracování skla vychází pokud možno z exaktních přístupů jak při návrhu tavicích tepelných agregátů, tak při řízení jejich provozu. Zcela odlišné jsou výrobní postupy, při nichž sklo vzniká za relativně nižších teplot bez nutnosti tavení výchozích složek. Výroba skla tavením však nadále zaujímá zcela rozhodující postavení, zejména u běžných křemičitých resp. boritokřemičitých skel.

Zjednodušené schéma výroby skla klasickým postupem, tj. tavením je znázorněno v tabulce 17. V technické praxi je obvyklé charakterizovat technologický postup výrobními operacemi, které se uskutečňují v mechanických a tepelných výrobních zařízeních. Výrobní operace a výrobní zařízení vytváří podmínky potřebné pro průběh chemických, fyzikálně-chemických a fyzikálních dějů, které nastávají mezi surovinami, v tavenině a konečně v hotovém skle, resp. na jeho povrchu.

výrobní operace	výrobní zařízení	probíhající procesy
mísení surovin	kmenárna	mechanické homogenační procesy
tavení čeření homogenizace	sklářská tavící pec	-chemické reakce -rozpouštění pevných látek v tavenině -transportní jevy
tvarování	tvarovací stroje a zařízení	mechanické tvarovací procesy
chlazení	chladící pec	tepelná homogenizace
zpracování	speciální stroje a zařízení	mechanické, tepelné a chemické děje

### 5.3.2. Suroviny

Pro přípravu skel tavením se používá celá řada přírodních a syntetických surovin. Tyto suroviny musí splňovat určité požadavky, jež se týkají jejich chemické čistoty a zrnitosti (granulometrického složení). Požadavky na suroviny jsou zpravidla definovány buďto příslušnou ČSN, resp. oborovou nebo podnikovou normou a bývají upraveny přejímacími podmínkami. Základní přehled podává tabulka 18, která uvádí hlavní suroviny pro nejčastěji používané složky oxidových skel.

## Základní suroviny pro výrobu skla

OXID	SUROVINA		
	druh	kritické nečistoty	zrnitost[mm]
SiO <sub>2</sub>	sklářský křemenný písek	oxidy Fe, Cr, Ti	0,1-0,6
CaO,MgO	vápenec, dolomit	oxidy Fe	0,1-3
Na <sub>2</sub> O	soda	-	0,1-0,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kyselina boritá, borax	-	-
K <sub>2</sub> O	kalcinovaný K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O (hygroskop.) hydrátová potaš	-	-
BaO	BaCO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-
PbO	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PbO, Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hydroxid hlinitý, živec, kaolin	-	-

Vedle surovin, uvedených v tab. 18, jsou při výrobě skla používány mnohé další, často přidávané v relativně malém množství. Jsou to např. barvicí oxidy, přísady urychlující tavení, resp. čeření skel, oxidační a redukční činidla. Podle místních podmínek se používají také přírodní, resp. odpadní suroviny, zejména při velkotonážní výrobě skla. V určitém technologicky přípustném množství se přidávají i odpady z výroby skla, resp. sklo získané recyklací skleněných odpadů.

Suroviny se důkladně mísí na t.zv. sklářský kmen. Někdy se rozlišuje tento termín od pojmu sklářská vsázka, která bývá chápána tak, že vzniká z kmene přimícháním střepů. Přirozeným požadavkem na sklářský kmen je jeho homogenita. Zejména u složek, které jsou přidávány v malém množství, je proto nezbytné respektovat požadavek na zrnitost. Kritickou složkou kmene při tavení křemičitých skel je sklářský písek. Roztavení jeho zrn v technic-

ky přijatelné době rovněž vyžaduje bezpodmíněně dodržet jeho požadovanou zrnitost.

Mísení surovin, jejich vážení, doprava do zakladače, event. jejich úprava je soustředěna do t.zv. kmenáren. Pro velkotonážní výroby jsou kmenárny zcela automatizované, menší provozy mají dodnes t.zv. kmenárny ruční. Některé kmenárny připravují směs surovin ovlhčením vodou a lisováním do formy granulí, resp. pelet. Granulací resp. peletizací kmene se zabráňuje segregaci jeho jemných složek při transportu a současně se sníží ztráty rozprachem při zakládání do pece a zlepší se podmínky pro přestup tepla při postupném ohřívání vsázky v tavicí peci.

### 5.3.3 Tavení

Z fyzikálně-chemického hlediska je sklářský kmen heterogenní vícesložková soustava, jejíž chování při ohřevu na tavicí teplotu a při vlastním tavení je vzhledem k různorodosti chemického složení obtížné detailně a exaktně popsat. To se týká zejména termodynamického popisu. Výzkum tavicího procesu se proto koncentroval na poznání kinetiky procesů, které probíhají při tavení každého skla, bez ohledu na jeho chemické složení.

Pokud jde o chemické reakce, jsou známy pouze reakce základní, povětšinou bez exaktních kinetických dat. V podstatě jde zejména o tyto typy reakcí:

#### 1. Rozklad některých uhličitanů

Např.  $\text{CaCO}_3$  se znatelně rozkládá již od  $600^\circ\text{C}$  a jeho spontánní rozklad nastává při cca  $900^\circ\text{C}$ .

#### 2. Chemické reakce mezi kyselými a basickými složkami kmene.

Tyto reakce nastávají již v pevném stavu (např. reakce  $\text{SiO}_2$  s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  za vzniku  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  již od teploty  $630^\circ\text{C}$ . Podobně reaguje  $\text{SiO}_2$  s  $\text{CaCO}_3$ , kdy již od teploty cca  $600^\circ\text{C}$  vzniká  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Uvedené chemické reakce slouží pouze k ilustraci. Analogické reakce probíhají při tavení skel obsahujících jiné basické nebo kyselé složky (např.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) a jsou zpravidla ukončeny za teplot mezi  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Z technologického hlediska není nutné reakce usměrňovat. Probíhají v etapě rychlého ohřevu kmene na ta-

vici teplotu, a teprve potom nastává rozhodující etapa tavení - rozpouštění zbylých pevných látek ve vzniklé tavenině. Proto chemické reakce mezi základními složkami kmene nemají za běžných podmínek zásadní vliv na dobu potřebnou k utavení skla.

Větší pozornost zasluhují reakce minoritních složek, záměrně přidávaných do kmene. Tyto složky mohou sloužit jako urychlovače tavení, čeřiva nebo barviva.

Velmi často je používán přídatek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , který urychluje tavení a zejména čeření technicky významných sodnovápenatokřemičitých skel. Obsah síranů obvykle činí setiny až desetiny hmot. % (vyjádřeno přepočtem na obsah  $\text{SO}_3$ ). Redukční atmosféra v peci resp. přídatek redukovadla do vsázky (např. práškové uhlí) snižuje rozkladnou teplotu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a tím i rozsah teplot, ve kterém by mohlo nastat jeho nevíтанé odmísení. Pokud má  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  plnit i čeřicí funkci, musí zůstat zčásti nerozložen až do oblasti čeřících teplot.

Častými minoritními přísadami jsou dále polyvalentní oxidy, používané jako barvicí a čeřicí látky. Oxidační stupeň, v němž se nacházejí ve sklovině závisí především na teplotě a na parciálním tlaku kyslíku v atmosféře pece. Kvantitativní posouzení oxidačně-redukčního stavu taveniny umožňuje přímé měření aktivity kyslíku v tavenině pomocí t.zv. kyslíkových sond.

O celkové době tavení skla rozhodují procesy, probíhající za vysokých teplot v tavenině - rozpouštění zrn písku, čeření a homogenizace taveniny.

Rozpouštění zrn  $\text{SiO}_2$  je velmi pomalý proces, neboť probíhá ve viskózní tavenině a je řízeno zčásti konvektivní difúzí, převážně však difúzí koncentrační. V reálném systému vlivem složitého charakteru proudění a výrazného účinku plynů uvolňovaných z povrchu zrn  $\text{SiO}_2$  je možné předpokládat lineární závislost času rozpouštění na velikosti zrn. Zrna  $\text{SiO}_2$  se tedy rozpouštějí zhruba konstantní rychlostí a celková doba rozpouštění závisí na rozpouštění největších zrn. Rychlost rozpouštění zrn  $\text{SiO}_2$  mohou do určité míry zvýšit t.zv. urychlovače tavení. K těmto látkám náleží  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , fluoridy,  $\text{NaCl}$  a jiné. Je také ověřen příznivý vliv



ovlhčení směsi surovin vodou a přidavku vhodného množství skleněných střepeň o vhodné velikosti.

Pro výrobu skla nestačí převést sklářský kmen do roztaveného stavu. Je také nezbytné vzniklou taveninu zbavit bublin plynů a dokonale ji homogenizovat. Plynné produkty rozkladných reakcí a vzduch nesený částicemi vsázky se z taveniny odstraňuje čeřením. Vzhledem k vysoké viskozitě taveniny je samovolný průběh čeření příliš pomalý a urychluje se přidavkem čeřících látek. Vedle již dříve uvedeného  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , patří mezi čeřiva dále  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{NaCl}$ . Čeřiva se přidávají do kmene v malém množství (desetiny, resp. několik málo %). Vedle vertikálního pohybu bublin ve směru k povrchu taveniny se významně při čeření uplatňuje i difúze plynů fázovým rozhraním. Úloha čeřiv pak spočívá v ovlivnění parciálního tlaku plynů v bublinách a gradientu koncentrace plynů na fázovém rozhraní s taveninou.

Homogenizaci taveniny příznivě ovlivňuje proudění skloviny. Laminární proudění vzniká v důsledku zakládání vsázky a odběru skloviny (t.zv. pracovní, odběrový nebo primární proud), resp. v důsledku gradientu hustoty ve vertikálním směru (t.zv. cirkulační, resp. sekundární proud). Interakci těchto proudů vzniká ve sklářské peci poměrně komplikovaný systém proudění. O lokalizaci, směru a intenzitě proudění nejlépe vypovídají fyzikální a matematické modely sklářských pecí. Tavící sklářskou pec lze považovat za průtokový reaktor. Podobně jako u chemických reaktorů lze probíhající procesy popsat na základě znalosti kinetiky základních fyzikálních a chemických dějů a na základě znalosti bilance tepelné energie a hmotnosti.

Nepříznivý důsledek na homogenitu taveniny má vypařování těkavých složek taveniny. Zejména jde o vypařování alkalických oxidů,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , fluoridů a některých dalších sloučenin. Vypařováním vznikají v povrchové vrstvě taveniny poměrně významné koncentrační rozdíly. Smícháním povrchové vrstvy odlišného chemického složení s hlubšími vrstvami skloviny může dojít k poruchám ve výrobě a k produkci nekvalitních výrobků. Vypařování tak představuje ekonomické ztráty a může mít závažné ekologické důsledky.

V průmyslové praxi se sklo taví ve sklářských tavicích pecích, které mohou být v zásadě

- a) pánvové
- b) vanové
- c) elektricky otápené speciální konstrukce

Pánvové pece jsou pece s periodickým provozem a jsou používány jen pro výrobu menšího množství skel speciálního složení (skla barevná, optická, pro elektroniku...).

Vanové pece se vyznačují převážně kontinuálním provozem (až na t.zv. denní vany), lepší energetickou účinností a vysokým měrným výkonem (až  $4 \text{ t m}^{-2}$  za den). Úhrnný denní tavicí výkon vanové pece tak může dosáhnout 600-1000 t.

Celoelektrické kontinuální tavicí pece se vyznačují menším výkonem (jednotky až desítky tun za den). Mají často netradiční konstrukci a oproti pecím, které jsou vytápěny fosilními palivy mají podstatné výhody. Zejména je pro tento typ pecí charakteristická vysoká tepelná účinnost (60-80%), jednoduchá a pružná regulace jejich chodu, podstatné snížení ztrát těkavých složek taveniny a konečně vysoký měrný výkon.

Fyzikálně-chemické procesy probíhající při tavení skla vyžadují vysokou teplotu. V praxi se používá teplot 1300-1500°C, event. i vyšších, v závislosti na složení skla.

#### 5.3.4 Zpracování utavené skloviny

Homogenní tavenina (sklovina) se vyznačuje poměrně velkou variabilitou viskozity v závislosti na chemickém složení a na teplotě. To umožňuje její další zpracování, tj. převedení do žádaného tvaru. Výrobky ze skla jsou mnohotvárné (vlákna, tabule, duté nádoby) a mají značně rozdílné rozměry. Tomu odpovídají i různé technologické postupy při tvarování skloviny. V zásadě je používáno:

- a) tažení (tabulová skla, vlákna, trubice)
- b) lití (dnes zejména ploché sklo vyráběné technologií Float)
- c) lisování (obalová skla)

d) vyfukování (strojní - obalová skla, ruční - užitková, často zdobená skla).

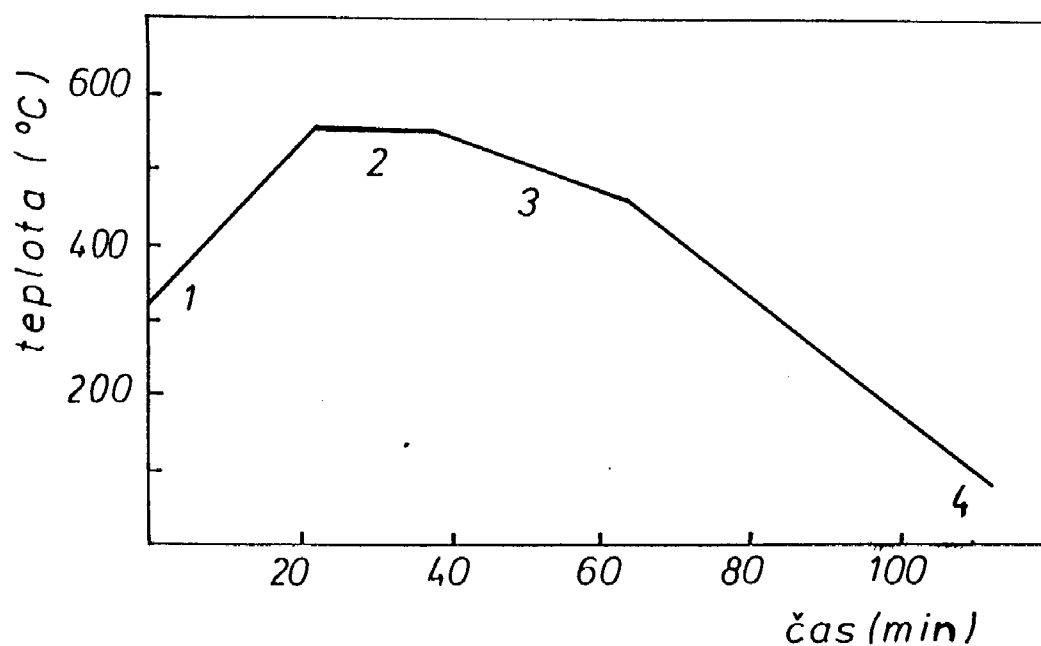
e) lisofoukání - kombinace lisování a vyfukování (lahvová skla).

Po získání žádoucího tvaru výrobek ochlazením ztuhne a zpevní se natolik, že je možné s ním dále manipulovat. Nestejnoměrným ochlazováním povrchu výrobku a jeho středu však vzniká nepřijatelně velké napětí, které je nutné z výrobku odstranit. Jinak hrozí praskání výrobku již při ochlazování, nebo při jeho používání. K tomu slouží zvláštní teplotní režim při ochlazování skleněných výrobků. Chlazení je tedy třeba provádět tak, aby:

a) nastala relaxace trvalého napětí, které vzniklo ve výrobku po jeho vytvarování a zpevnění.

b) vznikající přechodné napětí při dalším řízeném postupu chlazení nepřekročilo mez pevnosti skla v tahu.

Tyto požadavky splňuje teplotní režim (chladicí postup), který zpravidla sestává z několika časových intervalů:



Obr. 23 Chladicí křivka

1. Vyhřátí na horní chladicí teplotu (pokud došlo k ochlazení na teplotu nižší).

2. Udržování skla na této maximální teplotě po dobu, která je potřebná k odstranění trvalého napětí.

3. Pomalé chlazení, aby nemohlo dojít opětovnému vzniku trvalého napětí.

4. Rychlejší ochlazování až na normální teplotu.

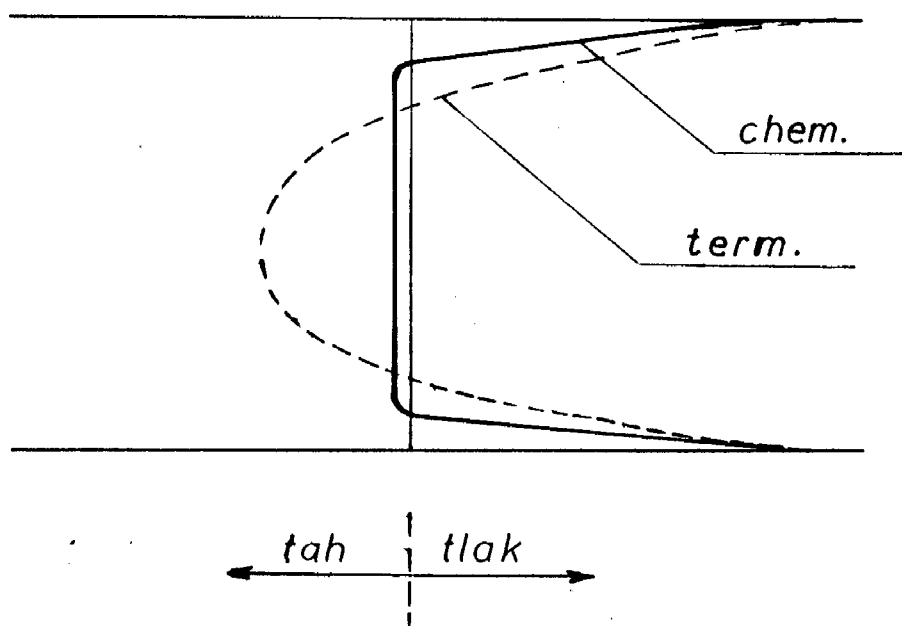
Chladicí křivka má potom tvar, který je zřejmý z obr. 23. Reálný průběh chlazení závisí zejména na tvaru výrobků a tloušťce jejich stěny.

Horní chladicí teplota musí být zvolena tak, aby v relativně krátké době nastala relaxace trvalého napětí. Ze zkušenosti vyplývá, že tohoto lze dosáhnout, jestliže viskozita skla má hodnotu  $10^{13}$  dPas. Také dolní chladicí teplota je definována pomocí viskozity a to tak, že odpovídá viskozitě  $10^{14,5}$  dPas. Horní a dolní chladicí teplota vymezuje chladicí interval.

Skleněné výrobky se chladí dnes již spíše vyjíměčně v periodicky pracujících komorových pecích. Kontinuální výroba plochých, obalových a dalších typů skel vyžaduje kontinuální tunelové chladicí pece. Skleněný výrobek se těmito pecemi pohybuje na pohyblivém pásu.

Správně vychlazený výrobek nemá mít u běžných typů skel zbytkové vnitřní napětí vyšší než cca 3,5 MPa. Této hodnotě napětí odpovídá drahový rozdíl polarizovaného napětí  $100 \text{ nm.cm}^{-1}$ . Drahový rozdíl můžeme na hotových výrobcích určit pomocí polarizovaného světla.

Pro praktické použití skla je důležité si uvědomit, že vhodně rozložené trvalé napětí může podstatně zvýšit pevnost skla. Toho lze dosáhnout t.zv. tvrzením skla, kdy se prudkým ochlazením povrchové vrstvy vytvoří tlakové napětí. Při namáhání musí působící vnější síla překonat toto tlakové předpětí a proto má sklo vyšší mechanickou pevnost. Rozložení napětí v desce z tvrzeného skla je na obr.24. Pro srovnání je současně uvedeno rozložení napětí po t.zv. chemickém zpevnění, kterého se dosahuje např. výměnou sodných iontů ve skle za větší ionty draselné.



Obr. 24 Rozdělení napětí ve skle termicky a chemicky zpevněném

#### 5.4. Hlavní druhy anorganických skel

V zásadě lze vymezit dvě hlavní skupiny skel: skla oxidová a neoxidová. Oxidová skla zahrnují především skla křemičitá, která představují rozsahem průmyslové výroby rozhodující část světové produkce skel. Neoxidová skla jsou rozsahem produkce podstatně méně významná. Mají však často jedinečné vlastnosti, které je činí pro další technický vývoj velmi užitečnými.

##### 5.4.1. Plochá a obalová skla

Chemické složení těchto skel je odvozeno z ternárního systému  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Vedle těchto oxidů obsahují i další složky, které usnadňují jejich výrobu, resp. modifikují jejich vlastnosti. Zatímco plochá skla jsou čirá, obalová skla, zejména lahvová mohou mít zelené, resp. hnědé zbarvení, často rozdílné intenzity. Příklady chemického složení jsou uvedeny v tabulce 19.

## Chemické složení plochých a obalových skel (hmot.%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
<sup>+</sup> ploché sklo Float								
a) ČSFR	72,5	1,0	0,07	3,9	8,1	13,7	0,3	0,25
b) SRN	72,6	0,6	0,12	4,2	8,8	13,0	0,3	0,21
<sup>++</sup> obalové bezbarvé								
a) ČSFR	72,1	1,6	0,07	3,9	7,8	13,4	0,6	0,23
b) SRN	71,4	2,0	0,05	2,4	10,0	12,5	0,9	0,19
<sup>++</sup> obalové zelené								
a) ČSFR	72,1	1,6	0,37	3,9	7,8	13,4	0,6	0,24
b) SRN	71,4	2,0	0,37	2,4	10,0	12,5	0,9	0,05
<sup>++</sup> obalové hnědé								
a) ČSFR	72,1	1,6	neuv.	3,9	7,8	13,4	0,6	0,02
b) SRN	72,4	2,0	0,34	2,4	10,0	12,5	0,9	0,02

Pozn. <sup>+</sup> údaje výrobce, <sup>++</sup> podle A. Smrčka-Glastechn .Ber.63,309  
(1990)

Hnědé a zelené zbarvení obalových skel vzniká v důsledku vyššího obsahu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resp. přídavku Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> event. MnO. Zbarvení je velmi citlivé na oxidačně-redukční podmínky.

Plochá a obalová skla musí svými vlastnostmi splňovat celou řadu požadavků. Vyznačují se dobrou mechanickou pevností (pevnost v ohybu cca 60 MPa) a chemickou odolností vůči kapalinám (zejména o pH 7) a vůči atmosférickým vlivům. Je výhodné, jestliže mají sníženou propustnost záření a zvýšenou reflexi, neboť tak zabraňují nadměrnému ohřevu prostor s velkými skleněnými plochami (skla plochá) a chrání potraviny před škodlivým působením krátkovlnného záření (skla obalová). Běžný typ skla má tyto vlastnosti pouze průměrné. Pro náročnější aplikace se proto světelná pro-

pustnost a reflexe zdokonalují, např. přidavkem dalších barvicích složek (Ni, Se, Cu), nebo povrchovým barvením skel (Spectrofloat), resp. tenkými vrstvami oxidů, nebo i kovů na povrchu skla. Také mechanické vlastnosti lze, jak již bylo uvedeno zlepšit dodatečnými povrchovými úpravami.

#### 5.4.2 Křišťalová skla

Jde o významnou skupinu skel, jejichž chemické složení je odvozeno buďto ze soustavy  $K_2O-CaO-SiO_2$  (t.zv český křišťál) nebo ze soustavy  $K_2O-PbO-SiO_2$  (olovnatý, resp. anglický křišťál). Příklad chemického složení průmyslově vyráběných křišťalových skel je uveden v následující tabulce 20.

Tabulka 20  
Chemické složení křišťalových skel (hmot.%)

	$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$PbO$	$CaO$	$B_2O_3$	$ZnO$
olovnatý křišťál	59,0	2,0	12,0	25,0	-	-	1,5
sodnodraselný křišťál	75,0	6,1	11,4	-	6,7	0,4	-

V souladu se současnou mezinárodní konvencí je však možné mezi křišťalová skla řadit pouze skla, obsahující více než 24 hmot.%  $PbO$ . Pravé olovnaté křišťály obsahují zpravidla 24-32 hmot.%  $PbO$ . Průmyslově se vyrábí řada skel s nižším obsahem  $PbO$  (4-18 hmot.%), které se, podobně jako pravé křišťály dodatečně zušlechťují broušením, leštěním, event. rytím.

Sodnodraselný křišťál je tradičním československým výrobkem, který se vedle doposud uvedených postupů zušlechťuje matováním a malbou na skle. Zvláštní zdobící technikou je t.zv. lazurování, jež je založeno na difúzi iontů stříbra (žlutá lazura), resp. mědi (černá a červená lazura) do povrchové vrstvy skla.

Křišťalová skla vykazují určité vlastnosti, z nichž na prvním místě je vysoký index lomu a disperze (zejména u skel olovnatých). Sklo má potom vysoký lesk a na hranách, které vznikly

broušením a leštěním se uplatňuje i disperze. Některá křišťálová skla slouží jako skla užitková. Musí proto vykazovat i dobrou chemickou odolnost.

#### 5.4.3 Skla tepelně a chemicky odolná

Jedná se o poměrně širokou skupinu skel, jejichž chemické složení prošlo určitým vývojem. Dnes je pro ně charakteristický zvýšený obsah  $\text{SiO}_2$  a relativně vysoký obsah  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Naproti tomu obsah alkalických oxidů bývá nízký. Chemické složení většiny tepelně a chemicky odolných skel lze odvodit ze soustavy  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Příklady chemického složení jsou opět uvedeny v tabulce.

Tabulka 21

Chemické složení tepelně a chemicky odolných skel (hmot.%)

	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	ZnO
Simax	80	12,8	2,3	-	-	3,5	1,2	-
Pyrex	80,8	12,0	2,2	0,3	0,3	4,2	0,6	-
Vycor	94,0	5,0	-	-	-	0,5	-	-
neutrální	70,2	7,0	7,5	-	1,8	9,5	1,0	-
teploměřové	67,5	2,0	2,5	-	7,0	14,0	-	7,0
žárovkové	72,4	-	0,8	3,7	5,3	17,4	-	-

Pozn.: U skel 4-6 je možná značná variabilita

Pokud nejsou nároky na tepelnou, resp. chemickou odolnost příliš vysoké, může být, jak dokládají poslední tři v tabulce uvedená skla, obsah  $\text{SiO}_2$  nižší a obsah alkalických oxidů vyšší.

Světový standard dnes představuje sklo Pyrex, jemuž u nás odpovídá sklo Simax. Vyrábí se z něj laboratorní nádobí, roury pro průmyslové dopravní potrubí, varné nádobí pro domácnost a jiné další výrobky. Má zvýšenou mechanickou pevnost (pevnost v ohybu cca 84 MPa) a zejména nízkou teplotní roztažnost (koeficient



teplotní délkové roztažnosti  $33 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ). Kombinace těchto vlastností je příčinou vysoké tepelné odolnosti tohoto typu skla. Vynikající chemická odolnost skla Simax má svůj původ ve vysokém obsahu  $\text{SiO}_2$  a nízkém obsahu alkalických oxidů. Tavení tohoto typu skla je obtížné, vyžaduje vyšší teploty (cca  $1600^\circ\text{C}$ ) a je proto spojeno se zvýšenými nároky na žárovzdorný materiál pece a celkovou konstrukci tavicích pecí.

Značná tendence k fázové separaci v tomto systému se projevuje zejména při chlazení. Tento jev, nevýhodný při výrobě skel typu Pyrex je naopak principem výroby vysoce tepelně a chemicky odolného skla typu Vycor. Sklo Vycor se vyrábí tak, že nejdříve se utaví ternární sklo soustavy  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  s vysokým sklonem k odmísení. Po vytvarování se výrobky záměrně temperují při teplotě cca  $600^\circ\text{C}$ , kdy nastane fázová separace. Vyloučením fáze bohaté na  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$  vznikne skelet složený převážně z  $\text{SiO}_2$ . Takto připravený výrobek se zpevní slinutím za teploty  $1000^\circ\text{C}$ . Není tedy nutné použít extrémně vysokých tavicích teplot, jež vyžaduje tavení skla s obsahem cca 94 hmot. %  $\text{SiO}_2$ . Vlastnostmi se toto sklo blíží již sklu křemennému (koeficient délkové roztažnosti je  $8 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ).

Křemenné sklo (tedy skelný  $\text{SiO}_2$ ) se vyznačuje mimořádnou chemickou čistotou, neboť obsahuje zpravidla pouze  $10^{-2}$  hmot. % nečistot (oxidy, hydroxylové skupiny).

Výchozí surovinou je velmi čistý křišťál (import z Brazílie), ale i méně čistý tuzemský žilný křemen. Rozdrcená výchozí surovina se taví ve vakuu, resp. v inertní atmosféře, za teploty cca  $2000^\circ\text{C}$ . Menší množství křemenného skla optické kvality je možné připravit vnášením práškovitého křemene do kyslíkového nebo plazmového hořáku. Křemenné sklo vysoké čistoty (obsah nečistot až kolem  $10^{-7}\%$ ) lze získat, jestliže jako výchozí surovinu použijeme  $\text{SiCl}_4$ , nebo organické sloučeniny křemíku. Podle výrobního postupu a výchozích surovin vznikne křemenné sklo rozdílné čistoty a vlastností. V zásadě existují dva mezní případy:

1. redukované, vakuově tavené křemenné sklo (neobsahuje takřka žádné  $\text{OH}^-$  skupiny).

2. stechiometrické křemenné sklo zpravidla se zvýšeným obsahem  $\text{OH}^-$  skupin.

Křemenné sklo má vynikající vlastnosti a je proto vhodné pro některé speciální technické aplikace. Vzhledem k vysoké teplotě měknutí (teplota deformace odpovídající  $\log \eta = 11$  je  $1280^\circ\text{C}$ ) je možné jeho použití za podstatně vyšších teplot, než dovolují skla vícesložková. Teplotu použití výrazně snižuje zvýšený obsah  $\text{H}_2\text{O}$ , resp.  $\text{OH}^-$  skupin ve skle (o  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ). Mimořádně nízká hodnota koeficientu teplotní roztažnosti (cca  $6 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ) je příčinou jeho vysoké odolnosti k teplotním rázům. Vyznačuje se dále vysokou propustností a to i v UV oblasti (do cca 150 nm). Vykazuje také vysoký elektrický odpor ( $10^5$  až  $10^6$  cm při  $1000^\circ\text{C}$ ) a mimořádnou chemickou odolnost vůči vodě a kyselým roztokům.

Převážná část výroby křemenného skla je určena pro trubice osvětlovacích výbojek, speciálních aparátů a zařízení.

#### 5.4.4. Skleněná vlákna

V současnosti rozlišujeme dvě základní skupiny skleněných vláken. První skupina představuje vlákna určená pro tepelné a elektrické izolace a pro výrobu laminátů. Druhou skupinu skleněných vláken tvoří vysoce čistá speciální vlákna pro optické a optoelektronické účely.

První typ vláken se vyrábí z t.zv. E skla, jehož složení je odvozeno z kvarterního eutektika soustavy  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ . Jde tedy prakticky o bezalkalickou sklovinu, kterou lze tavit za přijatelných teplot (cca  $1550^\circ\text{C}$ ) díky částečné záměně obsahu CaO oxidem boritým. Chemické složení E skla se pak pohybuje v rozmezí 50 - 55  $\text{SiO}_2$ , 7-12  $\text{B}_2\text{O}_5$ , 15-20 CaO, 2-5 MgO, 13-15  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 0-1 % alkalických oxidů (hmot.%). Podle účelu lze složení E skla modifikovat, například náhradou drahého oxidu boritého alkalickými oxidy.

Výroba vláken z utaveného skla je buďto dvoustupňová, nebo jednostupňová. Při dvoustupňové výrobě se nejdříve vytvarují kuličky o průměru cca 20 mm, které se pravidleně dávkují do platinových pícek z nichž se táhne nekonečné skleněné vlákno.

U jednostupňové výroby odpadá tvarování kuliček a sklovina je přímo přiváděna do vlastního tvarovacího zařízení.

E sklo má ve výrobě skleněných vláken dominantní postavení. Vyrábí se však i vlákna jiného chemického složení, používaná zejména k izolačním účelům. Může být použito např. běžných sodnovápenatých sklovin, nebo hornin a strusek (t.zv. minerální vlákna). Pro vysokoteplotní izolace (až do teploty cca 1450°C) jsou používána vlákna vyrobená z binární skloviny  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , obsahující 50-75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (t.zv. žárovzdorná resp. keramická vlákna).

Skleněná vlákna jsou dnes běžně používána pro elektrické, akustické a tepelné izolace a jako náplň filtračních zařízení. Mohou se z nich tvarovat a splétat tkaniny, rohože, desky a další tvary. Tenká vlákna ( $>3 \mu\text{m}$ ) jsou velmi pružná a ohebná. Jsou vyráběna i dutá vlákna, která mají prakticky stejnou pevnost v tahu jako vlákna plná, avšak jsou podstatně lehčí.

Vedle izolačních účelů mají skleněná vlákna další možnosti použití. Technicky atraktivní je především jejich vysoká pevnost v tahu (klesne-li průměr vlákna pod 1 mm, roste neobyčejně rychle pevnost vláken v tahu (tabulka 22). U submikronových vláken se dosahuje pevnosti, která se blíží teoretické hodnotě. Extrémní

Tabulka 22

Mechanická pevnost skleněných vláken

průměr vlákna	pevnost v tahu (MPa)
0,1 mm	290
4 $\mu\text{m}$	3400
1 $\mu\text{m}$	10000

nárůst pevnosti s klesajícím průměrem vlákna souvisí s klesající pravděpodobností výskytu povrchových makrodefektů (trhlinek ve smyslu Griffithovy teorie pevnosti). Vysoká mechanická pevnost předurčuje skleněná vlákna pro výrobu kompozitních materiálů. V těchto materiálech plní funkci výztuže, přičemž matricí může být polymerní látka, ale i sádra a další materiály. Pro výztuže

cementové matrice je třeba použít speciálního složení (typu Cem-fil s vyšším obsahem  $ZrO_2$ ), neboť vlákna jsou málo odolná vůči alkalickému prostředí.

Druhá skupina skleněných vláken zahrnuje vlákna speciálního složení s podstatně vyššími technickými nároky na technologii jejich výroby. Pro účely vláknové optiky (např. pro lékařskou diagnostiku) jsou vyráběna světlovodná vlákna, jejichž jádro má vyšší index lomu, než obal. Obě skla musí mít vysokou čistotu, aby docházelo k minimální absorpci světleného paprsku, který se šíří v podélném směru v důsledku totálního odrazu na rozhraní obou skel (jádra a obalu).

Extrémními, v technologii skel dosud nevídanými nároky na chemickou čistotu se vyznačují vlákna, jež slouží k dálkovému přenosu optických signálů - optické vlnovody. Jsou používána pro telekomunikační účely, neboť laserový paprsek, který jimi prochází je schopen přenášet podstatně více informací, než doposud používané kovové kabely. Princip přenosu laserového signálu je podobný jako u vláken přenášejících světelný signál, tj. totální reflexe na rozhraní jádra a obalu vlákna. Celkový průměr vlákna činí cca 100  $\mu m$  a použitá skla mají koncentraci přechodných elementů až v jednotkách ppb a obsah OH skupin cca 1 ppm. Také technologické postupy používané při výrobě vláken takto vysoké čistoty se zcela odlišují od běžné výroby vláken tažením. V podstatě je nutné vhodným způsobem připravit vlákna z ultračistého, resp. řízeným způsobem dopovaného křemenného skla. Používané způsoby jsou založeny na žárové depozici par výchozích chloridů ( $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $BCl_3$  a další] a na jejich současné oxidaci v atmosféře kyslíku buďto na vnitřní stěně trubice z čistého křemenného skla, nebo na horkém povrchu rotující tyče (t.zv. metoda CVD - chemical vapor deposition). Z takto připravené preformy se pak táhnou skleněná vlákna, povrchově se upravují a sestavují v kabelový svazek.

#### 5.4.5 Barevná a zakalená skla

Velkou předností skla, která značně rozšiřuje možnosti jeho

použití, je možnost barvení na různé barevné odstíny. Pro vznik zabarvení určitého druhu je rozhodující množství a druh barvicí látky. Zanedbatelný však není ani efekt základní skelné matrice, tj. chemické složení a struktura základního skla. Vedle těchto faktorů jsou dále významné technologické podmínky barvení skla, zejména teplota a oxidačně-redukční poměry ve sklovině a v plynné atmosféře a t.zv. tepelná historie skla. Poslední parametr hraje podstatnou úlohu zejména v těch případech, kdy časová prodleva v určité oblasti teplot ovlivňuje oxidačně-redukční rovnováhu ve skle, resp. způsobuje změnu velikosti barvicích částic ("nabíhání" koloidního zabarvení).

Barvicí složky, které jsou přidávány již ve studiu míchání surovin, jsou dvojího typu. Prvním druhem jsou t.zv. barviva iontová, která tvoří se základním sklem homogenní roztok. Ve struktuře skla jsou tato barviva zabudována zpravidla formou jednoduchých, resp. složených chromoforů. Přehled některých, často používaných barviv tohoto typu je v tabulce 23. V praxi se často používá kombinace barvicích látek a jejich účinek se modifikuje přidávkem oxidačních, resp. redukčních činidel. Druhým typem barviv jsou t.zv. barviva koloidní, jež jsou ve skle přítomna ve formě částic o velikosti desítek nanometrů. Do této skupiny barviv patří zejména měď (měděný rubín), stříbro (žluté zbarvení), zlato (zlatý rubín) a CdS (žluté zbarvení), resp. CdS + CdSe (oranžové až červené zbarvení).

Nukleaci a růst částic těchto barvicích látek je možné vyvolat nejen teplotním zpracováním ("nabíháním") za teplot blízkých transformačnímu intervalu, ale i účinkem ultrafialových paprsků (fotosenzitivní skla). Při použití halogenidů stříbra je vzniklé zabarvení vratné, tj. sklo se může stát opět čirým (fotochromní skla).

Zakalená skla obsahují částice o velikostech několika mikrometrů, které mají odlišný index lomu od základního skla. Při ozáření tyto částice rozptylují světlo, takže sklo se jeví pouze jako průsvitné. Fáze dispergovaná ve skelné matici může být krystalická, skelná nebo plynná. Nejvíce jsou vyráběna zakalená skla

fluoridová (fluoridové opály), která obsahují někdy až 6 hmot. % F. Zákalu se dosahuje přidávkem  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  do vsázky. Při teplotním zpracování se z původně homogenní skloviny snadno vylučují krystalky  $\text{NaF}$ , resp.  $\text{CaF}_2$ .

Tabulka 23  
Iontová barviva

chromofor	zabarvení
$\text{Fe}^{3+}$	žlutohnědé
$\text{Fe}^{2+} (+\text{Fe}^{3+})$	modrozelené
$\text{Cu}^{2+}$	modré
$\text{Co}^{2+}$	modrofialové
$\text{Ni}^{2+}$	fialové (v draselných sklech)
	žlutohnědé (v sodných sklech)
$\text{Cr}^{3+}$	zelené
$(\text{CrO}_4)^{2-}$	žluté
$(\text{VO}_4)^{2-}$	žlutozelené
$\text{Nd}^{3+}$	fialové
$\text{Ce}^{4+}$	žluté
$\text{Pr}^{3+}$	žlutozelené

Použití zakalených skel je běžné zvláště pro výrobu osvětlovacího skla, pro účely stavebnictví (obkladové desky, mozaika), bižuterie i pro domácnost. Zakalená skla nemusí být jen bílá. Často jsou žlutá, oranžová až červená. Tyto barevné odstíny lze vyvolat kombinací fluoridového zákalu se sirníkem, resp. selenidem kademnatým.

#### 5.4.6 Optická skla

Skla pro optické přístroje tvoří širokou skupinu různého chemického složení. Vyznačují se vysokou homogenitou a přesně

určenými hodnotami indexu lomu a disperze. Spolu se značnými nároky na propustnost pro světelné záření signalizují požadované vlastnosti vysoké požadavky na technologii jejich přípravy. K tavení se používají suroviny o vysoké čistotě a stále častěji se používá celoelektrického tavení odporového, nebo indukčního. Homogenizace se urychluje mechanickým mícháním a ze skloviny se nejčastěji tvarují polotovary, které se tvarem a rozměry blíží konečnému výrobku. Mimořádnou pozornost je nutné věnovat i chlazení optických skel. Do konečného tvaru, který se vyznačuje povrchy s minimálními nerovnostmi, se uvádí broušením a leštěním.

Tradiční klasifikace optických skel vychází z hodnoty Abbeho čísla a v odborném názvosloví si podržuje ustálené názvy. Rozlišujeme tedy:

- a) skla korunová (bezolovnatá)
- b) skla flintová (olovnatá)
- c) skla speciální (např. fosforečná, halogenicová aj.)

Příklad chemického složení skel, která náleží do první a druhé skupiny uvádí tabulka 24.

Tabulka 24  
Chemické složení optických skel (hmot.%)

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	ZnO
Korunové BK 7	66,0	12,4	8,0	12,0	-	1,0
Flintové F 2	45,1	-	3,2	6,0	45,2	-

Častou složkou optických skel bývá také BaO a to ve sklech korunových i flintových. Značné množství BaO obsahuje také sklo pro lasery. Jde o barnatá korunová skla s obsahem BaO až 50 hmot.%, dopovaná např. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cca 2 %).

#### 5.4.7 Fosforečná skla

Jedná se o skla, jejichž existence je známa již dlouhou dobu a jejichž vlastnosti jsou poměrně dobře popsány. Vlastnosti fosfátových skel jsou oproti ostatním typům oxidových skel značně

rozdílné. Charakteristická je zejména nízká teplota potřebná k jejich utavení, nízká hodnota bodu měknutí, vysoký koeficient teplotní roztažnosti, nízké hodnoty viskozity v roztaveném stavu, kompatibilita s živou tkání a zvláštní polymerní struktura podobná organickým polymerům.

Základní stavební jednotkou struktury fosfátových skel jsou tetraedry  $PO_4$ , které jsou navzájem spojeny rohy a vytváří tak řetězovitou strukturu. Protože fosfor je pětimocný, je jeden z kyslíků vázán dvojitou vazbou ( $\pi$ -vazba). Zbývající tři kyslíky jsou buďto vázány k jinému tetraedru  $PO_4$  (t.zv. můstkové kyslíky), nebo k atomu kovu (nemůstkové kyslíky).

V čistě fosforečném skle ( $P_2O_5$ ) tvoří tetraedry  $PO_4$  trojrozměrnou strukturní síť. S přidavkem kovu se tvoří postupně nemůstkové kyslíky. V okamžiku, kdy na jeden tetraedr  $PO_4$  připadá v průměru jeden nemůstkový kyslík, vznikají dlouhé řetězce tetraedrů  $PO_4$ . S dalším růstem počtu nemůstkových kyslíků se řetězce zkracují až vzniknou izolované dimery. Přidavkem kovu roste zejména chemická odolnost fosfátových skel (srv. s křemenným a křemičitým sklem). Právě chemická odolnost fosfátových skel je kritickou vlastností, která činí jejich technické využití obtížným. Přesto existují reálné možnosti jejich praktické aplikace:

1. biokompatibilní a bioaktivní skla
2. skleněná vlákna pro výztuže v kompozitních materiálech
3. pro přímé odlévání čoček a optických komponent
4. pro hermetické zátavy skla ke kovu a pro elektrotechnické účely

Tyto aplikační možnosti se jeví jako velmi slibné a některé z nich jsou již v praxi využívány. Pro některé z uvedených účelů jsou používána skla, v nichž  $P_2O_5$  zčásti nahrazuje  $SiO_2$ , v jiných případech jde o skla s dominantní úlohou  $P_2O_5$  jako sklotvorného oxidu.

Příkladem první skupiny skel jsou skla, jež se vyznačují kompatibilitou s živou tkání (bioskla). Jde o skla obsahující  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $CaF_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ , přičemž obsah  $P_2O_5$  činí 6 hmot. %. Bioskla jsou povrchově aktivní a vytvářejí pevnou vazbu s fyzi-



logickým prostředím (tkáň, kost). Řízenou krystalizací vzniká z tohoto typu skla opakní materiál se zvýšenou mechnickou pevností oproti původnímu sklo (biosklokeramika).

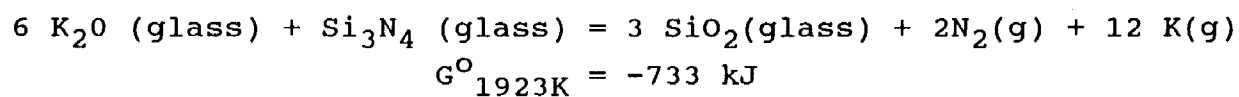
Ze skel obsahujících  $P_2O_5$  jako jediný sklotvorný oxid mají technický význam např. binární skla soustavy  $CaO-P_2O_5$ . Vápenato-fosforečná skla se vyznačují propustností v oblasti UV záření a olovnatá skla nepropustností v IČ oblasti. Připomeňme také již dříve uvedenou vlastnost fosforečných skel - odolnost vůči působení kyseliny fluorovodíkové. Fosforečná skla jsou také dobrými dielektrickým materiálem a mají značnou odolnost proti elektrickému průrazu.

#### 5.4.8 Oxynitridová skla

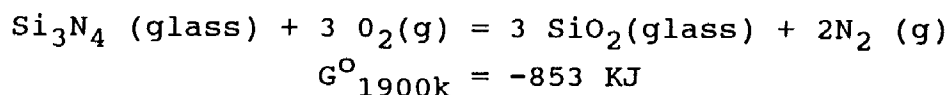
Inkorporace dusíku do skla zvyšuje hustotu, tvrdost, teplotu transformace, zlepšuje mechanické vlastnosti a do jisté míry snižuje koeficient délkové roztažnosti. Současně se snižuje koroze skla ve vodných roztocích.

Tyto změny vlastností jsou spojeny se substitucí trojmocného dusíku za dvojmocný kyslík. Podle současných představ je každý trojmocný dusíkový ion spojen se třemi křemíky. Tím se vytváří částečně modifikovaná základní skelná aniontová síť, která se vyznačuje koexistencí vazby  $Si - O - Si$  a vazby  $Si - N - Si$ . Substituce dusíku za kyslík probíhá kvantitativně do té míry, že každý sedmý dvojmocný kyslík je nahrazen trojmocným dusíkem.

Oxynitridová skla se připravují zahříváním směsí  $Si_3N_4$ ,  $AlN$ ,  $SiO_2$  a řady dalších oxidů ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Li_2O$ ,  $BaO$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ) v atmosféře argonu nebo dusíku za teplot 1400-1750°C. Tavení se provádí v kelímku z molybdenu, nebo nitridu boru. Při tavení se s výjimkou  $Li_2O$  nesmí používat alkalické oxidy, neboť spontánně rozkládají vznikající křemíko-dusíkové vazby, resp. výchozí nitridy:



Oxynitridová skla jsou za zvýšených teplot (nad 700°C) nestabilní v atmosféře kyslíku:



Vlastnosti oxynitridových skel silně závisí na dosaženém stupni nitrifikace (t.j. poměru O:N) ve sklech.

Aplikace oxynitridových skel je zatím spíše ve stadiu úvah. Slibné jsou zejména možnosti spojování keramiky na bázi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a aplikace založené na vysoké mechanické pevnosti (zejména pro skleněná vlákna). Tenké vrstvy z oxynitridových skel mohou být použity pro přípravu integrovaných obvodů.

#### 5.4.9 Speciální oxidová skla

Sklotvorností se nevyznačuje pouze oxid křemičitý, boritý a fosforečný, ale řada dalších oxidů. Tato méně známá skla mají zpravidla pouze okrajový význam a velmi speciální využití.

Do této skupiny skel patří skla germanicitá (na bázi  $\text{GeO}_2$ ), hlinitá (např. binární skla soustavy  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ), vanadičná ( $\text{V}_2\text{O}_5$  v kombinaci s  $\text{P}_2\text{O}_5$  a dalšími oxidy), molybdenová (např. ze systému  $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  nebo  $\text{Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ ) a konečně skla wolframová ( $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ ),

#### 5.4.10 Chalkogenidová skla

Existence chalkogenidových skel je známa již více než třicet let a po mnoho let byly jejich hlavními představiteli skla na bázi Se,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$  a  $\text{GeS}_3$ . Dnes do této skupiny skel náleží širší spektrum sloučenin síry, selenu a telluru.

Pro strukturu chalkogenních skel je charakteristické pravidelné uspořádání na krátké vzdálenosti, které je tvořeno základními strukturálními jednotkami (např. pyramidy  $\text{AsS}_3$  ve skelném  $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

Z praktického hlediska jsou významné zejména elektrické a optické vlastnosti těchto skel. Jejich základní vlastností je

polovodivost, která na rozdíl od krystalických polovodičů prakticky nazávisí na koncentraci cizích příměsí (dopantů). Z optických vlastností je významná zejména propustnost pro IČ záření.

Chalkogenidová skla jsou dnes používána jako detektory infračerveného záření, optické filtry a modulátory. Velmi slibné se jeví použití vláken z chalkogenidových skel pro infračervenou vláknovou optiku a dále jako fotoresisty s vysokou rozlišitelností. Polovodivost chalkogenidových skel, ani jejich schopnost vyvolávat spínací efekt nejsou dosud ve větší míře využívány.

#### 5.4.11 Halogenidová skla

Pro tuto skupinu skel je charakteristický obsah elementů VII a skupiny periodické tabulky, tj. F., Cl, Br a I. Až na dvě výjimky ( $\text{BeF}_2$  a  $\text{ZnCl}_2$ ) jsou halogenidová skla multikomponentní. Praktický význam mají zejména skla fluoridová, mezi kterými lze vymezit dva základní typy. Prvním typem jsou skla obsahující kationty těžkých kovů (heavy metal fluoride glasses - HMF) a druhým typem jsou skla na bázi  $\text{BeF}_2$ .

Fluoridová skla obsahující atomy těžkých kovů byla objevena náhodně na počátku sedmdesátých let tohoto století. Přes krátkou historii zahrnují dnes natolik rozsáhlou oblast složení, že je možné uvést jen některé příklady (viz tabulka 25).

Tabulka 25  
Složení některých fluoridových skel

Typ skla	složení fluoridových skel	$T_g$ °C	$T_m$ °C
ZBLAN	3 $\text{ZrF}_4$ , 20 $\text{BaF}_2$ , 4 $\text{LaF}_3$ , 3 $\text{LaF}_3$ , 20 $\text{NaF}$	263	603
BZnIYBT	30 $\text{BaF}_2$ , 20 $\text{ZnF}_2$ , 30 $\text{InF}_3$ , 10 $\text{YbF}_3$ , 10 $\text{ThF}_4$	324	650
$\text{AlF}_3, \text{ZrF}_4$	30 $\text{AlF}_3$ , 10 $\text{ZrF}_4$ , 8 $\text{YF}_2$ , 4 $\text{MgF}_2$ , 20 $\text{CaF}_2$ , 13 $\text{SrF}_2$ , 11 $\text{BaF}_2$ , 4 $\text{NaF}$	392	710

Z tabulky 25 je patrné, že fluoridová skla jsou lehce tavitelná. V praxi jsou používány vyšší teploty (700 - 1000 °C), než

je teplota liquidus taveniny odpovídajícího složení. Tavení se provádí v kelímcích z platiny, zlata, nebo skelného grafitu. Výchozími složkami jsou zpravidla příslušné fluoridy, i když je možné vycházet i z oxidů, které lze přidávkem  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  převést do formy fluoridů. Při tavení je nezbytné skla zbavit zbytků oxidů a zejména OH skupin, které iniciují krystalizaci taveniny při jejím ochlazení. Kromě toho jsou hydroxylové skupiny příčinou nevítaného absorpčního pásu v infračervené oblasti. Proto se při tavení přidávají malá množství  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NF}_3$  a tavení se provádí v mírně oxidační atmosféře. Skla uvedená v tabulce 25 jsou čirá, bezbarvá, pokud neobsahují příměs přechodných prvků ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ).

K tomu, aby z taveniny vzniklo sklo, je nutné rychlé chlazení až na teplotu blízkou  $T_g$ . S tím souvisí i okolnost, že kompaktní vzorky skla nemohou být připraveny o větší tloušťce, resp. průměru než 1 - 2 cm. Snaha o snížení sklonu k devitrifikaci vede k vývoji skel stále komplikovanějšího složení ("Confusion principle"). Největší stabilitu z pohledu devitrifikace mají skla typu ZBLAN. Struktura takto složitých skel není jednoduchá. Na př. binární sklo typu ZB sestává z polyedrů  $\text{ZrF}_7$  a  $\text{ZrF}_8$ , které jsou navzájem různě spojeny a mezi nimiž se nacházejí kationty  $\text{Ba}^{+2}$ . Všechna skla jsou snadno korodována vodou a reagují s vodní parou podle rovnice



Působením vody, resp. vodní páry prudce klesá mechanická pevnost, která je kritickou vlastností vláken z fluoridových skel.

Praktický význam mají optické vlastnosti fluoridových skel, zejména vysoká světelná propustnost v infračervené části spektra. Z toho vyplývají i jejich aplikační možnosti:

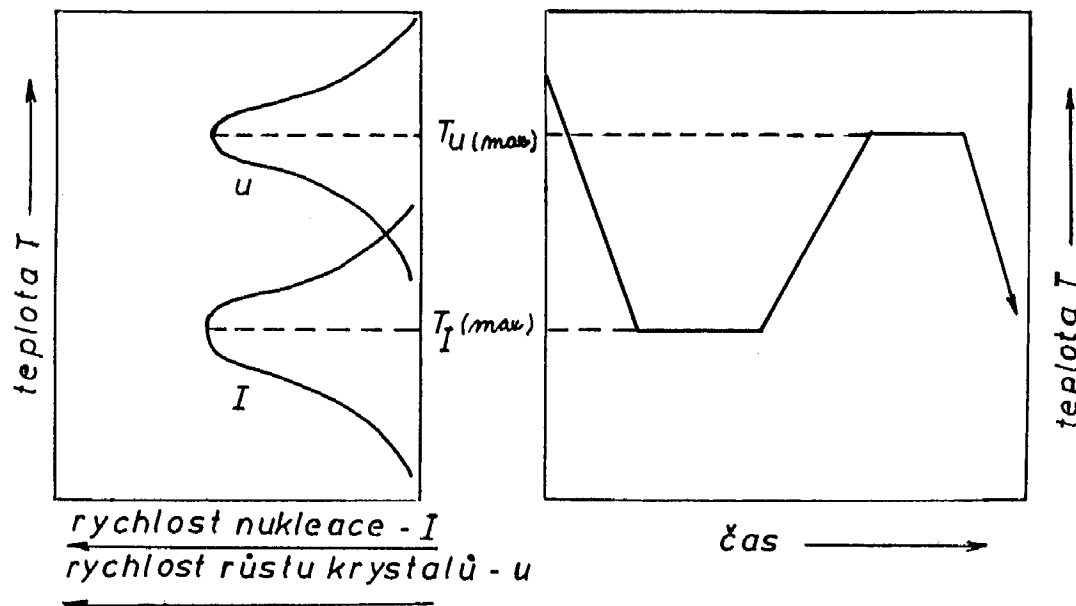
- optické komponenty (čochky, hranoly) pro oblast vlnových délek 6 - 10  $\mu\text{m}$
- vlákna pro vláknovou optiku
- vlákna pro optické vlnovody

Druhá skupina fluoridových skel - skla na bázi BeF<sub>2</sub> se vedle malé chemické odolnosti vyznačuje podobnými optickými vlastnostmi jako skla typu HMF. Jejich praktické využití je limitováno zejména toxicitou BeF<sub>2</sub>.

Sklokeramika je neporézni polykrystalický materiál vyznačující se stejnoměrnou a jemnozrnnou krystalickou strukturou, obsahující pouze malé množství zbytkové skelné fáze. Připravuje se tavením výchozích surovin, vytvarováním některou ze sklářských technik a následným tepelným zpracováním. Při tepelném zpracování probíhá řízená nukleace a krystalizace, jejímž výsledkem je vznik krystalků o submikrometrové velikosti (0,1 - 1  $\mu\text{m}$ ).

### 6.1. P r i n c i p v ý r o b y

Rozhodujícím procesem, který determinuje vlastnosti sklokeramiky je řízená nukleace a krystalizace. Podstata tohoto procesu je zřejmá z obr. 25, který ukazuje ideální teplotní režim při výrobě sklokeramiky. Podle tohoto režimu se vytvarované sklo ochladí resp. ohřeje až na teplotu maximální nukleace. Tím vznikne hustá síť



Obr. 25 Teplotní režim řízené nukleace a krystalizace

nukleí, která nedovolí růst krystalů větších rozměrů, i když se následně teplota zvýší na hodnotu odpovídající maximální krystalizační rychlosti. Při této druhé teplotní prodlevě dojde k rychlému nárůstu krystalů až na požadovanou velikost. Tepelné zpraco-

vání je ukončeno ochlazením na normální teplotu. Průběh nukleace a krystalizace lze řídit:

a) teplotou a časem prodlev

b) přísadou nukleátorů

Působení nukleátorů spočívá v tvorbě částic, které účinkují jako zárodky pro heterogenní nukleaci požadované krystalické fáze. Nukleátory mohou také umožnit, resp. usnadnit vznik metastabilního odmísení, tj. rozdělení původně homogenní fáze na dvě fáze, z nichž některá se vyznačuje větší nukleační schopností. Současně s oběma předpokládanými mechanismy účinku nukleátorů, mohou nukleátory snižovat povrchové napětí mezi sklem a krystalem a usnadňovat tak homogenní i heterogenní nukleaci.

## 6.2. V ý c h o z í s y s t é m y , k r y s t a l i c k é f á z e a v l a s t n o s t i

Chemické složení výchozích systémů pro přípravu sklokeramických materiálů je značně různorodé. Vedle  $\text{SiO}_2$ , který je zpravidla základní složkou, obsahuje výchozí směs pro tavení suroviny, jimiž se vnáší oxidy jednomocných (Na, K, Li), dvojmocných (Ca, Mg, Zn, Pb, Cd, Ba), trojmocných (Al, B, Fe...) i vícemocných (Ti, P, Ce...) elementů. Přitom se zpravidla jedná o oxidové soustavy, někdy doplněné jiným typem aniontů ( $\text{F}^-$ ).

Krystalická fáze, která obecně ve sklokeramických materiálech převažuje, je nositelem izotropie, neboť jednotlivé krystalky jsou ve zbytkové skelné fázi rozptýleny a orientovány zcela nahodile. Vlastnosti sklokeramiky značně závisí od vlastností krystalické fáze. Uplatňují se však také vlastnosti skelné fáze a způsob jejího zastoupení (distribuce) v celkovém objemu hmoty. Významnou roli dále hraje i charakter fázových rozhraní mezi krystalickou a pevnou fází.

V porovnání se skly jsou sklokrystalické materiály mechanicky pevnější a předčí skla zejména možnostmi kombinace a rozsahem vlastností.

Chemické složení krystalických fází většiny sklokeramických materiálů lze odvodit z krystalizačních vlastností několika základních oxidových systémů. Hlavní z nich jsou dále stručně popsány. Počet složek téměř každého z uvedených systémů se zpravid-

la zvyšuje tím, že objemová krystalizace se urychluje přidávkou nukleátorů. V některých případech tak vznikají další krystalické fáze, na jejichž vzniku a složení se podílí nukleační činidla.

#### 6.2.1. Systémy $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ .

Pro přípravu sklokeramiky má největší význam soustava  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  z které vzniká krystalizací  $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$  nebo  $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ . Nukleační rychlost v tomto systému je nízká, takže se používá celá řada nukleátorů ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

Vyloučené krystalické fáze jsou podstatně rozpustnější např. v kyselině fluorovodíkové, než zbytková skelná fáze. Této vlastnosti se využívá pro přípravu fotoplastických a fotokeramických materiálů. Fotoplastické materiály vznikají ozáření povrchu těchto materiálů UV zářením přes fotografickou masku. Krystalická fáze se vylučuje pouze tam, kde došlo ozářením k nukleaci, zatímco neozářené oblasti zůstávají ve skelném stavu. Po rozpuštění ozářených oblastí v kyselině fluorovodíkové zůstane skelná matrice, jež kopíruje tvary fotomasky. Dodatečným tepelným zpracováním zkrystaluje a tak vzniká sklokeramický materiál, v němž jsou vyteptány oblasti nepokryté fotomaskou. Takový materiál se označuje jako fotokeramický.

Oxid sodný a draselný vytvářejí sklokeramický materiál pouze v oblasti vysokého obsahu  $\text{SiO}_2$  (nad 85% hmot.). Krystalickou fází je tridymit nebo cristobalit, které vznikají ve velmi jemné formě a jsou příčinou vysoké tvrdosti tohoto typu sklokeramiky.

#### 6.2.2. Systém $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Velikost a druh vznikající krystalické fáze je v tomto systému značně ovlivněn metastabilním odmísením, které vykazují taveniny s nižším obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cca pod 50 mol. %). Hlavní krystalickou fází je mullit, při nižším obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a za vyšších teplot vzniká také cristobalit.

Krystaly mullitu jsou spolu s vysocekremitou skelnou fází příčinou vysoké teplotní stálosti těchto materiálů. Materiály tohoto typu jsou často čiré, neboť řízenou krystalizací lze dosáhnout vysoké jemnosti vznikajících krystalků.

Na bázi sklokeramických materiálů soustavy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  jsou,



jak již bylo zmíněno, založena i tepelně izolační vlákna s vysokou teplotou použití (až 1500°C).

### 6.2.3. Systém $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$

Jde o systém s velkým významem pro výrobu sklokeramických materiálů s rozsáhlými aplikačními možnostmi. Krystalickou fází tvoří eukryptit ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) a spodumen ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Pro vlastnosti materiálů této skupiny je dále významný vznik metastabilních pevných roztoků hexagonální modifikace křemene, v nichž je rovněž část iontů  $\text{Si}^{4+}$  nahrazena skupinou iontů  $\text{Li}^+\text{Al}^{3+}$ . Nejvýznamnější vlastností pevných roztoků křemene je jejich nízká, nebo dokonce záporná teplotní roztažnost.

Druh krystalizující fáze závisí zejména na výchozím složení, teplotním zpracování. Jako nukleátory se používají  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  nebo jejich směsi. Vhodným teplotním zpracováním lze připravit materiály, jejichž krystalickou fází tvoří výlučně pevné roztoky křemene. Takové materiály se vedle nízké teplotní roztažnosti vyznačují čirostí, neboť vyloučené krystaly křemene mají submikroskopickou velikost.

Aplikační možnosti t.zv. spodumen-eucryptitové sklokeramiky souvisí zejména s nízkou teplotní roztažností, vysokou teplotou měknutí (maximální pracovní teplota až 800°C) a s dobrou pevností v ohybu (100-130 MPa). Používá se k výrobě varného nádobí, vařičových desek kuchyňských sporáků a všude, kde se uplatňuje požadavek rozměrové stálosti v širokém teplotním intervalu.

Sklokrystalické materiály soustavy  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  jsou vyráběny pod různými komerčními názvy a jsou někdy označovány číselnými kódy (Pyroceram, Hercuvit, Cer-Vit, Neoceram, Miraclon, Zerodur, . Krypton....).

### 6.2.4. Systém $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$

Pro přípravu sklokrystalických materiálů má ze všech krystalických fází v tomto systému největší význam cordierit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Rychlé objemové krystalizace se dosahuje použitím nukleátorů  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , případně jejich směsí. Kromě cordieritu se často vylučují i krystaly mullitu a hořečnatého spinele  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Charakteristickou vlastností sklokeramiky na bázi

cordieritu je nízká teplotní roztažnost a vysoká teplota měknutí. Mechanická pevnost v tahu dosahuje až 300 MPa a materiál má velmi dobré dielektrické vlastnosti.

Sklokeramika na bázi systému  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  má rozmanité možnosti využití mimo jiné pro výrobu elektrotechnických prvků a vzhledem k tomu, že propouští radarové vlny také v letecké a raketové technice včetně ochranných krytů radiolokačních zařízení.

#### 6.2.5 Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$

Skelně krystalické materiály odvozené z tohoto systému mohou obsahovat jako krystalickou fázi willemitt ( $\text{SiO}_2\text{-2ZnO}$ ), gahnit ( $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a konečně metastabilní pevné roztoky křemene a zinečnatého petalitu. Objemovou krystalizaci zajišťuje přidavek nukleátorů ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , Pt, Au, Ag..).

Podle složení a relativního obsahu krystalických fází vykazují tyto materiály veliké rozpětí koeficientu teplotní roztažnosti od záporných hodnot až do hodnoty cca  $200 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Mají vysoký elektrický odpor, dobrou chemickou odolnost a při nízké teplotní roztažnosti i vysokou odolnost vůči teplotním změnám.

#### 6.2.6. Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

V tomto ternárním systému probíhá objemová krystalizace obtížně. Ternární systém je však základem pro výrobu multikomponentních sklokeramických materiálů, které vznikají z vysokopecních strusek (t.zv. struskositaly) nebo z přírodních hornin (petrositaly).

Struskositaly se připravují tavením vysokopecní strusky s křemenným pískem a hlínou za přísady sulfidů ( $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ) jako nukleátorů. Základní šedé až hnědé zbarvení těchto materiálů lze modifikovat přidavkem barvicích oxidů ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CoO}$ ...). Krystalickou fází tvoří wollastonit ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) a anortit ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Struskositaly se používají zejména jako obkladový materiál ve stavebnictví ve tvaru desek nebo dlaždic. Mají dobrou mechanickou pevnost, vynikající otěruvzdornost a dobrou chemickou odolnost v kyselém prostředí a vůči atmosférickým vlivům.

Petrositaly se připravují tavením vyvřelých hornin (např. čedič, žula...) s pískem, hlinou, dolomitem, vápencem event. s dalšími přísadami. Jako nukleátory se používají fluoridy ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), jejichž účinkem vzniká krystalická fáze složená z izomorfní směsi albitu ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) a anorthitu. Po krystalizaci utavené hmoty vzniká materiál hnědé až šedé barvy. U některých typů petrositalů tvoří krystalickou fázi pyroxeny (hlinitokřemičitany hořečnaté). Materiály připravené krystalizací utavených hornin jsou otěruvzdorné, mají vynikající chemickou odolnost zejména v kyselém prostředí a velmi dobré mechanické pevnosti.

#### 6.2.7 Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{F}$

Na bázi uvedeného systému se připravuje sklokeramika, v níž je krystalická fáze tvořena t.zv. fluoroslídami (fluoroflogopit  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ , B-fluoroglogopit v němž je Al substituována bórem a Na-fluoroflogopit, kde draslík je nahrazen sodíkem). Strukturně jde o křemičitany s vrstevnatou strukturou typu slíd, kde hydroxylové skupiny jsou nahrazeny fluorem.

Zvláštností materiálů tohoto typu je dobrá opracovatelnost nástroji pro obrábění kovů. Při obrábění se postupně odlučují krystalky, resp. větší oblasti i se skelnou fází, aniž by mechanické poškození materiálu lomem pokračovalo do větších vzdáleností. Vedle dobré opracovatelnosti vykazuje tento typ sklokeramiky dobrou odolnost vůči teplotním změnám, vysoký elektrický odpor, dielektrickou pevnost a malé dielektrické ztráty. Nevýhodou je jejich malá chemická odolnost.

Opracovatelná sklokeramika se dobře uplatňuje v elektrotechnice, ve strojírenství a v jaderné technice.

#### 6.2.8 Systémy pro přípravu sklokeramiky speciálních vlastností

Vedle doposud uvedených systémů existují mnohé další, na jejichž bázi lze připravit sklokeramické materiály často speciálních vlastností. Skelně krystalické materiály na bázi systému  $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  obsahují jako hlavní krystalickou fázi  $\text{BaTiO}_3$ . Krystaly  $\text{BaTiO}_3$  jsou nositeli feroelektrických vlastnos-

ti. Podobné vlastnosti má sklokeramika s vysokým obsahem  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ , kde hlavní krystalickou fází jsou niobáty  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ...

V systémech, obsahující oxidy železa a manganu (např.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ) se mohou vylučovat krystalické fáze s magnetickými vlastnostmi.

Na bázi systému  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO}$  se připravují bioaktivní sklokeramické materiály určené pro náhradu kostní tkáně. Hlavní krystalickou fází jsou krystalky apatitu.

Systémy obsahující  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{SiO}_2$  jsou základem pro výrobu skelně krystalických pájek pro pájení kovů s keramikou a skly.

Sklokeramické materiály mohou být používány pro přípravu povrchových ochranných vrstev na materiálech kovových i nekovových.

Povlaky pro anorganická skla jsou vyráběny na bázi systému  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{PbO}$ . Pro keramiku se používají vrstvy vytvořené ze spodumen-eucryptitové keramiky, tj. na bázi systému  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  modifikovaného přísadou  $\text{PbO}$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Ochranné povlaky na kovových materiálech zlepšují odolnost kovů vůči korozi a otěru. Složení povlaků závisí na druhu kovu. Pro neželezné kovy se používají povlaky na bázi systému  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ , pro oceli mnohasložkové materiály na bázi soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$  event. s přidávkem  $\text{B}_2\text{O}_3$  a  $\text{TiO}_2$ .

Uvedené příklady zdaleka nevyčerpávají šíři chemického složení sklokeramických materiálů, ani rozmanitost jejich vlastností a rozsah aplikačních možností.

## 7. ANORGANICKÁ POJIVA

### 7.1. Z á k l a d n í c h a r a k t e r i s t i k a a d r u h y

Charakteristickou vlastností pojiv anorganického nebo organického původu je schopnost samovolného spojování původně zrnitých systémů v kompaktní celek. Anorganická pojiva po zatvrdnutí vytvářejí složité polykrystalické nebo gelové systémy se značným objemem pórů. Výsledná pórovitost má rozhodující vliv na mechanickou pevnost zpevněného systému.

Zpevnování anorganického pojiva nastává ve dvou etapách. Zpočátku systém tuhne (roste plastická viskozita a mez toku) a později postupně získává vlastnosti pevného tělesa. Tato druhá etapa označovaná jako tvrdnutí je spojena s postupným vzrůstem pevnosti, resp. křehkosti a pružnosti.

Anorganická pojiva se z hlediska aplikačního rozdělují do dvou hlavních skupin

1. maltoviny, t.j. tradiční stavební pojiva používaná k přípravě malt (zejména cement a vápno).

2. technická pojiva určená ke speciálním aplikacím, zejména jako tmely (fosfátová pojiva, vodní sklo...).

Objemem výroby a technickým významem převažují pojiva stavební, k nimž vedle cementu a vápna náleží sádrová pojiva a hořečnatá maltovina.

Z praktického hlediska se stavební pojiva rozdělují na

a) hydraulická, která tuhnou a tvrdnou na vzduchu i ve vodě a po ztvrdnutí trvale odolávají působení vody (cementy).

b) vzdušná, která lze trvale používat pouze na vzduchu (vápno, sádra) vzhledem k tomu, že po zatvrdnutí jsou ve vodě částečně rozpustné a ztrácejí pevnost.

## 7.2. S t a v e b n í p o j i v a

### 7.2.1. Cementy

Nositelům hydraulických vlastností cementu jsou převážně křemičitany a hlinitany vápenaté, event. další sloučeniny podle druhu cementu. Z hlediska chemického složení lze vymezit tři základní skupiny cementů:

1. křemičitanové cementy
2. hlinitanové cementy
3. cementy zvláštního složení

Výroba cementů zahrnuje přípravu surovinové směsi, její výpal do slinutí a mletí takto vzniklého slínku na jemnou práškovitou směs. Výrobní schéma může být u některých cementů odlišné, ale v konečné fázi vede vždy k jemnému práškovitému produktu.

Nejrozšířenějším druhem cementů jsou cementy portlandské, které náleží do skupiny křemičitanových cementů. Po chemické

stránce obsahují  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  a menší množství (desetiny %) nežádoucích alkalických oxidů. Obsah hlavních složek v jistých mezích kolísá, základem je však vždy  $\text{CaO}$  (až 67 hmot.%),  $\text{SiO}_2$  (až 24 hmot. %) a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (až 8 hmot.%). Tyto oxidy jsou vnášeny do surovinové směsi především vápencem, hlinami a jíly. Zárukou toho, že při výpalu vzniknou ze surovinové směsi žádoucí sloučeniny je dodržení určitých relací v obsahu základních oxidů, jež vyjadřují t.zv. moduly (hydraulický, silikátový, hlinitanový). Jde o empirická pravidla, jejichž podstata je dána stechiometrickými úvahami.

O konečných vlastnostech slínku a cementu totiž nerozhoduje přímo chemické složení, ale složení mineralogické, které je dáno druhem a obsahem t.zv. slínkových minerálů. Tyto minerály vznikají vysokoteplotní syntézou složek surovinové směsi a rychlým ochlazením slínku. Nejvýznamnější slínkové minerály jsou uvedeny v zjednodušené chemické podobě, zdůrazňující pouze hlavní složky:

1. Alit -  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  obsahující v pevném roztoku menší množství  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2. Belit -  $-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , obsahující ve formě pevného roztoku řadu dalších složek.

3. Celit - t.zv. spojovací hmota vytvářející jakousi matici spojující předcházející dvě krystalické fáze. Spojovací hmota je dvojího typu. T.zv. světlá spojovací hmota obsahuje sklovinu s vysokým podílem železa a krystalickou fází, jejíž složení zhruba odpovídá brownmilleritu  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tmavá spojovací hmota je tvořena sklovinou s nízkým obsahem Fe a krystaly  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Vedle těchto tří základních fází obsahuje slínek ještě volné vápno ( $\text{CaO}$ ), volný  $\text{MgO}$  ve formě periklasu a v menším množství řadu dalších křemičitanů, hlinitanů a železitanů.

Slínek se získává vysokoteplotním výpalem (cca  $1450^\circ\text{C}$ ) nejčastěji v rotační peci ve formě granulí, které se dále jemně melou na cement. Při mletí se přidávají další složky:

a) sádrovec (cca 2-6%), který zpomaluje tuhnutí cementu. Tak vzniká cement, který je podle ČSN možné označovat jako portlandský

b) vysokopecní struska, která ve směsi se sádrovcem resp.

vápnem má hydraulické vlastnosti. Portlandský cement s příměsí do 40% strusky se označuje jako struskoportlandský. Vyšší obsah strusky (v rozmezí 40-80%) mají vysokopecní cementy.

Vlastnosti cementu se kontrolují normovými zkouškami, jež zahrnují:

a) kontrolu jemnosti mletí, t.j. velikosti částic. Používá se síťová analýza (zbytek na síti 0,09 mm má být v rozmezí 4-15 %) nebo t.zv. metoda podle Blainea založená na stanovení průtoku daného objemu vzduchu práškovým vzorkem cementu. Výsledek se v druhém případě vyjadřuje jako měrný povrch a určuje se porovnáním se standardem.

b) kontrolu hustoty pyknometrickou metodou za použití organických kapalin (petrolej,  $\text{CCl}_4$ ). Čistý portlandský cement má hustotu v mezích 3,10-3,22, struskoportlandský cca 3,04 a vysokopecní cca 2,8  $\text{g.cm}^{-3}$  (v závislosti na obsahu strusky).

c) určení rychlosti tuhnutí pomocí t.zv. Vicatova přístroje, jenž je založen na vtlačování jehly do cementové kaše. Určuje se počátek a konec tuhnutí usancí podle hloubky proniknutí jehly.

d) stanovení pevnosti v tlaku a ohybu na vzorcích normované velikosti a tvaru, jež se připravují ze směsi cementu, písku a vody. Podle pevnosti v tlaku po 28 dnech uložení vzorků pod vodou se cement klasifikuje do několika tříd (např. portlandský cement třídy 325, 400, 475, kde čísla označují pevnost v tlaku v  $\text{kp.cm}^{-2}$ ).

e) určení objemové stálosti cementu při tuhnutí a tvrdnutí. Používá se např. měření rozměrů zkušebního tělíska po 28 denním uložení pod vodou, nebo zrychlené zkoušky dilatometrické aj. Při zpevnění se má cement mírně smršťovat. Příčinou rozpínání je zpravidla zvýšený obsah volného CaO (nad 2 % ve slínku) nebo MgO (nad 6%). Také zvýšený obsah sádrovce vede k objemovému nárůstu cementu při tuhnutí, které podobně jako v případě MgO se projevuje až po delším čase, takže obvyklá kontrola po 28 dnech není spolehlivá.

f) stanovení hydratačního tepla cementů a časové závislosti jeho vývoje. Hydratační teplo je významné zejména pro cementy jež mají být použity pro masivní stavby (vodní díla a pod.), kde se požaduje pomalý vývin tepla. Hydratační teplo a jeho časový vývoj

má význam při betonování za nízkých teplot.

Tuhnutí a tvrdnutí portlandského cementu je spojeno s chemickými reakcemi slinkových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých. Vzniklé sloučeniny vytvářejí velmi pevnou mikrostrukturu pro niž je charakteristická velká četnost kontaktů jednotlivých krystalů, která někdy přechází až do souvislé tmelové fáze.

Představy o mechanismu tuhnutí a tvrdnutí maltovin se opírají o dvě teorie. Le Chatelierova teorie předpokládá, že výchozí částice pojiva se nejprve rozpustí ve vodě, přičemž vznikají hydratované produkty vyznačující se menší rozpustností ve vodě, než původní maltovina. Produkty hydratace se tak vylučují z roztoku ve formě jehličkovitých a tabulkovitých krystalů, které navzájem prorůstají a vytvářejí hustou síťovitou mikrostrukturu. Podle Michaelise vzniká hydratací povrchu výchozích částic hydrogelová vrstva, z níž je voda odsávána dovnitř zrna a způsobuje hydrataci v jeho hlubších vrstvách. Původně tekutá hydrogelová vrstva se tak postupně zpevňuje. Zásadní rozdíl mezi oběma teoriemi je v představě o mechanismu chemické reakce (buď probíhá v roztoku, nebo má topochemický charakter) a v představě o charakteru hydratačních produktů (krystalické nebo koloidní gely).

U reálných cementů je mechanismus tuhnutí spíše založen na představě Michaelise a je dále komplikován přítomností dalších složek, např. sádrovce a strusek. Úloha sádrovce podle současných představ spočívá v pokrytí zrn hlinitanu vápenatého  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvou ettringitu, která dočasně blokuje a zpomaluje další hydrataci. Tak se vysvětluje existence t.zv. indukční periody, která je příčinou dočasné (několikahodinové) tvárlivosti směsi. Indukční perioda končí, když se ettringitová povrchová vrstva trhá působením osmotického tlaku vody.

Pórovitost zatvrdlého produktu ovlivňuje zejména obsah vody v cementové kaši, který se udává t.zv. vodním součinitelem (hmotnostní poměr vody k cementu).

Při výrobě stavebních prvků (panely...) se běžně používá t.zv. autoklávové tuhnutí, jež probíhá při teplotách  $170-180^\circ\text{C}$ . S výhodou je tento postup používán pro výrobu pórovitých stavebních materiálů (plynobeton, pěnobeton). Za zvýšených teplot

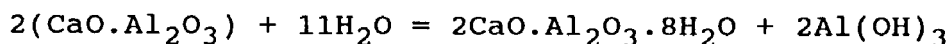


a tlaků vodní páry se tak proces tuhnutí a tvrdnutí podstatně urychluje a trvá cca 10 hodin.

Speciální portlandské cementy se vyznačují modifikovanými vlastnostmi pro určité aplikace. Náleží sem cementy:

- a) rychlovazné a vysocehodnotné, které se vyznačují rychlým nárůstem pevností, jež dosahují vysokých konečných hodnot
- b) silniční a rozpínavé cementy
- c) cementy se sníženým hydratačním teplem pro masivní stavby
- d) cementy se zvýšenou chemickou odolností
- e) barevné cementy, jejichž základem je bílý cement barvený anorganickými pigmenty.

Hlinitanový cement se vyrábí z vápence (nebo vápna) a bauxitu v plamenné nebo elektrické peci za teploty cca 1600<sup>0</sup>C. Produktem vysokoteplotních reakcí je CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resp. aluminosilikáty a aluminoferity vápenaté. Rovnovážné fázové složení lze odvodit z ternárního fázového diagramu CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Hlavní hydraulickou fází je CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jehož hydrataci lze zjednodušeně vystihnout reakčním schématem



Vlastnosti hlinitanového cementu jsou poněkud odlišné od cementů portlandských:

- a) rychle (do 24 h) dosahuje pevnosti, které portlandský cement získává až po 28 dnech
- b) vykazuje vysoké konečné pevnosti, které však po delší době mohou klesat
- c) má velké hydratační teplo, které se vyvíjí velmi rychle
- d) je odolný vůči působení roztoků síranů a uhličitanů a vůči mořské vodě.
- e) odolává působení zvýšených teplot

Hlinitanový cement se používá pouze pro speciální účely. Vedle betonáže speciálních konstrukcí se z něj vyrábějí žárobetonny (směs hlinitanového cementu se žárovzdornou výplní).

### 7.2.2. Vápno

Tepelným rozkladem přírodních vápenců různé čistoty vzniká technický produkt, obsahující převážně CaO a v menším množství MgO a další oxidy. Podle chemického složení se rozlišuje:

a) vápno vzdušné, v němž obsah CaO a MgO činí více než 85 %. Tento typ vápna tuhne pouze na vzduchu. Obsahuje-li více než 7 % MgO jde o t.zv. vápno dolomitické.

b) vápno hydraulické, jež obsahuje více než 10 % t.zv. hydraulických složek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Tento druh vápna tuhne i pod vodou a vzniká tepelným rozkladem méně čistých vápenců.

Vápno se používá jako mleté nebo ve formě t.zv. vápenného hydrátu. Mleté vápno se na místě použití musí převést na hydratovanou formu přidavkem vody (t.zv. hašení vápna). Vápenný hydrát se vyrábí hydratací vápna pouze v malém přebytku vody, takže vzniká práškový produkt, obsahující směs  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  a další sloučeniny. Na požadovanou konzistenci se převádí na staveništi přidavkem vody.

Vlastnosti vápna se kontrolují jednoduchými zkouškami podle normových předpisů. Určuje se:

a) vydatnost vápna, t.j. objem, který zaujme hydratované vápno vzniklé z 1 kg vápna přidavkem vody. Vápno vyhovuje, když jeho vydatnost je větší než 2 litry/1kg.

b) aktivita vápna, která souvisí s afinitou vápna k vodě. Udává se jako maximální teplota, které se dosáhne při reakci vápna s vodou za definovaných podmínek.

c) zbytkový podíl po hydrataci (t.zv. nehasitelný podíl a mechanické nečistoty).

Vzdušné vápno se používá především k přípravě malt pro zdění a omítání. Tvrdnutí způsobuje zejména rekrystalizace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a karbonizace působením vzdušného  $\text{CO}_2$ .

Vyššími pevnostmi a větší odolností vůči povětrnostním vlivům se vyznačuje vápno hydraulické, které obsahuje více než 10% hydraulických složek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Při jeho tuhnutí vznikají hydrosilikáty a hydroalumináty vápenaté.

### 7.2.3. Sádrová pojiva

Stavební pojiva, která vznikají částečnou nebo úplnou dehydratací dihydrátu síranu vápenatého ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) jsou t.zv. sádrová pojiva. Dehydratací sádrovce vzniká řada krystalických fází, jejichž chemické složení odpovídá buď hemihydrátu  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  nebo anhydritu  $\text{CaSO}_4$ .

Hemihydrátová sádra vzniká buď t.zv. suchým pálením, t.j. dehydratací na vzduchu za teplot nad  $100^{\circ}\text{C}$  (t.zv.  $\beta$ -sádra), nebo dehydratací v autoklávu a tedy za zvýšeného tlaku ( $\alpha$ -sádra). Obě formy hemihydrátové sádry se liší morfologicky, t.j. tvarem a velikostí krystalů. Ve své čisté podobě však představují dva krajní případy, zatímco většina technicky vyráběných hemihydrátů se více nebo méně svojí morfologií některému z těchto krajních případů přibližují.

Autoklávová sádra ( $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) se vyznačuje jehličkovitými až prizmatickými krystaly. Jde o velmi kvalitní sádro, jejíž výroba je nákladná.

Tepelným rozkladem sádrovce na vzduchu vzniká  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  ve tvaru méně pravidelných a rozměrem menších krystalů.

Obě formy hemihydrátu tvoří s malým podílem anhydritu III rychle tuhnoucí sádro. Za použití  $\alpha$ -sádry lze dosáhnout vyšších pevností. Pomalu tuhnoucí sádra (anhydrit II) se vyrábí tepelným rozkladem sádrovce v šachtových nebo rotačních pecích za teplot  $800$ - $1000^{\circ}\text{C}$ . Anhydritové pojivo vzniká smísením anhydritu II s látkami, které iniciují tuhnutí ( $\text{CaO}$ , alkalické sírany).

Mechanismus tuhnutí a tvrdnutí hemihydrátové sádry v principu odpovídá Le Chatelierově představě popsané v kapitole o portlandském cementu. Zahrnuje rozpouštění výchozího pojiva, nukleaci dihydrátu a růst krystalů dihydrátu. Rozpustnost hemihydrátu je podstatně větší než dihydrátu, takže v první etapě vznikne roztok z něhož se ještě v průběhu rozpouštění krystalů hemihydrátu začnou vylučovat nuklea dihydrátu. Nuklea vznikají na povrchu rozpouštějících se krystalů a rostou směrem do roztoku. Narůstající jehlicovité krystaly dihydrátu se navzájem proplétají a prorůstají až vytvoří pevnou plstnatou strukturu. Rychlost tuhnutí lze zpomalit přidávkem povrchově aktivních látek (klíh,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ...) nebo urychlit látkami, které zvyšují rozpustnost hemihydrátu ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

Analogicky probíhá tuhnutí pomalu tuhnoucí sádry a anhydritového pojiva. Rozdíl v rozpustnosti anhydritu a dihydrátu není tak výrazný jako v případě hemihydrátu, takže celý proces je pomalejší. Urychlení lze dosáhnout přísadou iniciátorů (budičů,

urychlovačů) tuhnutí, které urychlují rozpouštění anhydritu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , vodní sklo...), nebo podporují nukleaci dihydrátu ( $\text{CaO}$ ).

Sádrová pojiva vykazují rozdílné vlastnosti v závislosti na druhu a způsobu přípravy. Vedle přírodního sádrovce se uplatňují i sádrovce odpadní jejichž použití jako výchozí suroviny při výrobě sádry je jednou z cest využití jejich nadměrných zásob.

Hemihydrátová sádra je sádrou rychlotuhnoucí a používá se jako sádra modelářská, štukatérská, pro výrobu forem v průmyslu porcelánu a také k výrobě stavebních dílců (vnitřní příčky a plášťové desky).

Pomalou tuhnoucí sádra se uplatňuje ve stavebnictví (podlahy, dílce). Anhydritovou maltovinu lze také použít pro zdění a omítání.

#### 7.2.4. Hořečnatá maltovina

Chemickým složením jde o směs reaktivního  $\text{MgO}$  a vodného roztoku  $\text{MgCl}_2$  v různých poměrech. Reaktivní  $\text{MgO}$  se získá kalcinací magnezitu event. dolomitu. Podstatou tuhnutí a tvrdnutí je vznik chlorid-hydroxidů hořečnatých a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  v závislosti na poměrném obsahu obou složek maltoviny. Za nižších koncentrací  $\text{MgCl}_2$  vzniká  $5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Hořečnatá maltovina (Sorelův cement) se používá ve směsi s výplní, kterou může být dřevitá vlina (heraklitové desky), dřevěné piliny (xylolit) atd. Hmoty obsahující hořečnatou maltovinu nesnášejí působení vlhkosti a korodují kovy.

### 7.3. T e c h n i c k á p o j i v a

Z celé řady anorganických technických pojiv různého chemického složení a aplikačních možností jsou uvedeny dva nejrozšířenější typy - pojiva fosfátová a vodní sklo.

#### 7.3.1. Fosfátová pojiva

Smísením oxidů nebo fosforečnanů s kyselinou fosforečnou vzniká pojivo, které tuhne již za nízkých teplot v důsledku tvorby hydrogenfosforečnanů. Nejrozšířenější je jejich použití pro výrobu zubních cementů a pro pojení žárovzdorných materiálů. Fos-

fátová pojiva se vyznačují značnou tepelnou odolností, neboť si zachovávají pevnost i za vysokých teplot.

Podstatou zubních cementů jsou zinečnatofosfátové cementy a t.zv. silikofosfátová pojiva. První typ vzniká mísením práškového  $ZnO$  a  $H_3PO_4$  a nositelem pevnosti je  $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Silikofosfátové cementy vznikají smísením práškových skel soustavy  $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$  s kyselinou fosforečnou a ke zpevnění dochází v důsledku tvorby křemičitého gelu.

Žárovzdorná fosfátová pojiva vznikají mísením žárovzdorných oxidů s kyselinou fosforečnou. Nejčastěji se používá  $Al_2O_3$ , ale i další žárovzdorné oxidy ( $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ). Zpevnění je spojeno s chemickou reakcí oxidů s  $H_3PO_4$ , k níž dochází při cca  $200^\circ C$ . Za vyšších teplot se nízkoteplotní hydrogenfosforečnanová fáze rozkládá a funkci pojiva přejímají vysokoteplotní fáze (např.  $AlPO_4$ ,  $Al(PO_3)_3 \dots$ ).

### 7.3.2. Vodní sklo

Vyrábí se tavením písku a sody tak, aby vzniklo sklo obsahující cca 66-76 hmot.%  $SiO_2$ . Binární sklo se drtí a rozpouští ve vodě za vzniku koloidního roztoku křemičitanu sodného.

Vodní sklo může mít variabilní poměr složek  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  a  $H_2O$  a tudíž i rozdílné vlastnosti. Prakticky významný je údaj o hustotě, viskozitě a hodnotě pH.

Podstatou tuhnutí je vznik křemičitého hydrogelu, který vzniká působením vlhkosti resp.  $CO_2$ . Pro některé aplikace se k vodnímu sklu přidávají plniva (křemenný písek, křemík, ferrosilicium, bentonit aj.).

Vodní sklo má široké možnosti využití. Vedle drobných aplikací (lepidlo, přísada do pracích a čisticích prostředků) se uplatňuje při výrobě slévárenských forem, jako přísada do ochranných a zpevňujících nátěrů, pojivo pro anorganické pigmenty a jako tmel pro zvýšené teploty.

Monokrystal je chemicky a strukturně definovaný krystalový jedinec, jehož vlastnosti jsou v celém objemu homogenní. Na rozdíl od polykrystalických materiálů nejsou vlastnosti monokrystalických materiálů ovlivněny existencí hraničních ploch mezi jednotlivými krystalickými nebo skelnými fázemi. Technický význam monokrystalických materiálů vzrostl zejména v posledních cca čtyřiceti letech, zejména v souvislosti s výrobou polovodičů, piezoelektrických a magnetických materiálů, laserů, elektrooptických a vysoce tvrdých materiálů. V posledních letech jsou objemové monokrystalické materiály doplňovány či nahrazovány monokrystalickými tenkými vrstvami.

### 8.1. Příprava monokrystalů

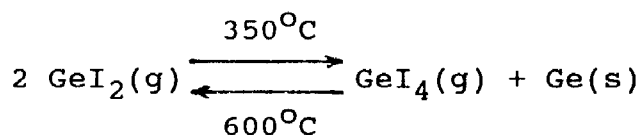
Monokrystaly se připravují krystalizací (pěstováním) krystalů z tavenin, roztoků a z plynné fáze. Rekrystalizace pevného krystalického materiálu v monokrystalický je používána méně, zejména pro přípravu drobných krystalů a při čištění krystalů. Růst krystalů, má-li vést k dokonalému krystalickému jedinci, vyžaduje speciální postupy, kterých byla vypracována celá řada. Volba správné metody záleží především na účelu, po který je krystal připravován.

#### 8.1.1. Růst krystalů z plynné fáze

Nejjednodušší metoda je založena na sublimaci výchozího materiálu, který má identické chemické složení s připravovaným krystalem, nebo jde o sloučeninu, jež se teplotou rozkládá. Někdy je krystalizující materiál transportován plynnou fází za vhodného tlaku a teplotního gradientu na místo krystalizace. Tato metoda se označuje jako transportní a může být spojena s vratnou chemickou reakcí (transportní chemická reakce).

Krystalizací z plynné fáze se připravují krystaly zejména termickým rozkladem příslušných jodidů, bromidů a chloridů ( $\text{BI}_3$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{ZrI}_4$ ,  $\text{HfI}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ...). Pro transportní reakce se používá zatavená ampule, jejíž jeden konec obsahuje výchozí surovinu a je udržován na teplotě, při níž dochází k reakci s transportním

plynem. Druhý konec ampule má teplotu odlišnou, tak aby docházelo ke krystalizaci. Výběr transportních reakcí je dosti pestrý. Zpravidla se opět uplatňují reakce výchozího materiálu s halogeny (zejména jód), halogenidy a s kyslíkem. Příkladem transportní reakce může být reakce



která se používá k získání čistých krystalů germania. V horké části reaktoru se umístí surové germanium, které reaguje s  $\text{GeI}_4$  na  $\text{GeI}_2$ . Jodid germanatý difunduje k chladnému konci, kde se rozkládá na čisté germanium a plynný  $\text{GeI}_4$ , který difunduje zpět k horkému konci reaktoru.

Zvláštním typem monokrystalů, které lze připravit krystalizací z plynné fáze jsou whiskery. Tyto vláknité krystaly o průměru několika mikrometrů se vyznačují zejména vysokou pevností v tahu. Ve formě whiskerů byly připraveny kovy (Zn, Fe, Si, Ge, Ag...), oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...), halogenidy, sulfidy a jiné látky.

#### 8.1.2. Krystalizace z roztoků

Při pěstování monokrystalů z roztoků se krystaly vylučují z přesyceného roztoku zpravidla na krystalizačních zárodcích, záměrně rozmístěných v roztoku. Přesycení roztoku se dosahuje snížením teploty, nebo odstraňováním rozpouštědla. Rozpouštědlem může být voda, organické látky, ale i tavenina soli nebo roztavený kov (t.zv. Flux-metoda).

Krystalizací z roztoků lze připravit monokrystaly s piezoelektrickými vlastnostmi (např. vinan sodnodraselný) a řadu dalších technicky významných monokrystalických materiálů ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ...).

Krystalizaci látek málo rozpustných ve vodě lze urychlit zvýšením teploty nad normální bod varu za zvýšeného tlaku. Jde vlastně o simulaci podmínek, za kterých vznikaly křemičitanové minerály v zemské kůře. Tento postup je označován jako hydrotermální syntéza a je používán např. pro přípravu krystalů křemene.

K tomu účelu se používají autoklávy v nichž při teplotách kolem 700 K rostou krystaly křemene v roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  rychlostí ca 2 mm za den.

### 8.1.3. Krystalizace z tavenin

Růst krystalů z tavenin je významným postupem pro přípravu monokrystalů, který je základem několika variantních metod (Kyropoulova, Czochralskiho, Verneuilova ....). Nejčastěji se používá krystalizace z tavenin  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiF}$ .....). Krystaly těchto látek jsou surovinou pro výrobu optických součástí infračervených měřicích zařízení a pro scintilační detektory. Tavenina se zpravidla udržuje na teplotě několik desítek kelvinů nad bodem tání. Růst krystalů nastává na krystalizačním zárodku, který je ochlazován pod teplotu tání. Odlišným postupem se vyznačuje Verneuilova metoda, při níž se práškový materiál taví v kyslíkovodíkovém plameni a vzniklé kapičky se ukládají na keramické podložce s krystalizačním zárodkem. Na krystalizačním zárodku tak postupně narůstá monokrystal ve tvaru válce o délce několika centimetrů. Tak jsou připravovány např. krystaly korundu, aniž by bylo nutné udržovat relativně velké množství taveniny oxidu hlinitého na vysoké teplotě (2 100 K).

Krystalizace z tavenin se využívá i při čištění monokrystalů t.zv.zonální tavbou, která je založena na několikanásobné krystalizaci v úzké zóně, postupující po délce válcovitého monokrystalu. Nečistoty se postupně koncentrují na konci válce.

## 8.2. M a t e r i á l y s v y s o k o u t v r d o s t í

Vedle přírodních materiálů se stále více uplatňují materiály syntetické, zejména syntetický diamant, karbidy boru a křemíku, kubický a wurtzitický nitrid boritý, oxid hlinitý a dále karbidy a nitridy přechodných kovů. Tyto materiály mají abrasivní účinky a jsou používány pro výrobu řezných, brusných a leštících nástrojů. Vyznačují se také významnými vlastnostmi optickými, elektrickými a chemickými. Aplikační možnosti jsou proto velmi rozsáhlé - ložiska, průvlaky, polovodiče, lasery, topné články, obráběcí nástroje atd.



Tabulka 26

Vlastnosti velmi tvrdých materiálů

	hustota ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	tvrdost podle Mohse GPa	tepelná vodivost ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	součinitel roztažnosti (20-1300K)	Youngův modul E(GPa)	bod tání (K)
Diamant	3515	10	600	0,8-1,5	1050	(3770)
nitrid boru	3840	10	127	2,5-4,7	680	rozklad
karbid boru	2480	10	20-45	4,5-6,5	310-450	2700
karbid křemíu	3200	10	38-41	4,4-5,9	380	rozklad
korund	3900	9	20-24	8,4	365	2327
karbid wolframu	15700	9	17,5-18,5	5,2-7,3	630-700	2993
karbid titanu	4900	10	30-34	7,7-7,9	450	3257

Použití vysoce tvrdých materiálů k uvedeným účelům vyžaduje připravit funkční prvky v potřebném geometrickém tvaru. K tomu se využívá profilové tažení monokrystalů při jejich syntéze, nebo řízená depozice z plynné fáze, resp. dodatečné opracování polotovárů. Vlastnosti velmi tvrdých materiálů jsou uvedeny v tabulce 26. Základní vlastnost - tvrdost - je podle dřívější Mohsovy stupnice tvrdosti prakticky nerozlišitelná, neboť ultratvrdé materiály (ultrahard materials) mají téměř všechny tvrdost srovnatelnou s desátým stupněm - diamantem. Rozšířená stupnice tvrdosti rozlišuje tvrdost těchto materiálů zavedením dalších stupňů. Podle této nové stupnice vykazují materiály následující stupně tvrdosti:

přírodní diamant	15
syntetický diamant slinutý	14
nitrid boru (kubický)	13
karbid boru	12
karbid křemíku	12
bor	11
karbid titanu	10
korund	9
karbid wolframu	9

V současné době se uvedené a další ultratvrdé materiály (např. na bázi soustavy Ti - B - C - N) používají spíše ve formě tenkých povlaků a povrchových vrstev na různých podložkách. Výhodou je nižší cena oproti výrobkům objemovým.

### 8.3. P o l o v o d i v é a o p t o e l e k t r o n i c k é m a t e r i á l y

Polovodiče jsou elektronové vodiče, jejichž měrný elektrický odpor při pokojové teplotě leží v rozmezí  $10^{-2}$ - $10^9 \Omega \text{ cm}$ , t.j. mezi hodnotou, kterou se vyznačují vodiče ( $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ) a izolátory ( $10^{14}$ - $10^{22} \Omega \text{ cm}$ ). Podle strukturního uspořádání rozlišujeme polovodiče monokrystalické, polykrystalické a amorfni (nekrystalické). Současná teorie chování polovodičů byla odvozena z představ o struktuře monokrystalických polovodičů. Polovodiivé vlastnosti jsou vysvětlovány defekty strukturní mřížky, odchylkami od stechiometrického složení a tepelnou excitací příměsí.

Vodivost vlastních polovodičů je podmíněna vznikem párů elektron - díra v chemicky čistém krystalu. K tomu může dojít např. tepelnou excitací nebo absorbcí fotonu. U nevlastních polovodičů je elektrická vodivost způsobena přítomností cizích atomů - příměsí v krystalové mřížce.

Mezi významné monokrystalické polovodiče patří křemík, germanium, sloučeniny typu  $A^{III}B^V$ ,  $A^{III}B^{VI}$  a  $A^{IV}B^{VI}$ . Vedle polovodičových prvků jsou hojně používány monokrystalické materiály typu  $A^{III}B^V$ . Do této skupiny náleží celá řada materiálů různého chemického složení (AlSb, BN, BP, GaN, GaSb, GaAs, GaP, InSb, InAs, InP), z nichž se nejvýrazněji uplatňují zejména polovodiče GaAs a InP. Z polovodičů typu  $A^{II}B^{VI}$  lze uvést monokrystaly o složení CdS, CdSe, CdTe, ZnO a ZnS. Sloučeniny olova PbS a PbTe reprezentují polovodivé materiály typu  $A^{IV}B^{VI}$ .

Monokrystalické polovodiče lze získat v použitelném tvaru buď pěstováním krystalů některou z dříve uvedených metod (např. Si, InP, GaAs) nebo nárůstem monokrystalických vrstev na monokrystalickém substrátu. Takové vrstvy jsou označovány jako epitaxní. Růst vrstvy může nastávat z kapalně fáze (kapalná epitaxe), nebo z fáze plynné (plynná epitaxe). Relativně novou metodou přípravy epitaxních vrstev je růst z molekulového svazku v ultravysokém vakuu (MBE - molecular beam epitaxy). Metoda kapalně epitaxe a molekulové epitaxe je vhodná zejména pro přípravu vrstev typu  $A^{III}B^V$ , zatímco plynná epitaxe má obecnější použití. Výhodou MBE je možnost přípravy velmi složitých struktur (t.zv supermřížka), velmi tenkých monomolekulárních vrstev (1-10 nm) s přesně definovaným rozhraním a s dokonalou morfologií povrchu. Tyto struktury jsou nezbytné pro výrobu funkčních prvků polovodičových laserů, mikrovlnných tranzistorů a rozmanitých optoelektronických zařízení.

Společnou vlastností monokrystalických polovodičů je vysoká chemická čistota a v případě nevlastních polovodičů definovaný obsah a distribuce dopantů. Tyto požadavky lépe splňují epitaxní vrstvy, než objemové monokrystaly. Velmi často používaný polovodič GaAs bývá dopován Si, Ge, Sn, Se, S, Te (dopanty způsobující vodivost typu N). Je patrné, že tentýž dopant může vyvolat různý typ vodivosti v závislosti na podmínkách růstu a dotace. Příměsí

a dopanty lze inkorporovat do polovodivého krystalu dodatečně např. difúzí nebo iontovou implantací. Takto lze ovlivňovat vlastnosti polovodičů, zejména přechodů PNB, kontaktních vrstev a oblastí s definovaným koncentračním profilem dopantů. Difúzí a iontovou implantací se vyrábějí diody, tranzistory bipolární i unipolární, luminiscenční diody a součástky integrovaných obvodů. Zatímco v případě difúze je hnací silou transportu hmoty koncentrační gradient, iontová implantace spočívá v průniku iontů urychlených elektrickým polem do tenké povrchové vrstvy polovodivého krystalu. Distribuci implantovaných příměsí můžeme aproximovat Gaussovou rozdělovací funkcí.

Z uvedeného je zřejmé, že polovodivý monokrystal představuje často pouze polotovar, který se dále zpracovává na substrátové desky, jež se upravují difúzí, implantací, epitaxí, napařováním, naprašováním, leptáním a dalšími technikami. Přitom je požadována určitá krystalografická orientace substrátu, zrcadlová hladkost povrchu a chemická čistota na atomární úrovni. Z takto upravených funkčních prvků lze vyrábět mikroelektronické a optoelektronické součástky.

Polovodivé materiály typu  $A^{III}B^V$  jsou také používány pro přípravu optoelektronických prvků. Jako zdroje optického záření (luminiscenční diody a laserové diody) pro infračervenou oblast se používá kombinace GaAs - GaAlAs (vlnová délka 0,8 - 0,9  $\mu\text{m}$ ) nebo GaInAsP - InP (vlnová délka 0,95 - 1,65  $\mu\text{m}$ ). Monokrystaly GaAs a InP dopované telurem a křemíkem slouží jako substrát, na který se difúzí nebo epitaxí nanáší další vrstvy komplikovanějšího složení.

Také fotodetektory jsou vyráběny z polovodivých monokrystalů. Pro vlnové délky do 1  $\mu\text{m}$  se používají křemíkové fotodiody a pro větší vlnové délky nejčastěji InGaAs a InGaAsP.

Po zvládnutí technologie růstu monokrystalů s postačující optickou kvalitou a chemickou čistotou se mohou v optoelektronice uplatnit i další materiály. V úvahu přicházejí sloučeniny typu  $A^{II}B^{VI}$  (CdS, CdSe, CdTe) a  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  (AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>...) event. další.

## 8.4. Magnetické materiály

Keramická magnetika, používaná pro výrobu rozměrnějších materiálů byla popsána v kapitole 4.4.2. Pro některé účely, zejména pro magnetický záznam zvuku a obrazu jsou používány speciální magnetické materiály, které musí splňovat některé základní požadavky:

a) velikost částic se má pohybovat v úzkém rozmezí (desetiny mikrometrů), tj. aby každá částice vytvářela jedinou magnetickou doménu

b) hodnoty magnetických vlastností by měly být co nejvyšší. Horní hranice existuje pouze u koercivity, aby materiál nebyl příliš magneticky tvrdý

c) částice mají být tvořeny monokrystaly dokonalého tvaru, bez povrchových nerovností, pórů event. srůstu dvou nebo více částic

d) částice mají být chemicky i tvarově stabilní, aby bylo možné zaručit dlouhodobou stabilitu magnetických vlastností záznamového materiálu.

Nejstaršími záznamovými materiály jsou materiály na bázi oxidů železa. Původně používané kubické částice magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) jsou v dnešní době nahrazeny  $\mu$ -modifikací  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , jehož předností je stabilita vlastností a relativně nízká cena. Výchozí látkou pro přípravu tohoto materiálu je hydroxid železitý, z něhož se hydrotermální přeměnou připraví nejdříve alfa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Redukcí dále vzniká magnetit a teprve z něj lze oxidací připravit gama  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve formě anizotropních jehličkovitých krystalů. Zlepšení magnetických vlastností lze dosáhnout dopováním kobaltem.

Dalším významným záznamovým materiálem je oxid chromičitý ( $\text{CrO}_2$ ), jehož submikrometrické jehlice se získávají hydrotermálním rozkladem  $\text{CrO}_3$  za přítomnosti sloučenin Sb, Fe, Te, Sn, Ir. Vznikají tak dokonalé monokrystaly bez poruch, jejichž jedinou nevýhodou oproti gama  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je vyšší mechanická tvrdost.

Nejvyšší nároky na materiál pro záznamovou techniku zatím splňují anizotropní částice Fe, Co a Ni, které vznikají redukcí příslušných oxidů. Perspektivním materiálem je ferit barnatý  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ve formě destičkovitých submikrometrických krystalů.

Doporučená literatura:

- Hlaváč J.: Základy technologie silikátů  
SNTL Praha 1988
- Strnad Z.: Skelně krystalické materiály  
SNTL Praha 1983
- Bednář B., Flemr V., Kratochvíl B. a kolektiv: Nové materiály  
VŠCHT Praha 1991
- Asby F.M., Jones D.R.H.: Engineering materials 2 - An introduction to microstructures, processing and design.  
Pergamon Press, Oxford 1986
- Menčík J.: Pevnost a lom skla a keramiky  
SNTL Praha 1990
- Kratochvíl B., Jenšovský L.: Úvod do krystalochemie  
SNTL Praha 1987
- Bareš R.A.: Kompozitní materiály  
SNTL Praha 1988
- Flinn R.A., Trojan P.K.: Engineering materials and their applications  
Houghton Mifflin Company, Boston 1981