

7 KONŠTRUKČNÁ KERAMIKA A SKLO

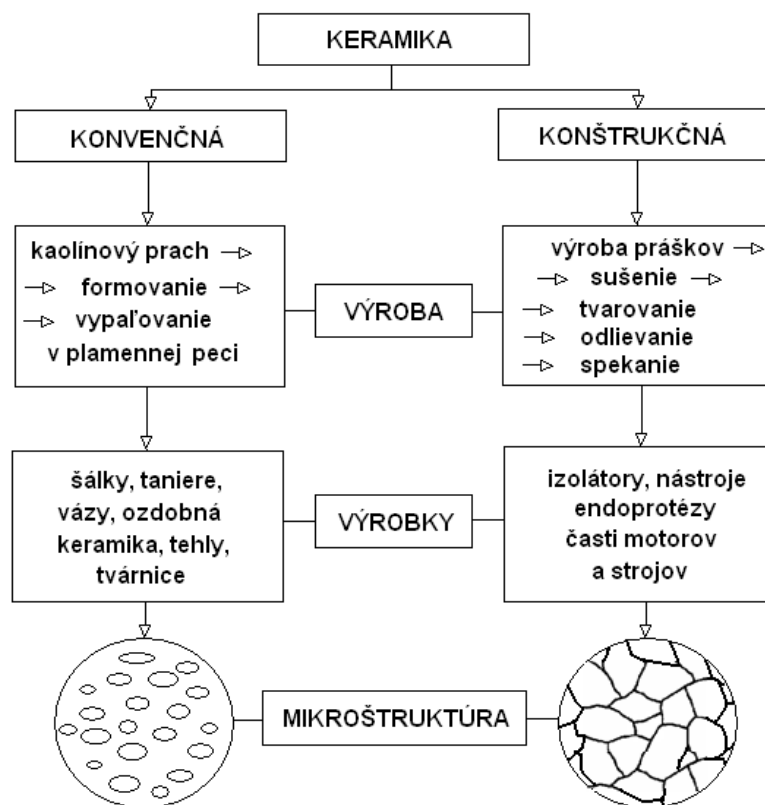
7.1 Všeobecné poznatky

Pod názvom keramické materiály rozumieme tuhé materiály, ktoré sa získavajú tvarovaním a spekaním prírodných hlín alebo umelo vyrobených práškov oxidov, resp. nekovových zlúčenín s vysokým bodom tavenia. Názov keramika vznikol z gréckeho „kerramos“, čo znamená hlina. Bol to názov pre výrobky z pálenej hlíny, ktoré sa pripravovali za studena pridaním vody, tvárnením alebo odlievaním, za ktorým nasledovalo vypaľovanie v peci. Výrobky z keramiky boli známe už 5 000 rokov pred n.l. ako stavebný materiál a s rozvojom techniky sa menilo aj ich použitie. Keramické materiály neodolávajú dynamickému namáhaniu ako kovové zliatiny, ale ich korózna odolnosť a odolnosť proti opotrebeniu je bezkonkurenčná.

Klasická keramika, z ktorej najväčší technický význam má technický porcelán, je zložená z kryštalických silikátov a pomerne veľkého podielu sklených (amorfných) fáz. Sortiment keramických materiálov sa v období rokov tesne pred a po II. svetovej vojne podstatne rozšíril z pôvodne ohraničeného počtu druhov klasickej keramiky na mnohonásobný počet nových keramických hmôt (ktoré často vôbec neobsahujú zlúčeniny kremíka), najmä v súvislosti s rozvojom priemyselnej elektrotechniky a zvlášť potom elektroniky. Prevažná časť hlavnej zložky je kryštalická, často však obsahuje i minoritnú sklenú fázu. Tieto materiály sa nazývajú moderná technická keramika (advanced ceramics). V súčasnosti sa široká paleta keramických materiálov z hľadiska zloženia základnej fázy v podstate stabilizovala; výskum sa zameriava na skúmanie ciest k zlepšeniu terajších materiálov, na ich nové tvarové a funkčné aplikácie a využívanie v nových súvislostiach. V minulosti sa využívala v strojárstve keramika len tam, kde vyrobené súčiastky neboli vystavené ťahovým napätiam alebo mechanickým či tepelným rázom a bolo vhodné využiť jej antikorózne vlastnosti, žiaruvzdornosť, izolačné vlastnosti či odolnosť proti opotrebeniu. Použitie modernej konštrukčnej keramiky sa výrazne rozširuje a využíva sa dnes aj na náročné aplikácie - na vysokonamáhané súčasti (aj ťahom, príp. aj pri zmenách teploty) v koróznom prostredí. Takúto keramiku, vrátane nástrojových keramických materiálov, označujeme ako konštrukčnú keramiku, na rozdiel od funkčnej keramiky, ktorou rozumieme materiály určené svojimi špecifickými (najmä fyzikálnymi) vlastnosťami pre elektrotechniku, elektroniku, optiku a pod.

Pod **konštrukčnou keramikou** teda rozumieme polykryštalické materiály na báze anorganických zlúčenín nekovového charakteru, pripravované spekaním z práškov. Jej hlavnou nevýhodou je jej krehkosť, z ktorej vyplýva možnosť krehkého lomu ako dôsledok statickej únavy, mechanických alebo tepelných rázov. Krehké materiály sa doteraz ako konštrukčné prakticky nevyužívali a je preto s nimi pomerne málo skúseností. Rozvoj využívania konštrukčnej keramiky je preto nerozlučne spojený jednak s výskumom možností zvýšenia húževnatosti keramiky, jednak s vývojom prístupov ku konštrukčným výpočtom i skúšaní týchto materiálov. Hlavnými prednosťami konštrukčnej keramiky je ich

mimoriadne vysoká tvrdosť (ktorá im dodáva vysokú odolnosť proti opotrebeniu), vysoká korózna odolnosť a vysoká žiaruvzdornosť. Keramické konštrukčné materiály sú elektricky nevodivé a majú aj tepelnoizolačnú schopnosť. Možno ich vytvarovať s veľkou presnosťou, čo je veľmi dôležité vzhľadom na to, že sa dajú opracovávať len diamantovými nástrojmi. Keramiku možno vyrábať v pestrej škále farieb, výrobky si uchovávajú svoj lesk i farbu prakticky nekonečne dlho. Charakteristika a rozdelenie keramiky je na obr.7.1.

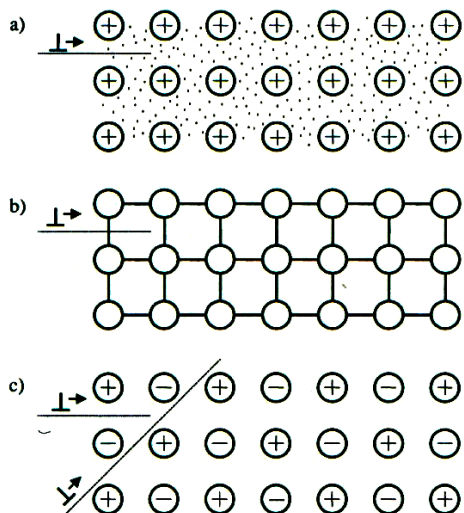


Obr.7.1 Charakteristika a rozdelenie keramiky

Príčiny krehkosti a možnosti jej zníženia

Odlišný typ medziatómovej väzby a odlišný typ kryštálovej štruktúry konštrukčnej keramiky je základnou príčinou jej krehkosti. Pri kovoch a zliatinách sa uplatňuje prednostne väzba kovová, zatiaľ čo pri keramike väzba kovalentná alebo iónová. V kovoch vďaka kovovej väzbe, ktorá nemá charakter lokalizovanej (miestne definovanej) väzby, je pohybujúca dislokácia len vo veľmi malej miere ovplyvňovaná väzbou medzi katiónmi a elektrónmi (obr.7.2a) a stretáva sa len s nevelkým odporom. Naproti tomu kovalentná väzba je lokalizovaná tým, že atómy, ktoré ju tvoria sú skoncentrované medzi viazanými atómami, pohybujúca sa dislokácia musí mať energiu potrebnú na porušenie tejto väzby (obr.7.2b), ktorá sa voči dislokácii chová ako pružná priečna prekážka. V iónovej keramike je

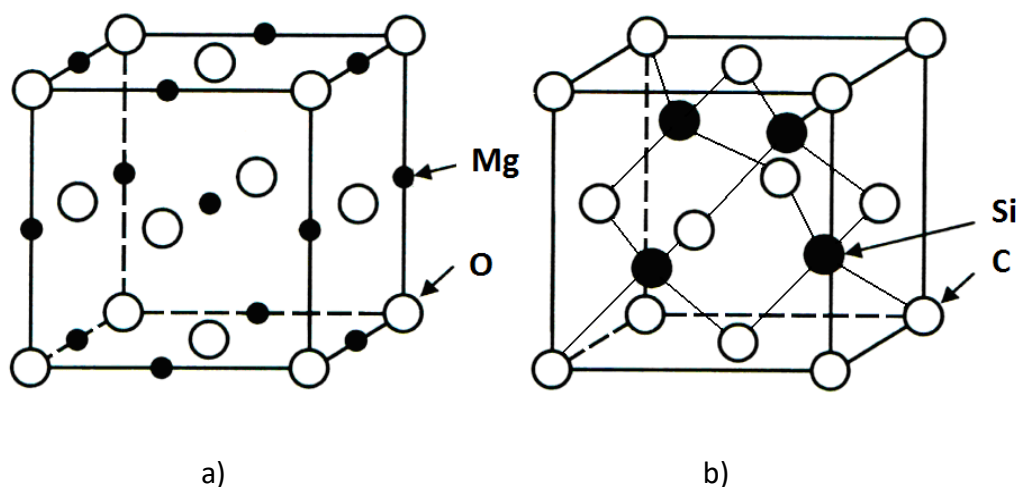
pohyb dislokácií vo väčšine kryštalografických rovín veľmi obtiažny (napr. vo vodorovnej rovine na obr.7.2c musia premiestňujúce sa ióny prekonávať odpudivé sily rovnakých iónov, ponad ktoré sa premiestňujú), len v niektorých výhodne orientovaných rovinách ľahký (napr. v rovine pod uhlom 45° na obr.7.2c, pretože pohyb dislokácie zloženej z Na^+ sa nepremiestňuje nad rovnakými iónmi, pôsobiacimi odpudivou silou). Zvyčajne prevažuje



Obr.7.2 Schémy prechodu dislokácií cez jednotlivé druhy medziatomárných väzieb:
a - kovovú, b - kovalentnú,

plyv nevýhodne orientovaných rovín. Z uvedených dôvodov vyžaduje pohyb dislokácií v kryštalických látkach s prevládajúcou kovalentnou alebo iónovou väzbou veľké Peierlsovo-Nabarrovo napätie a je pre ne charakteristická malá pohyblivosť dislokácií.

Pre keramiku je ďalej charakteristické, že v porovnaní s kovmi kryštalizuje v zložitejších mriežkach, ktoré neumožňujú dostatočnú manévrovateľnosť. Príklady sú uvedené na obr. 7.3. Oxid horečnatý MgO , ako typický predstaviteľ iónovej keramiky má jednoduchú kubickú mriežku, v ktorej vrcholoch sú striedavo umiestnené ióny Mg a O . Karbid kremíka SiC patrí medzi kovalentnú keramiku a má kubickú mriežku diamantového typu. Kryštalické mriežky keramiky nevyhovujú podmienke, že v polykryštalických látkach musí byť min. 5 nezávislých sklzových systémov (tzv. Misesovo kritérium), aby sa pri plastickej deformácii mohli jednotlivé zrná navzájom tvarovo prispôbiť a nevznikali medzi nimi trhliny z geometrických dôvodov (nedostatočná manévrovateľnosť dislokácií).



Obr.7.3 Príklady kryštalických mriežok keramiky a) MgO , b) SiC

Pohyblivosť i manévrovateľnosť (počet sklzových systémov) dislokácií sa zlepšuje až pri vysokých teplotách, nad prechodovou teplotou T_p , nad ktorou sa tvárnosť keramiky približuje tvárnosti kovov. Táto teplota je však veľmi vysoká, u väčšiny keramických materiálov $T_p = 0,7 - 0,9 T_T$, kde T_T je teplota tavenia v K (napr. pre MgO je $T_p = 1700^\circ\text{C}$).

Vedľajšou príčinou krehkosti keramiky je mikroštruktúra spekaného materiálu, ktorá je charakterizovaná pórovitosťou, nehomogenitou a pod. U klasickej keramiky je táto príčina zvyčajným zdrojom ich porušenia už pri nízkych zaťaženiach, u modernej konštrukčnej keramiky je z významnej časti potlačená. Pri vysokých teplotách sa nedokonalosti mikroštruktúry prejavujú u konštrukčnej keramiky často výraznejšie ako pri nízkych teplotách, preto sa ich principiálna tvárnosť nad teplotou T_p nemôže vo väčšine prípadov v plnom rozsahu realizovať.

Existuje niekoľko ciest k **zvýšeniu húževnatosti konštrukčnej keramiky**:

a) Zabezpečenie schopnosti plastickej deformácie inými mechanizmami (ako pohybom dislokácií). Takýmto mechanizmom môžu byť predovšetkým sklzy po hraniciach zŕn, známe napr. u superplastických materiálov. Základným predpokladom je znižovanie zŕn, u keramiky navyše zníženie pórovitosti a odstránenie sklenej fázy na hraniciach zŕn. Požiadavka vysokohomogénneho jemnozrnného jednofázového materiálu sa dá dosiahnuť vysokou čistotou východiskového prášku a využívaním takých metód ďalšieho spracovania, ktoré zabezpečia vysokú hustotu (napr. izostatické lisovanie za tepla). Touto cestou sa dosahuje pevnosť v ohybe 500 až 1000 MPa (tab.7.1). Mimoriadne plastické vlastnosti vykazuje nanokryštalická keramika.

b) Zabezpečenie zvýšenia lomovej húževnatosti fyzikálnym spojením s húževnatým materiálom. Ide najmä o kompozity keramika - kov. Vyvíjajú sa aj čisto keramické kompozity, t.j. s keramickou maticou (napr. Si_3N_4) vystuženou keramickými vláknami alebo whiskermi (napr. SiC). Očakáva sa, že na tejto báze sa získajú keramické materiály s najväčším zvýšením lomovej húževnatosti.

c) Zabrzdzenie šírenia trhliny fázovou premenou, indukovanou vysokým napätím na jej čele. U ocelí TRIP je známy mechanizmus spevňovania napäťovo indukovanou martenzitickou premenou. Analogicky využiteľnou fázovou premenou v keramike obsahujúcej ZrO_2 je premena tetragonálnej alotropickej modifikácie ZrO_2 na monoklinickú.

Tabuľka 7.1 Vlastnosti vybraných keramických materiálov

Vlastnosť	SiC	Si_3N_4	Čiast. Stab. ZrO_2
Merná hmotnosť [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3,3	3,2	5,8

[%]	98	98	98
Pevnosť v ohybe pri 25°C [MPa]	705	670	1040
1000°C	665	455	240
1200°C	490	450	230
1400°C	210	440	-
Tvrdosť podľa Knoopu	1340	2740	1100
Lomová húževnatosť [MPa.m ^{1/2}]	4,6	3,6	9

7.2 Druhy konštrukčnej keramiky

Jednotlivé známe materiály možno rozdeliť do nasledujúcich skupín:

- **Oxidová keramika** - materiály s typicky konštrukčnými aplikáciami na báze ZrO₂ alebo na báze iného oxidu (Al₂O₃).
- **Nitridová keramika** - materiály na báze Si₃N₄ a fáz sústavy Si-Al-O-N.
- **Keramika na báze SiC.**

Prehľad základných keramických materiálov je uvedený v tab.7.2.

Tabuľka 7.2 Charakteristiky základných keramických materiálov

Typ	Atómová väzba	Príklady	Vlastnosti
oxidy	iónová	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MgO ZrO ₂ LiAl ₂ SiO ₆	odolnosť proti opotrebeniu, dobrá odolnosť creepu
karbidy	čiastočne iónová kovalentná	ZrC TiC VC NbC B ₄ C SiC WC	veľmi tvrdé, vysoké E, vysoká tepelná stabilita, slabá odolnosť creepu
nitridy	kovalentná	BN Si ₃ N ₄	vysoká tepelná stabilita,

		AlN Sialon TiN	vysoká tvrdosť, dobrá odolnosť, dobrá odolnosť creepu
boridy	kovalentná	LaB ₆ ZrB ₂	výborné vodiče, dobrá odolnosť creepu

7.2.1 Oxidová keramika

Oxidová keramika je najznámejším, najdlhšie vyrábaným a doteraz aj najviac používaným predstaviteľom konštrukčnej keramiky. Ide o pomerne širokú skupinu materiálov na báze rôznych oxidov, z ktorej najväčší význam pre konštrukčné aplikácie majú materiály na báze oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého.

Materiály na báze α -Al₂O₃

Sú najznámejšou oxidovou keramikou, ktorá sa často používa ako konštrukčný materiál pre rôzne aplikácie. Vyrába sa kalcináciou Al(OH) v rotačných peciach. α -Al₂O₃ začína vznikať asi pri 950°C a pri teplote 1300°C konverzia prebehne asi za 1 h. Vzhľadom na existenciu silných chemických väzieb medzi iónmi Al a O má Al₂O₃ dobrú chemickú stabilitu, vysoký bod tavenia (2050°C) a najvyššiu tvrdosť zo všetkých druhov oxidovej keramiky. Spomínané materiály majú pri izbovej teplote vysokú pevnosť v ohybe, ktorá však nad teplotou 1000°C prudko klesá. Ich tepelná vodivosť je relatívne vysoká, majú vysoký koeficient teplotnej rozťažnosti, čo spôsobuje, že ich odolnosť voči tepelným rázom je nižšia než akú majú materiály Si₃N₄ a SiC. Lomová húževnatosť pri izbovej teplote sa pohybuje v intervale od 3,8 do 5,9 MPa.m^{1/2}.

Materiály na báze oxidu horečnatého (MgO)

MgO sa v prírode vyskytuje vo veľkom množstve ako magnezit a dolomit a len v málom množstve ako oxid vo forme minerálu s názvom periklas. Magnezitový žiaruvzdorný materiál obsahujúci MgO môže byť získaný z vysoko čistej magnezitovej rudy jednoduchou úpravou a následnou kalcináciou pri teplote 500 – 700°C. Žiaruvzdorné materiály na báze dolomitu sú doteraz široko používané a to hlavne v Európe. Ďalším komerčne využívaným zdrojom oxidu horečnatého je morská voda a nánosy solí bohatých na MgO. Morská voda o objeme 500 l obsahuje okolo 1 kg MgO vo forme chloridu horečnatého. Rozsiahly výskum v posledných rokoch bol zameraný na prípravu jemného, vysoko čistého nanoprášku MgO pripraveného oxidáciou pár, ktorý je charakteristický svojou vysokou spekatelnosťou. Takýto prášok je východiskovou surovinou pre prípravu priehľadného MgO metódou horúceho lisovania pri teplote 1100°C bez spekacích prídavkov.

Materiály na báze oxidu zirkoničitého (ZrO₂)

Oxid zirkoničitý má teplotu tavenia 2680°C. V tuhom stave vystupuje v troch modifikáciách: c-ZrO₂, (vysokoteplotná kubická fáza s mriežkou fluoritu, nad 2200°C), t-ZrO₂ (strednoteplotná tetragonálna fáza, medzi 2200 a 1000°C) a m-ZrO₂ (nízkoteplotná monoklinická fáza, pod 1000°C). Premena t-ZrO₂ na m-ZrO₂ je martenzitického typu a je spojená s objemovou zmenou asi 3 %. Výrobky z čistého ZrO₂ sa preto často rozrušia už pri vypaľovaní a sú prakticky nepoužiteľné. Prídavkom vhodných oxidov, napr. CaO alebo Y₂O₃ je však možné doceliť to, že sa ZrO₂ prevedie na pevný kubický roztok, stály v celom teplotnom rozsahu. Takto upravenú keramiku označujeme ako stabilizovanú. Stabilizovaný oxid zirkoničitý sa ako konštrukčná keramika neuvažuje, pretože má pomerne nízke mechanické vlastnosti. Využíva sa však ako funkčná keramika pre svoj vysoký bod tavenia a elektrické vlastnosti.

Vynikajúce mechanické vlastnosti naopak má tzv. čiastočne stabilizovaný oxid zirkoničitý, t.j. keramický materiál na báze ZrO₂ so zníženým obsahom stabilizačných prísad, u ktorého bola nasledujúcim tepelným spracovaním vyvolaná v kubickej matici precipitácia veľmi malých útvarov (rozmerov 50-100 nm) metastabilnej tetragonálnej fázy. Priaznivý účinok sa dosahuje tým, že vysoké napätia v okolí koreňa trhliny pri zaťažení vyvolávajú transformáciu tetragonálnej fázy do stabilnej monoklinickej formy. Uvedená fázová transformácia nastáva i pri mechanickom opracovaní povrchu, kedy vznikajú tiež pomerne vysoké napätia.

7.2.2 Nitridová keramika

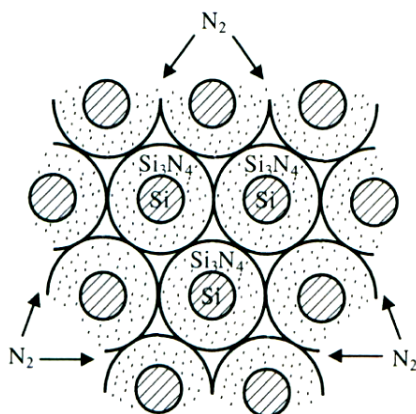
Medzi nitridovú keramiku zaraďujeme **nitrid kremíka Si₃N₄** a **sialony**, t. j. z neho odvodené materiály, v ktorých sú niektoré atómy Si a N nahradené Al a O. Nitrid kremíka sa vyskytuje v dvoch štruktúrnych modifikáciách: α-Si₃N₄, ktorá má defektnú mriežku (jeden zo základných atómov dusíka je nahradený kyslíkom) a β-Si₃N₄ (zastúpenie atómov plne zodpovedá stechiometrickému vzorcu). Obe sú hexagonálne. Keramika sialonového typu je odvodená od nitridu kremíka náhradou niektorých atómov kremíka hliníkom a niektorých atómov dusíka kyslíkom. Dnes je známych asi 400 takýchto materiálov sústavy Si-Al-O-N. Z chemických značiek zložiek sústavy je odvodený ich názov - SiALON.

Súčiastky z nitridu kremíka je možné vyrábať rôznymi metódami, z ktorých najznámejšie sú:

- **reakčné spekanie** (reaction bounded silicon nitride - RBSN),

- **žiarové lisovanie** (hot pressed silicon nitride - HPSN),
- **beztlakové spekanie** alebo spekanie pod pretlakom dusíka (sintered silicon nitride - SSN),
- **dospekanie reakčne spečeného nitridu kremíka** (sintered reaction bounded silicon nitride - SRBSN),
- **izostatické lisovanie za tepla** (hot isostatically pressed silicon nitride - HIPSN).

V ranom štádiu rozvoja keramiky nitridického typu (Si_3N_4) sa používali technológie založené na súčasnom nitridovaní a spekaní kompaktovaného kremíkového prášku (obr.7.4). Tento proces bol nazývaný reakčným spekaním (ozn. RSSN).



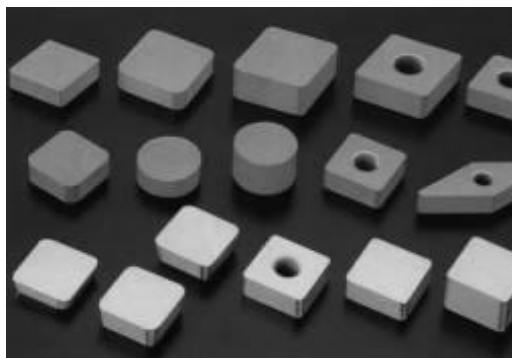
Obr.7.4 Schéma reakčného spekania

Pri použití tejto techniky je keramika charakterizovaná vysokou pórovitosťou, čo vedie k nízkej pevnosti keramického materiálu. Naopak v tomto prípade je možné zaznamenať zanedbateľne malé zmrštenie počas reakčného spekania pri teplote 1400°C . Nedávno bola vyvinutá tzv. hybridná technológia reakčného spekania vychádzajúca z RSSN, ktorá bola neskôr doplnená vysokoteplotným spekacím procesom s aditívami. Táto technologická varianta je obvykle označovaná ako SRBSN. Dosahovaná štruktúra je svojim charakterom blízka štruktúre, dosahovanej pri technike označovanej ako SSN,

avšak pri nižšom zmrštení (10 %), čo je veľmi priaznivé z hľadiska tvarovania keramiky.

Nitrid kremíka (Si_3N_4) s vysokou hustotou sa získava pri použití lisovania za tepla (HPSN) alebo izostatického lisovania za tepla (HIPSN). Vo všetkých prípadoch je komponent SiO_2 spekanej taveniny odvodený z komponentu prítomného na povrchu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, ktorá je hlavnou súčasťou východiskovej zmesi tvorenej jeho jemnými časticami. Použitie $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ je priaznivé nielen pre jeho jemnozrnnosť a dosiahnutie mikrohomogenity v rozdelení SiO_2 , ale aj z hľadiska zaistenia chemického komponentu hybnej sily pre priebeh spekacej reakcie, založenej na procese rozpúšťania a následnej reprecipitácii.

Zvyčajnou aplikáciou nitridu kremíka sú rezné doštičky využívané v strojárskom priemysle na obrábanie tvrdých kovových materiálov. Ich výhodou je vyššia životnosť v porovnaní s nástrojovou oceľou, kvalitnejší povrch obrobeného materiálu a nie je potrebné chladenie. Ďalej sa Si_3N_4 výrazne využíva v automobilovom priemysle (ložiská, ventily, turbodúchadlá, zapalovacie sviečky atď.), ako predmety dennej potreby (nožnice, nôž, otvárač na fľaše, guľčkové pero a iné) a pre rôzne a hlavne vysokoteplotné aplikácie (lopatky plynových turbín, raketové trysky, výmenníky tepla, súčasti zváracích agregátov, difúzne masky, fixačné telieska pre jadrové palivo). Niektoré príklady využitia nitridu kremíka sú uvedené na obr.7.5.



a)

b)

Obr.7.5 Príklady využitia nitridu kremíka, a - rezné doštičky na obrábanie tvrdých kovových materiálov, b - využitie Si_3N_4 sa v automobilovom priemysle

Sialonová keramika obsahuje odvodenú fázu β' obvykle s veľmi nízkou substitučnou úrovňou, takže jej nosné vlastnosti zostávajú vzhľadom k porovnávanému stavu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ prakticky nezmenené. Spekaním zmesi $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ vzniká β' -sialon, ktorý má charakter fázy typu tuhého roztoku (s mriežkou $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) a možno ho formálne opísať vzorcom $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_3\text{N}_{8-z}$, kde $0 < z < 4$. Pre zrýchlenie spekania možno použiť prísadu Y_2O_3 , spekanie prebieha za prítomnosti tekutej fázy a výsledný materiál má zvlášť vysokú hustotu. Vzniká tak yttriový sialon (Y-Si-Al-O-N) a sú známe aj sialony odvodené od $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ alebo od keramického oxinitridu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Nitridová keramika je predurčená na vysokoteplotné aplikácie. Uvažuje sa s ňou na súčiastky tepelných strojov namáhaných ťahovými napätiami nad 100 MPa pri teplotách až okolo 1500°C. Ich pevnosť pri vysokých teplotách prevyšuje aj niklové superzliatiny. Nitridová keramika sa ďalej vyznačuje odolnosťou proti tepelným rázom, nízkou tepelnou vodivosťou, nízkou tepelnou rozťažnosťou, vysokou tvrdosťou a koróznou odolnosťou.

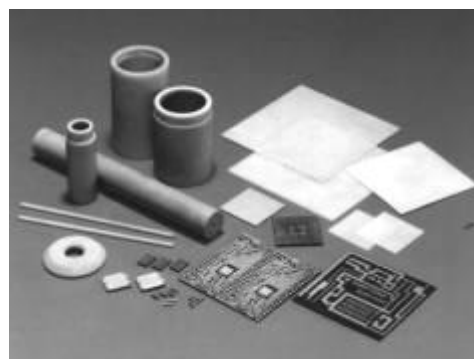
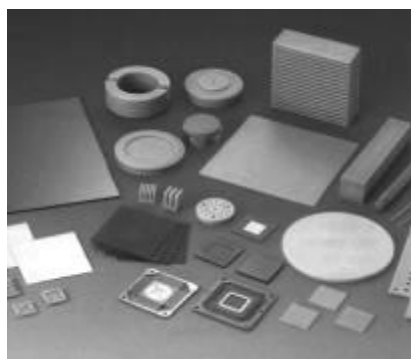
Priaznivejšie charakteristiky sialonu vyplývajú z toho, že výhodne kombinuje vlastnosti Si_3N_4 a Al_2O_3 . U nitridovej keramiky sa dosahuje lomová húževnatosť okolo 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, v niektorých prípadoch až okolo 10 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Používa sa aj ako rezná keramika.

Sialon (Si-Al-O-N) - $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tvorí v rozsiahlom koncentračnom pásme tuhé roztoky s Al_2O_3 , tzv. β -sialony (často označované tiež β'). β' je izoštruktúrny s $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ a vzniká substitúciou atómov kremíka atómami hliníka so súčasnou výmenou atómov hliníka za atómy kyslíka. Oblasť homogenity tuhých roztokov β' možno opísať vzorcom $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_3\text{N}_{8-z}$ (pričom $0 < z < 4,2$). α -sialony (označované α') sú izoštruktúrne s $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ a vznikajú v sústavách M-Si-

Al-O-N, kde $M = \text{Li, Mg, Ca}$ alebo Y a všetky prvky vzácnych zemín okrem La a Ce . Prítomnosť uvedených prvkov je nutná na stabilizáciu štruktúry. α -sialony možno opísať obecným vzorcom $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, pričom hodnota x závisí na mocnenstve stabilizujúceho prvku (napr. pre trojmocný Y je hodnota $x = m/3$). Sialony sa dajú pripraviť voľným spekaním alebo tlakovým spekaním a majú v porovnaní s Si_3N_4 vyššiu oxidačnú odolnosť. Hutný sialon sa pripravuje pri vysokých teplotách od 1750°C do 1850°C v ochrannej atmosfére dusíka. Jednoduché tvary (tvar disku) a malé série výrobkov sa pripravujú horúcim lisovaním, ale pre hromadnú výrobu sa využíva tlakové lisovanie.

Nitrid hliníka (AlN) je zlúčenina s hexagonálnou kryštálovou štruktúrou typu wurtzitu. Atómy hliníka vytvárajú najhustejšie hexagonálne usporiadanie a obsadzujú polovicu tetraedrických polôh obdobného usporiadania atómov dusíka.

Hutný AlN sa pripravuje voľným spekaním pri teplotách 1600 - 1900°C v atmosfére dusíka. I keď sa AlN v poslednej dobe začína používať aj na výrobu chladičov, jeho dominantné použitie zostáva v elektrotechnickom priemysle. Použitie AlN je obmedzené do teploty 800°C v dôsledku silnej oxidácie nad touto teplotou.



Obr.7.6 Príklady výrobkov s použitím nitridu hliníka

Od roku 1985 sa záujem výskumníkov a konštruktérov o AlN rapídne zvýšil, keďže sa začal používať ako základný substrát v mikroelektronike vďaka dobrým izolačným vlastnostiam a vysokej tepelnej vodivosti (160 W/m.K). Z keramických materiálov má podobné vlastnosti iba BeO , ktorý je však toxický. AlN sa vo veľkej miere využíva v optoelektronike ako dielektrická vrstva v optických pamäťových médiách, ako čipová karta, kde je dôležitá práve vysoká teplotná vodivosť (elektrické motory, senzory, vysokofrekvenčné moduly, súčiastky telekomunikačných a výskumných satelitov, vojenský priemysel). AlN ako substrát v mikroelektronike, kde sa vo veľkej miere využíva hlavne jeho vysoká tepelná vodivosť.

Nitrid bóru (BN) je izoelektronický s uhlíkom a vyskytuje sa v dvoch štruktúrnych modifikáciách podobných grafitu (hexagonálna štruktúra: h-BN, označovaný tiež „biely grafit“, $\rho = 2,27 \text{ g.cm}^{-3}$) a diamantu (kubická štruktúra: c-BN, $\rho = 3,48 \text{ g.cm}^{-3}$).

Kubický nitrid bóru sa vyrába zahrievaním pri vysokom tlaku a teplote, ktoré sú vyššie ako pri príprave syntetického diamantu z grafitu. Priama konverzia hexagonálneho BN na kubickú formu prebieha pri tlakoch do 18 GPa a pri teplotách v rozsahu 1730-3230°C. Prídavok malého množstva oxidu bóru môže znížiť požadovaný tlak do 4-7 GPa a teplotu do 1500°C. Kubický BN, c-BN, β -BN, alebo z-BN (kryštalická štruktúra podobná zaфіru ZnS), je široko využívaný ako abrazívny materiál pre priemyselné nástroje. Jeho využiteľnosť súvisí s jeho nerozpustnosťou v železe, nikle a ich zliatinách pri vysokých teplotách (na rozdiel od diamantu). BN má podobne ako diamant vysokú teplotnú vodivosť, spôsobenú fotónmi na rozdiel od kovov, kde je to spôsobované pohybom elektrónov. Pri kontakte s kyslíkom pri vysokých teplotách sa pasivuje za tvorby vrstvy oxidu boritého.

Komerčne je BN známy pod názvom Borazon a Elbor. Hexagonálny BN sa pripravuje nitridáciou alebo amonolýzou trioxidu bóru. Tenký film BN sa môže získať CVD metódou z trichloridu bóru a dusíkových prekurzorov. Na prípravu vysoko jemného BN pre lubrikanty a tonery sa využíva horenie prášku bóru v dusíkovej plazme pri teplote 5500°C. Hexagonálny BN sa dá pripraviť taktiež vo forme vlákien (niekedy nazývané biele uhlíkové vlákna), ktoré sa využívajú ako spevňovací materiál v kompozitoch s rôznou matricou.

7.2.3 Keramika na báze karbidu kremíka

V podstate všetky materiály na báze karbidov možno zaradiť medzi keramické. Ako konštrukčná keramika prichádzajú do úvahy SiC, B_4C , WC a TiC. Okrem SiC ide o materiály určené na výrobu nástrojov a nebude im v ďalšom venovaná pozornosť.

Karbid kremíka, SiC je materiál s vlastnosťami podobnými nitridu kremíka. Jeho dobrá odolnosť voči oxidácii je daná tým, že povrch SiC sa pokryje tenkým filmom SiO_2 (na vzduchu sa vďaka tejto vrstvičke SiC oxiduje až nad teplotou 1000°C). Má podobnú mernú hmotnosť ($3,217 \text{ g.cm}^{-3}$), chemickú stálosť, má však nižšiu pevnosť v ohybe a lomovú húževnatosť ako nitrid kremíka. Odolnosť voči teplotným zmenám je dobrá vďaka relatívne nízkej teplotnej rozťažnosti a vysokej tepelnej vodivosti. Hodnoty mechanických vlastností sa môžu značne odlišovať v závislosti od spôsobu prípravy a kvality východiskovej suroviny.

Karbid kremíka sa vyrába žiarovým lisovaním (HP - SiC), reakčným spekaním (Si - SiC) alebo spekaním bez použitia tlaku (S - SiC). Karbid kremíka, pripravený žiarovým lisovaním (pri 2000°C a 35 MPa) sa vyznačuje vysokou mernou hmotnosťou a pevnosťou, ale obtiažnym opracovaním a tvarovaním. Tento problém viedol k vývoju SiC pripraveného reakčným spekaním. Veľkou výhodou tohto spracovateľského postupu sú malé rozmerové zmeny počas procesu. Reakčne spekaný SiC sa najčastejšie získava zo zmesi SiC, grafitového prášku a kremíka. Kremík, ktorý je počas spekania tekutý, reaguje s grafitovým práškom a vytvára sklenú fázu SiC, pôsobiacu ako spojivo. Po spracovaní obsahuje materiál obvykle 10

- 15 % zvyškového kremíka. Spekaný SiC bez použitia tlaku je pripravovaný spekaním prášku SiC s prídavkom bóru, uhlíka alebo hliníka.

Karbid kremíka sa dá získať aj chemickou parnou depozíciou (CVD procesom). Touto metódou sa dajú zhotoviť predovšetkým povrchové vrstvy, ktoré sa uplatňujú ako povlaky odolné voči oxidácii, ale aj celé súčiastky. Mechanické vlastnosti takýchto SiC keramik sú určené okrem iného aj teplotou povlakovaného materiálu a podmienkami rastu kryštálov. CVD-SiC je vysoko čistý materiál a ako taký vykazuje najvyšší odpor voči oxidácii. Najčastejšie sa používa povlak na pórovitých súčiastkach vyrobených z SiC keramiky. Hutný SiC sa pripravuje spekaním v tuhej fáze alebo v prítomnosti kvapalnej fázy pri teplotách okolo 1850 - 2500°C, horúcim lisovaním, reakčným spekaním (RBSC = Reaction Bonded Silicon Carbide), zrážaním z plynnej fázy resp. pestovaním monokryštálov pre špeciálne polovodičové aplikácie. V súčasnosti sa využívajú aj elektrické vlastnosti SiC a používa sa ako polovodič (šírka zakázaného pásma je 2,2 eV pre β -SiC a 3,3 eV pre α -SiC) alebo na výrobu výhrevných elementov s prevádzkovou teplotou do 1800°C. SiC je známy pod obchodnou značkou **carborundum**.

Pevnosť SiC je nižšia než Si_3N_4 , rovnako tak i odolnosť proti tepelnému šoku. Vyznačuje sa vysokou tvrdosťou a vysokou tepelnou vodivosťou, ktorá sa využíva pri konštrukcii tepelných zariadení. Pri teplotách do 1300°C má výhodnejšie vlastnosti Si_3N_4 , pre teploty 1300 - 1500°C sa javí výhodnejší SiC.

Karbid kremíka sa stal jedným z hlavných kandidátov na konštrukčné aplikácie vďaka svojej výbornej vysokoteplotnej pevnosti, odolnosti voči vysokoteplotnému tečeniu (creepu), dobrej odolnosti voči oxidácii, oteru a korózii. Využívajú sa aj jeho elektrické vlastnosti a používa sa ako polovodič, alebo na výrobu výhrevných elementov s prevádzkovou teplotou do 1700°C. Tento materiál sa používa aj na pancierovanie vojenských vozidiel, prípadne na stielky hlavných strelných zbraní.

Za hlavnú oblasť využívania konštrukčnej keramiky sa považujú spaľovacie turbíny a naftové motory pri zvýšených prevádzkových teplotách 1200 - 1400°C.

7.3 Sklo a porcelán

Sklo je označenie pre amorfné tuhé taveniny kyslého oxidu kremičitého so zásaditými oxidmi (oxidy Na, K) a žieravými zeminami (oxidy Ca, Mg) spolu s oxidmi ťažkých kovov (Pb, Zn) a neutrálnym Al_2O_3 . V tavenine sú dlhé „reťazce“ obsahujúce tetraédre SiO_4 viazané väzbami Si-O-Si. Pri ochladzovaní taveniny postupne narastá jej viskozita. Pri týchto podmienkach sa uvedené reťazce obtiažne usporadúvajú do pravidelných (nekryštalizujú) útvarov. V sklách ostávajú častice (reťazce) usporiadané nepravidelne, tak ako boli v tavenine.

Vyrába sa tavením tzv. sklárskeho kmeňa (kremičitý piesok, vápenec, sóda, sklený odpad a prísady). Z neho sa zhotovujú výrobky fúkaním, lisovaním, liatím a pod. Fyzikálne a chemické vlastnosti skla závisia od jeho chemického zloženia.

Podľa chemického zloženia rozdeľujeme sklo na:

- kremičité (obsahuje prevažne SiO_2 a je určené pre najširšie použitie),
- olovnaté (optické sklá s veľkým rozptylom svetla),
- borité (špeciálne použitie v optike a chémii),
- fosforečné (špeciálne sklo s veľkou priepustnosťou ultrafialových lúčov),
- farebné a nepriehľadné sklo (základnou surovinou je obvykle kremičitá sklovina, ktorá je sfarbená farebnými silikátmi, ktoré vytvárajú niektoré oxidy).

Sklo má pri vyšších teplotách (okolo 1000°C) malú viskozitu a môže sa odlievať podobne ako materiály kovové. Pri nižších teplotách (okolo 700°C) je taveninou o vysokej viskozite a môže byť spracovávané analogickými metódami tvárnenia ako kovy (valcovanie, lisovanie kovanie).

Sklo má nízku tepelnú vodivosť. To sa využíva u kaleného bezpečnostného skla pre dopravné prostriedky, ktoré sa vyrába rýchlym ochladením prúdom stlačeného vzduchu po predchádzajúcom rovnomernom zohriatí. Pri tuhnutí vzniká ako dôsledok rozdielneho odvodu tepla po priereze tlakové napätie v povrchovej vrstve. Kalené sklo má potom väčšiu pevnosť v ohybe. Pri roztrieštení sa netvorí ostré úlomky ale drobná drvina, čím sa znižuje možnosť zranenia. Merná hmotnosť skla sa pohybuje podľa druhu v rozmedzí $2200 - 6800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, pevnosť v ťahu v rozmedzí $35 - 80 \text{ MPa}$, pevnosť v tlaku $500 - 1200 \text{ MPa}$.

Podľa počtu zložiek, ktoré sklo tvoria možno sklá orientačne rozdeliť do troch skupín:

- a) jednozložkové (kremenné sklo),
- b) dvojzložkové (sodnokremičité a draselnokremičité sklo) a
- c) trojzložkové a viaczložkové sklá (sodnovapenaté sklá).

Jednozložkové (kremenné) sklo obsahuje prakticky len jednu zložku - oxid kremičitý SiO_2 . Surovinou na výrobu je čistý žilný kremeň (na výrobu vysokočistého kremenného skla sa používajú syntetické zlúčeniny kremíka). Kremenné sklo má veľmi malú teplotnú rozťažnosť, je preto odolné proti náhlým zmenám teploty (vydrží prudké ochladenie z teploty 800°C vo vode, alebo z teploty 1300°C na vzduchu. Má veľmi dobrú chemickú odolnosť. Prepúšťa ultrafialové žiarenie. Používa sa na špeciálne účely. Napr. na výrobu žiaroviek pre špeciálne osvetľovacie telesá (horské slnko), optické zariadenia (svetlovody), lasery, ďalej na rôzne chemicky odolné nádoby a zariadenia pre chemický priemysel, pre raketovú techniku (okná, tepelné štíty).

Dvojzložkové (sodnokremičité a draselnokremičité) sklo - sodnokremičité sklo sa taví z dvoch zložiek, kremičitého piesku a sódy (Na_2CO_3) vo vaňovej peci pri teplote asi 1400°C . Obsahuje $66 - 76 \%$ SiO_2 . Surovinou na výrobu draselnokremičitého skla je potaš

(K_2CO_3). Sodnokremičité a draselnokremičité sklo vznikne po ochladení taveniny (skloviny) s vyššie uvedeným zložením. Takéto sklá sú dobre rozpustné vo vode. Vodné sklo je názov pre tavené sklo, ale najmä sa tak označuje kvapalina, ktorá vzniká jeho rozpúšťaním vo vode. Používa sa na výrobu tzv. kyselinovzdorných tmelov, pre zvýšenie požiarnej odolnosti drevených konštrukcií, na injektáže pri sanácii zvlhnutého muriva, na výrobu silikátových farieb, výmurovky pecí, na výrobu silikagélu pre jeho adsorpčné vlastnosti.

Trojzložkové (sodnovápenaté) sklo. Tavením kremičitého piesku, vápenca, sódy sa vyrába sodnovápenaté sklo. Suroviny sa miesia v požadovanom pomere na tzv. sklársky kmeň, ktorý sa taví v sklárskych peciach pri teplotách 1000 - 1500°C. Vzniknuté sklo je nerozpustné vo vode, odolné proti kyselinám a chemickým vplyvom.

Technický porcelán

Je vysoko vypálená biela keramická hmota, pripravená zo zmesi kaolínu, kremeňa a živca. Kaolín je žiaruvzdorná a tvárna hmota s funkciou spojiva. Kremeň je žiaruvzdorný, živec je zložkou ľahko tavitelnou, pôsobiacou ako sklovité spojivo. Technický porcelán sa používa na niektoré špeciálne dielce pri stavbe textilných strojov, v guľových mlynch, v chemickom priemysle, a to ako náhrada za kovy. V elektrotechnike je dôležitým elektroizolačným materiálom.

Špeciálne porcelány vznikli vývojom z technického porcelánu, a to jednak nahradzovaním živca a kremeňa minerálnymi hmotami bohatými na oxid kremičitý, jednak pridávaním umelého oxidu hlinitého, korundu. Do prvej skupiny patria napr. hmoty známe pod obchodnými názvami silimanit, andaluzit, cyanit a pod. Používajú sa na trubice pyrometrov pre teploty do 1600°C. Druhú skupinu predstavuje korundový porcelán, obsahujúci až 90 % Al_2O_3 . Je to hmota vysoko žiaruvzdorná s dobrými mechanickými vlastnosťami. Používa sa na telesá zapaľovacích sviečok, ochranné trubice pyrometrov pre teploty do 1750°C a iné.