

Nové možnosti rozvoje vzdělávání na Technické univerzitě v Liberci

Specifický cíl A3: Tvorba nových profesně zaměřených studijních programů

NPO_TUL_MSMT-16598/2022



Předmět: Nauka o materiálu

Přednáška č. 7: Tradiční a pokročilá keramika

doc. Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.

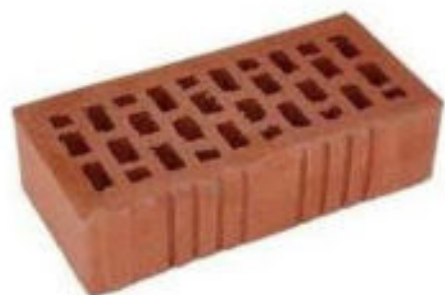
Cíl přednášky

Cílem přednášky je seznámit studenty se specifiky keramických materiálů a jejich rozdělením. Podrobně budou probrány tradiční keramické materiály, suroviny a postupy jejich přípravy. Ve druhé části přednášky se studenti seznámí s pokročilou keramikou a jejími vlastnostmi.

Technická keramika a její aplikace

1. Úvod
2. Rozdělení keramických materiálů
3. Vlastnosti keramických materiálů
4. Tradiční keramika
5. Pokročilá keramika

Úvod – keramika doma - **Tradiční**



To už je ale technická 😊

Úvod – keramika „ve strojírenství i pro zábavu“

Pokročilá



<https://ehutnik.cz/tz-ms/slevary-chteji-rozsirit-moznosti-uplatneni-na-trzich>



<https://www.bikeandride.cz/wp-content/uploads/2013/01/SiCCC1.jpg>



<https://img.instory.cz/content/images/61/38/61388b1313061-1569.jpg>



<https://www.loziskapolicka.cz/novinky-a-clanky/loziska-a-elektromobilita/>



<https://www.zdrave.cz/>

Keramické materiály

Mnoho definic keramiky:

1. Materiály skládající se z nekovových anorganických látek, kterými jsou obvykle oxidy, ale také nitridy, karbidy, nebo silicidy, a obsahují nejméně **30 % krystalických fází** (Deutsche Keramische Gesellschaft)

Definice zahrnuje: geopolymery a stavební hmoty
nezahrnuje: ~~skla ani smalty~~

2. Všechny anorganické nekovové materiály, které jsou **připravované tepelným zpracováním**. (American Ceramic Society)

Definice zahrnuje: ~~skla, smalty, cementy, sádro~~
nezahrnuje: ~~geopolymery, stavební hmoty jako beton, maltu~~

Keramické materiály

3. Keramika je definována jako **anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené** (nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu). Za keramiku se rovněž považují **kompozity složené zcela nebo z podstatné části z výše definovaných materiálů.**

[PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, c1999. ISBN 80-720-4130-4]

Definice také zahrnuje i: monokrystaly, sklo, uhlíkové produkty, geopolymery, cementy, beton

Typy keramických materiálů:

- **Tradiční keramika**
- **Pokročilá resp. Technická keramika**
- **Skla, Geopolymery a Stavební materiály.**

Keramické materiály – anorganické nekovové materiály

Převážně z anorganických látek a sloučenin

Nemají kovové vazby
(mají iontové nebo kovalentní)

Tradiční
Keramika

Pokročilá
keramika
(konstrukční)

Krystalická
Struktura
(převážně)

Krystalická
Struktura
(převážně)

Porézní
(až 10-15%)

Nízkoporézní
nebo
neporézní

Z přírodních
jílových
surovin

Ze syntetických
surovin

Skla

Geopolymery

Stavební
materiály

Geopolymerní vazby
pojivo + plnivo

Chemické vazby
pojivo + plnivo

Amorfní
Struktura
(převážně)

Krystalická
Struktura
Příště!

Krystalická
Struktura

Neporézní

Porézní

Porézní

Z přírodních
surovin

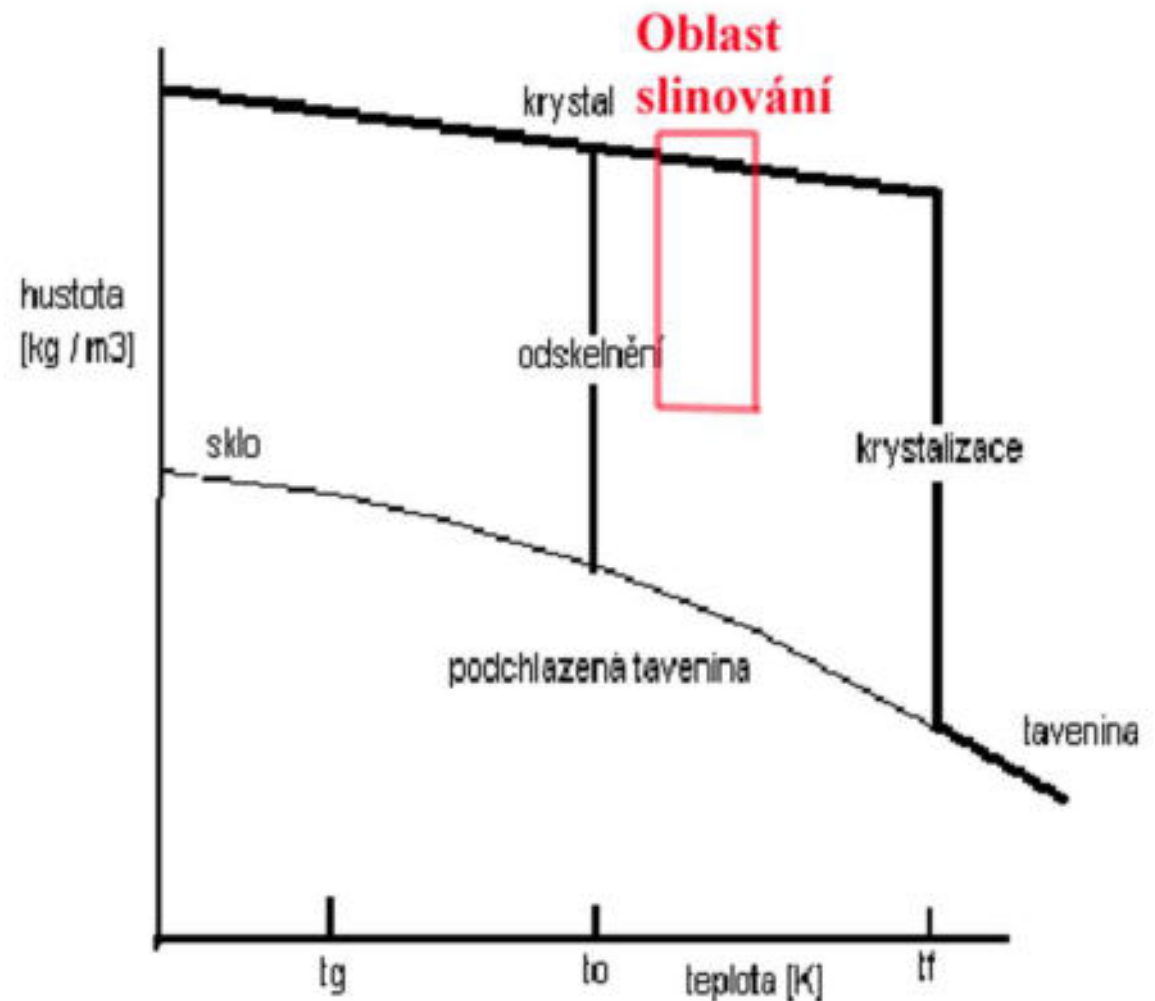
Z přírodních i
syntetických
surovin

Z přírodních i
syntetických
surovin

Trochu obecné teorie

Děje při změně teploty

- Výroba z taveniny pomalým ochlazováním – krystalizace - kovy
- Výroba z taveniny rychlým ochlazením až pod teplotu zeskelnění – skla
- Výroba bez roztavení, jen ohřátím do oblasti pod teplotu tání – slinování - keramika



Hlavní rozdíly keramických oproti kovovým materiálům

Keramika

Polykrystalické **!! PÓRY !!**

Iontová nebo kovalentní vazba

Křehké

Vysoká teplotní odolnost

Pevnost v tlaku nejvyšší, v tahu nejnižší, rychlost zatěžování nehraje roli

Není plastická deformace – vazby, pórovitost - rozjede se trhlinka

Vysoká tvrdost – až 2000 HV

Malá odolnost rázům – mechanickým i tepelným

Vysoká odolnost tečení (creep)

Nižší objemová hmotnost

Kovy

Polykrystalické, hranice zrn, **neporézní**

Kovová vazba

Houževnaté

Omezená teplotní odolnost

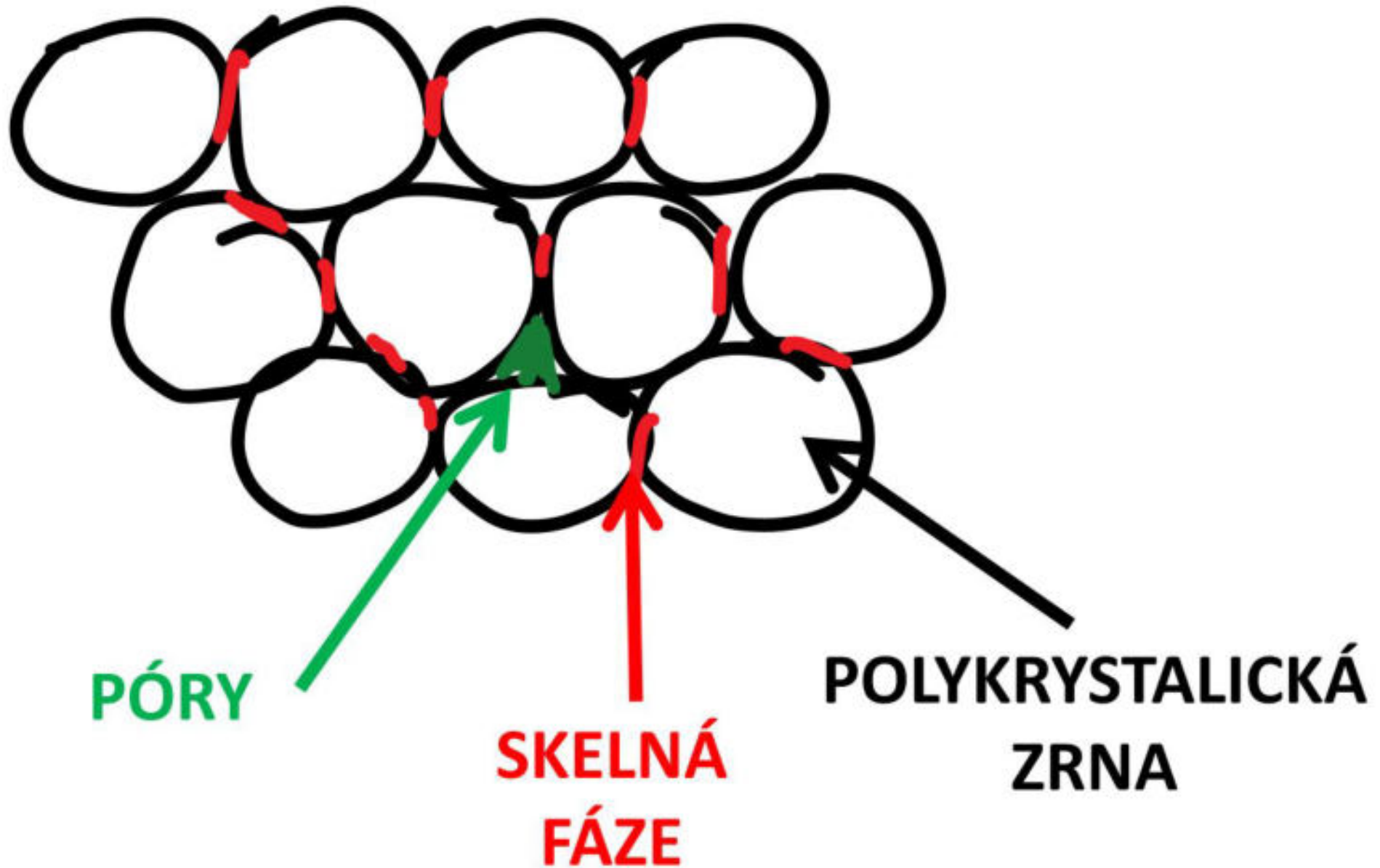
Modul pružnosti je stejný v tahu tlaku a tahu ohybem, rychlost zatěžování může hrát roli

Plastická deformace – díky pohybu dislokací umožněným kovovou vazbou

Tvrdost až 1000 HV

Vyšší objemová hmotnost

Struktura polykrystalické keramiky



Keramické materiály - Základní vlastnosti

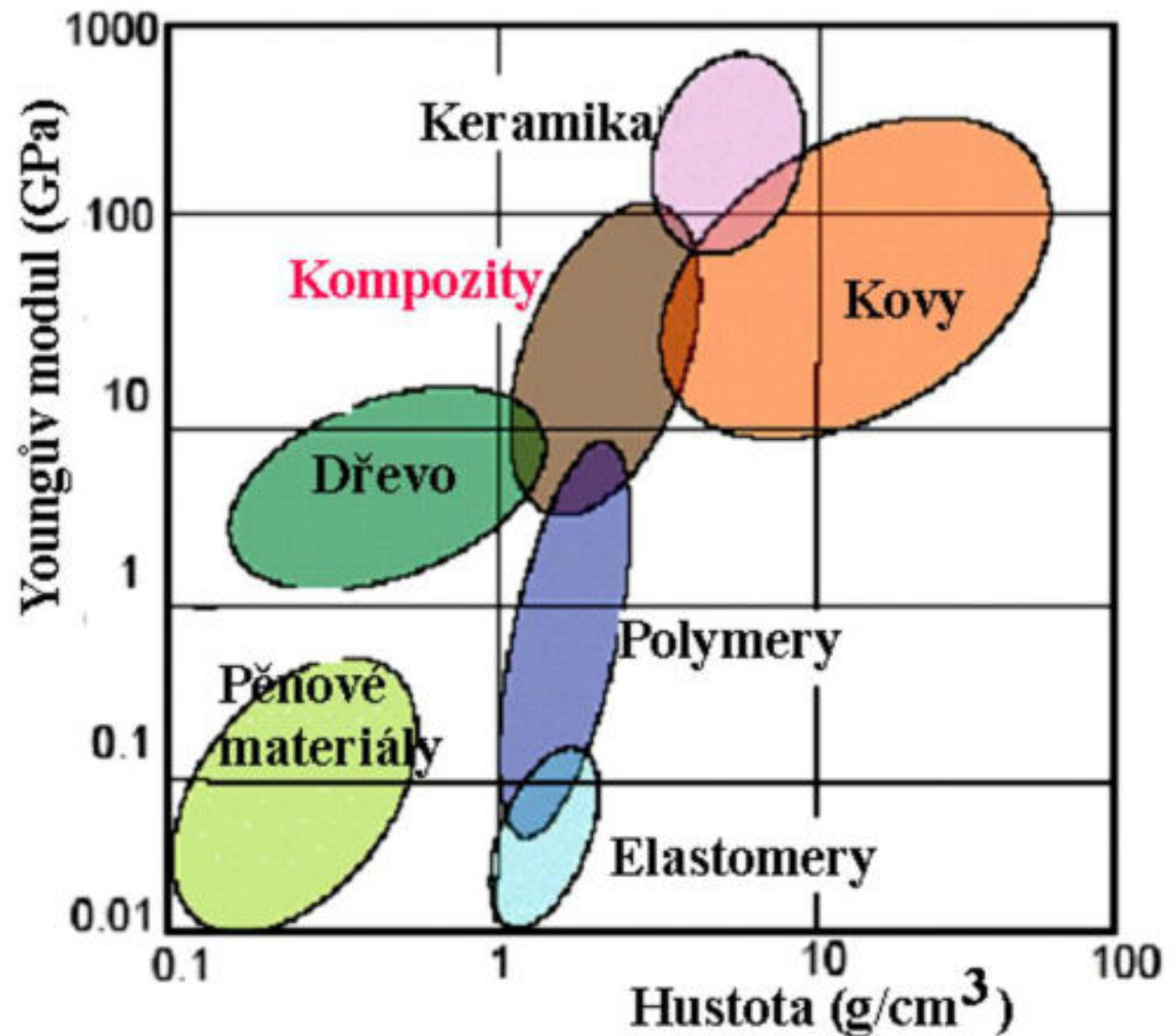
➔ **neplatí téměř nic - podobné jako litina kde grafit působí jako póry**

Keramika – obecně: **směs krystalické a skelné fáze + póry**

- Vysoká teplotní odolnost - vysoký bod tání, netaje při jedné teplotě
- Vysoká žáruvzdornost – určí ji teplota výpalu
- Vysoká chemická odolnost - především oxidy
- Tepelný a často i elektrický izolátor
- Vysoká pevnost, především v tlaku, nízká pružnost
- Vysoká tvrdost - odolnost opotřebení
- Značná křehkost
- Malá odolnost rázům – mechanickým i tepelným
- Vysoká odolnost tečení (creep)
- Stálost – prakticky nestárne
- Poréznost, z dostupných surovin, velká smrštitelnost

Tuhost a objemová hmotnost materiálů

- Keramika má **největší tuhost** z technických materiálů
- Keramika je **lehčí** než většina kovů, ale těžší než kompozity



Tradiční keramika

**Oxidická
(SiO_2 , Al_2O_3)**

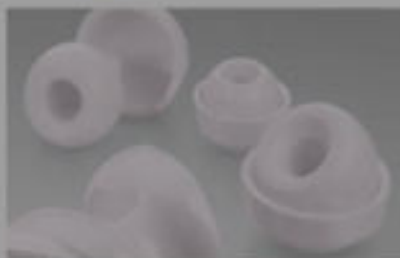
Rozdělení keramiky s polykrystalickou strukturou

• Tradiční keramika



- Přírodní suroviny (jíly) pouze s částečnou úpravou
- Vyšší porozita
- Heterogenní struktura (různé krystaly, většinou se skelnou fází a pórovitostí)

• Pokročilá keramika



- Nízká porozita
- Řízená mikrostruktura
- Řízené vlastnosti
- Ze syntetických prášků
- (příp. plazmové technologie)

Tradiční keramické materiály - historie

Keramika je nejstarší syntetický materiál v historii

27 000 př.n.l.: Věstonická Venuše

10 000 př.n.l.: první hrnčířské výrobky

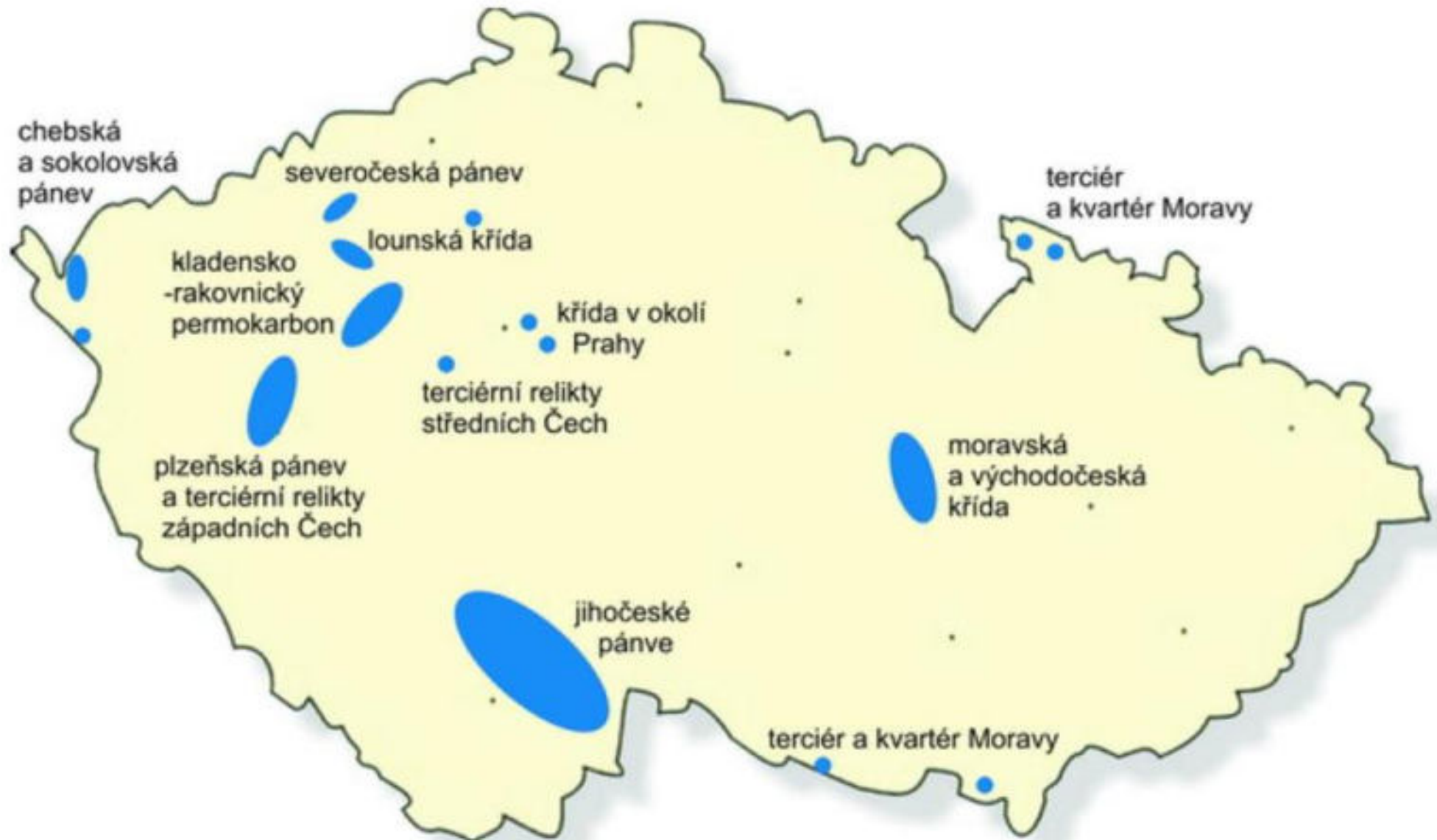


https://cs.wikipedia.org/wiki/Věstonická_venuše



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=31533>

Suroviny pro tradiční keramiku - ložiska jílu v ČR



Obr. 2 Ložiskové oblasti jílu v České republice. Převzato z Jirásek, Sivek (2007).

Složení tradiční keramiky

1. TVÁRLIVÉ HMOTY

hlinitokřemičitany - kaolíny, jíly..
zajišťují dobré tvarování hmoty
(Si, Al, O, K, Mg...)

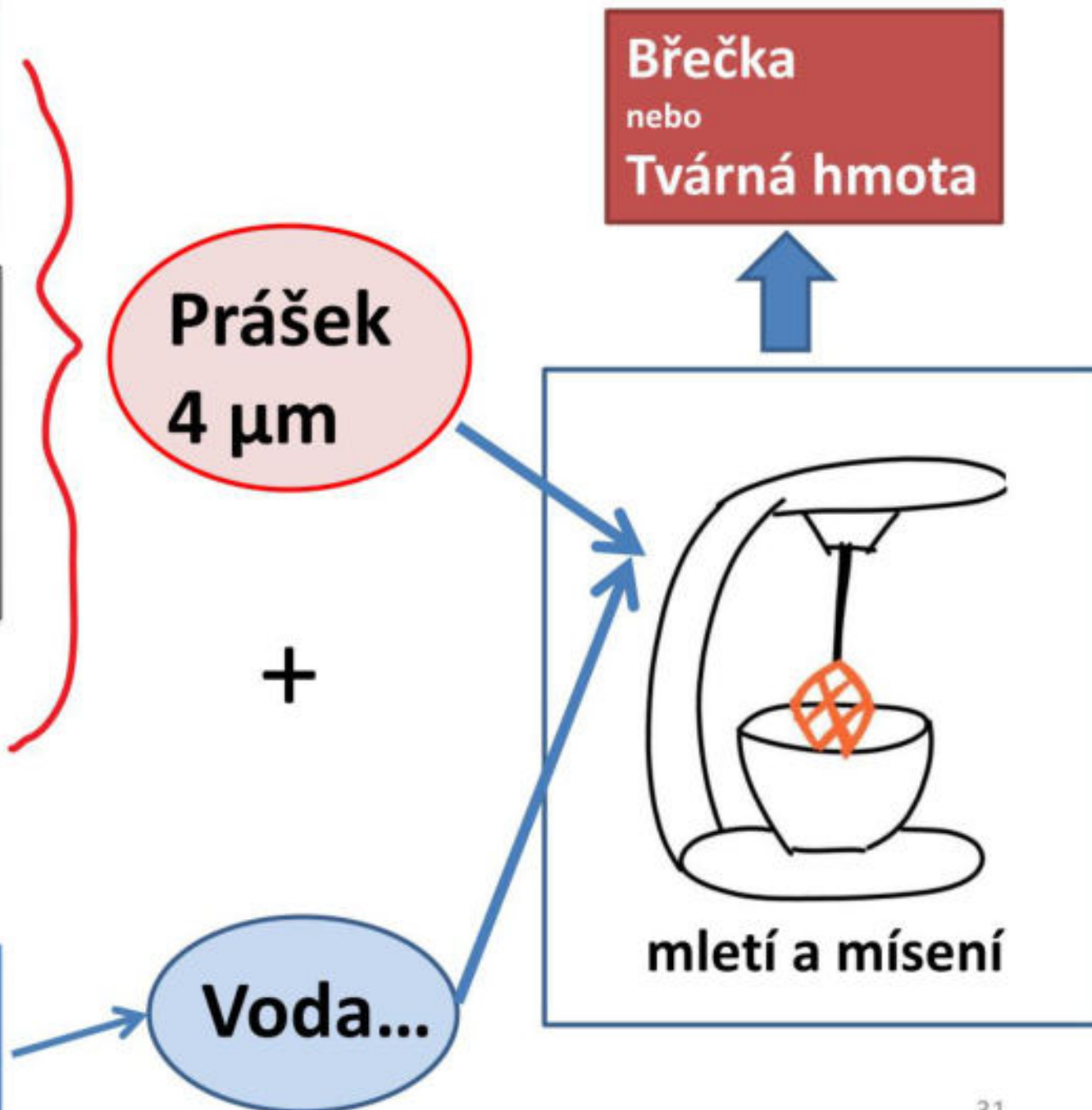
2. NETVÁRLIVÉ HMOTY

ostřiva - ostrohranná hrubší zrna
– snižují smrštění při sušení,
křemičitý písek- SiO_2 , šamot,
korund (Al_2O_3), SiC

3. TAVIVA

snižují teplotu výpalu, usnadňují
tvorbu taveniny živce, sklo...

4. POMOCNÉ – voda, cement,
pryskyřice, změkčovadla,
org./anorg. rozpouštědla a pojiva



Složení tradiční keramiky



<https://prajapatikota.blogspot.com/2011/04/making-pots.html>

Keramické materiály – metody tvarování

Suché tvarování

Mokrý tvarování

Plastický tvarování

Tvarování bez forem

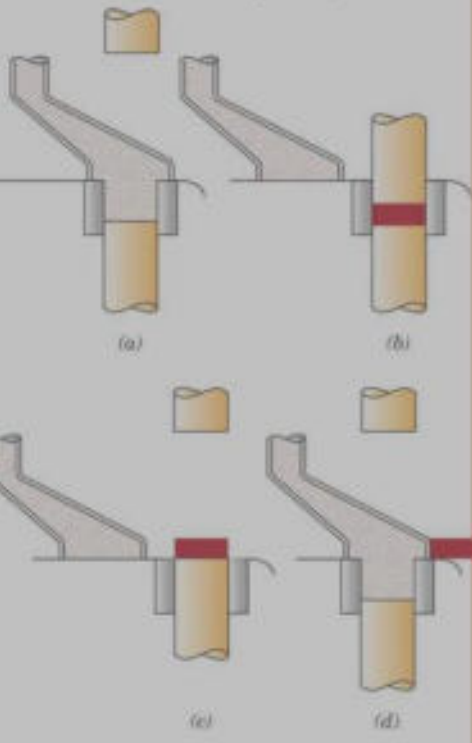
2

Tradiční keramika

Keramické materiály – metody tvarování

Suché tvarování

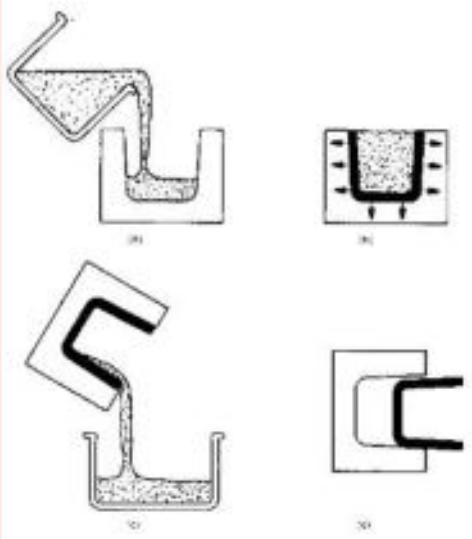
- jednoosé lisování
- isostatické lisování CIP (za studena), HIP (za tepla)



Př: keramické vložky - baterie

Mokrý tvarování

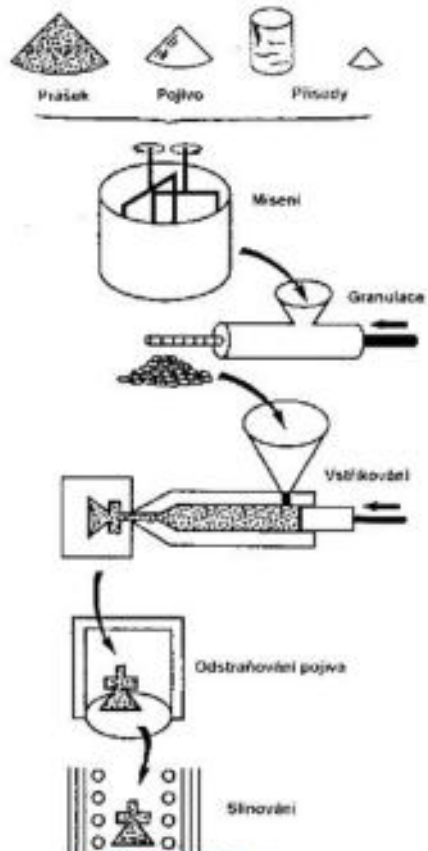
- suspenzní lití
- tape casting



2

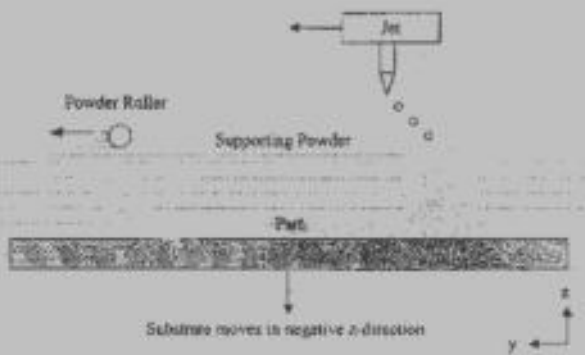
Plastické tvarování

- injekční vstřikování
- protlačování (extruze)
- Válcování, lisování



Tvarování bez forem

- 3D tisk – robot
- vrstvy + tisková hlava

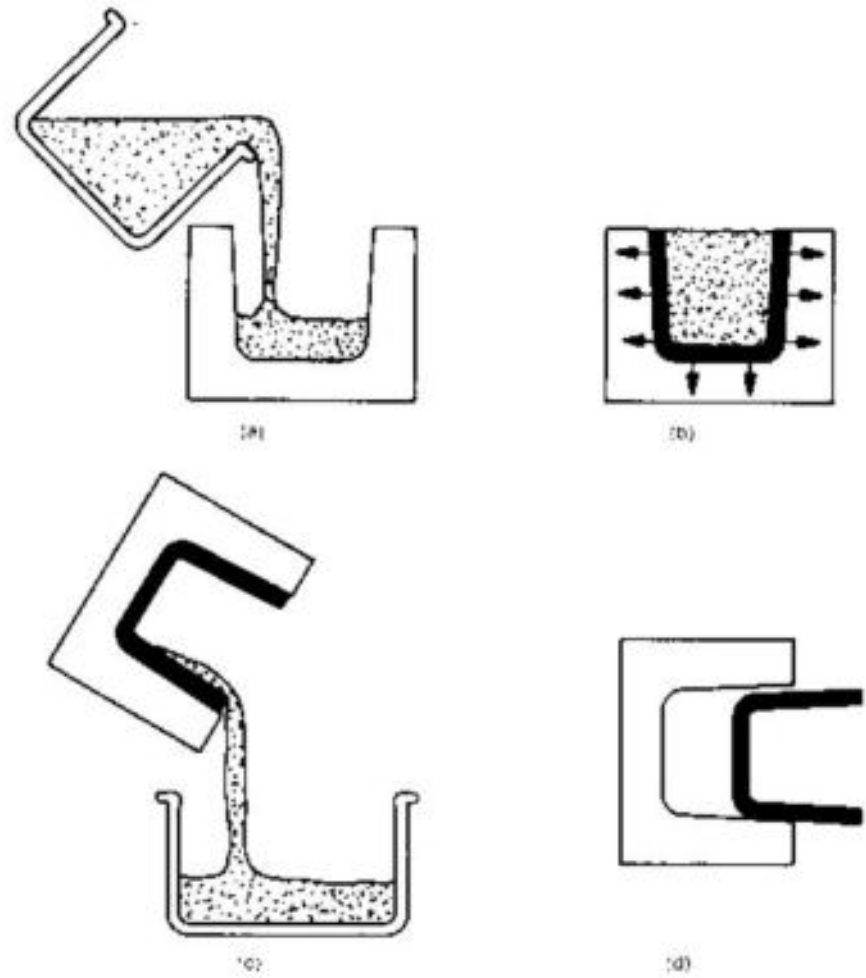


Slév. formy – písek s furanovou pryskyřicí + tisk tvrdidlo (Liaz)

Mokrý tvarování • *suspenzní lití*

2

Lití suspenze - břechky do forem
odsátí vody – střepe
vylití přebytku suspenze



Materiál forem – dřívě sádra
nyní velmi porézní polymer (PMMK) s řízenou porozitou



vynikající vlastnosti, mnoho odlití



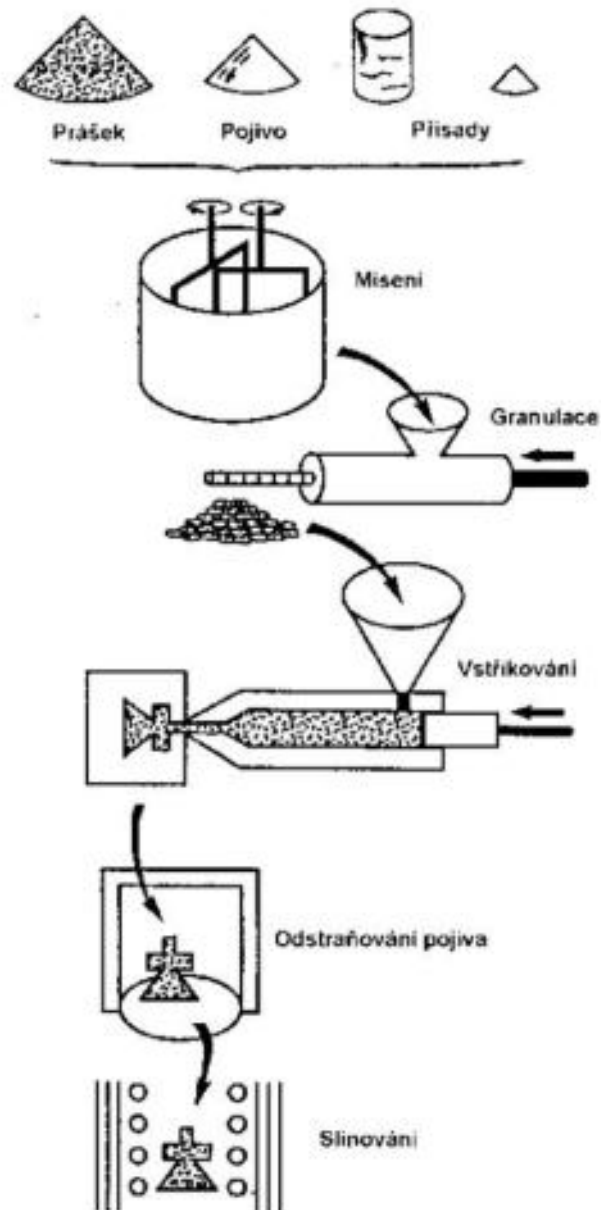
velmi drahé, špatná recyklace



- válcování, lisování
- protlačování (EXTRUZE)



Plastické tvarování



- válcování, lisování
- **protlačování (EXTRUZE)**
- injekční vstřikování

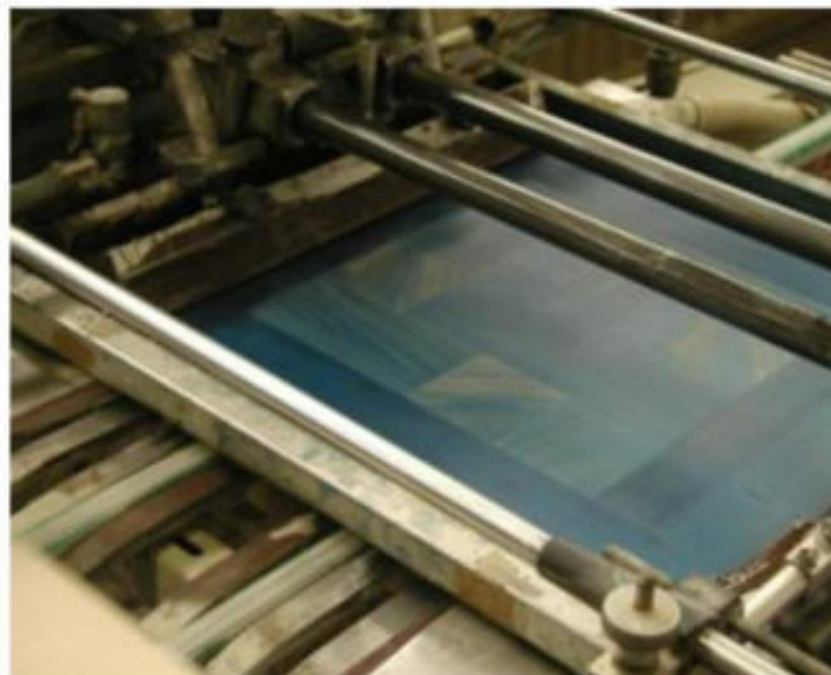
Sušárny - tunelové



POVRCHOVÁ ÚPRAVA 4



Nanášení glazur (engob) a dekorů (Rotocolor a síťotisk)



Pece – průběžné tunelové



Historie

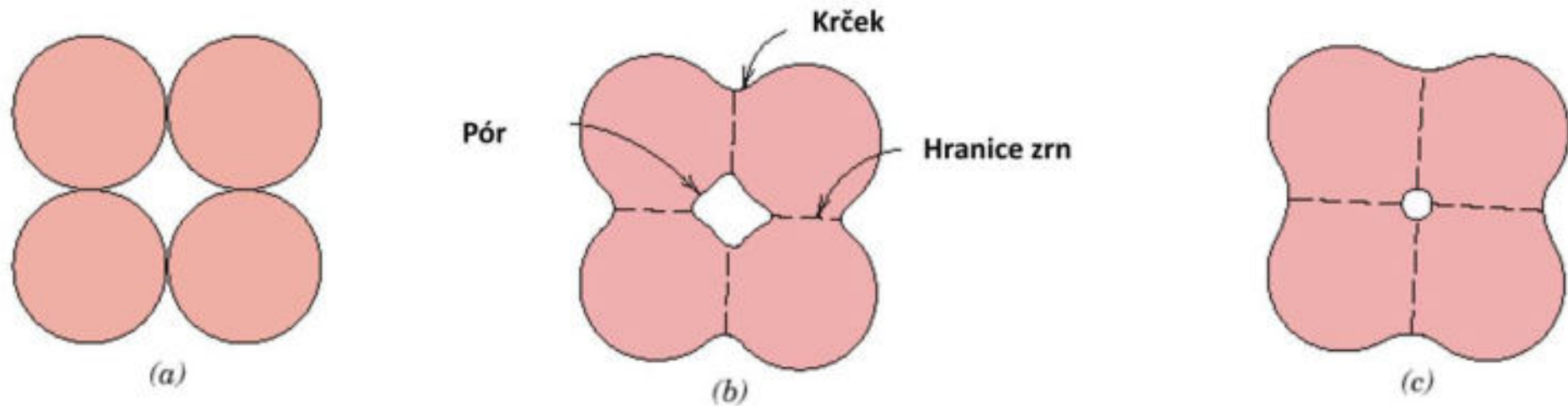


Dávková odporová pec



Slinování (sintrování) = zhutňování částicového tělesa při vysokých teplotách ($0,6-0,9T_t$)

Difuze – vliv smáčení – povrchová energie



Hnací silou slinování je snižování celkové mezifázové energie soustavy nahrazením mezifázového rozhraní keramika/atmosféra s vyšší energií rozhraním keramika/keramika (hranice zrn) s nižší energií

Slinování probíhá mechanismem **vakanční difúze**

- **Struktura je po vypálení složena z krystalků, mezi nimiž jsou difuzní můstky a póry**
- **Při vyšší teplotě vypalování může vznikat skelná fáze – často i bez pórů, průsvitná**

Postup výroby tradiční keramiky SHRNUTÍ

- Příprava prášku – mletí a mísení s dalšími složkami (částice pod $4\mu\text{m}$)
- Příprava břečky (suspenze prášku ve vodě) nebo tvárnivé hmoty
- Tvarování výrobku – ruční, strojní (lisování, tažení, vytlačování, válcování, lití do forem, HIP, CIP)
- Sušení výrobku – až na kritickou vlhkost, při níž se částice již dotýkají - hlavní smrštění (cca 10 %)
- Glazování (nemusí být) – tenká vrstva SiO_2 suspenze
- SLINOVÁNÍ - Vypalování – desítky hodin při 1000 až 1400 °C – vznik difuzních můstků v místech dotyku

(teplota slinování = 0,6 - 0,9 teploty tání)



Pokročilá keramika (konstrukční, technická)

Rozdělení keramiky s polykrystalickou strukturou

• Tradiční keramika



- Přírodní suroviny (jíly) pouze s částečnou úpravou
- Vyšší porozita
- Heterogenní struktura (různé krystaly, většinou se skelnou fází a pórovitostí)

• Pokročilá keramika



- Nízká porozita
- Řízená mikrostruktura
- Řízené vlastnosti
- Ze syntetických prášků
- (příp. plazmové technologie)

Pokročilá keramika (konstrukční, technická)

Oxidická

- Korundová – Al_2O_3
- Zirkonová – ZrO_2
- Rutilová – TiO_2
- Feritová

Neoxidická

- Karbidy
- Nitridy
- Boridy
- Na bázi C

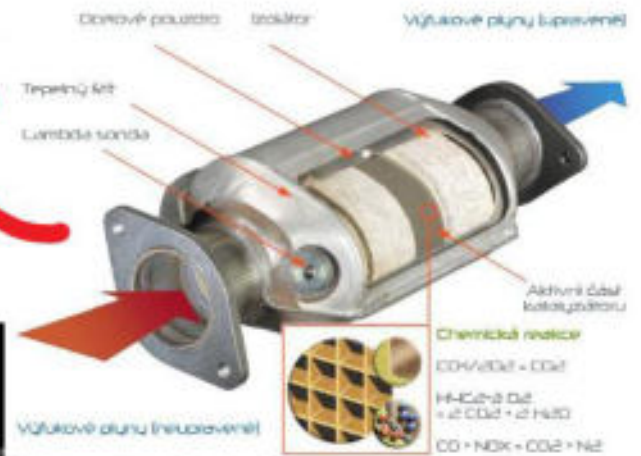
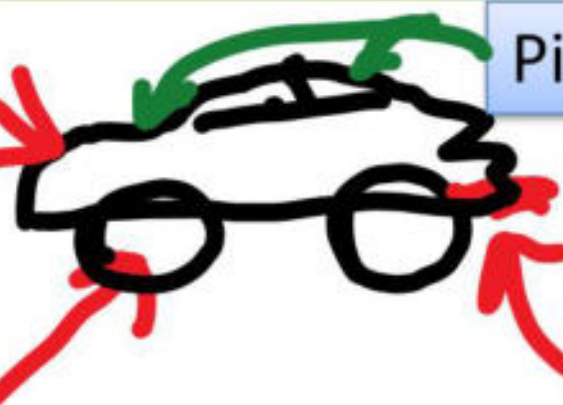
Trochu Al_2O_3 již bylo v přednášce o Hliníku!



hmmmm

Pokročilá keramika „ve strojírenství i pro zábavu“

Piezokeramika - senzory



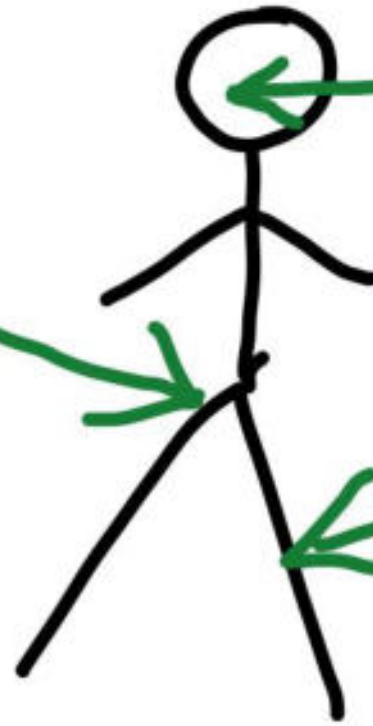
Chemická reakce
 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
 $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
 $CO + NOx \rightarrow CO_2 + N_2$



SiC
EPL



Pokročilá keramika „v medicíně a chemii“



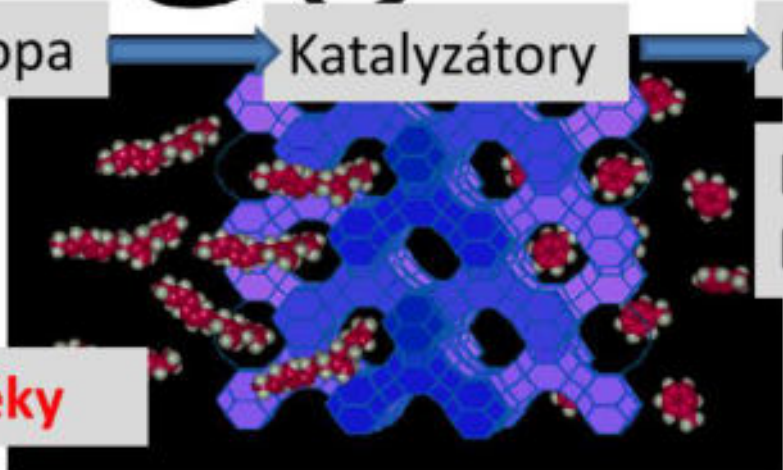
Ropa

Katalyzátory

Plasty

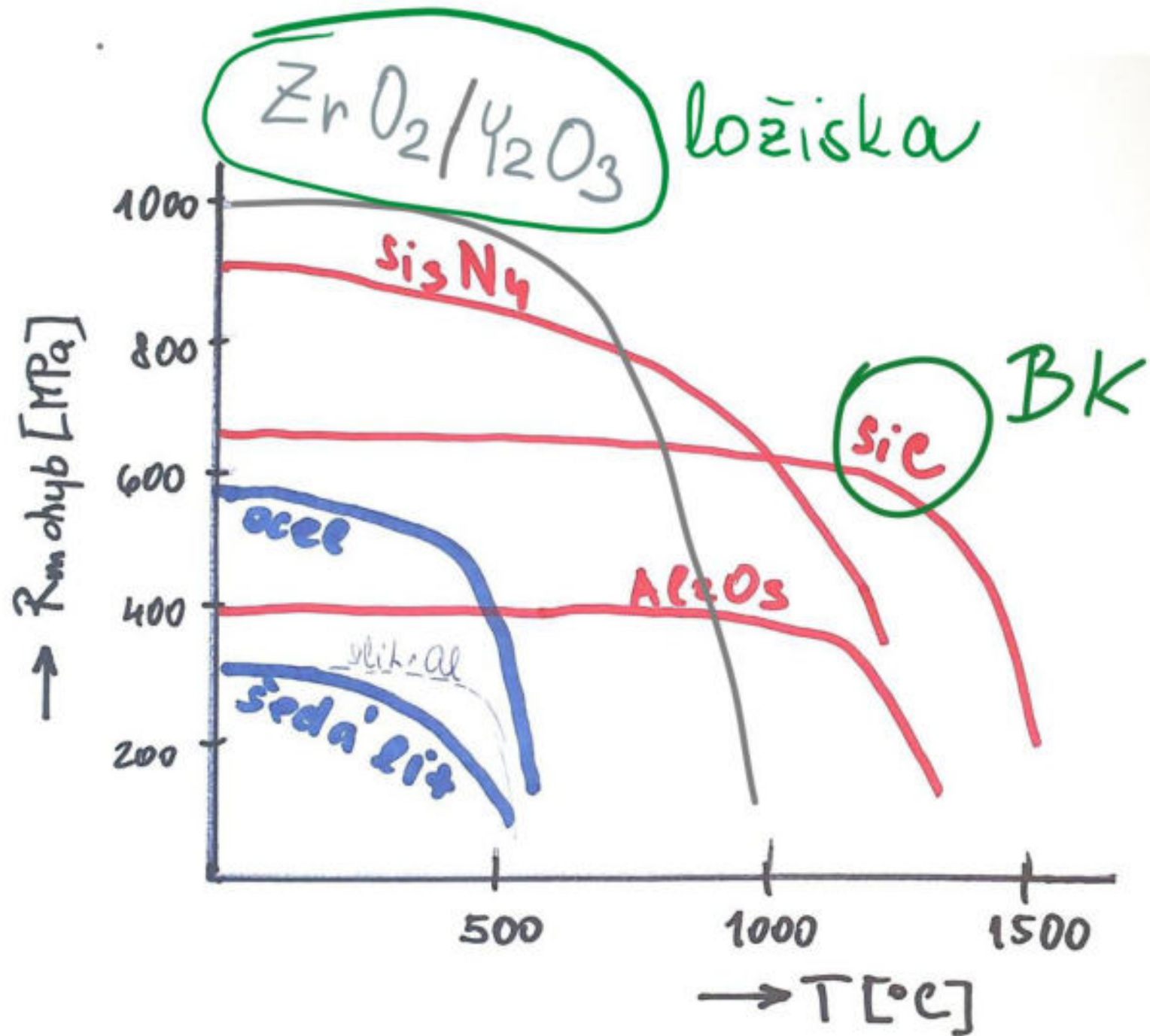
Nafta
Benzín

Léky



Závislost pevnosti ohybem na teplotě

- Keramika si udržuje svou pevnost do vyšších teplot než kovy



Technologie výroby polykrystalické keramiky

Příprava prášku,
mletí, třídění...
(Prášek 0,1–10 μm)

Mísení s dalšími
složkami (pojivo,
tavidla, voda...)

Tvarování
keramického
polotovaru

Opracování
„green body“

Sušení
*smrštění při
sušení*

„green body“

Vysokoteplotní zpracování
– slinování (0,6 – 0,9 Tt)
**! Velké SMRŠTĚNÍ při
slinování - až 30% !!**

Finální
opracování
(broušení,
leštění)

Kontrola,
expedice



Pokročilá keramika



Oxidová

1. Korundová - Oxid Hlinitý Al_2O_3 ALUMINA
2. Zirkoniová - Oxid Zirkoničitý ZrO_2 ZIRCONIA
3. Na bázi TiO_2 – Anatasová, Rutilová
4. Oxidy železa - ferity

Více v přednášce o tenkých vrstvách

Neoxidová

1. Karbid křemíku SiC Silicone Carbide
2. Nitrid křemíku Si_3N_4 Silicone Nitride

Opáčko – Korund = Hliník v oxidované formě

Al_2O_3 – oxid hlinitý - krystaluje v několika modifikacích
(korund, β , γ , boehmit, gibbsit atd.)

Nejznámější minerál Al_2O_3

(krystalizuje v klencové soustavě)

Polykrystalická
struktura

= KORUND

Monokrystal

= SAFÍR

*Více v přednášce o
monokrystalech!*

Oxidová keramika – Al_2O_3 - korundová

Al_2O_3

- Polykrystalická struktura
- 2. Nejtvrdší minerál na Mohsově stupnici tvrdosti

Výroba syntetických korundů

- brusné nástroje, řezné destičky,
neprůstřelné desky, armatury, biokeramika...

Oxidová keramika – Al_2O_3 - korundová



biokeramika



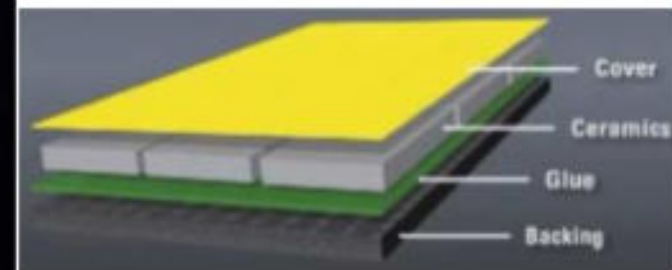
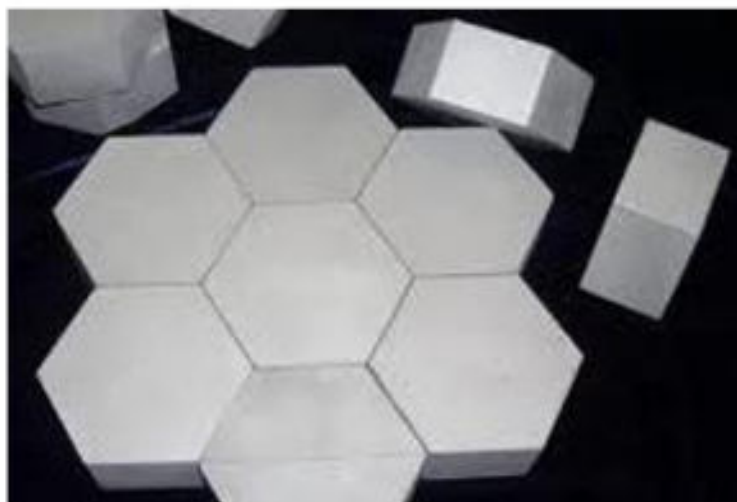
armatury



řezná keramika



izolátory



Pancíř (např. CeramTec, s.r.o.)

<https://ipl.vscht.cz/files/uzel/0024309/0008~~c8rMz00sSS3KTMypjPfOyS-tys4vS4w3MjAyAAA.pdf?redirected>

Korundová keramika – Al_2O_3 - VLASTNOSTI

Al_2O_3

- Youngův modul 360 GPa – velký, 1,7 násobek oceli
- **Pevnost 3000 MPa tlak**, 400 MPa ohyb, 150 MPa v tahu
- **Tvrdość nad 2000 HV**, vysoká otěruvzdornost
- Žáruvzdorná **do 2000 °C**
- Elektrický izolátor
- Vysoká tepelná vodivost 1720 W/mK = odolnost tepelným šokům (hliník má 240 W/mK)
- Vysoká **chemická odolnost**
- Malá lomová houževnatost - křehký

Oxidová keramika - ZrO_2 - Zirkoniová

- **Teplota tání 2680 °C**
- **Pevnost v ohybu až 500 MPa**
- Tvrdost 1300 HV
- Elektricky vodivá nad 1000 °C
- Nízká tepelná vodivost - neodolává tepelným šokům
- Střední lomová houževnatost, dá se zvýšit částečnou stabilizací – PSZ. **Houževnatá keramika**
- **Základní typ konstrukční keramiky**

ZrO_2



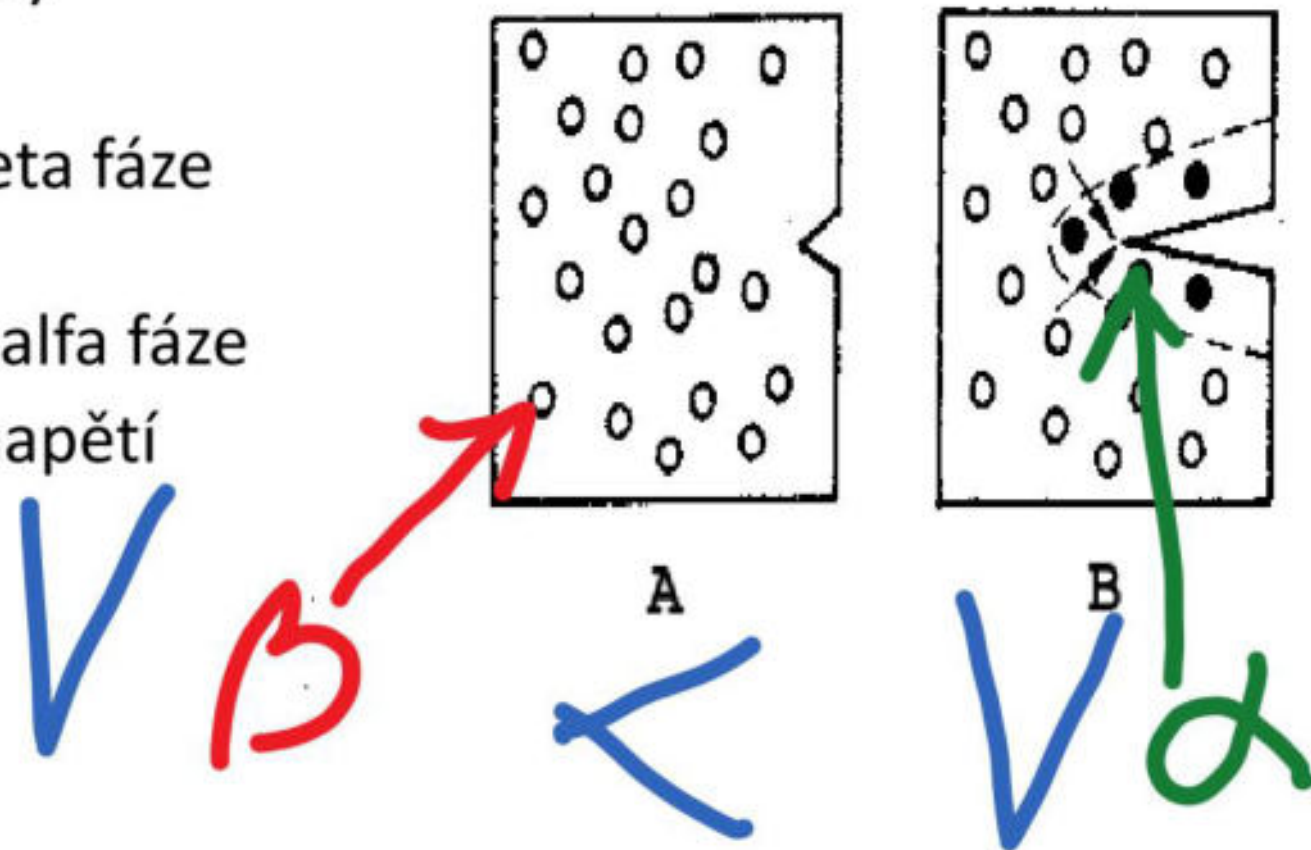
Oxidová keramika – PSZ keramika

Partially Stabilized Zirconia – 3 – 5 % MgO , Y_2O_3

bez napětí je beta fáze – má menší objem

Pod vlivem elastické energie dojde k překrystalizaci na alfa fázi – větší objem

- A – iniciace trhliny
- B – šíření trhliny
- Kroužky bílé – beta fáze
- Kroužky černé – alfa fáze
- Šipky – tlaková napětí zavírající trhlinu



Vlastnosti PSZ keramiky

- Zvýšení ohybové pevnosti z 500 na 1000 MPa.
- Použití do 2300 °C.
- Na keramiku vysoká lomová houževnatost
- Tvrdost 1700 HV
- Základní typ konstrukční keramiky

Oxidová keramika - PSZ keramika

Příklady použití



Oxidová keramika - Feritová keramika

- Je to elektrický izolátor
– nemá kovovou vazbu
- **Magneticky měkké ferity** – na anteny a transformátory – $\text{MgO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$
- **Magneticky tvrdé ferity** – na trvalé magnety – $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3$



Oxidová keramika - Žárovzdorná keramika

Kordierit

- Hlinitokřemičitan hořčíku a železa
- $2 \text{MgO} - 2 \text{Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{SiO}_2$
- Malá teplotní roztažnost
- Extremně dobrá odolnost teplotním šokům (500 °C)
- Použití do 1370 °C, základ krbové techniky



Neoxidová keramika

- **Ve většině případů jde o karbidy (C) nebo nitridy (N) kovů, dále boridy a silicidy**
- Má nižší chemickou odolnost, především proti oxidaci
- Spékání při její výrobě musí většinou probíhat **v atmosféře bez kyslíku**
- Zpravidla není elektrický izolátor, buď má polovodivé chování, nebo je vodivá jako kovy
- **Vysoká tvrdost, otěruvzdornost**
- Vazba kovalentní až kovová

Neoxidová keramika – SiC- Karborundová

- **Karbid křemíku SiC**
- **Použitelnost 1600 °C**
- **Hustota 3,1 g/cm³**
- **Pevnost v ohybu 550 MPa**
- **Tvrdość 2400 HV – více než korund**
- **Elektricky vodivý**
- **Velká odolnost teplotním šokům**
- **Lomová houževnatost - nízká**
- **Užití : brusný materiál, topné elementy**



*„Karborundum brousek,
za korunu kousek“*



Neoxidová keramika - Nitrid křemíku Si_3N_4

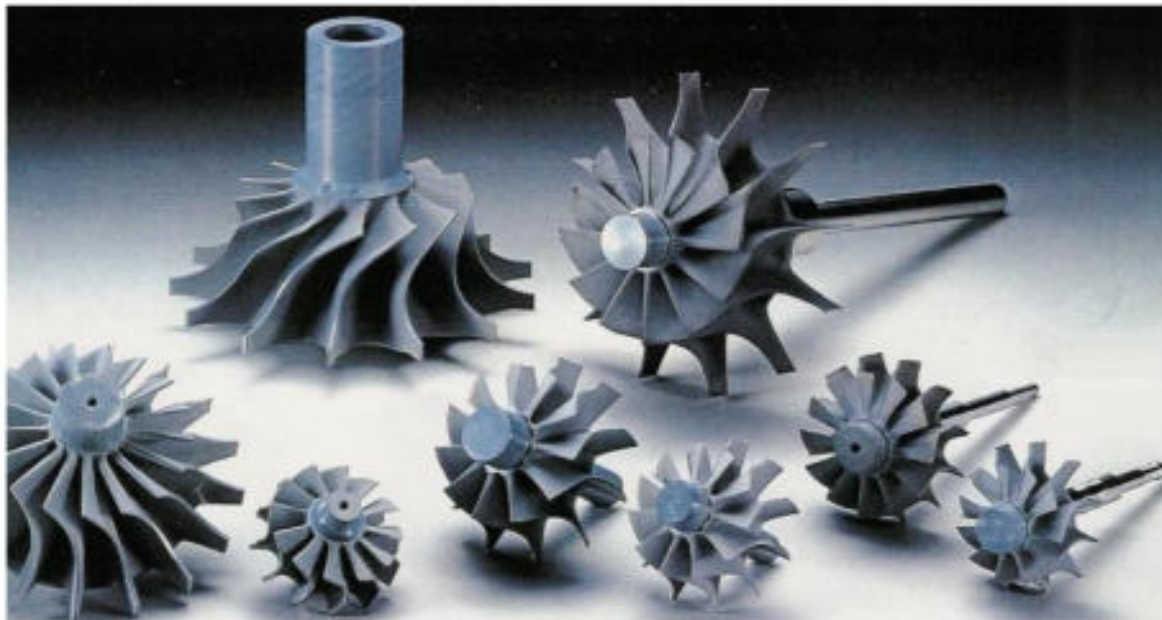
- Použití do 1200 °C
- Pro lepší odolnost kyslíku přídavek Al_2O_3 - SIALON
- Hustota 3,2 g/cm³
- **Pevnost v ohybu až 1000 MPa**
- **Tvrдость 1500 HV**
- **Vysoká lomová houževnatost**
- **Vysoká otěruvzdornost**
- Houževnatá keramika
- Základní typ konstrukční keramiky - ložiska

Neoxidová keramika - Nitrid křemíku Si_3N_4

Ložiska Si_3N_4
nízký koeficient tření i otěr



Turbinová kola z
keramiky Si_3N_4



Písty
z keramiky Si_3N_4



Porovnání vlastností

	Tep.tání	Hustota	Max. Tepl. použití	Tvrdość HV1	R _{mo} 3B	E
	°C	g/cm ³	°C		MPa	GPa
Al ₂ O ₃	2054	3,9	1950	2000	400	400
PSZ-ZrO ₂	2710	5,6	2300	1700	Až 1100	380
SiC	2700	3,1	1600	2400	600	410
Si ₃ N ₄	1900	3,2	1200	1500	1000	410

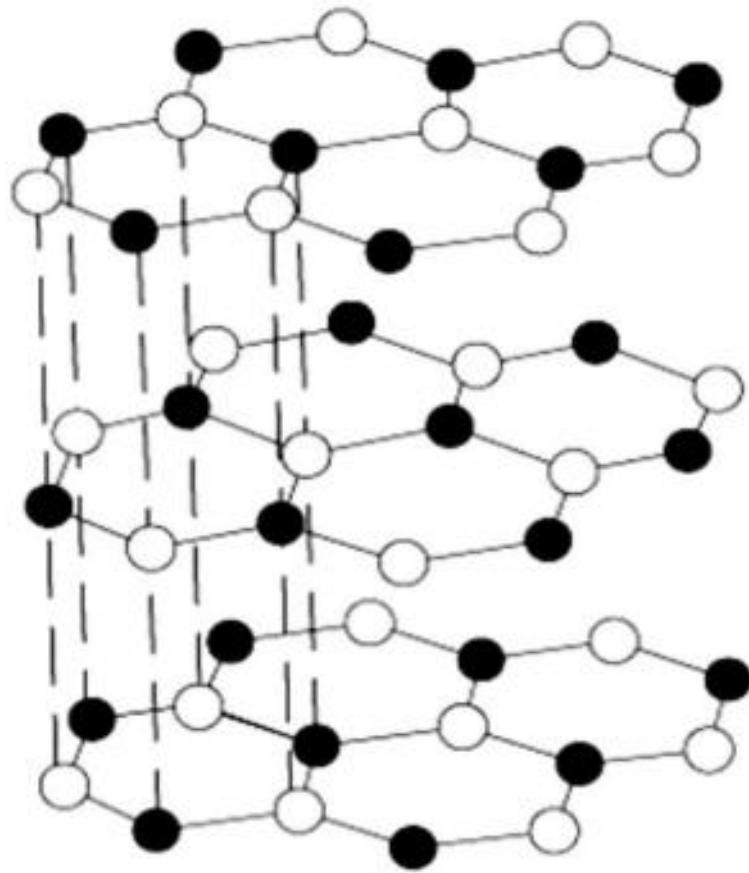
Neoxidová keramika – BN - Boronitridová

- Nitrid boru BN odolává oxidaci do 1000 °C, rozkládá se při 3000 °C.

Dvě krystalické modifikace:

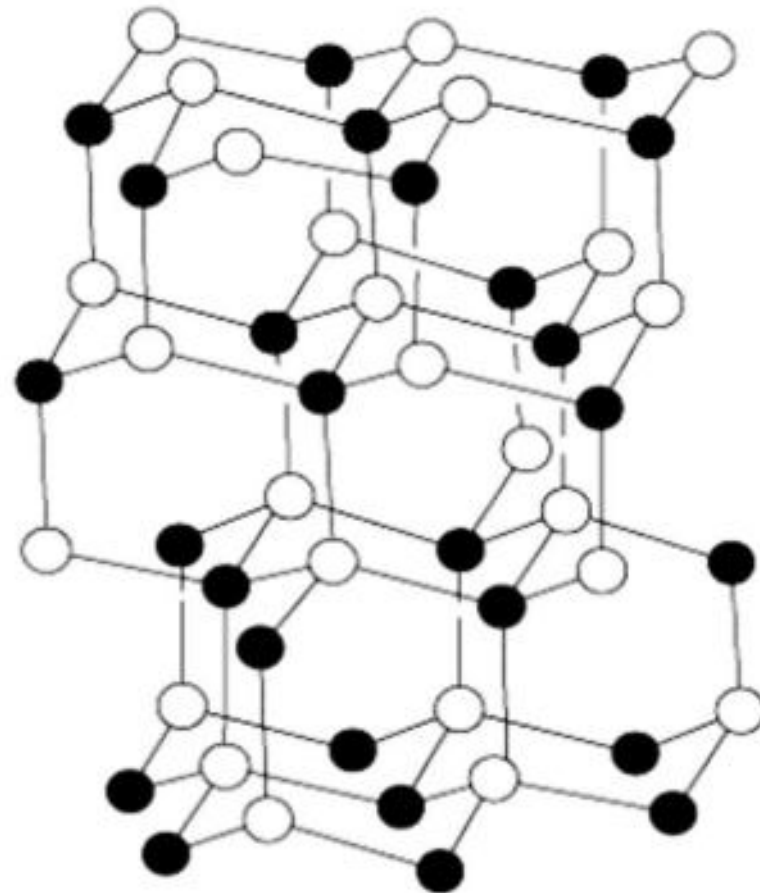
- **Hexagonální forma** – je částečně tvárná, dobře odolává teplotním šokům, slouží na vysokoteplotní součástky – kelímky
- **Kubická forma** – extrémně tvrdá a křehká, odolná otěru, jediný materiál, který se **svou tvrdostí vyrovná diamantu**.

Neoxidová keramika - Nitrid boru BN



(a) Hexagonal Boron Nitride

Layers where nitrogen and boron atoms combined in a hexagonal network are superimposed and have a structure similar to graphite.



(b) Cubic Boron Nitride

Boron and nitrogen atoms combine three-dimensionally replacing carbon atoms in diamond.

Směsné keramiky

TiCN, SiAlON, kombinace keramik $ZrO_2 - Si_3N_4$ atd.,
kombinace keramika – kov – CERMET (karbonitridy titanu
Ti (C, N) + částice sekundárních tvrdých fází (Ti, Nb, W) a
pojivem bohatým na kobalt.



Využití keramiky v kosmickém výzkumu

Nejznámější konstrukční
keramika – tepelný štít
raketoplánu (kompozit C-C,
křemenná slinutá vata,
 Al_2O_3 , SiO_2 , SiC)



USA - Raketoplán Columbia (1979 - 2003), Endeavour (1992 - 2011)...



Spodní strana
– nepoškozený štít



Vrchní strana
- poškozený štít

Raketoplán Buran SSSR

– 1988

Bezpilotní let

!tepelná ochrana **38 tis.**

keramických destiček

Tech.muzeum Speyer



Keramické nosiče katalyzátorů

*Více v přednášce o speciální
materiály pro moderní aplikace*

Tenkové vrstvy – tvrdé, otěruvzdorné

*Více v přednášce o
tenkých vrstvách*

Děkuji za pozornost