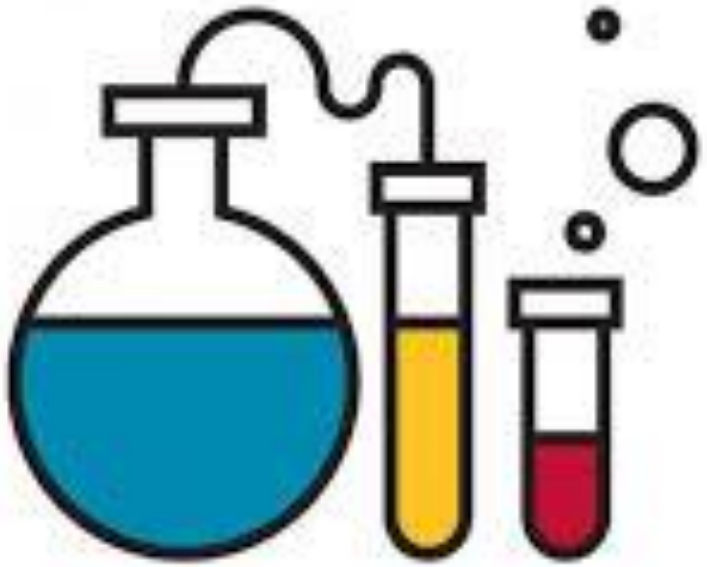


CHEMIE PRO FAKULTU STROJNÍ

Ing. Mgr. Barbora Nikendey Holubová, Ph.D.

DOMÁCÍ ZAMYŠLENÍ

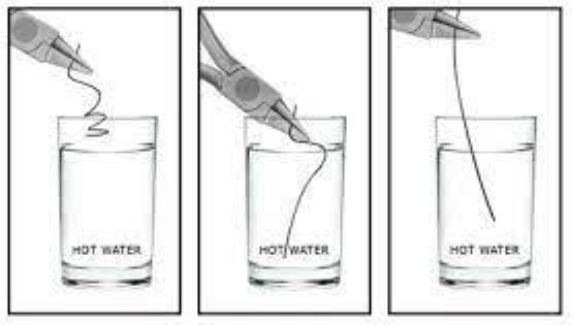
KOVY A SLITINY!

Tavením vzniklá směs kovu s dalšími kovy nebo jinými prvky či sloučeninami, obvykle ve formě pevného roztoku.

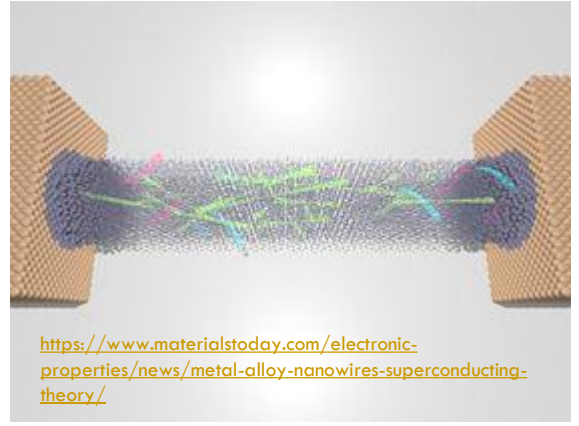
Jakou **slitinu používá v MCU Tony Stark pro tvorbu svého obleku**? Jakými vlastnostmi se tato slitina vyznačuje? A proč?

Co to je **paměťová slitina**? Z čeho se skládá, co umí a proč?

Nalezněte příklad **supervodivé slitiny** a vysvětlete princip fungování?



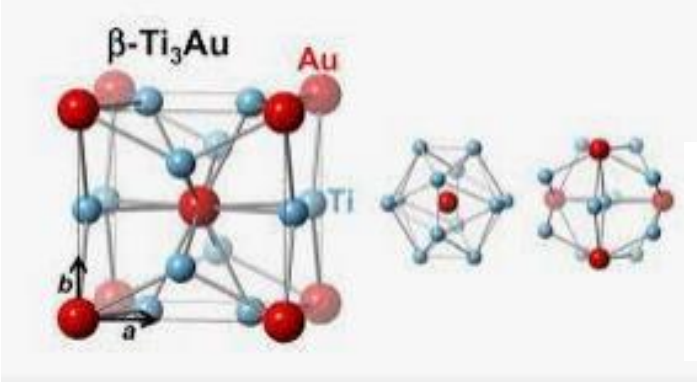
http://www.ti-mart.com/cases/Metal-has-memory---nitinol.html



https://www.materialstoday.com/electronic-properties/news/metal-alloy-nanowires-superconducting-theory/

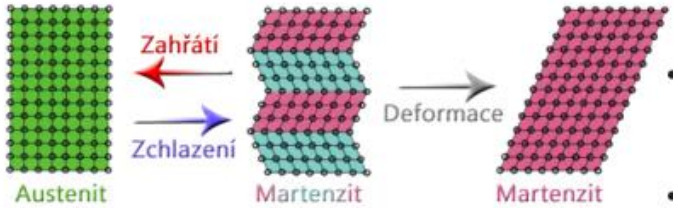
DOMÁCÍ ZAMYŠLENÍ – PŘEDNÁŠKA

Ti-Au (β-Ti_3Au) - Stejně jako mnoho jiných slitin mají slitiny titanu a zlata vyšší mez kluzu, pevnost v tahu, tvrdost a magnetismus než kterýkoli z jeho základních kovů. Nejtvrdší známá biokompatibilní sloučenina.



Jev tvarové paměti je způsoben tím, že kov, u kterého se tato vlastnost vyskytuje, přechází při určité teplotě z jedné krystalické struktury do jiné. To je zapříčiněno tím, že se slitina snaží udržet v energeticky nejvýhodnějším stavu.

Au,Cd, Cu_3Al, Cu_3Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Hf (Nitinol)



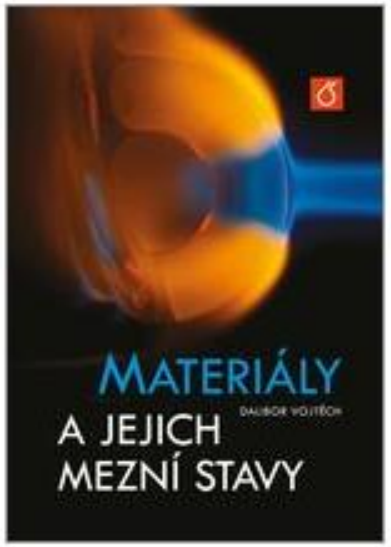
Supravodivost je jev kvantové mechaniky, při němž materiál ochlazený pod svou kritickou teplotu (TC) vede elektrický proud bez odporu, takže se žádná energie neztrácí přeměnou na Jouleovo teplo. Supradiamagnetismus - uvnitř svého objemu zcela kompenzuje změny vnějšího magnetického pole, takže trvale vypuzuje magnetické siločáry ven.

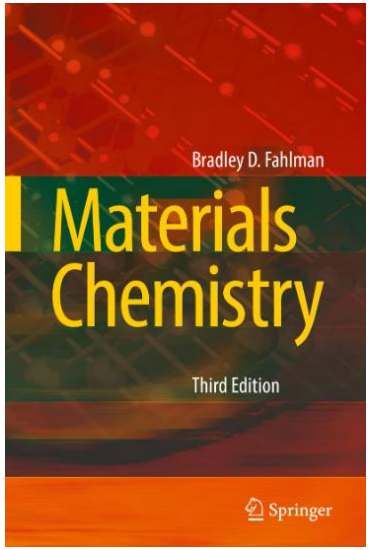
Table 7.13. Superconducting Elements and Compounds and their Transition Temperature (°K)

Element	Al	Ti	V	Zn	Ga	Zr	Nb	Ru	Dc	In
Transition Temperature (°K)	1.14	0.53	5.1	0.79	1.07	0.7	9.22	0.47	0.54	3.37
Element	**La**	**Hf**	**Ta**	**Fe**	**Os**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Th**	**U**
Transition temperature (°K)	4.71	0.35	4.38	1.0	0.71	4.12	2.38	7.26	1.32	0.8
Compounds	**Pb_2Au**	**Nb_3Sn**	**SnSb**	**PbBi**	**Cu_2S**	**NaBi**	**MoN**	**Nb_3Ga**	**ZrC**	**$BaBi_3$**
Transition temperatue (°K)	- 7.0	18.1	3.9	8.8	1.6	2.2	12.0	14.5	2.3	6.0

https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog

LITERATURA





KRATOCHVÍL, Bohumil; ŠVORČÍK, Václav a VOJTĚCH, Dalibor. **Úvod do studia materiálů.** Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005 dotisk. ISBN 978-80-7080-568-8.

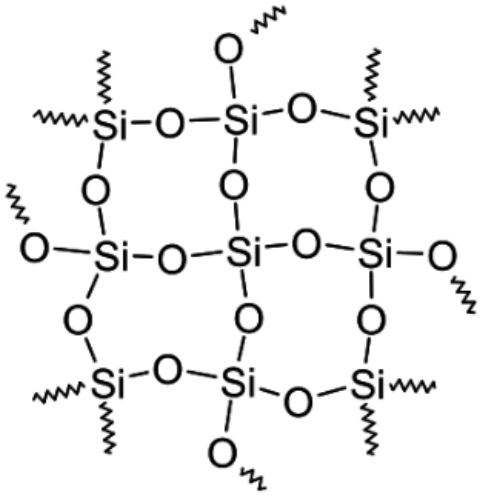
VOJTĚCH, Dalibor. ***Materiály a jejich mezní stavy.*** V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2010. ISBN 978-80-7080-741-5.

FAHLMAN, Bradley D. ***Materials Chemistry.*** Online. Dordrecht: Springer Netherlands, 2018. ISBN 978-94-024-1253-6. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-94-024-1255-0. [cit. 2023-10-16].

1 KŘEMÍK A JEHO SLOUČENINY

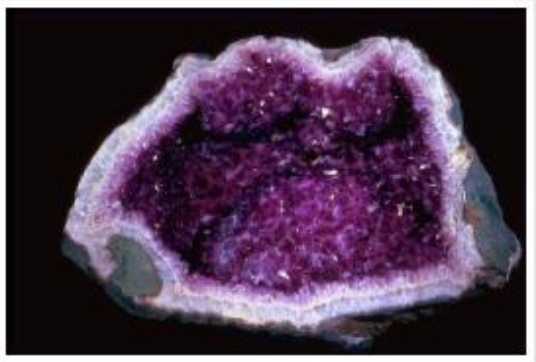
- Křemík je po kyslíku druhý nejrozšířenější prvek v zemské kůře.
- Kromě obecného křemene existují i **polodrahokamové odrůdy** – bezbarvý křišťál, žlutý citrín, fialový ametyst, hnědá záhněda nebo růžový růženín. Je součástí křemičitanů a hlinitokřemičitanů, které obsahují např. živce a slídy.
- Křemík je hnědý prášek nebo **šedá krystalická látka, která má kovový vzhled a je stříbrolesklá.** Krystal křemíku má podobnou strukturu jako diamant, ale vazby Si – Si jsou málo pevné, proto je křemík křehký. Má malou hustotu. Je polovodič. Reaguje až za velmi vysokých teplot. Velmi pevná je vazba Si – O, vytváří řetězce: – Si – O – Si – O – Si –.
- **Je čtyřvazný**, spolu s kyslíkem tvoří vysokomolekulární látky, které se nazývají **siloxany (silikony).** Ty jsou hydrofobní (odpuzují vodu) a používají se k impregnacím staveb, soch a jako izolace. Protože jsou tepelně stálé, vyrábí se z nich kuchyňské nádobí. Kratší řetězce mají kapalné silikony neboli silikonové oleje, nemrznou, ani se neodpařují a mají použití v letectví a v transformátorech.

Obr. 4: Křemík



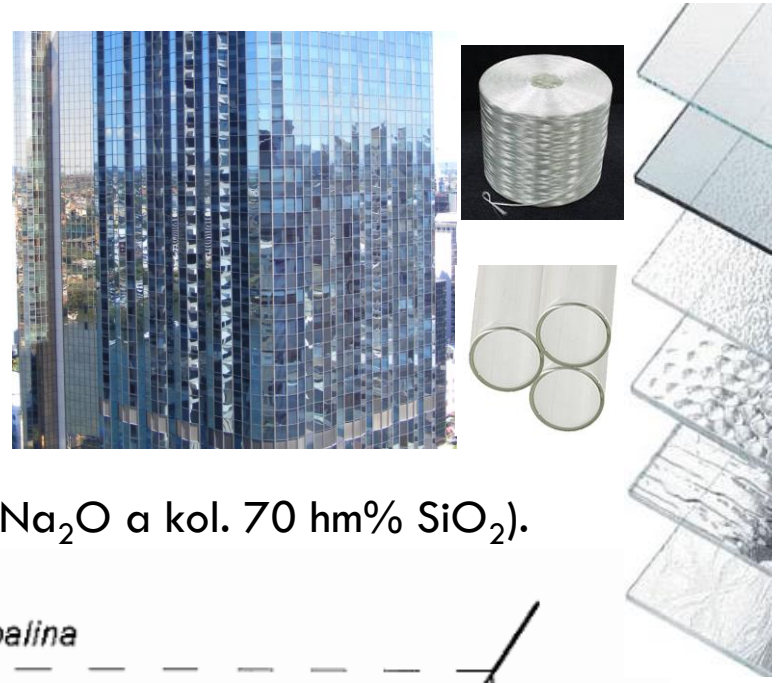
Obr. 1: Struktura SiO_2

Obr. 5: Křišťál

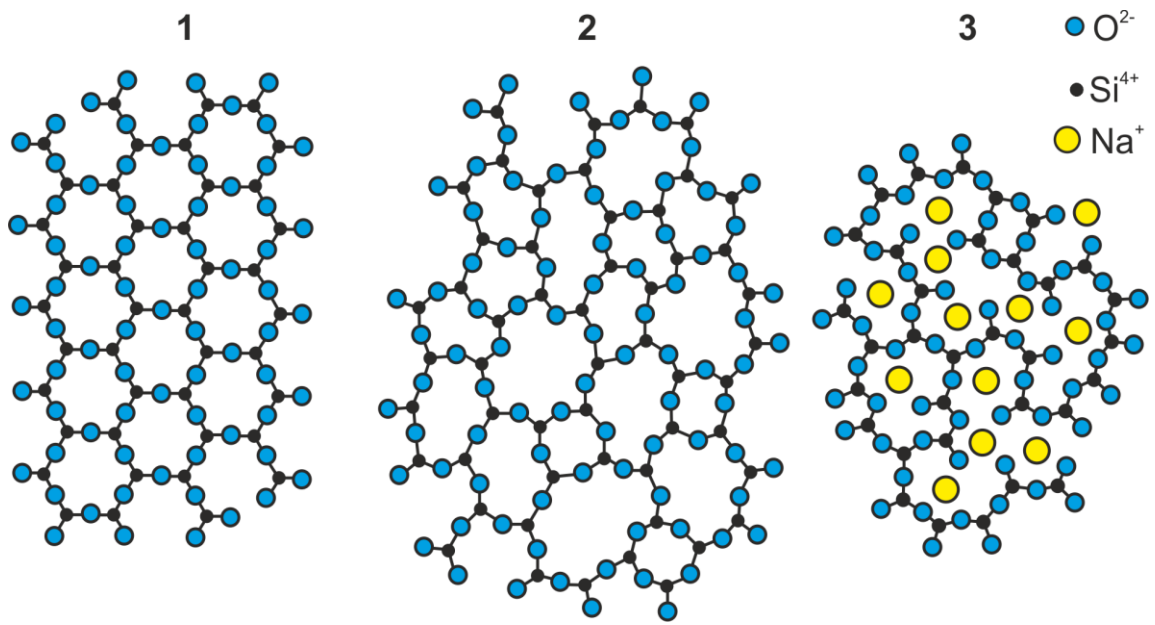


Obr. 7: Ametyst

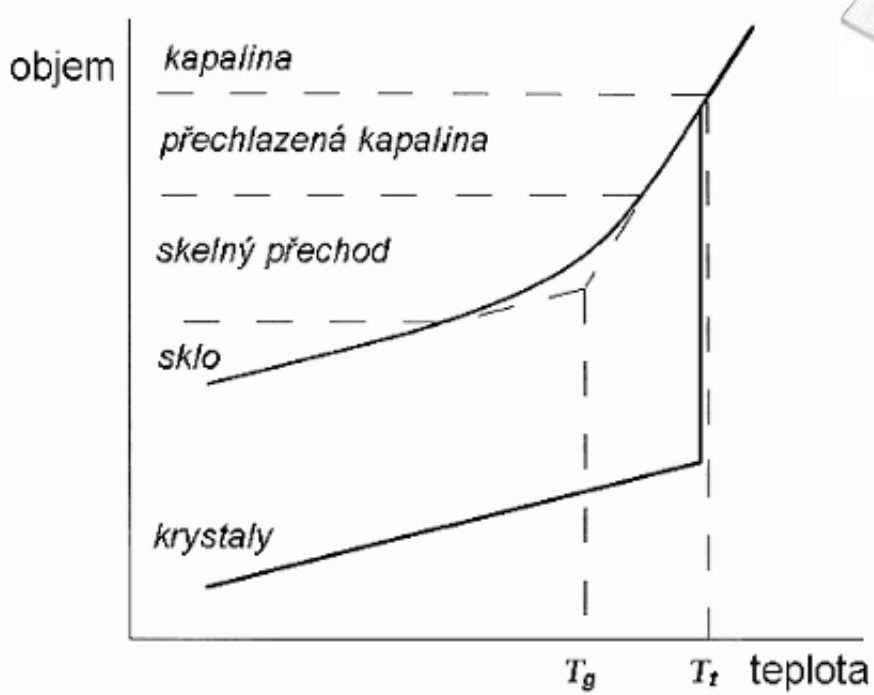
1. SKLO - VLASTNOSTI



- Sklo je amorfní pevná látka, která vzniká obvykle ztuhnutím taveniny bez krystalizace.
- Skelná síť na rozdíl od krystalů nemá pravidelné uspořádání na delší vzdálenost.
- 95 % všech vyráběných skel jsou **skla sodnovápenatá** (10-15 hm% CaO,10-20 hm% Na_2O a kol. 70 hm% SiO_2).



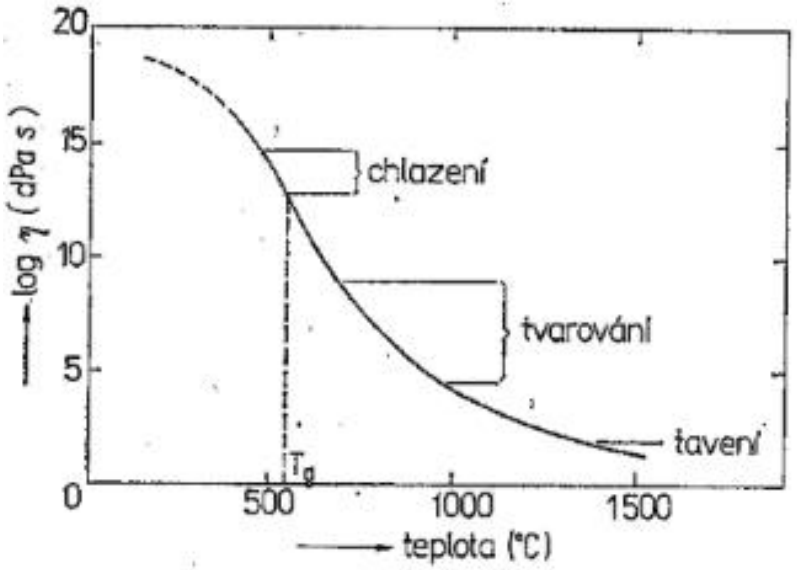
crystalline SiO_2 vitreous SiO_2 soda-silica glass



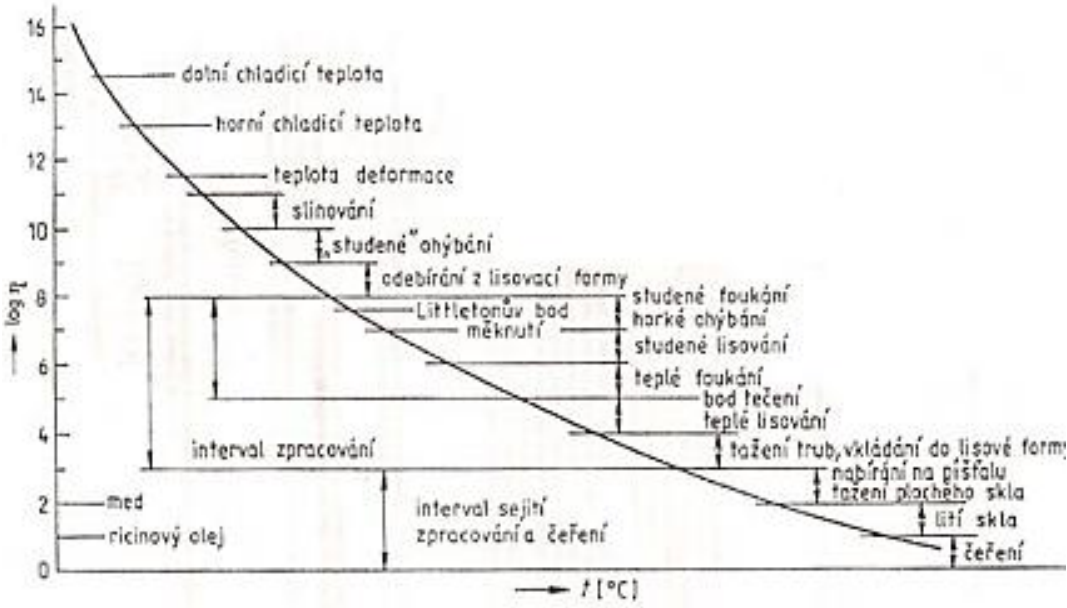
Obr. 5.1. Objemové změny během ochlazování kapaliny

1. SKLO - VLASTNOSTI

- Sklo je vlastně **podchlazená kapalina** a jeho vlastnosti jsou popisovány teplotní závislostí viskozity skloviny.
- **Při zvyšování teploty viskozita klesá, naopak tedy roste tekutost (fluidita) skla.**
- Teplotní průběh viskozity je charakteristickou vlastností dané skloviny. Na jejím základě je možné definovat teploty pro tváření skla, chlazení skleněných výrobků a teplotní obor použitelnosti skla.
- Důležitou hodnotou teplotním průběhu viskozity skla je **tzv. transformační teplota označovaná tg.** Při této teplotě viskozita dosahuje hodnoty 1012,3 Pa.s. **Okolo této teploty jsou definovány spodní a horní teplota chlazení pro skleněný výrobek.**
- Zhruba při hodnotě viskozity 1010 Pa.s se nachází **tzv. dilatometrický bod měknutí, tj. teplota, při níž se začíná skleněný výrobek samovolně deformovat.**
- Musíme si také uvědomit, že skleněné výrobky si po změně teploty zachovávají určité **vnitřní pnutí a stačí nepatrné škrábnutí na vhodném místě a dojde k prasknutí výrobku.**

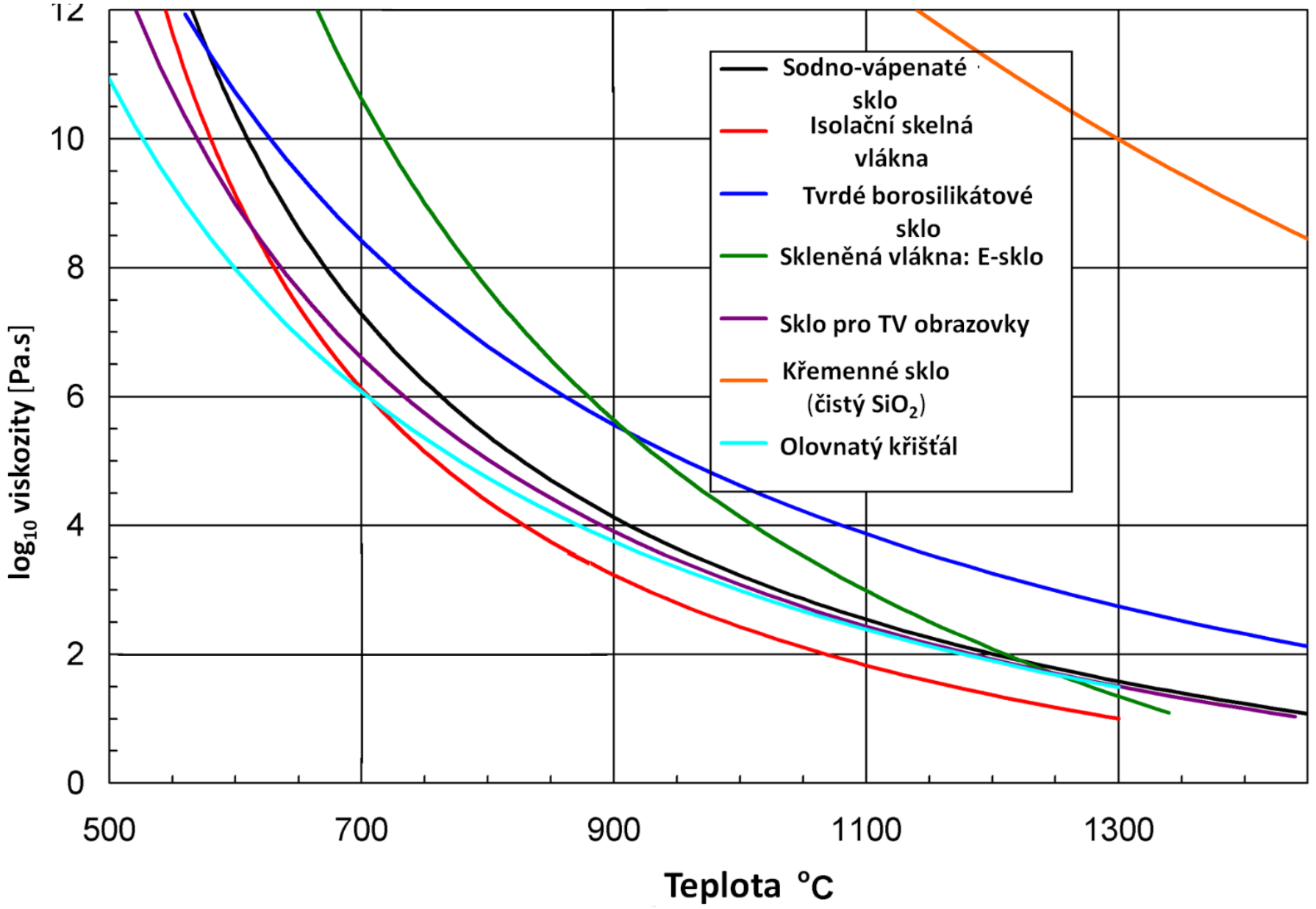


.6: Vliv jednotlivých procesů při výrobě skla na viskozitu skla



Vymezení hlavních technologických procesů na viskozitní křivce skla

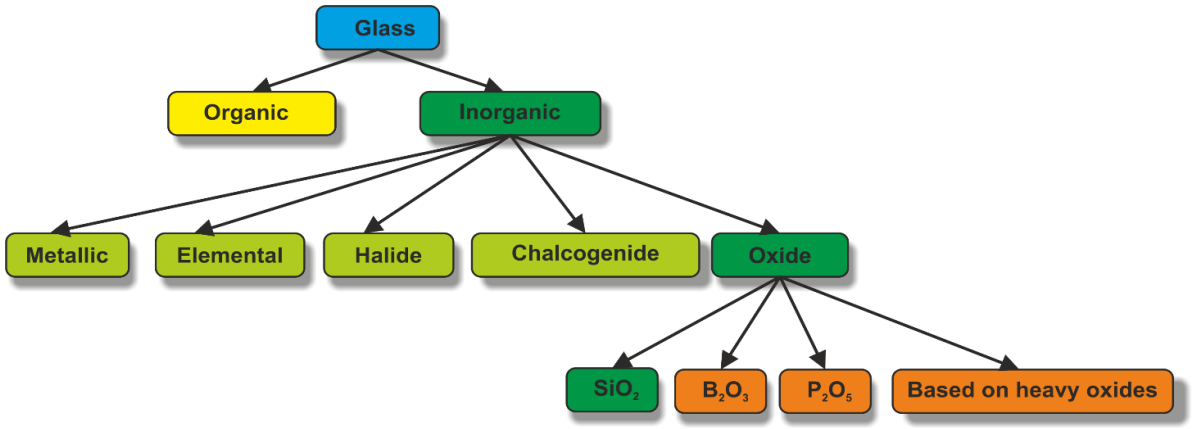
VISKOZITNÍ KŘIVKY BĚŽNÝCH SKEL

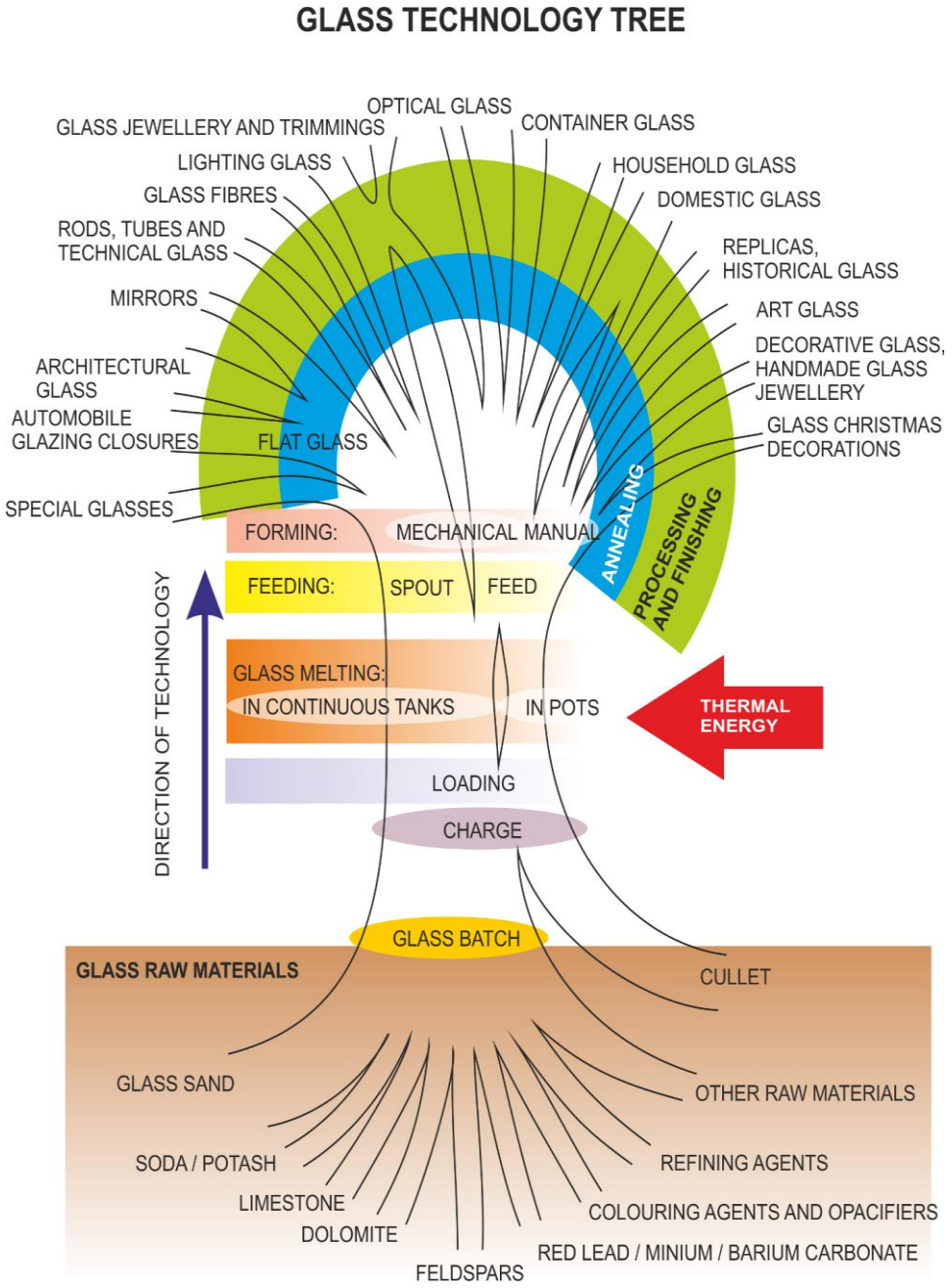


1. SKLO - VLASTNOSTI

- **Základní vlastnosti a chování skla lze shrnout do následujících bodů:**
- tavení a tuhnutí skla jsou reverzibilní procesy,
- sklo je stav termodynamické nerovnováhy a má tendenci krystalizovat, ale na druhé straně je za normální teploty tento stav dlouhodobě stálý (neměnný),
- sklo je izotropní prostředí, kde hodnota fyzikální vlastnosti nezávisí na směru.
- Nevýhodou **skel** je jejich poměrně nízká **pevnost** v tahu a rázu - křehkost (**pevnost** v tahu je cca 10 x menší než **pevnost v tlaku**).

MECHANICKÉ, OPTICKÉ, TEPELNÉ I CHEMICKÉ VLASTNOSTI SE ODVÍJÍ OD CHEMICKÉHO SLOŽENÍ!





1. SKLO - VLASTNOSTI

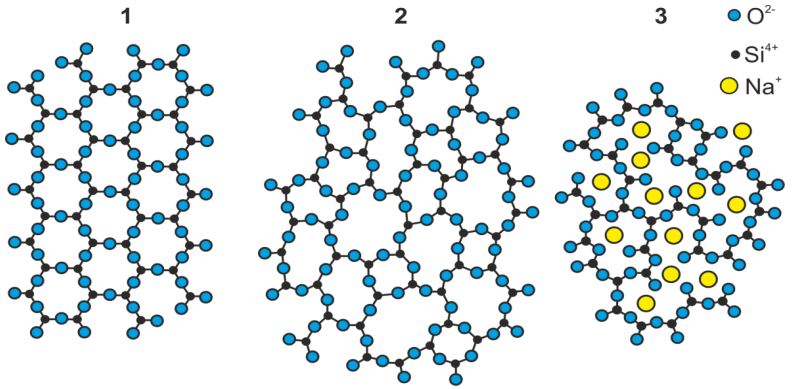
CHEMICKÉ SLOŽENÍ SKLA - SUROVINY

- *S ohledem na jejich funkci při tavení skla:*

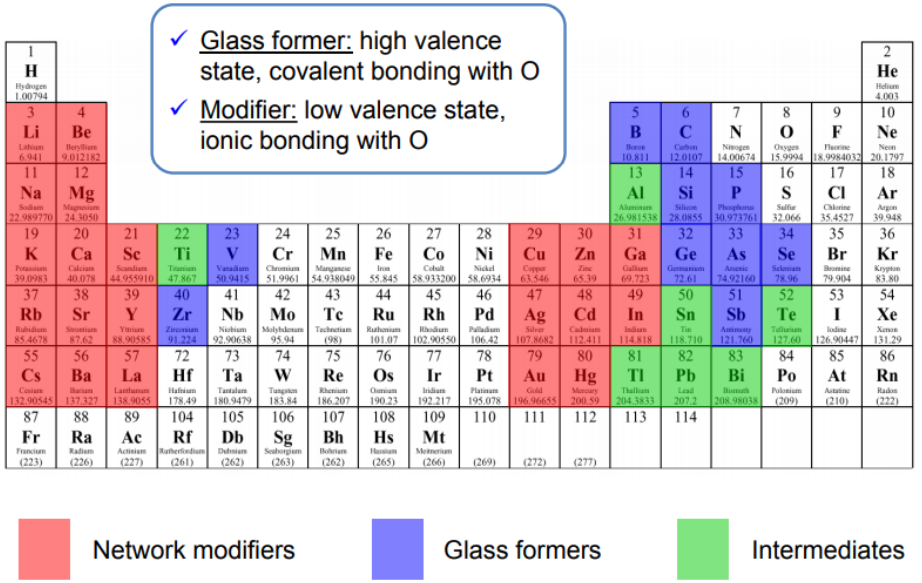
SKLOTVORNÉ : Vytvářejí propojenou páteřní síť skla.

MODIFIKÁTORY : Jsou přítomny ve formě iontů, které mění síť skla V oxidových sklech jsou kompenzovány nemůstkovým kyslíkem. Obvykle snižují propojení skelné sítě.

INTERMEDIÁTY : Mohou fungovat jako tvůrci nebo modifikátory sítě v závislosti na složení skla.



crystalline SiO_2 vitreous SiO_2 soda-silica glass



- *S ohledem na jejich funkci při tavení skla.*

- Tato možnost lépe vystihuje význam surovin pro sklářskou technologii/ vsázkování a lze je rozdělit do těchto skupin:

- **Sklotvorné materiály**: B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, As_2O_3, Sb_2O_3, chalkogenidy, hality atd,
- **Podmíněné sklotvorné látky/intermediáty**: TeO_2, SeO_2, MoO_3, WO_3, B_2O_5, Al_2O_3, Ga_2O_3, V_2O_5
- **Modifikátory**: Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO, MgO, BaO, ZnO, CdO, PbO, oxidy korozivních kovů zemin, oxidy alkalických kovů (stabilizátory, urychlovače tání),
  - Barvicí suroviny: ionty, molekulární barviva, koloidy,
  - čeřiva: As_2O_3, Sb_2O_3, sírany, dusičnany
- **Skleněné střepy.**

1. SKLO - VLASTNOSTI

CHEMICKÉ SLOŽENÍ SKLA – SUROVINY – UŽITÍ STŘEPŮ

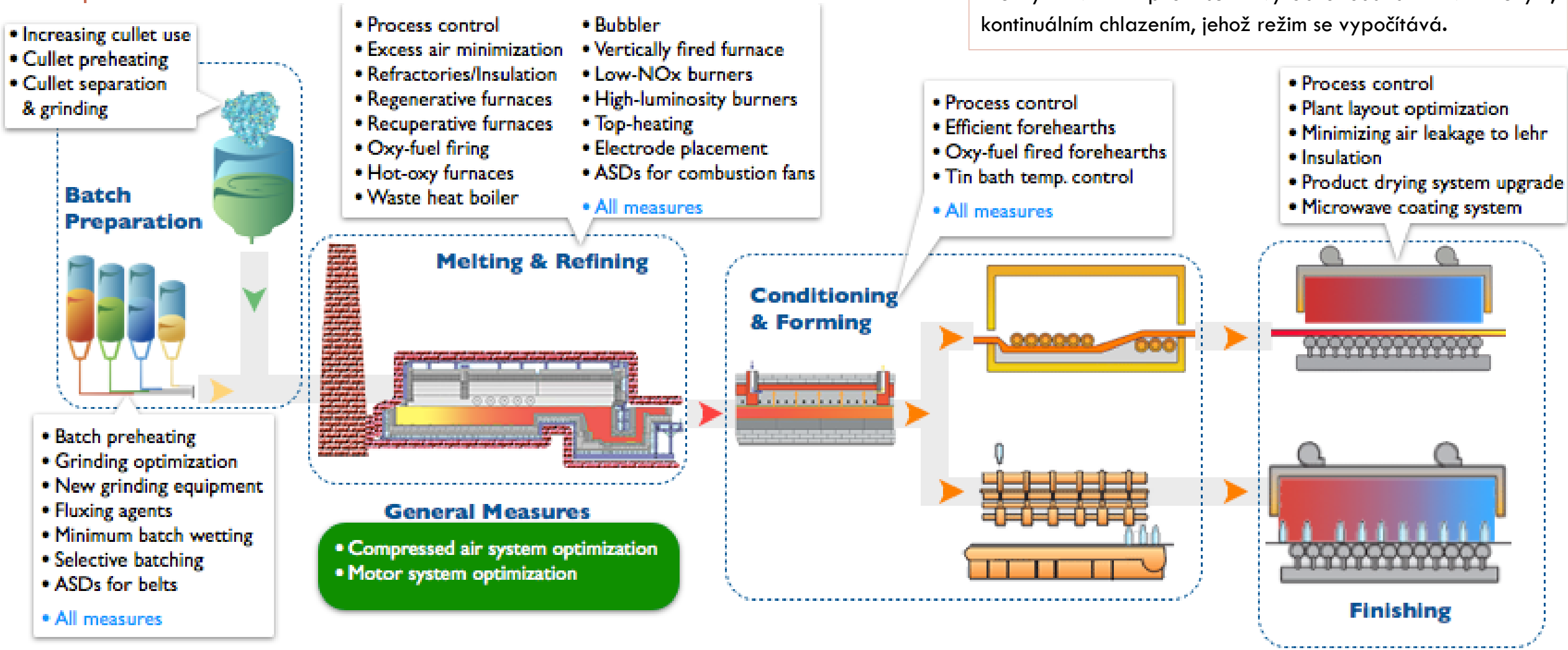
Použití střepů při tavení přináší řadu výhod, jako je urychlení procesu tavení, úspora surovin, úspora energie, ekologie, úspora nákladů na dovoz a likvidaci odpadu. Část energie potřebné pro průběh chemických reakcí a procesů mezi složkami vsázky je již obsažena ve střepech. Na druhé straně se zvyšují náklady na sběr a recyklaci střepů. **U běžných tavicích jednotek se uvádí, že úspora při použití 1 tuny střepů činí 2 GJ energie.** Důležitá je čistota vlastních i cizích střepů, kterou ovlivňuje především nakládání se střepypři recyklaci, sběru a úpravu před vsazením do pece.

Recycling using Glass Cullet | Meet the expert...
glass-ts.com

Glass Production and Sustainability | glas...
glassonweb.com

1 SKLO – TECHNOLOGIE VÝROBY

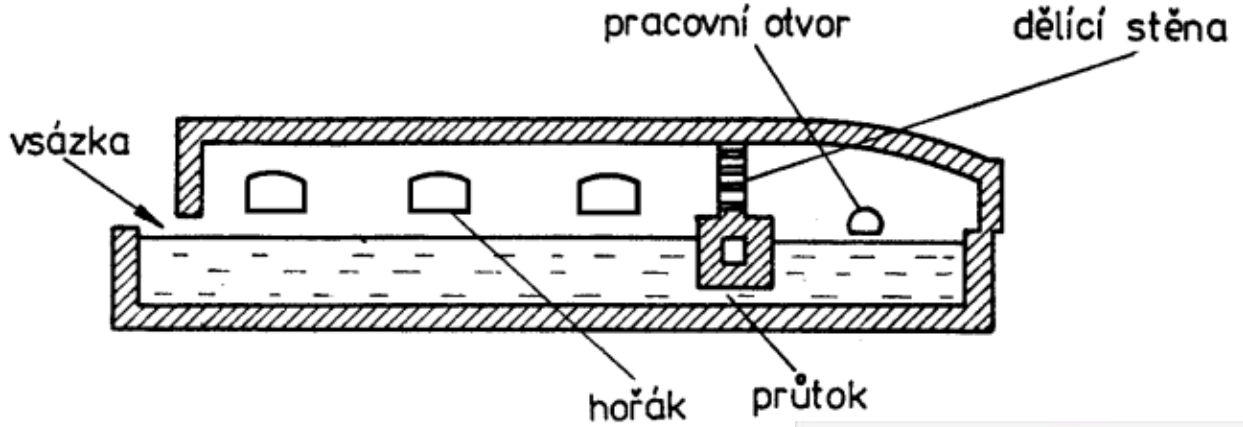
Kontinuální chlazení (pásové pece): Kdyby po tvarování horký výrobek samovolně chladl, tak zvláště u velkých objemů by toto chladnutí nebylo rovnoměrné. Na povrchu výrobek totiž chladne podstatně rychleji než uvnitř. Tím by se nakumulovalo vnitřní pnutí, které by učinilo výrobek velmi křehkým. Vnitřní pnutí se z výrobku odstraní tzv. řízeným, kontinuálním chlazením, jehož režim se vypočítává.



1 SKLO – TECHNOLOGIE VÝROBY

a) Kontinuální tavicí pece

- různé konstrukce s výkonem 3 až 1000 tun skla za den
  - Otop: plyn, elektrická energie
  - Tavicí teploty: 1350 až přes 1600 °C



b) Pánvové pece

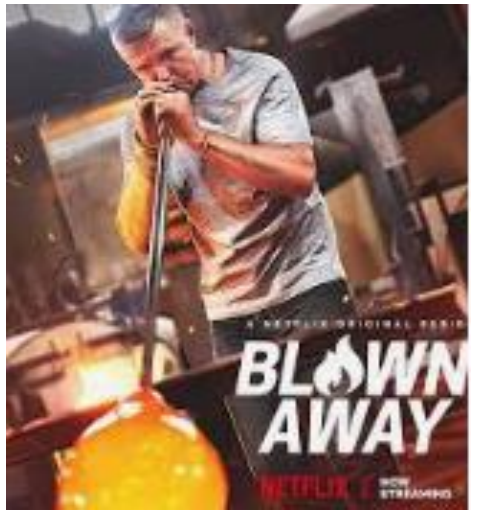
- Pánve ze šamotu o obsahu 50 až 1000 kg skloviny
  - Použití: maloobjemové výroby - ruční tvarování, umělecká výroba, bižuterie, barevná a zakalená skla

c) Speciální pece

- indukční, odporové, silitové
- Tavení malých množství speciálních skel pro optiku a elektrotechniku v kelímcích

1 SKLO – TECHNOLOGIE VÝROBY

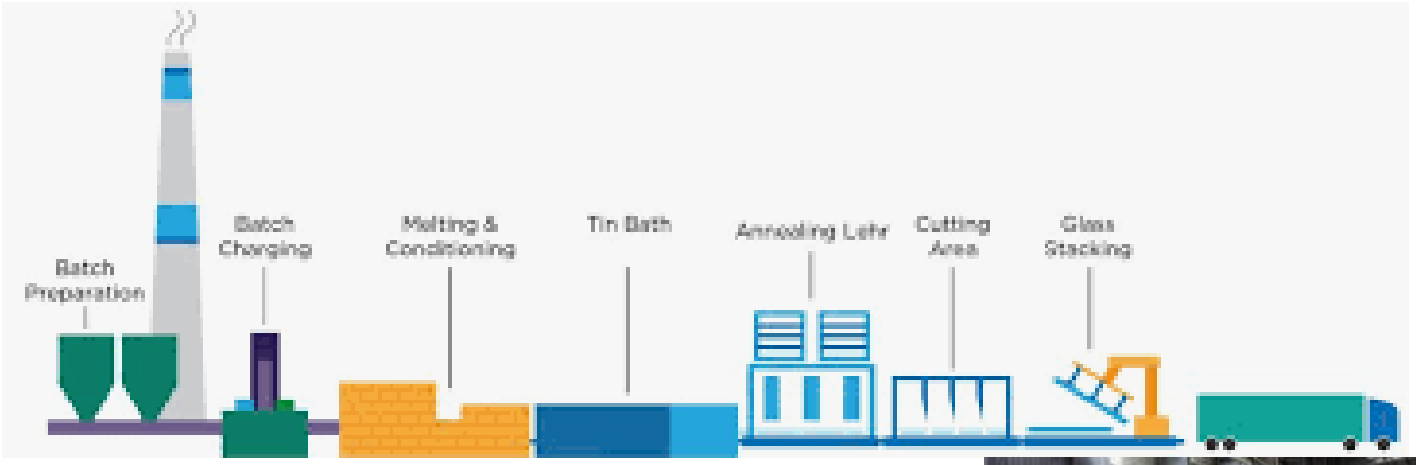
FOUKANÉ SKLO

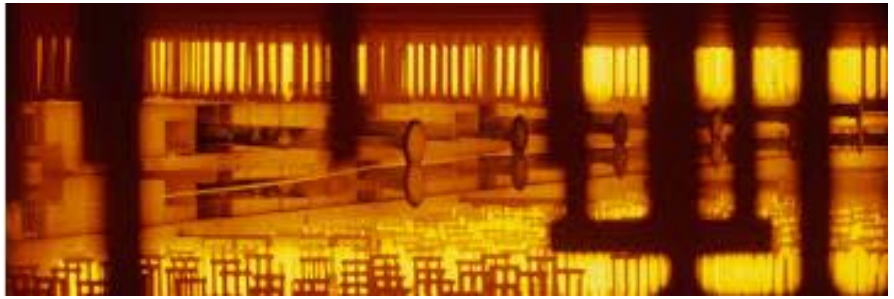


1 SKLO – TECHNOLOGIE VÝROBY

FLOAT GLASS – TECHNOLOGIE VÝROBY PLOCHÉHO SKLA

Tabulové sklo se dnes po hrubém vyválcování vyrovnává plovoucí na roztaveném cínu (Float proces). Vana s cínem je dlouhá desítky metrů a udržována pod inertní atmosférou. Skleněná vrstva po ní postupuje rychlostí asi 0,1 m/s.





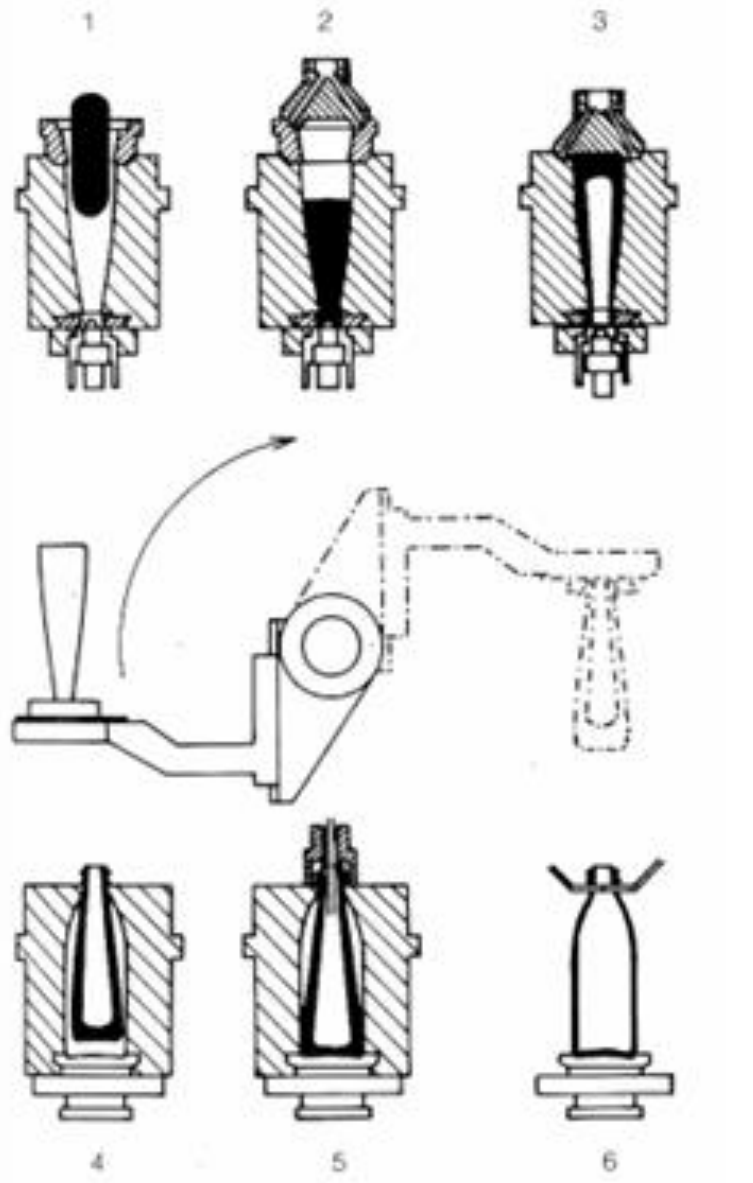
1 SKLO – TECHNOLOGIE VÝROBY

TVAROVÁNÍ SKLA

Tvarování výrobku se provádí několika základními postupy:

• tažením (tabule, vlákna, trubice) • lisováním (obalové a levné užitkové sklo) • litím (ploché sklo) • vyfukováním (obalové sklo, umělecké sklo, užitkové sklo) • lisofoukáním – kombinace lisování a vyfukování (lahvové sklo)

https://www.youtube.com/watch?v=A_M8WBJMcM0

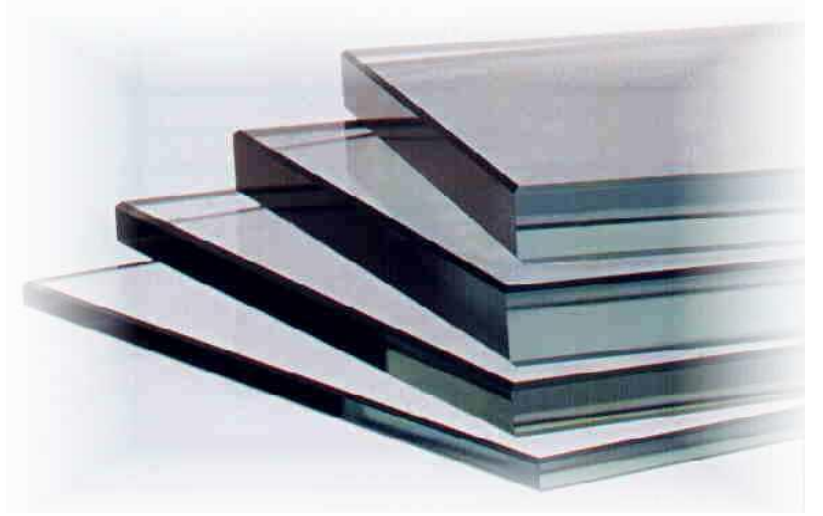


Obr. 5.5. Výroba lahví na dvakrát foukacím, tvarovacím stroji

1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

a) PLOCHÁ A OBALOVÁ SKLA

- **Ploché sklo je používáno pro výrobu** okenních tabulí, zrcadel a desek, sklo obalové na potraviny, nápoje, ale i na léčiva, kosmetiku, chemikálie atd. Plochá skla jsou většinou **čirá**, na zrcadlových je nanesena kovová vrstva Ag, Al, Cr aj.
- **Obalová skla jsou často barevná, příp. zakalená**.
- **Chemické složení plochých a obalových skel vychází ze soustavy SiO2 – CaO – Na2O.** Ta je, podle použití skla, **modifikována dalšími přídavnými oxidy**: MgO, CaO, K2O, Al2O3, příp. barvicími oxidy nebo kalicími přísadami.
- Do moderních plastových oken se používají **skla tepelně nebo zvukově izolační**. Tato skla se skládají ze dvou nebo tří tabulí, přičemž 8 mm mezery mezi nimi jsou vyplněny plynem (Ar + Xe pro tepelnou izolaci, SF6 pro zvukovou izolaci).
- Běžné tabulové sklo **propouští velké množství záření v infračervené (tepelné) oblasti.** Tím se vnitřní prostor ohřívá (tzv. skleníkový efekt). Přídavkem FeO, příp. kombinací s Ni, Se a Cu lze vyrábět tzv. determální skla, která tepelnou složku záření nepropouští.



THE CHEMISTRY OF COLOURED GLASS

Glass is coloured in 3 main ways. It can have transition or rare earth metal ions added; it can be due to colloidal particles formed in the glass; or it can be due to particles which are coloured themselves. This graphic shows some of the typical chemical elements that are used to colour glass.

SODA-LIME GLASS

COMPOSITION

SiO_2 70-74%
SILICON DIOXIDE

CaO 10-14%
CALCIUM OXIDE

Na_2O 13-16%
SODIUM OXIDE

Soda-lime glass is the most common glass type, making up an estimated 90% of all manufactured glass. Its uses include containers, windows, bottles, and drinking glasses. The above percentages are a general composition only; other compounds are also present in smaller amounts.

These are typical colours, and can be affected by the type of glass as well as the concentration of the colourant. Combination with other elements and compounds can also have an effect on the final colouration of the glass.

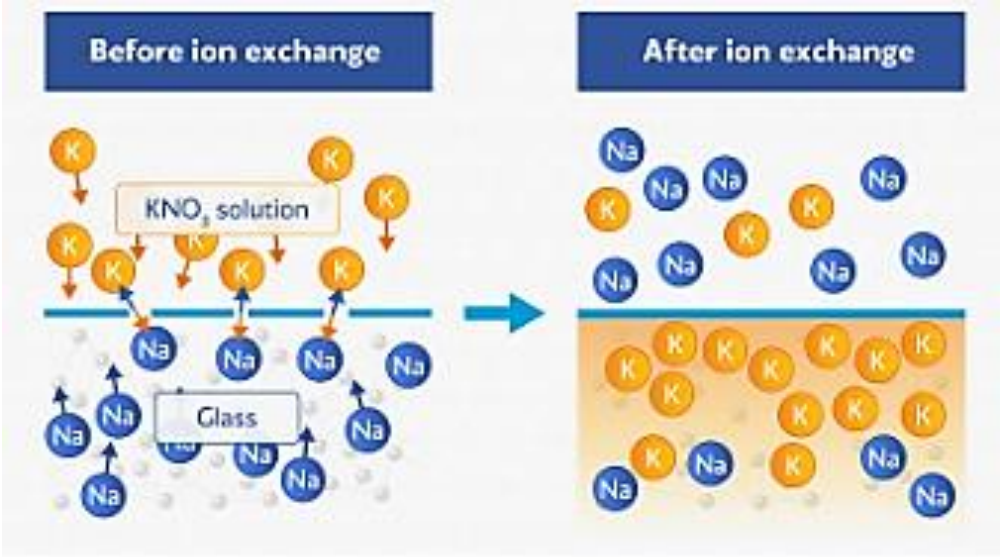
© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.

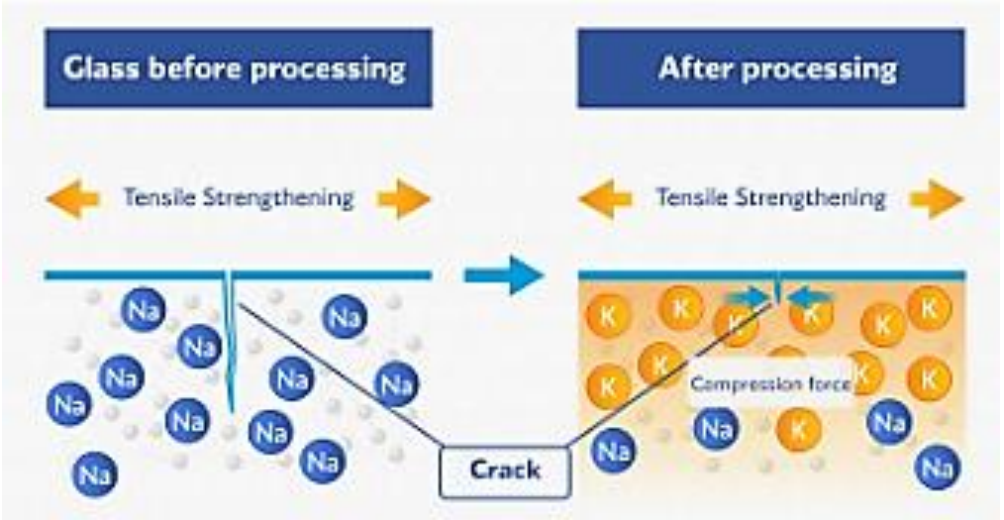
- hlavně Cr2O3 – barva skla zelená,
- Fe2O3 – barva skla hnědá,
- dále FeO + Fe2O3 – barva skla zelenomodrá
- CoO – barva skla modrá,
- elementární S – barva skla hneda,
- PbO, TiO2 – zesilovače barev,
- CaF2, Na3AlF6 – bíle zakalená skla atd.

1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

a) PLOCHÁ A OBALOVÁ SKLA

- V dopravních prostředcích a dotykových technologiích jsou používána **tvrzená skla.**
- Při jejich výrobě se vychází z klasického plochého skla SiO2 – CaO – Na2O (K2O), které se ponoří do taveniny Li2O.
- V povrchové vrstvě skla dojde k výměně větších kationtů Na+ (K+) za menší Li+. Tím se při ochlazení povrchová vrstva smršťí více než vrstvy vnitřní a tak vznikne tlakové napětí – vytvrzení.
- Vytvrzení se provádí také zahřátím a prudkým ochlazením povrchové vrstvy. Pevnost vytvrzených skel je až 10x vyšší než skel normálních.





1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

b) KŘIŠŤÁLOVÉ SKLO

- Křišťálová skla se používají **pro uměleckou** a v menší míře i pro užitkovou výrobu.

- Složení křišťálových skel je odvozeno buď ze soustavy SiO_2 – CaO (BaO) – K_2O s přídavkem Na_2O a B_2O_3 – tzv. český křišťál, nebo ze soustavy SiO_2 – PbO – K_2O s přídavkem Na_2O a ZnO – tzv. olovnatý neboli anglický křišťál.

- Křišťálová skla se často vyrábí ručním foukáním a zušlechťují se broušením, leštěním, rytím, příp. malováním nebo jinými zdobicími technikami.

1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

c) OPTICKÁ SKLA

- Skla pro optické aplikace (Čočky, brýlová skla) jsou charakterizována dvěma významnými fyzikálními parametry: indexem lomu a disperzí.

- Světlo se na rozhraní dvou prostředí (zde vzduch – sklo) láme a **index lomu n je definován jako poměr rychlosti světla ve vakuu c k rychlosti světla v jiném prostředí v (zde ve skle), tzn. n = c/v.**

- **Disperze** je potom závislost indexu lomu na vlnové délce světla.

- Optická skla musí mít vysokou kvalitu a vysokou optickou propustnost. **Hodnoty indexu lomu a disperze lze ovlivnit složením optických skel** a proto při jejich výrobě je nutná vysoká čistota surovin a přísná technologická kázeň, aby nedocházelo k výskytu nehomogenit (mikrobublin a krystalických vměstků).

Optických skel je dnes podle složení asi 250 druhů, tradičně však rozlišujeme 3 základní skupiny:

- **optická skla korunová (bezolovnatá):** $SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – K_2O – ZnO$
- **optická skla flintová (olovnatá):** $SiO_2 – PbO – Na_2O – K_2O$
- **speciální optická skla** (fosforečná, lanthanoidová aj.), např. sklo pro lasery: $SiO_2 – B_2O_3 – BaO – Al_2O_3 – Nd_2O_3$

1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

d) SKLA TEPELNĚ A CHEMICKY ODOLNÁ

- Tepelně a chemicky nejvíce odolným sklem je **křemenné sklo** (tavený SiO_2). **Měkne až při 1 280°C a má vysokou odolnost proti teplotním šokům (vysoké zahřátí a prudké zchlazení).**
- **J**e výborným elektrickým izolantem a odolává koncentrovaným kyselinám. Nevýhodou jsou vysoké požadavky na čistotu a vysoká cena. Používá se k výrobě speciálních zařízení v chemickém průmyslu a optických vláken.

- Vícesložková, tepelně a chemicky odolná skla vychází ze soustavy $SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O$.
- Celosvětovým obchodním standardem je sklo **Pyrex** (Corning Glass Co.): $SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – Al_2O_3 – MgO – CaO – K_2O$, u nás **Simax** (sklárny Kavalier a.s.): $SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – Al_2O_3 – K_2O$. Mají vysokou pevnost a nízkou tepelnou roztažnost a proto se používají k výrobě chemického nádobí, varného nádobí pro domácnosti a průmyslového dopravního potrubí. Dalšími speciálními skly této skupiny jsou skla žárovková a teploměrová.

1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

e) OPTICKÁ VLÁKNA A DALŠÍ SPECIÁLNÍ PRŮMYSLOVÉ APLIKACE

- Pro konstrukci **optických vlnovodů a světlovodů** se používají optická vlákna (vláknová optika), která přenáší elektromagnetické vlnění s nízkými ztrátami.
- **Podmínkou je jejich extrémně vysoká čistota** (koncentrace nežádoucích příměsí, např. OH skupin ve fluoridových sklech, je limitována jednotkami ppb – miliardtiny %).
- Optické vlákno se skládá **z jádra, které je vyrobeno nejčastěji z křemenného nebo fluoridového skla** typu ZBLAN. **Jádro je obaleno pláštěm z olovnatého nebo borokřemičitého skla, příp. z plastu.** Index lomu jádra n1 musí být větší než index lomu pláště n2.

- Jiným materiálem jsou skleněná vlákna pro elektrické a tepelné izolace, mikrovlákna pro filtrace a skelná střiž pro výrobu sklolaminátových kompozitů.
- **Pro elektroizolace** se používá tzv. **bezalkalické E-sklo** soustavy $SiO_2 – Al_2O_3 – CaO – MgO$.
- **Tepelná izolační vata pro stavebnictví** se vyrábí z běžných sodnovápenatokřemičitých skel s přídavkem strusek z vysokých pecí.
- **Mikrovlákna** (průměr pod 0,1 mm) se získávají rozvlákněním primárních vláken.

1 SKLO – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

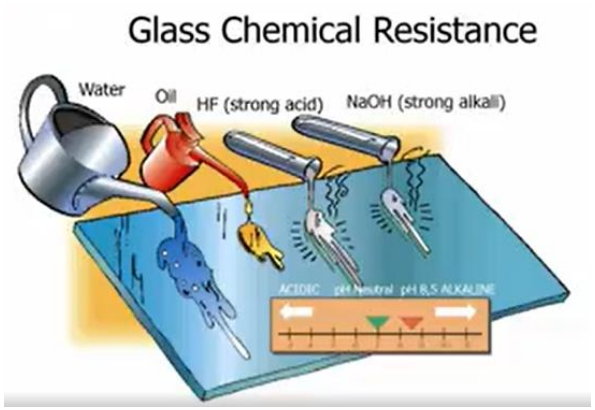
f) SKLOKERAMIKA

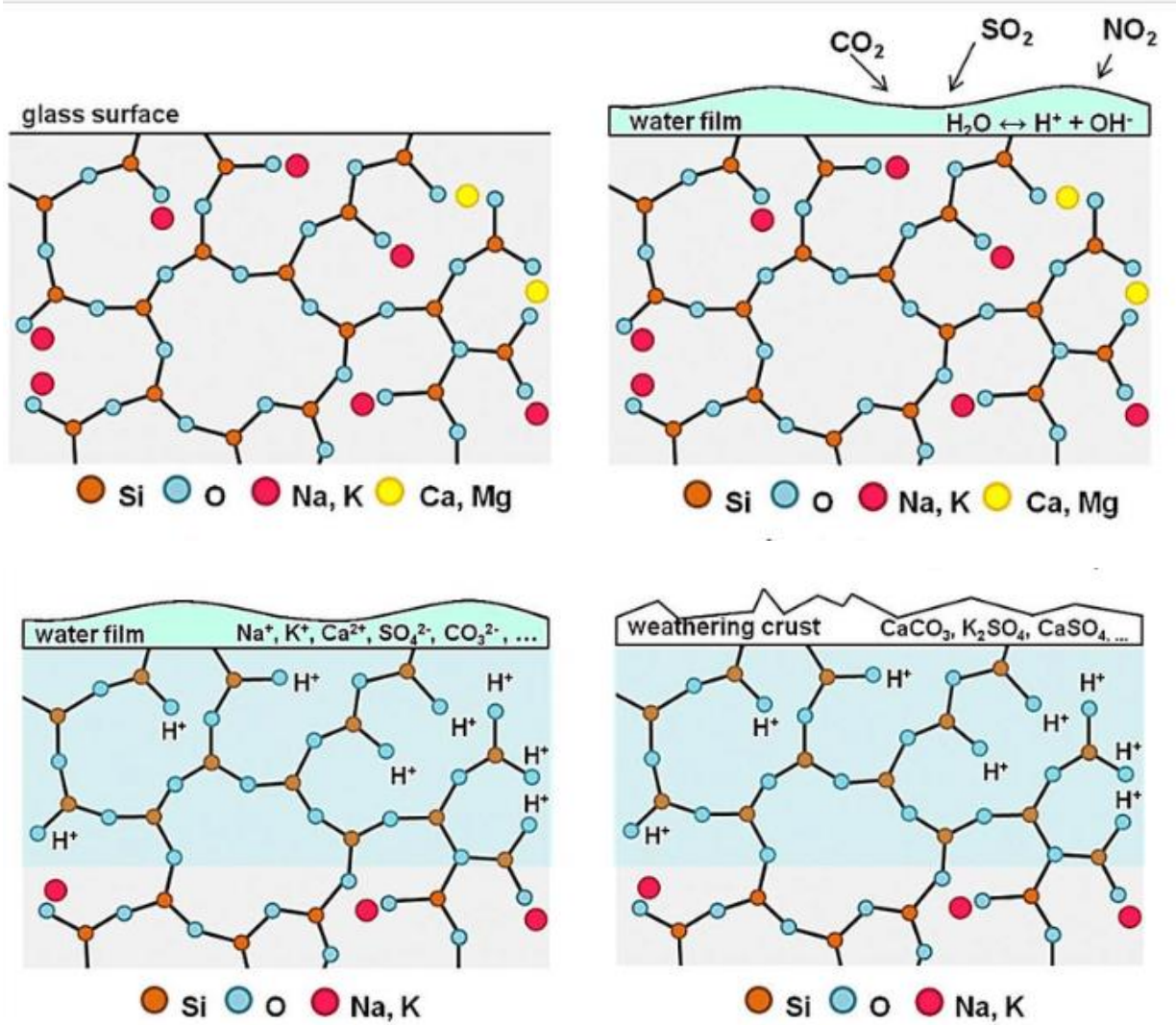
- **Sklokeramika je neporézní polykrystalický materiál se zbytkovou skelnou fází.**
- První fází výroby je utavení skla (s přídavkem nukleátorů – látek urychlujících nukleaci) a vytvarování výrobku sklářskými technikami. Druhou fází je řízená krystalizace v celém objemu výrobku (podporovaná přítomnými nukleátory).
- Výsledkem je produkt stejnoměrné a jemnozrnné (0,1 – 1 m) **mikrostruktury, který obsahuje malé množství nezkrystalované skelné fáze.**
- Nejdůležitějšími vlastnostmi sklokeramiky jsou vysoká pevnost a velmi malá až nulová tepelná roztažnost. To ji předurčuje k řadě aplikací - varné nádobí a desky elektrosporáků, obkladové desky ve stavebnictví a jaderné energetice, otěruvzdorné povlaky, ale i dielektrické prvky atd.
- **Ve srovnání se sklem je sklokeramika daleko mechanicky pevnější.**

1 SKLO – KOROZE

Mechanismus: rozpouštění - velmi závislé na pH.

- Při usazení vody na povrchu skla se vytváří alkalický roztok hydroxidů a uhličitanů, který rozpouští i křemičitou vrstvu . Časem obsah alkálií klesá (vyluhují se ven ze skla) a obsah SiO2 stoupá. Pokud voda neodtéká, pak se tvoří krusty bohaté především na uhličitany a siřičitany, popř. křemičitany.
- V kyselině fluorovodíkové a v silných zásadách se sklo úplně rozpouští.

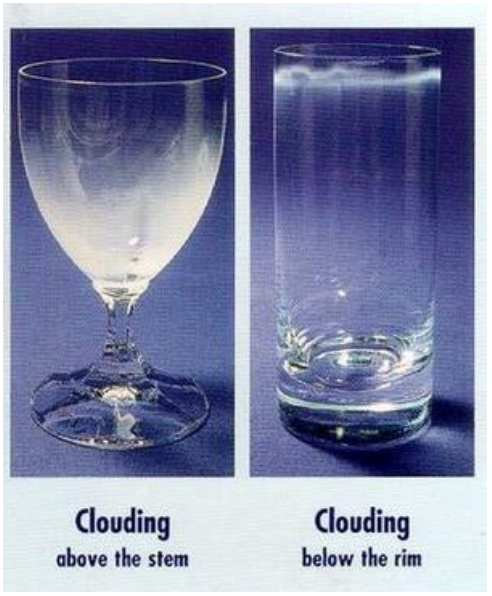


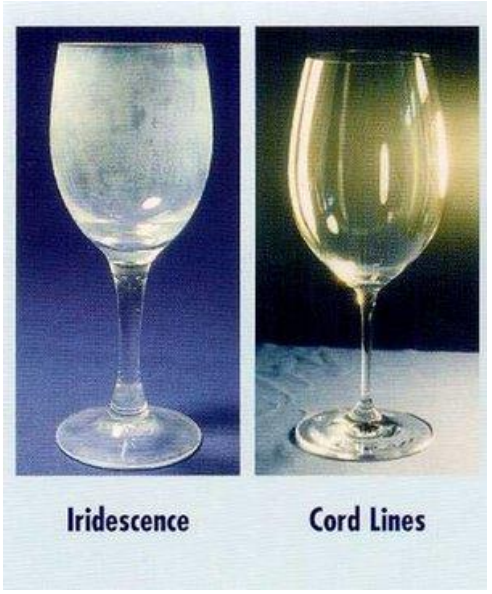


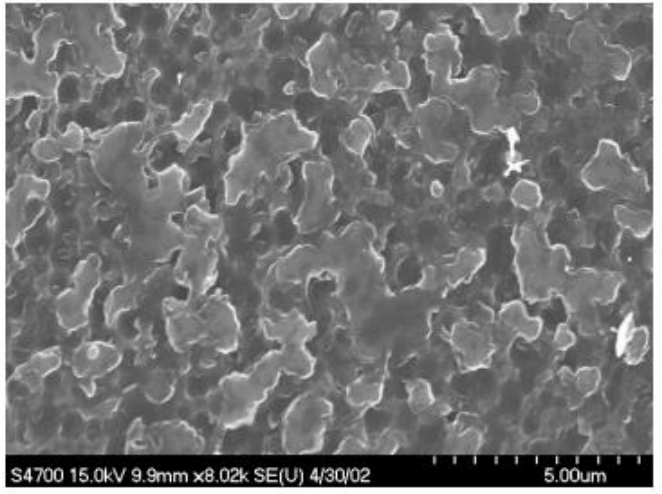
1 SKLO – KOROZE

ARCHEOLOGICKÉ SKLO

SKLO Z MYČKY

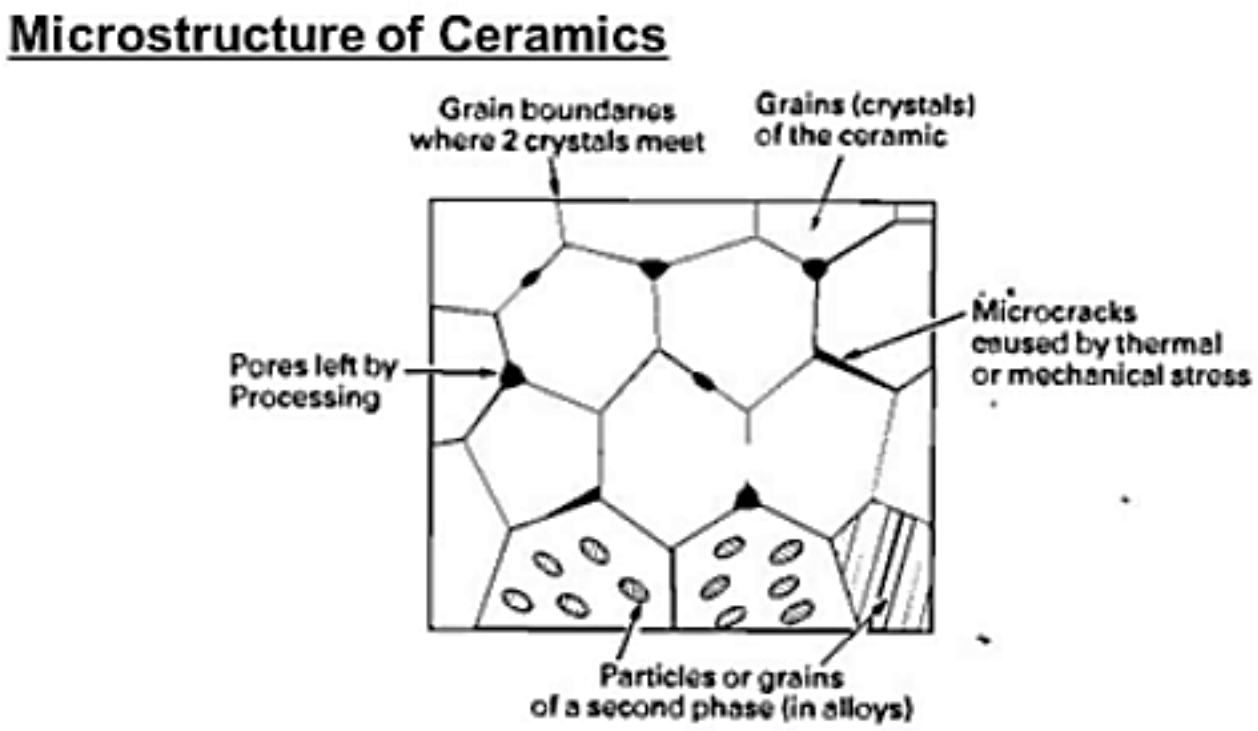






Obrázek 2.2.14 Poškození skla v myčce (foto: V. P

2 KERAMIKA – VLASTNOSTI



Keramika je anorganický nekovový materiál s heterogenní strukturou, tvořenou krystalickými a někdy i skelnými látkami o různém složení a uspořádání. Obsahuje obvykle i póry.

- Keramické výrobky vznikají tak, **že plastickou surovinu (např. jíl s přídavkem vody) vytvarujeme do výrobku, ten pak vysušíme a následně vypálíme** (slinujeme) při teplotě nad 700°C.
- **Mezi výhody hutných keramických výrobků** obecně patří velká tvrdost a otěruvzdornost, chemická odolnost i při vysokých teplotách, relativní lehkost (např. ve srovnání s kovy) a žárovzdornost.
- **Na druhé straně nevýhodou** je křehkost, náročná výroba složitých tvarů a následné opracování, obtížné spojování keramických částí, příp. jejich spojování s kovy a špatné plastické chování.

2 KERAMIKA – VLASTNOSTI

- Základy keramické technologie je vhodná surovina. **U většiny výrobků jsou suroviny přírodní, které se těží převážně povrchovým způsobem.** Většinou to jsou suroviny plastické - jílovité (jíly, kaolin, bentonit) a zrnité. Jako ostřivo, případně tavivo se užívají písky, vápence, živce, křemence, jílovce atd. a mleté střepy z keramických výrobků.

- Základem přípravy keramických směsí je rozdružení (rozemletí, rozplavení apod.) výchozích složek na požadovanou velikost částic a jejich následná co nejdokonalejší homogenizace. Náročnost těchto procesů je možné posoudit podle maximální velikosti zrna složek směsi požadované pro jednotlivé druhy keramiky.

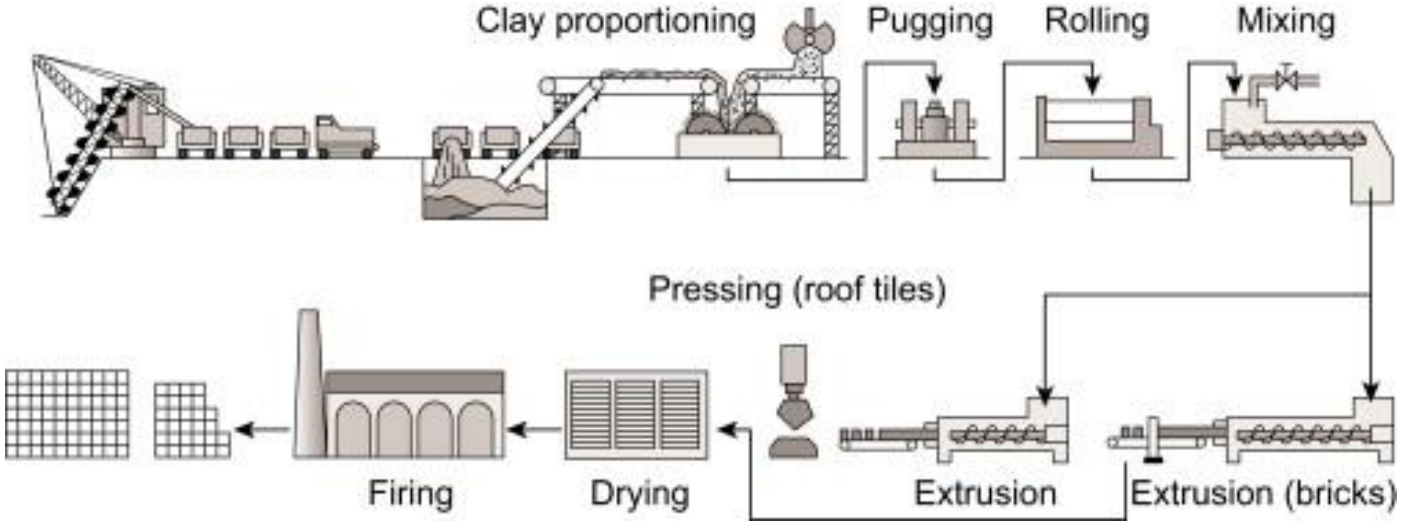
Zatímco keramika tradiční využívá především přírodní suroviny, keramika konstrukční vychází z velmi čistých a jemných syntetických prášků.

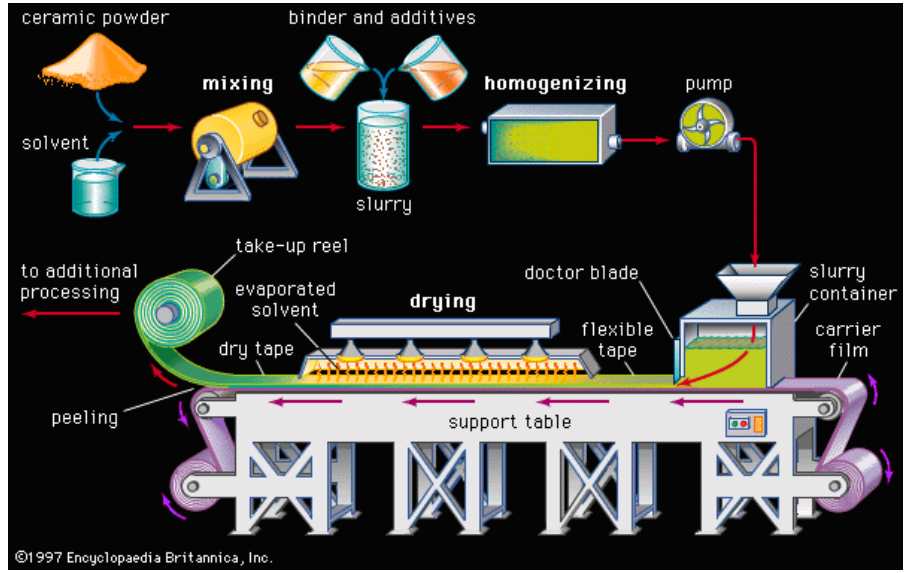
- Samostatnou skupinu keramiky **tvoří žárovzdorné materiály** (většinou se jedná o materiály na bázi žárovzdorných oxidů: SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Cr_2O_3, MgO, CaO, atd), které jsou odolné při teplotě do 1 500°C i vyšší.

Druh keramického materiálu	Velikost maximálního zrna v materiálu d_{max}/m	Obsah* hmotn.%
cihlářské výrobky silnostěnné	5000	20
žárovzdorné materiály, fasádní cihly, kabřince	3000	15
cihlářské výrobky tenkostěnné	1500	10
pórovina	300 - 2000	20
slinuté obkladové tvarovky	90 - 500	15
kameninové dlaždice	60 - 200	15
kamenina	120	10
zdravotnická keramika	100	6
kameninové dlaždice typu porcellanato	60	2
pórovinové obkládačky	80	4
porcelán s vysokou mechanickou pevností	50	3
slinutá oxidová keramika	4,V	4
pokročilá keramika	1	0

2 KERAMIKA – TECHNOLOGIE VÝROBY

- mletí – většinou nutné velmi jemné
- tvarování – lití, lisování
- sušení – pomalé, velmi důležité
- tepelné zpracování – při 1000 až 1400 °C v komorových nebo tunelových pecích, oxidová keramika až 1700 °C, probíhají chemické a fyzikální reakce (slinování)
- Na vlastnosti produktu mají prvořadý vliv chemické a mineralogické složení surovin, velikost částic a kvalita jejich povrchu.





2 KERAMIKA – TECHNOLOGIE VÝROBY

https://www.youtube.com/watch?v=VNUGDPKzGWM

2 KERAMIKA – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

BĚŽNÁ KERAMIKA

- **plastické suroviny** – kaolin, jíly a hlíny, které umožňují tvarování plastického těsta
- **ostřiva** – křemen, korund a kalcinovaný jíl (šamot), snižující smrštění při sušení a výpalu
- **taviva** – živce, tvoří taveninu při výpalu (urychlují reakce)

TECHNICKÁ A OXIDOVÁ KERAMIKA

- Vysoce chemicky čisté křemičitany, oxidy, nitridy atd. s organickými plastifikátory

A) ***PORCELÁN***

- Bílý průsvitný materiál, pochází z Číny, v ČR velká tradice.
- Podmínkou je vysoce kvalitní kaolin, dále obsahuje křemen a živec.
- Glazura vyrovnává povrch, zlepšuje vzhled a umožňuje barvení.

Použití:

Tvrdý porcelán – stolní nádobí (Karlovarský porcelán), chemické a elektrotechnické účely

Měkký porcelán – dekorační výrobky, některé stolní nádobí

izolátory v syrovém stavu

2 KERAMIKA – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

b) ***PÓROVINA***

- Blízká porcelánu, ale pórovitá, nasákavá

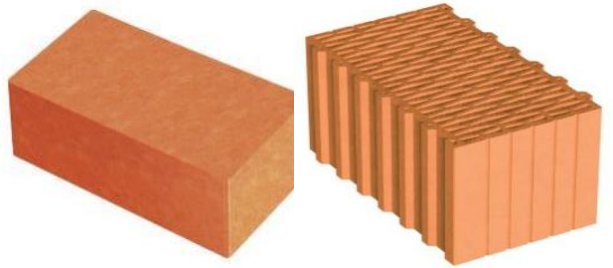
Použití: obkládačky, užitkové a dekorační předměty, zdravotní keramika (Diturvit)

c) ***KAMENINA***

- Hutná keramika, obvykle zbarvená hnědě až žlutě, hlavní surovinou kameninové jíly místo kaolínu, možnost výroby velkých výrobků

Použití:

kanalizační trouby, dlaždice, elektrické izolátory, chemické provozní nádoby a domácí



d) ***CIHLÁŘSKÉ VÝROBKY***

- Základem barevně se pálící jíly a hlíny, důležitá pevnost a mrazuvzdornost

Použití: cihly, krytina

f) ***OXIDOVÁ KERAMIKA***

- Téměř čisté žáruvzdorné oxidy (Al_2O_3, BeO, MgO, ZrO_2, ThO_2), speciální postupy výroby
- extrémně vysoké mechanické pevnosti, žáruvzdornost (max. teplota použití ThO_2 2700 °C), vysoká tvrdost, chemická odolnost

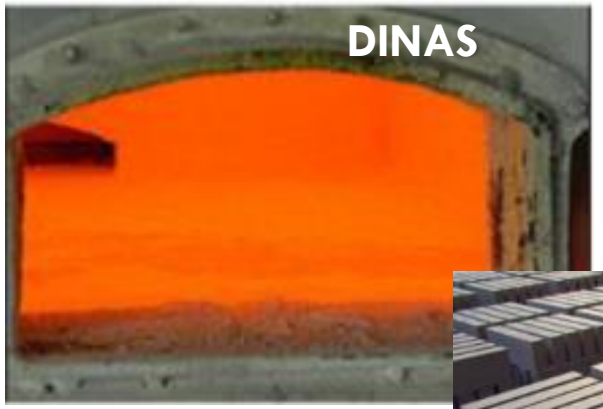
Použití: nejběžnější slinutý korund, konstrukční materiály pro vysoké teploty, plátky pro obrábění kovů, izolátory zapalovacích svíček

2 KERAMIKA – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

g) ***ŽÁRUVZDORNÁ KERAMIKA PRO PRŮMYSLOVÉ PECE***

- Typická hrubozrnná struktura, kombinace žáruvzdorných oxidů z přírodních surovin
- **Hlavní typy:**

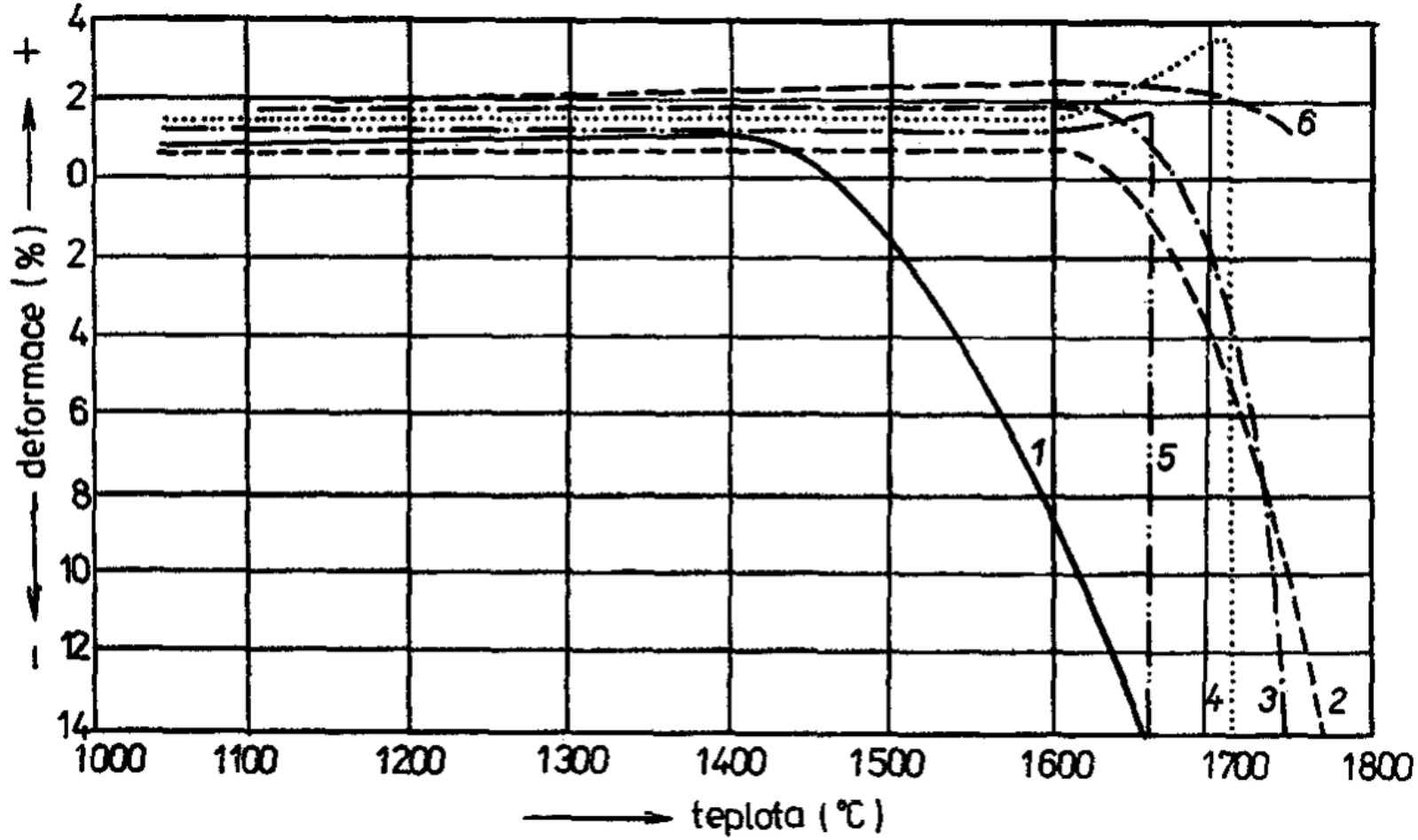
- **Dinas** – téměř čistý SiO_2 z křemenců
  - malá odolnost při poklesu teploty pod 600°C
- **Šamot** – hlavně mullit (3 Al_2O_3 . 2 SiO_2) z jílů, extrémní teploty
  - malá odolnost vůči agresivním zásaditým látkám
- **Sillimanit** – mullit ze sillimanitu
- **„Magnezit"** – MgO z přírodního magnezitu
  - citlivost k vodní páře a vlhkosti
- **Chrommagnezit** – MgO, Cr_2O_3, Al_2O_3 z chromitu a magnezitu
- **Zirkonsilikát** – tavené materiály se ZrO_2, SiO_2, (Al_2O_3)



Vlastnosti: žárovzdornost, dobrá až výborná mechanická pevnost, různá tepelná vodivost a porozita (podle účelu)

Použití: stavba pecí v hutnictví, sklářství, výrobě keramiky a maltovin

ROZSAH POUŽITELNOSTI KERAMIKY



1 – šamot, 2 – sillimanit, 3 – chrommagnezit,
4,5 – dinas, 6 – magnezit

2 KERAMIKA – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

h) NEOXIDOVÁ *ŽÁROVZDORNÁ KERAMIKA*

- **Karbid křemíku** a **nitrid křemíku, karbid bóru** a **nitrid bóru** jsou nejdůležitějšími zástupci tzv. neoxidové keramiky.
- Neoxidová keramika je **chemicky velmi stálá za vysokých teplot.** Výjimkou je špatná odolnost proti oxidační atmosféře, v ostatních směrech je jejich chemická odolnost vynikající.
- Materiály obsahující sloučeniny křemíku mohou být do 1600°C použity i v oxidační atmosféře, díky vytvářené pasivační vrstvě SiO_2 na jejich povrchu.
- Pro technické použití jsou zvláště důležité jejich **mechanické vlastnosti, vysoká pevnost a tvrdost, ve kterých převyšují vlastnosti oxidové keramiky, zejména při teplotách nad 1000°C.**
- Mají široký rozsah aplikací od **vysoce tvrdých abrasiv (B4C, BN) a řezných nástrojů (WC), přes raketové trysky (TiB2), elektrody pro tavení kovů (ZrB2) až např. k topným článkům (MoSi2).**
- Nejdůležitějšími konstrukčními neoxidovými keramikami jsou **karbid křemíku SiC, nitrid křemíku Si3N4 a tak zvané sialony,** což je nitridová keramika s proměnlivým obsahem oxidů.
- Neoxidové keramiky musí být připraveny **vysokoteplotními procesy v redukční nebo inertní atmosféře, aby se zabránilo oxidaci.** Kromě toho, jejich pevnost a převládající kovalentní vazba zabraňuje migraci atomů (difúzi), takže slinování v pevném stavu je pod teplotou rozkladu (cca 2500 °C pro SiC, cca 1900 °C pro Si3N4) silně omezeno. Proto je pro zhutnění nezbytné slinování s kapalnou fází (LPS) nebo speciální reakční techniky

SiC

Si_3N_4

B_4C

BN

2 KERAMIKA – DRUHY A JEJICH VLASTNOSTI

h) NEOXIDOVÁ ŽÁROVZDORNÁ KERAMIKA

Table 1. *Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých karbidů a nitridů.*

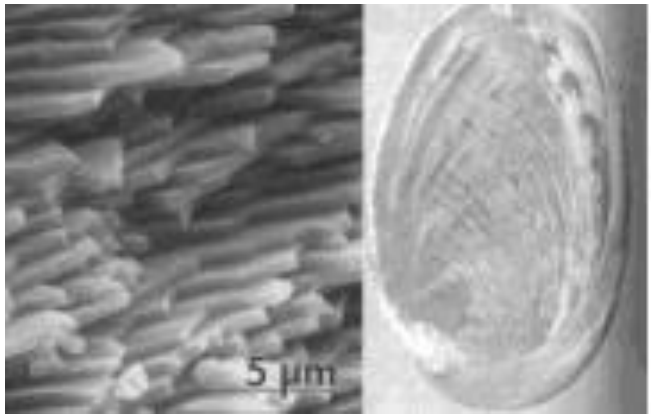
Karbid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm^3]	Nitrid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm^3]
HfC	3887 – 3890	12.2	HfN	3310	14.0
TaC	3875 – 3880	14.5	TaN	3100	14.1
ZrC	3530	6.7	ZrN	2980	7.3
TiC	3250	4.7	TiN	2950	4.0
ThC	2625	10.7	ThN	2630	11.5
Al_4C_3	2800	3.0	AlN	2400	3.1
B_4C	2450 – 2720 (v redukční atmosféře)	2.5	BN	3000 (v redukční atmosféře)	2.25 (hex.) 3.45 (kub.)
MoC	2692	8.4	VN	2030	6.0
WC	2630 – 2870	15.6			
SiC	2300 – 2700 (rozklad v otevřeném nebo uzavřeném systému)	3.2 (nízkoteplotní β-fáze kubická → při 2100 °C → vysokoteplotní α-fáze)	Si_3N_4	1900 (rozklad v redukční atmosféře)	3.2 (nízkoteplotní α-fáze hex. → při 1400–1550 °C → vysokoteplotní β-fáze hex.)

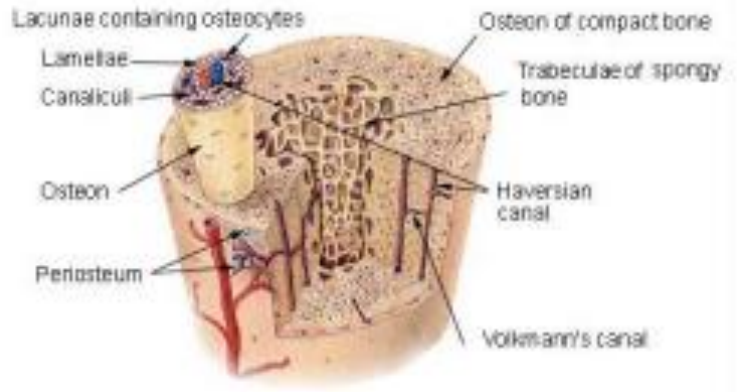
Table 2. *Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých Borisů a silicidů.*

Borid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm^3]	Silicid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm^3]
HfB_2	3250		HfSi	2100	
ZrB_2	3200	6.1	$ZrSi_2$	2100	4.9
TaB_2	3050	11.2	$TaSi_2$	2100	
TiB_2	2950	4.5	$MoSi_2$	2047	6.3

3 KOMPOZITY – VLASTNOSTI

- Pod pojmem **kompozitní materiály (kompozity) rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází,** které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi.
- Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá, takovou fázi nazýváme **MATRICE**.
- Fázi, která je nespojitá, nazýváme **VÝZTUŽ**. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení uvedených vlastností.
- Nejznámějším přírodním kompozitem je: dřevo (z celulózových vláken uložených v ligninu), papír, kosti, mušle.

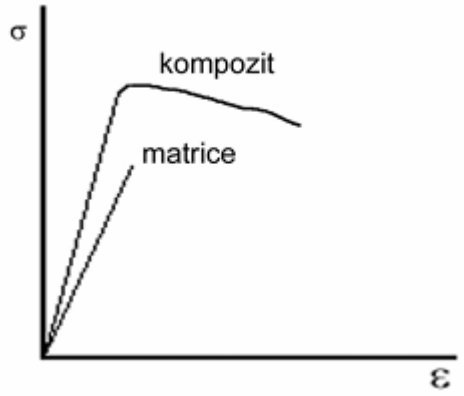


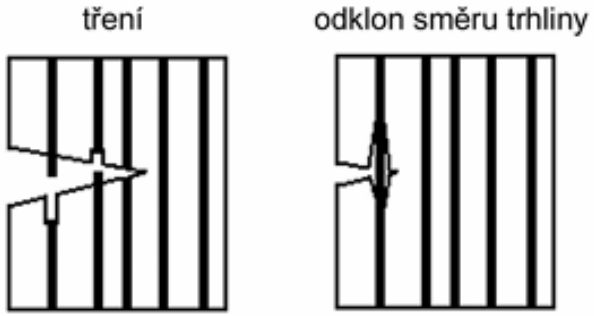


- Pro umělé kompozitní materiály je charakteristické, že se vyrábějí postupy mechanického mísení nebo spojování jednotlivých složek.
- Tím se liší např. od slitin, které jsou rovněž heterogenní. U slitin však jednotlivé fáze vznikají fázovými přeměnami např. při tuhnutí a jsou tedy blízko termodynamické rovnováhy.

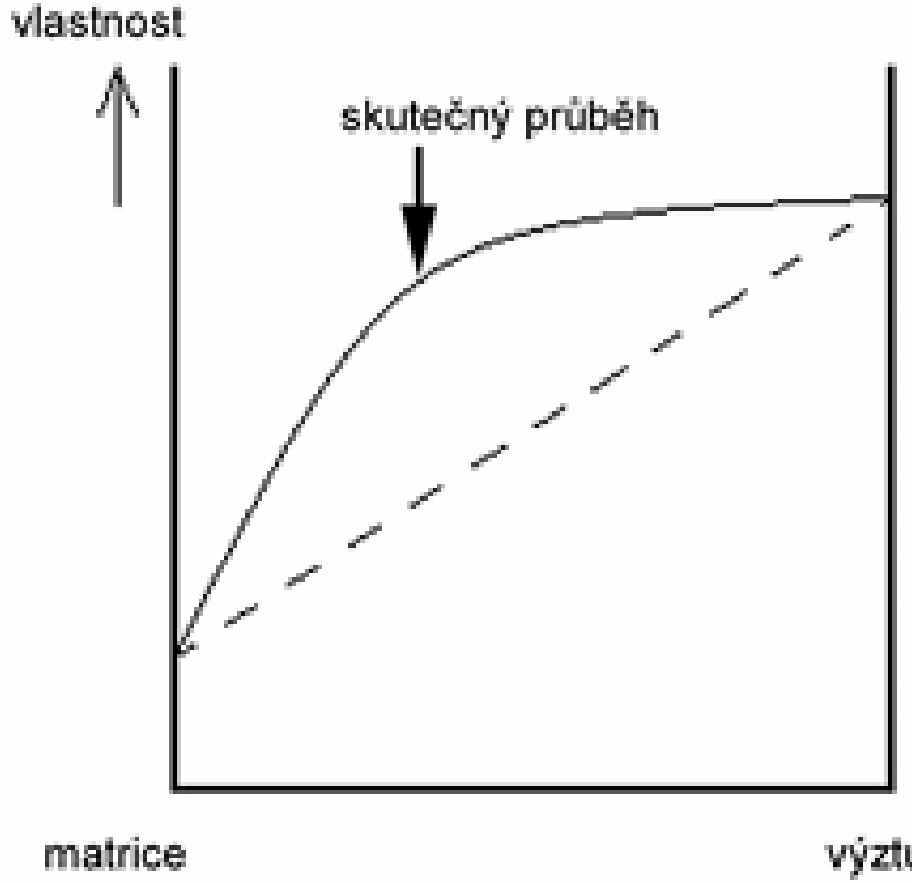
3 KOMPOZITY – VLASTNOSTI

- Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. **synergismus** což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou lepší než b odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivýc složek a **dosahujeme tak zcela nových vlastností.**
- Příkladem synergického chování je kompozit složený keramické matrice (Al2O3) vyztužené keramickými vlákny (SiC – vlákna i matrice jsou samostatně velmi křehké, výsledn kompozit je charakteristický určitou mírou houževnatost Uvedené chování kompozitu je způsobeno tím, že šířící s lomová trhlina je brzděna na rozhraní matrice a vláken.





Obr.13.3. Jevy na rozhraní matrice a výztuže při porušování kompozitu



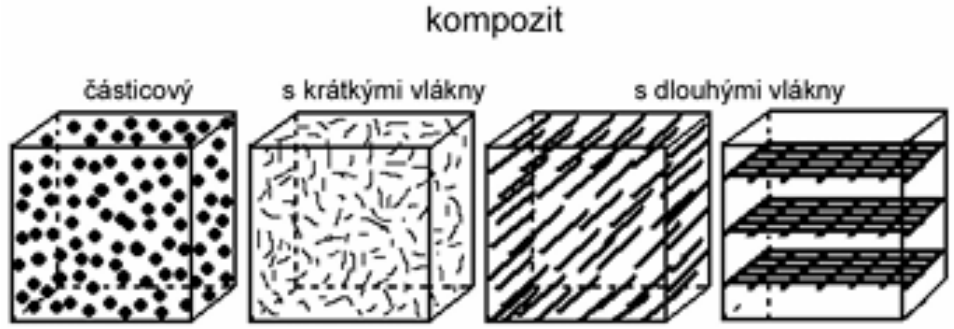
Obr.13.1. Synergické chování složek kompozitu

https://is.muni.cz/el/ped/podzim2020/TI1008/um/11_kompozity.pdf

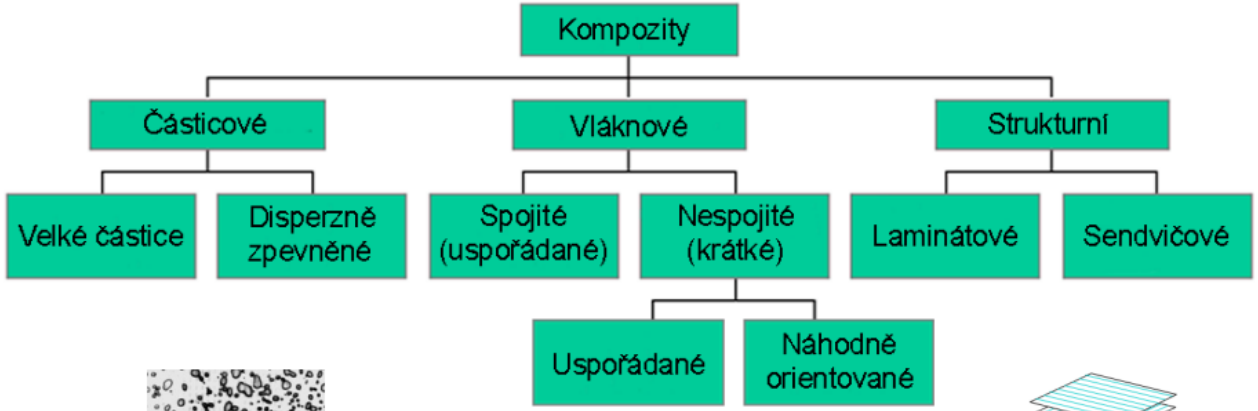
3 KOMPOZITY – VLASTNOSTI

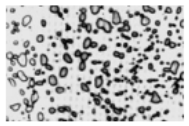
Kompozity lze rozdělit dle:

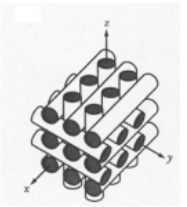
- tvaru dispersní fáze:
  - částicové (s částicemi malými, nebo velkými)
  - vláknové (s dlouhými nebo krátkými vlákny)
  - strukturní (vrstvené)
- podle struktury:
  - nanokompozity
  - mikrokompozity
  - makrokompozity
- typu matrice:
  - s kovovou matricí (MMC)
  - s keramickou matricí (CMC)
  - s polymerní matricí (PMC)

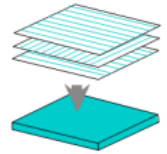


Obr.13.4. Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže









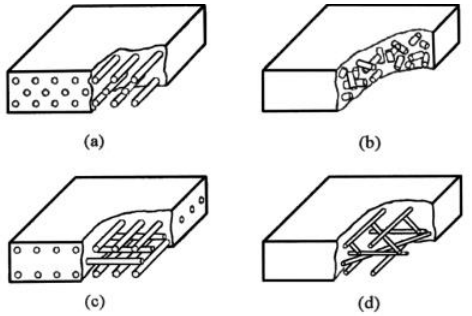
3 KOMPOZITY – DRUHY MATRIC

- Jak bylo uvedeno, matrice v kompozitních materiálech dělíme na kovové, polymerní a keramické (včetně skleněných a uhlíkových).
- **KOVOVÉ MATRICE** charakteristické tvárností a houževnatostí.
  - Nejvýznamnějšími zástupci jsou lehké slitiny hliníku, hořčíku a titanu.
  - Pro velmi vysoké teploty jsou vyráběny kompozity z matricemi z niklových slitin a pro elektrotechnické účely kompozity s měděnými případně se stříbrnými matricemi.
- Hlavní výhodou **POLYMERNÍCH MATRIC** v kompozitech je nízká hustota proto je jednou z hlavních oblastí jejich využití konstrukce letadel.
  - Jistou nevýhodou je nízká tepelná stabilita polymerů.
  - Nejvýznamnější kompozity mají matrice z reaktoplastů (polyesterové, epoxidové pryskyřice).
- **KERAMICKÉ MATRICE** v kompozitech jsou materiály lehké a většinou **velmi tvrdé, avšak poměrně křehké.**
  - Kompozity s keramickými matricemi patří mezi vysokoteplotní materiály.
  - Keramické matrice mohou být oxidické povahy (Al_2O_3, ZrO_2, oxidická skla atd.) i neoxidické povahy (SiC, Si_3N_4, C atd.).

https://is.muni.cz/el/ped/podzim2020/TI1008/um/11_kompozity.pdf

3 KOMPOZITY – DRUHY VLÁKEN

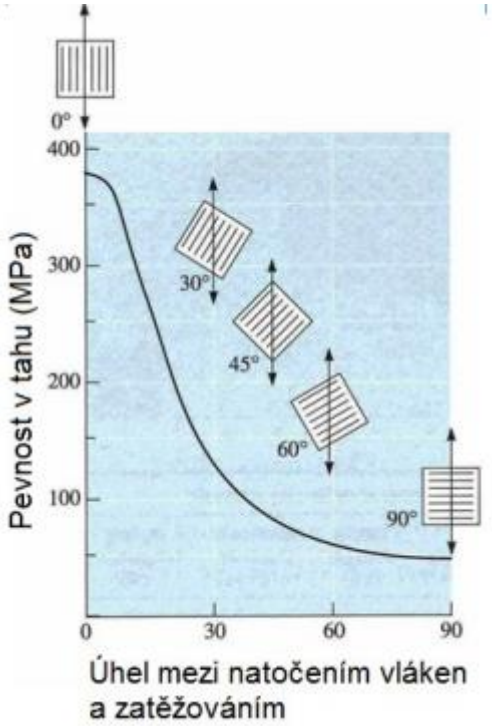
- Mechanické vlastnosti **vláknových kompozitů závisí na vlastnostech vláken a na přenosu sil mezi vlákny a matricí i orientací vláken.**
- Pro optimální přenos sil je velmi významná kvalita rozhraní matrice/vlákno (např. minimum nespojitostí, křehkých fází apod.)



Uspořádání vláken kompozitu:
a) spojitá jednosměrně orientovaná vlák
b) nespojitá náhodně orientovaná vlákna
c) spojitá ortogonálně orientovaná vlákn
d) spojitá několikavrstevně uspořádaná

Materiály vláken:

- Whiskery (monokrystalická vlákna)
  - grafit, SiN, SiC
  - vysoká dokonalost krystalu a z ní plynoucí vysoká (téměř teoretická) pevnost
- Vlákna
  - polymerní nebo keramická (polykrystalická nebo amorfní)
  - např. Al_2O_3 , Aramid, Bor, ..
- Dráty
  - Kovy – ocel, Mo, W



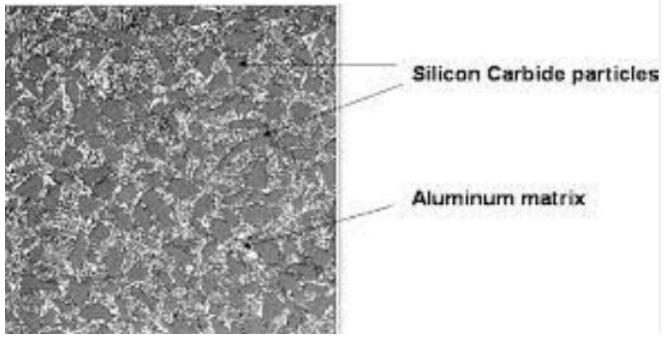
https://is.muni.cz/el/ped/podzim2020/TI1008/um/11_kompozity.pdf

3 KOMPOZITY – DRUHY VLÁKEN

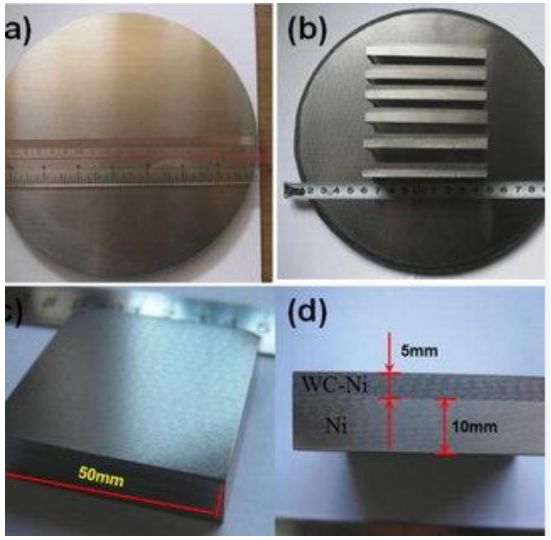
Druh	Měrná hmotnost ($g.cm^{-3}$)	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti v tahu (GPa)
sklo - S	2,5	4,8	85
sklo - křemenné	2,2	7,0	74
uhlík (PAN)	1,9	3,7	350
uhlík (smola)	1,7	2,1	380
B (W)	2,63	3,5	400
Borsic (W)	2,7	3,1	400
SiC (W)	3,3	3,3	420
SiC whiskery	3,1	2 až 20	470
Al_2O_3 (safír)	3,15 až 4,0	2 ,07 až 2,08	172 až 470
ZrO_2	4,84	2,07	
BN	1,9	1,38 až 2,4	
B_4C	2,3 až 2,5	2,07 až 2,42	

Druh	Měrná hmotnost (gcm^{-3})	Pevnost v tahu (GPa)	Modul pružnosti v tahu (GPa)
polyester (Terylen)	1,38	0,6	1,2
polyamid (Nylon)	1,14	0,8	2,9
Aramid (Kevlar)	1,44	3,45	68,6

3 KOMPOZITY – DRUHY ČÁSTIC

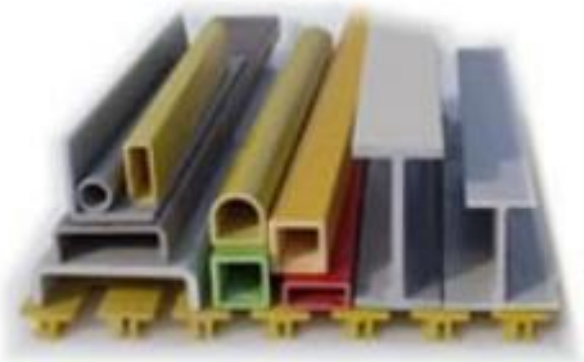


- **Částicové výztuže jsou využívány zejména pro zvýšení tvrdosti, otěruvzdornosti a odolnosti při zvýšených teplotách.** Částicové kompozity zaujímají menší podíl v porovnání s vláknovými.
- Poměrně rozšířené jsou **částicové kompozity s kovovými matricemi** (slitiny Al, Cu, Ni, Co), u nichž jsou nejčastějšími materiály výztuží SiC, Al2O3, SiO2, ZrO2, Y2O3, WC atd.
- Například **kompozity SiC/Al** s vysokou odolností proti otěru a se zvýšenou tepelnou stabilitou jsou využívány u brzdových obložení nebo u spalovacích motorů.
- **Kompozity Y2O3/Ni** se vyznačují vynikající stabilitou za vysokých teplot a proto jsou využívány např. u tryskových motorů letadel.
- Pro obráběcí nástroje jsou postupem práškové metalurgie vyráběny **velmi tvrdé kompozity WC(TiC)/Co, tzv. cermety** (ceramics + metal). Jsou známy pod názvem slinuté karbidy.
- **Kompozity Al2O3/Cu** jsou využívány v elektrotechnice např. pro výrobu elektrod pro odporové svařování. Jemná disperze částic oxidu hlinitého dodává těmto materiálům zvýšenou odolnost proti otěru a proti deformacím za zvýšených teplot.
- Za částicové kompozity lze do určité míry považovat **rovněž polymery s pevnými plnivy** (saze, CaCO3, slída, skleněné kuličky, SiO2 atd.). Plniva přispívají ke zlepšení mechanických vlastností (modul pružnosti, otěruvzdornost atd.).



3 KOMPOZITY – SOUHRN

- **ČÁSTICOVÉ KOMPOZITY** - jsou používány např. jako součásti turbinových motorů, v letectví, v jaderné energetice (elektrické kontakty, brusné a řezné kotouče).
- **VLÁKNOVÉ KOMPOZITY** se uplatňují např. v letectví, kosmonautice nebo automobilovém průmyslu, ve sportu (hokejky, golfové hole, lyže, rybářské pruty aj.).
- **LAMINÁRNÍ KOMPOZITY** jsou často navrhovány pro aplikace s vysokou odolností proti korozi nebo abrazi, apod.



4 NANOMATERIÁLY

Zatímco železná tyč vykazuje výbornou elektrickou vodivost, atom železa tuto vlastnost nemá. Elektricky nevodivý je i klastr 48 atomů železa uzavřených v tzv. kvantové ohrádce (angl. quantum corral nebo quantum confinement) – viz obr. 2.19. **Kde tedy leží hranice? Jak malá část železné tyče bude již elektricky vodivá?**

https://nano.tul.cz/nanotechnologie

TUL

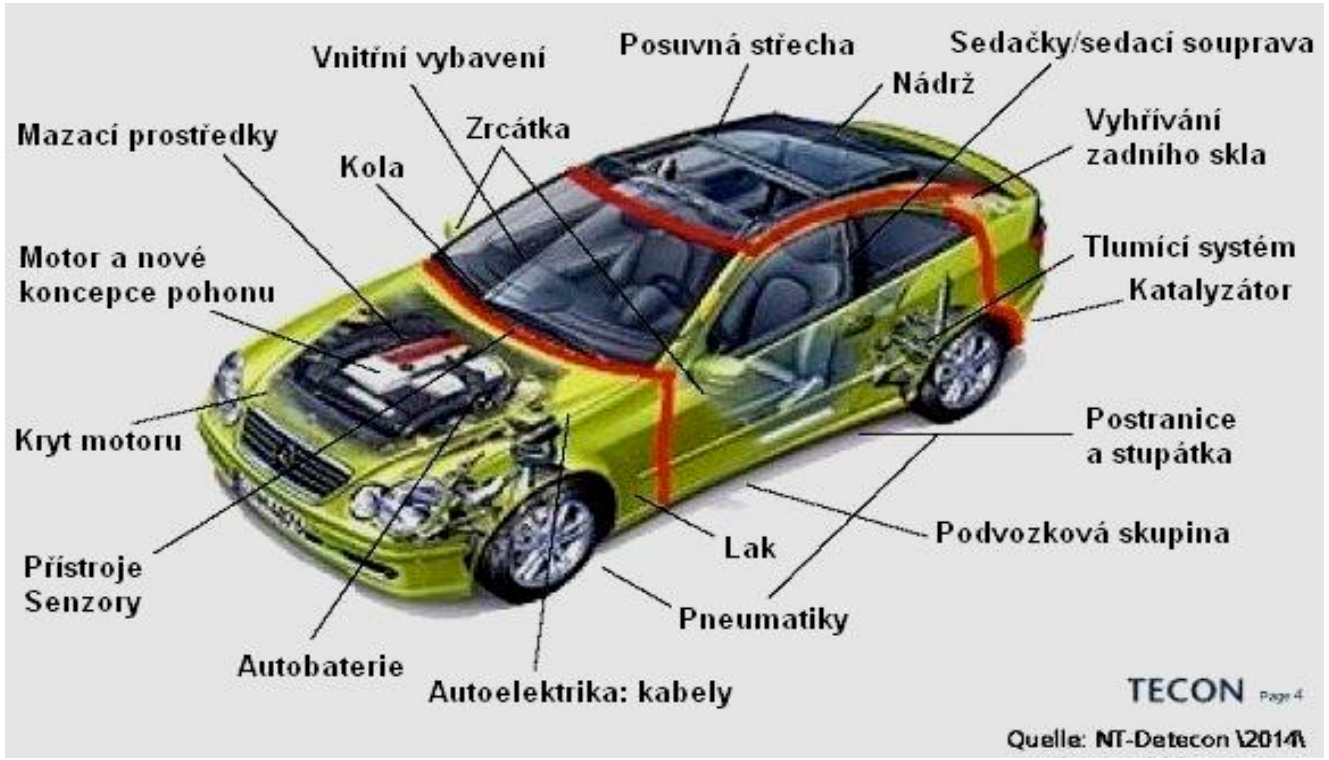
Obr. 2.19. Kvantová ohrádka 48 atomů železa na povrchu mědi (poloměr 7,3 nm). Obrázek z řádkovacího tunelového mikroskopu (materiál firmy IBM)

- Materiály mění dramaticky svoje vlastnosti, když stavební částice nabývají rozměrů mezi 1 – 100 nm.
- Takové materiály se nazývají **NANOSTRUKTUROVANÉ** resp. krátce **NANOMATERIÁLY.**
- Svými strukturními rysy leží nanomateriály mezi atomy, resp. jejich klastry a makroskopickými materiály, ovšem svými vlastnostmi jsou unikátní a proto jsou v posledních letech velmi podrobně studovány.
- **EFEKT VELIKOSTI STAVEBNÍCH ČÁSTIC:**

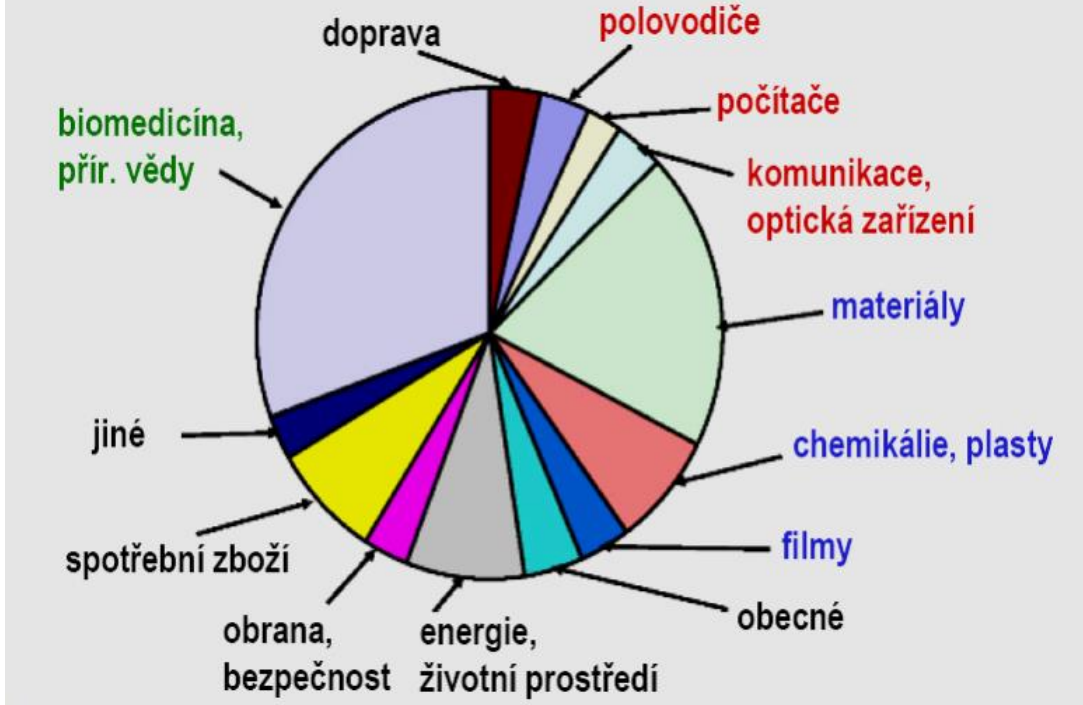
a) V nanoměřítku se při projevech různých vlastností uplatňují především **principy kvantové mechaniky.**
b) K vytváření cílených nanostruktur je třeba mít k dispozici velmi pokročilé manipulační, charakterizační a syntetické techniky, nazývané souhrnně **nanotechnologie.**

4 NANOMATERIÁLY

- Pro vlastnosti nanomateriálů je také podstatné, že obsahují velký povrch, resp. velká část atomů nanokrystalu leží na povrchu.
- Nanokrystal o rozměru 1nm má asi 30% atomů na povrchu, zatímco u nanokrystalu o rozměru 10nm (≈ 1000 atom]) je na povrchu asi 15% atomů. U klasických makroskopických materiálů je povrchová vrstva tvořena jen zlomkem procenta všech atomů.

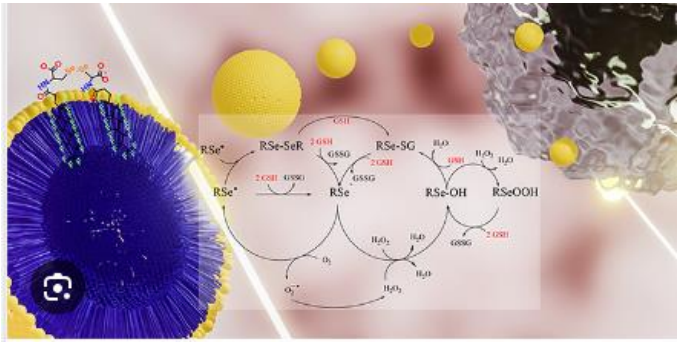


UPLATNĚNÍ NANOMATERIÁLŮ



4 NANOMATERIÁLY

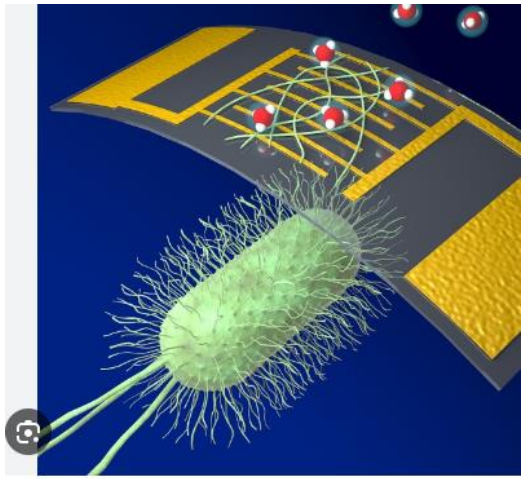
- Nanomateriály mohou obsahovat krystalické nebo nekrystalické fáze a podle složení to mohou být kovy, keramika, sklo, polovodiče nebo polymery. Klasifikujeme je podle počtu rozměrů (dimenzionality) na:



ÚMCH - Nanočástice pro radioterapii onkologických onemocnění

NANOČÁSTICE - atomové klastry (0-D), se uplatní např. v katalýze. Zde se s výhodou využívá především velkého povrchu nanočástic. Příkladem je oxidace CO na CO2 kyslíkem nebo oxidem dusným, za katalytického působení klastrů atomů Pt, které jsou v plynné fázi.

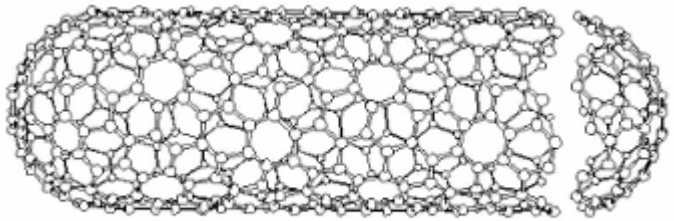
NANODRÁTKY (nanovlákna) (1-D). Nanodrátky se uplatní např. jako spojovací elementy aktivních komponent v nanostrojích . Příkladem jsou zlaté nanodrátky o průměru okolo 20 nm. V roce 2002 byl poprvé do chodu uveden nanomotorek skládající se z jedné molekuly polymeru azobenzenu.



Bioelektronický detektor amoniaku využívá proteinové nanodrátky | Technický týdeník

NANOVRSTVY (2-D). Příkladem nanovrstev jsou různé nanostrukturované polymerní filmy. Např. blokový kopolymer polyakrylové kyseliny a polycinnamoyloxyethylmethakrylátu.

NANOSTRUKTUROVANÉ KRYSTALITY (3-D), např. nanotrubičky. Nanotrubičky vznikají stočením atomové vrstvy. Mohou být otevřené nebo uzavřené. Uhlíkaté nanotrubičky jsou perspektivní pro využití v nanoelektronice.



Obr. 2.21. Uhlíková nanotrubička o průměru okolo 20 nm

4 NANOMATERIÁLY - PRAKTICKY

PIGMENTY

Nejprostudovanější a nejpoužívanější jsou **ultrajemné nanoprášky (0-D)**, některé z nich jsou známé již velm dávno.

- Michael Faraday v roce 1857 objevil, že ***koloidně rozptýlené zlato*** může být, v závislosti na velikost částic, rubínově červené, přes fialovou až modré.
- Týmu Harryho Kloepfera se v roce 1942 podařilo vyrobit ***velmi jemný oxid křemičitý, nazvaný tehdy „bílé saze“.*** Oba tyto nanomateriály se dodnes používají jako pigmenty.

ZMĚNA MATERIÁLOVÝCH VLASTNOSTÍ

Slinuté nanokrystalické prášky poskytují daleko tvrdší, pevnější a houževnatější keramiku, než je klasická. Nanokeramika může být i průhledná.

Brněnští vědci vyvíjí keramiku, kterou nezničí ani zásah z odstřelovačské pušky | Brno

GIGANTICKÁ MAGNETO REZISTENCE

V současnosti nás zajímají především neobvyklé elektrické, magnetické, optické a mechanické vlastnosti nanomateriálů.

Např. u pásového modelu kovů se při přechodu k nanočásticím vytváří na horní hraně valenčního pásu separátní hladiny molekulových orbitalů a nanočástice tak ztrácí typické vlastnosti kovů. Některé nanokrystalické kovové multivrstvy Fe/Cr a Co/Cu vykazují změnu elektrického odporu vlivem magnetického pole, který se využívá při konstrukci čtecích hlaviček pevných disků, jenž mají daleko lepší rozlišovací schopnosti než dřívější konstrukce.