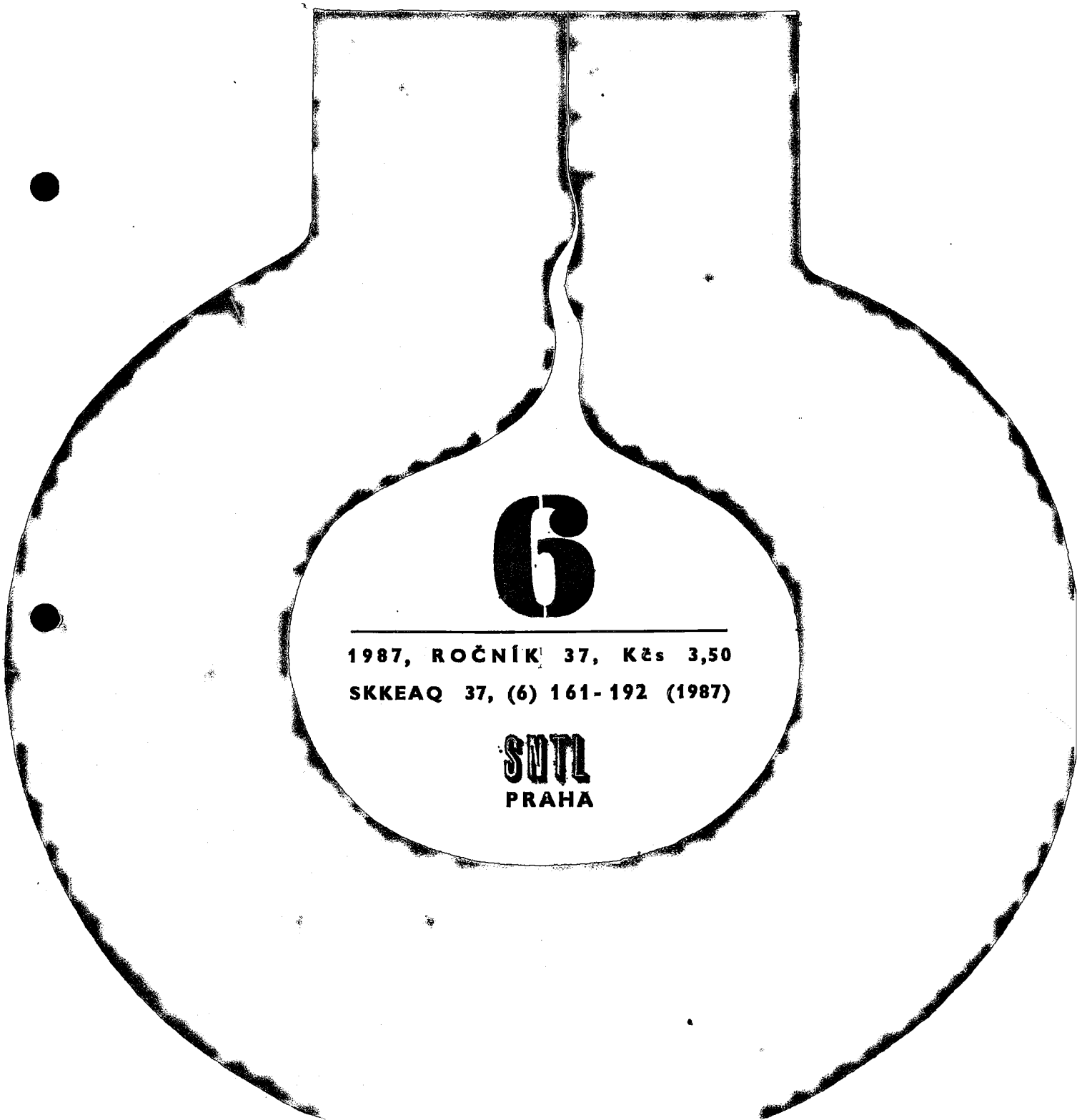
SKLÁŘ A KERAMIK '87

VYDÁVÁ STÁTNÍ VÝZKUMNÝ ÚSTAV SKLÁŘSKÝ, HRADEC KRÁLOVÉ

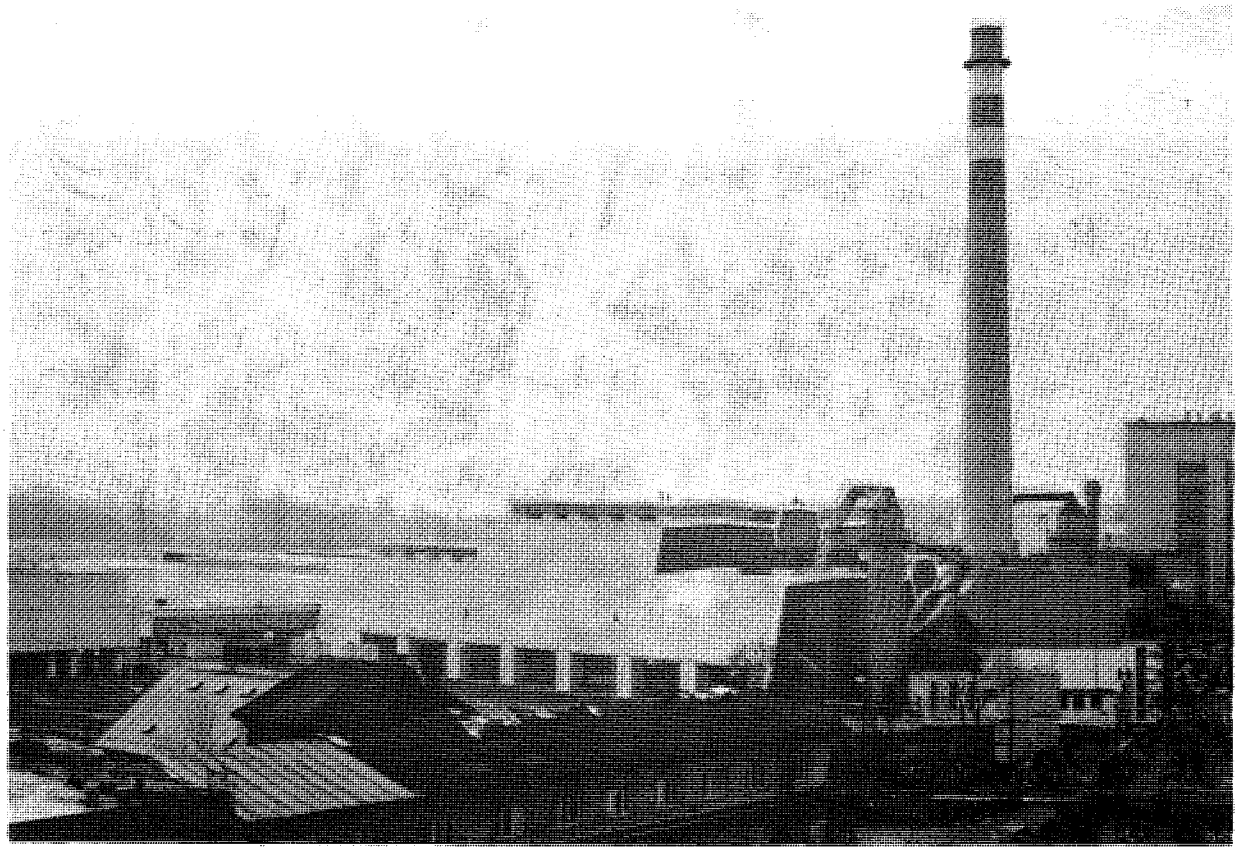


6

1987, ROČNÍK 37, Kčs 3,50

SKKEAQ 37, (6) 161-192 (1987)

SNTL
PRAHA



SKLÁRNA PRO VÝROBU SKLENĚNÝCH DÍLŮ BAREVNÉ OBRAZOVKY VE SKLO UNION OSVĚTLOVACÍ SKLO, K. P., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ PRODUKUJE

Ing. Jiří MANA, CSc.

Rozhodnutím vlády ČSSR byla v osmdesátých letech zahájena výstavba sklárny pro výrobu skleněných dílů barevné obrazovky v závodě Valašské Meziříčí.

Lokalizaci předurčovala výroba skleněných dílů pro černobílou obrazovku, která od šedesátých let je tradiční v základním závodě koncernového podniku. Existovala zde provozně technická základna.

Vhledem k náročným požadavkům na sklovinu obou dílů barevné obrazovky a požadovanou přesnost výlisků byla zakoupena licence výroby od firmy OWENS-ILLINOIS CO. z USA. Strojní zařízení od firmy NIPPON ELECTROC GLASS CO. z Japonska. Oba partneři na projektu spolupracovali.

Stavba měla neobvyklou dynamiku.

Generální projektant: Uniprojekt Praha

Generální dodavatel stavby: Průmyslové stavby, n. p., Gottwaldov

Hlavní výrobní objekty prováděl UNION ENGINEERING BEOGRAD

Generální dodavatel technologie: DIZ ŠKODA Plzeň se 70 dodavateli z ČSSR včetně dodávek investora

Ve špičkových obdobích roku 1984 až 85 bylo na staveništi soustředěno včetně montážníků a techniků

- 850 pracovníků z SFRJ
- 100 pracovníků z PLR
- asi 40 pracovníků z Japonska, USA, NSR, Belgie, Rakouska, Anglie
- asi 1100 pracovníků z ČSSR včetně techniků investora.

Byla to náročná práce hlavně v koordinaci, která vyústila v dodržení termínů stanovených vládou ČSSR:

- zkušební provoz linky konusů byl slavnostně zahájen 20. listopadu 1984
- zkušební provoz linky stínítek v červnu 1985.

Realizace projektu ovlivnila výrobní funkci podniku včetně jeho nižších článků.

Kmenárna je automatická, ovládána 10 mikropočítači. Zásobuje kmeny základní závod a závod Vsetín.

Tavicí agregáty reguluje kontinuálně počítač TDC 2000.

Výstupní kontrolu rozměrovou zajišťuje — mimo další funkce — počítač NEAC.

Pracovní automaty v rafinériích jsou ovládány 10 mikroprocesory. Uplatnění výpočetní techniky v provozu výroby ukazuje na nárocnost technologického procesu a skýtá uplatnění nových profesí kategorie středních i řídících kádrů nebývalého rozsahu ve sklářském odvětví.

V projektu i realizaci závodu je respektována ochrana ovzduší i vod. Tavicí agregáty — odtah spalin — jsou propojeny s elektrostatickými filtry. Čištění odpadních vod zajišťuje objekt o rozloze 250 m². Závod je pro tyto účely vybaven nejmodernější technikou, která odpovídá světovým požadavkům.

Skloviny jsou sledovány, mimo jiné práce, laboratoří. Je vybavena špičkovou přístrojovou technikou. Její realizovaná koncepce odpovídá požadavkům současného vývoje.

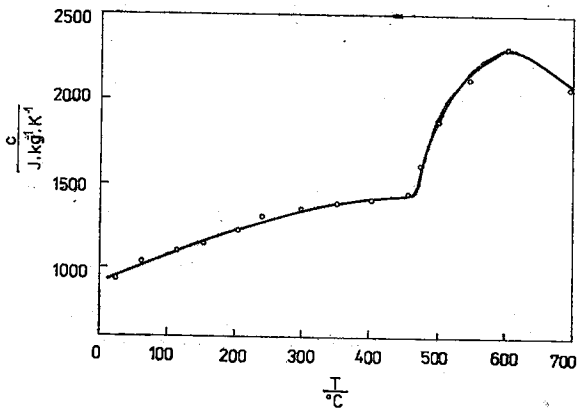
Při budování sklárny nebyly opomenuty také lékařské služby včetně rehabilitace v novém moderním objektu a další sociální vybavení.

Produkcí skleněných polotovarů obrazovek pro barevnou televizi, prozatím o úhlopříčce 22″ a 26″ při vychylovacím úhlu 110°, se stal koncernový podnik SKLO UNION OSVĚTLOVACÍ SKLO Valašské Meziříčí osmým výrobcem tohoto zboží na světě.

pacích zrážkových procesov, pričom rýchlosť fonónov v_f sa výraznejšie nemení. Podľa Debyeovej teórie [9] možno tepelnú vodivosť nekovových kryštálov opísať vzťahom

$$k = \frac{1}{3} v_f l_f c\rho. \qquad (1)$$

Pokles k s teplotou nie je úmerný T^{-1}, ako to vyplýva z teoretického predpokladu, ale je skôr lineárny, čo je zapríčinené tým, že merná tepelná kapacita v spomínanom intervale teplôt s teplotou stúpa a tento vzostup sa zmierňuje až po teplote asi 300 °C a s teplotou sa už takmer nemení až do teploty 460 °C.

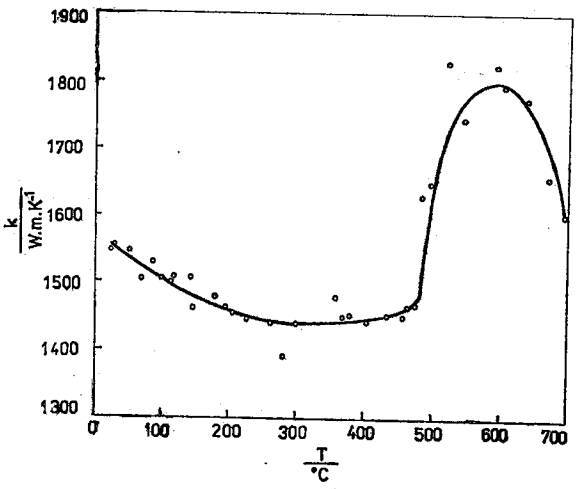


Obr. 4 — Merná tepelná kapacita keramického materiálu ako funkcia teploty

Pri izbovej teplote 20 °C, tepelná vodivosť má hodnotu $k = 1{,}55\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$. Od 250—460 °C je $k \approx 1{,}44\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$.

Priebeh teplotnej vodivosti ako funkcie teploty *(obr. 3)* v intervale teplôt 20 až 460 °C je rovnako podľa očakávania v kvalitatívnej zhode s teoreticky predpokladaným [10] v tom, že vykazuje spočiatku strmý, neskôr volnejší pokles s teplotou. Hodnota teplotnej vodivosti pri teplote 20 °C je $a = 8{,}25 . 10^{-7}\ \mathrm{m^2.s^{-1}}$.

Priebeh mernej tepelnej kapacity v závislosti od teploty je na *obr. 5*. Pri teplote 20 °C hodnota mernej tepelnej kapacity je $c = 960\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$.



Obr. 5 — Tepelná vodivosť keramického materiálu ako funkcia teploty

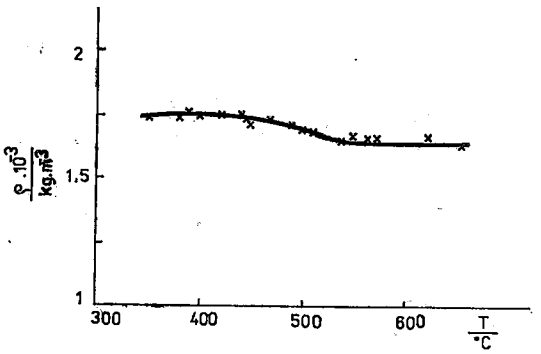
Do teploty 460 °C môžeme teplotné závislosti tepelných veličín meraného keramického materiálu opísať existujúcimi modelmi skonštruovanými na základe fonónovej interpretácie vedenia tepla v nekovových disperzných sústavách (napr. v [10]).

Iná situácia je v oblasti teplôt 460 až 650 °C. Tu sa tepelné vlastnosti materiálu prudko menia. Pôvodcom týchto zmien je v tejto oblasti prebiehajúca endotermická chemická reakcia — dehydroxylácia. Tepelná vodivosť sa prudko zvýši asi o $0{,}35\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$ a vykazuje výrazné maximum pri teplote asi 600 °C. Od tejto teploty hodnoty tepelnej vodivosti strmo klesajú až do konca vyšetrovaného intervalu teploty.

Kvalitatívne rovnaký priebeh má i merná tepelná kapacita s maximom pri teplote 600 °C ($c \approx 2300\ \mathrm{J.kg^{-1}.K^{-1}}$). Podobný priebeh závislosti mernej tepelnej kapacity od teploty namerali na kaolíne A. V. Ralko a kol. v [11].

Teplotná vodivosť od 460 °C prudko poklesne v intervale 100 °C do minimálnej už s teplotou sa nemeniacej hodnoty $a \approx 4 . 10^{-7}\ \mathrm{m^2.s^{-1}}$.

Výsledky merania tepelných parametrov impulznou zábleskovou metódou sú zaťažené chybami, ktoré podľa [17] možno rozdeliť do dvoch navzájom nie celkom nezávislých skupín, a to na chyby pochádzajúce z merania a chyby nepochádzajúce z merania. Prvá z nich je reprezentovaná nepresnosťami kvantitatívneho ohodnotenia veličín vystupujúcich v rovniciach, z ktorých sa počíta meraný parameter. Chyby nepochádzajúce z merania vznikajú ako dôsledok odchýliek skutočných podmienok pri experimente od hraničných podmienok teoretického modelu metódy, z ktorého boli odvodené rovnice pre merané parametre. Naše merania teplotnej vodivosti boli merané s relatívnou chybou ~ 4 %, meranie mernej tepelnej kapacity ~ 6 % a relatívna chyba merania tepelnej vodivosti, ktorá je daná ich súčtom, sa pohybovala okolo 10 %.



Obr. 6 — Hustota keramického materiálu ako funkcia teploty

I keď sa o fyzikálnych vlastnostiach keramických materiálov podarilo získať množstvo experimentálneho materiálu [6, 12], nepodarilo sa vytvoriť žiadny kvantitatívne adekvátny model, ktorý by vystihol ich správanie sa v oblasti teplôt DHX.

DHX je komplikovaný chemický proces spojený s transportom energie a látky, ktorého kinetika je riadená difúziou produktov reakcie (vody a hydroxylových skupín) cez kryštály kaolinitu (resp. metakaolinitu), a ďalej cez keramické teleso. Podľa teoretických úvah [13] by vo všeobecnej transportnej rovnici popisujúcej takýto materiál vystupovalo celkom 14 fenomenologických materiálových

konštánt, ktoré charakterizujú materiál po stránke tepelnej a mechanickej. Je snahou autorov vytvoriť reálne riešiteľný model transportu v tak zložitej mnohofázovej sústave, akú predstavuje keramický materiál. Analýza tohoto problému však presahuje zameranie tejto práce a nebola jej cieľom.

Uvedené vlastnosti DHX procesu keramického materiálu nie sú zohľadnené v teoretickom modeli, z ktorého boli odvodené vzťahy pre výpočet tepelných parametrov impulznou zábleskovou metódou (časť I). Taktiež tento model nezohľadňuje i zmeny parametrov spôsobené zmenou teploty vzorky od impulzu tepelného zdroja. Preto namerané hodnoty tepelných parametrov diskutované v tejto práci je treba považovať za ich efektívne hodnoty.

Záver

Merania tepelných vlastností keramického materiálu (mernej tepelnej vodivosti, mernej tepelnej kapacity a meranej teplotnej vodivosti) ukázali na vhodnosť použitia impulznej zábleskovej metódy na ich stanovenie v širokom teplotnom intervale.

Namerané závislosti v intervale teplôt 20 až 460 °C sú zhodné s teoreticky predpokladanými priebehmi pre disperzné systémy. Tepelná vodivosť klesá s narastaním teploty približne lineárne, merná tepelná kapacita s teplotou narastá a teplotná vodivosť monotónne, približne lineárne, s teplotou klesá.

V intervale teplôt 460 až 650 °C sa prejavuje vplyv dehydroxylačného procesu, ktorý výrazne, takmer skokovo, ovplyvňuje priebeh teplotných závislostí tepelných parametrov materiálu. Hodnoty mernej tepelnej kapacity prudko vzrastajú (tak isto aj tepelnej vodivosti) a teplotnej vodivosti prudko poklesnú.

LITERATÚRA

[1] HOLMES, W. H.: Trans. Brits. Ceram. Soc., **77**, 1978, s. 25.
[2] LYKOV, A. V.: Teoria sušky. Moskva, Energia 1968.
[3] GREGOR, M. — ČIČEL, B.: Bentonit a jeho použitie. Bratislava, SAV 1969.
[4] JOHNSON, H. B. — KESSLER, F. J.: J. Am. Cer. Soc., **2**, 1969, s. 199.
[5] ŠATAVA, V.: Úvod do fyzikální chemie silikátů. Praha, SNTL 1965.
[6] ŠTUBŇA, I.: Mechanické vlastnosti keramického materiálu v teplotnej oblasti dehydroxylácie. [Kandidátská dizertácia.] Bratislava 1980. — FÚ SAV.
[7] BLAŽEK, A.: Termická analýza. Praha, SNTL 1974. 20 s.
[8] BERMAN, R.: Thermal Conductivity in Solids. Oxford, Clarendon Press 1976.
[9] DEBYE, P.: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Berlin, Taubner 1914. 18 s.
[10] KINGERY, W. D. — McQUARRIE, M. C.: J. Am. Cer. Soc., **37**, 1954, s. 67.
[11] RÁLKO, A. V. a kol.: IFŽ, **26**, 1974, s. 886.
[12] KOZÍK, T.: Fyzikálne vlastnosti elektrotechnického keramického materiálu v podmienkach dynamického ohrevu. [Kandidátská disertácia.] Bratislava 1979. — FÚ SAV.
[13] MAJERNÍK, V.: Konference Fyzikálne vlastnosti viacfázovej keramiky. Nitra 1984.
[14] AO 227 642. GEMBAROVIČ, J. — ŠTUBŇA, I. — KLUVANEC, D. — KOZÍK, T.: Držiak vzoriek na meranie tepelných parametrov pevných látok.
[15] RAZNJEVIČ, K.: Handbook of Thermodynamic Tables and Charts. 3rd ed. New York, Mc Graw 1976.
[16] KREIT, F. — BLACK, W. Z.: Basic Heat Transfer. Harper and Row New York 1980, 478 s.
[17] TAYLOR, R. E.: Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., **12**, 1975, s. 141.

KERAMICKÉ KOMPOZITY*

666.3-494
666.59

Ing. Dr. Richard A. BAREŠ, DrSc.
Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha

Materiálový vývoj posledního období, podmíněný potřebou maximálního využití vložené jednotky hmoty a energie, směřuje k cílené tvorbě kompozitních materiálů. Hlavní charakteristikou kompozitů, jejichž návrh a chování jsou značně složitější než dosavadních homogenních materiálů, je jejich strukturnost a existence vnitřních povrchů. Podle mechanismu přetváření a porušování je třeba rozlišovat kompozity tří základních typů. Rovněž většina keramických materiálů, ať tradičních, nebo nových, jsou vícefázové systémy, jejichž chování podléhá obecným zákonitostem platným pro kompozity.

Úvod

Ve snaze účinněji využít surovinové zdroje Země a současně splnit rostoucí nároky na globální a specifické vlastnosti materiálů spojených s rozvojem moderních technologií přechází se v posledních desetiletích od materiálů homogenních k materiálům kombinovaným, k materiálovým soustavám vytvářeným s určitým záměrem, jedním slovem ke kompozitům. U nich chce člověk dosáhnout žádaných vlastností pro specifický účel kombinací vlastností jejich složek a zejména jejich spolupracií. Při charakterizaci nejbližšího historického období podle materiálu, určujícího úroveň a rozvoj industrializace, technologie a konstrukcí, analogií k předchozím věkům — kamennému, bronzovému nebo železnému — je možno jej nesporně označit za věk složených materiálů, kompozitů.

Otázkou je, mění-li se s rozvojem kompozitů, kromě vstupních parametrů, vůbec něco ve způsobu technického myšlení, návrhu strojů, zařízení, staveb. Odpověď je zřejmá — s rozvojem kompozitů se mění celá koncepce navrhování konstrukcí, přístup k navrhování a tím i vzdělání. Základním principem bude, že současně s konstrukcí se bude navrhovat i materiál, z něhož bude konstrukce provedena, jeho složení, uspořádání, struktura. Dostaneme se tam, kam se dostala příroda po mnoha miliónech let evolučního vývoje, k materiálům navrženým k maximálně ekonomickému využití jednotky vložené hmoty.

Tím vzniká situace, kdy musíme všechny složité interakce složek, materiálu i prostředí, problémy synergie, vlivy strukturní, chemické i fyzikální, mechanismy přetváření a porušování a energetických přeměn pochopit, znát a konečně řídit, aby-

*) Zpracováno podle přednášky ze semináře VÚK Plzeň dne 5. 4. 1984

chom byli schopni požadavky konstruktéra splnit. Jsme na počátku tohoto poznání; mnohé zákonitosti byly již prokázány nade vší pochybnost, jiné tušíme, o dalších víme zatím málo.

Klasifikace a parametrizace kompozitů

Všimneme-li si některých základních principů kompozitů a faktorů určujících vlastnosti, můžeme provést jejich, alespoň globální, klasifikaci.

Kompozitem dnes nazýváme každý materiálový systém, který je složen z více než jedné pevné fáze s makroskopicky rozeznatelným rozhraním. Jednotlivé fáze ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu jednak svými vlastními charakteristikami, jednak vzájemnou interakcí. Tím lze dosáhnout toho, že jsou zdůrazněny výhodné vlastnosti složek a potlačeny jejich nevýhodné vlastnosti podle potřeb navrhovaného prvku nebo konstrukce.

Ve všech kompozitech vytváří alespoň jedna pevná fáze makrostrukturní systém, jehož základní charakteristikou je, že může existovat sám, bez přítomnosti další (dalších) pevné fáze. Výhodné jsou zřejmě systémy, u nichž existují dvě nebo více takových stavebně nezávislých makrostruktur. V některých kompozitech bude vytvářet další spojitou (nikoli však s možností samostatné existence) strukturu tekutá fáze (ať plynná, nebo kapalná), jež je v příčinné interakci s okolím. U jiných kompozitů může i značnou část celkového objemu zaujímat tekutá fáze s okolním prostředím nekomunikovaná.

U systémů s více nezávislými strukturami, u tzv. vícestrukturních systémů, ovlivňuje spolupráce těchto struktur — vedle již zmíněné spolupráce složek — významně výsledné vlastnosti. Interakce jednotlivých fází a struktur přináší právě nové kvality materiálu, jež nemohou být dosaženy žádnou složkou samostatně. Předpokladem úspěšné interakce fází je jejich fyzikálně chemická a chemická kompatibilita, minimálně snášenlivost.

U kompozitů může některá fáze mít výrazně fibrilární charakter, u jiných granulární charakter. Častým druhem kompozitů jsou tuhé disperze, v analogii s tekutinami — nasycené nebo nenasycené.

V dalším věnujeme pozornost systémům granulárním. Na první pohled se zdá, že nějaké roztřídění u tak rozmanitých systémů je jen těžko možné. Avšak hlubší pohled do mechanismu přetváření a porušování jednotlivých struktur ukázal, že takové roztřídění je nejen možné, ale zcela nezbytné, chce-li se dospět k zvládnutí cílené tvorby a předpovědi vlastností kompozitu.

Základní hledisko je, zdali do matrice vložená druhá (dispergovaná) fáze je segregovaná, tj. není ve vzájemném přímém kontaktu, nevytváří vlastní strukturu, či zda je agregovaná, tj. její jednotlivé součásti jsou v přímém „silovém" kontaktu, vytvářejí případně vlastní strukturu. Přitom samozřejmě vzniká otázka, co to je přímý silový kontakt. Je to kontakt dvou dispergovaných částic přes vrstvu matrice malé tloušťky, schopný přímo přenášet tok napětí. Tloušťka matrice mezi částicemi je rovna 2—200 μ podle druhu matrice, její viskozity, povrchového napětí, stykového napětí s částicemi, hustoty (molekulové hmotnosti) a prakticky žádným dostupným způsobem zpracování nemůže již být — pod jistou minimální hodnotu — změněna.

Existuje tedy celá řada různých soustav úplně vyplňujících daný prostor, od čisté matrice (tedy homogenního nebo quasihomogenního systému) přes rozptýlené (segregované) částice v matrici, až k systému s dispergovanou fází v nejhutnějším možném (agregovaném) uspořádání, u nichž u všech určující složkou vlastností je matrice. Celou tuto skupinu soustav lze označit za *kompozity I. typu*. Experimentální význam takových soustav, velmi široký a rozmanitý ve svém objemu, dal výsledky různorodé a byly z nich vyvozeny závěry mnohdy i protichůdné. Nejčastěji byl sledován vliv zvyšujícího se množství dispergované fáze do matrice na pevnosti. Většinou autoři vyvodili laicky očekávaný fakt, že příměsí další fáze (nespojenou kohezními vazbami) se pevnost matrice snižuje; jen málokteří si všimli, že za jistých podmínek není pokles pevnosti plynulý, závislý pouze na objemovém poměru fází, ale že se zpomaluje nebo je i negativní, tj. příměsí dispergované fáze se pevnost matrice nezmenšuje nebo dokonce roste. Problém lze řešit úspěšně pouze energetickou analýzou, k níž se nejvíce přiblížili někteří autoři, zkoumající rázovou pevnost (houževnatost) těchto kompozitních systémů. Jde o to, jak je vzniklý systém schopen disipovat dodanou energii, utlumit nebo lokalizovat mikroporuchy, zabránit jejich šíření atd. To je závislé nejenom na objemovém poměru fází (matrice a dispergovaných částic) a na poměru jejich mechanických vlastností, ale i na řadě dalších činitelů:

— poměru přetvárných vlastností fází (modul pružnosti, Poissonův součinitel, mezní přetvoření, modul přetvárnosti, creep, relaxační schopnost atd.),
— poměru kohézních pevností fází a adhézní pevnosti styku,
— poměru povrchu a objemu dispergované fáze,
— poměru primární vnitřní napjatosti od tvorby materiálu k napjatosti od vnějšího namáhání,
— poměru fyzikálních vlastností fází (součinitel teplotní roztažnosti, teplotní, elektrická vodivost atd.).

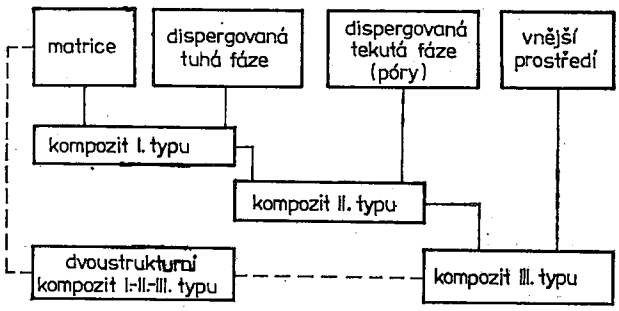
Bylo již uvedeno, že v kompozitech I. typu vyplňuje pevná fáze beze zbytku prostor, který zaujímá materiál (těleso). Od konečného (hraničního) kompozitu I. typu nelze již měnit objem dispergované fáze v daném tělese (dispergovaná fáze zůstává agregovaná); další změna poměru objemu obou fází je možná pouze redukcí matrice, na jejíž místo vstupuje do systému třetí fáze, tekutá. V matrici vznikají uzavřené póry a celkový poměr objemu pevné fáze k objemu tělesa se zmenšuje. Vzniká systém nejméně třífázový, jehož veškeré vlastnosti se diametrálně počnou odlišovat od systémů předchozích. Kompozity tohoto druhu tvoří další samostatnou skupinu, kterou můžeme označit za *kompozity II. typu*. Teoreticky končí tato oblast systémem, u kterého se třetí, tekutá fáze, spojí a vytvoří samostatnou quasistrukturu, čímž je systém kontinuálně spojen s vnějším prostředím. Prakticky ovšem tato hranice nemůže být ostrá, neboť ke spojování jednotlivých uzavřených pórů do spojitých kanálků dochází postupně. Pevná fáze v těchto systémech *nezaujímá* — na rozdíl od I. typu — celý prostor vymezený materiálem. Je-li tekutá fáze ve vakancích matrice plynná, je snadno stlačitelná, je-li kapalná, je zcela nestlačitelná. Vnitřní napjatost primární (od vzniku materiálu), stejně jako vnitřní napjatost sekundární (od vnějších vlivů) systému je se vznikem vakancí jiná, jiná je disipace energie atd. Materiál v případě zaplnění pórů plynnou fází (což je nejobvyklejší) má větší možnost se vnitřně přetvářet bez vzniku mikroporuch a vzniklé mikroporuchy jsou brzy lokalizovány; disipace energie je výraznější. Vnějším

projevem těchto vlivů je např. změna pevností, jak krátkodobých, tak zejména dlouhodobých, zvýšení rázové pevnosti a únavové pevnosti, zvýšení životnosti a snížení citlivosti ke změně vnějších podmínek (např. teploty).

V parametrech určujících výsledné vlastnosti se kromě činitelů, které se uplatňují u kompozitů I. typu (tj. zejména poměru objemu tuhých fází, specifické plochy dispergované fáze a poměru vlastností) objevuje další parametr: poměr tekuté a pevné fáze.

Jakmile se pórovitost systému stane spojitou (aniž by se měnilo uspořádání dispergované fáze, jež zůstává trvale v agregovaném, neměnném uspořádání od počátku kompozitů II. typu), uplatní se další veličina (často rozhodující): vnitřní interakce kompozitu s vnějším prostředím. To opět rozhodujícím způsobem mění chování systému, jež je charakteristické pro *kompozity III. typu.* Dalším nezbytným parametrem, bez něhož se popis těchto systémů neobejde, je tedy vnější prostředí. Pevná fáze zaujímá stále menší část celkového (vnějšího) objemu kompozitu, ubývá matrice až do okamžiku, kdy se prvotní struktura matrice rozpadá a materiál se stává sypkým, nesoudržným.

Zjednodušeně můžeme znázornit základní rozdělení kompozitů podle následujícího schématu: teprve budou-li výzkum i popis a experimentální sledování různých kompozitů podle toho děleny, máme naději dobrat se jednoznačných a syntézy schopných výsledků *(obr. 1).*



Obr. 1 — Klasifikace kompozitů

Pozorujeme-li vlastnosti kompozitů různého typu, např. v závislosti na změně parametru p_f/p_m, kde p_m, resp. p_f je hmotnostní podíl matrice pojiva, resp. dispergované fáze (plniva) v kompozitu, můžeme jednoznačně nalézt markantní změnu v oblasti druhého, někdy též zvaného přechodového typu.

Pevnost (i jiné vlastnosti) ovlivňuje nedokonalost *mikrostruktury látek* tvořících materiál fází, *struktury materiálu fází i struktury kompozitu.* Celistvost struktur je porušena různými kazy, štěrbinami, póry, třeba jen submikroskopických rozměrů. Kazy i nestejnými vlastnostmi složek je způsobeno nepříznivé rozdělení napětí, jeho koncentrace, a umožněn vznik přetvoření vedoucích až k porušení. Zvlášť nepříznivý vliv mají, vzhledem k velkému vnitřnímu povrchu složených materiálů, povrchové kazy fází, neboť z nich působením napětí ve smyku vycházejí kluzné plochy, jež jsou hlavní příčinou nevratných přetvoření a přibližují kritický stav oddělování částic.

Povrchové kazy jsou, kromě účinku povrchových (kontaktních) napětí, také příčinou, že pevnost materiálů je závislá na prostředí, jsou-li v něm látky, které se povrchem přítomných hmot adsorbují. K účinku kazů se připojují účinky vnitřních napětí, vyplývajících z výrobních zákroků (teplotních, mechanických a jiných), jimž se materiál podrobuje při výrobě či využívání, nebo které provázejí jeho vznik (smršťování).

Keramika jako kompozitní materiál

Podívejme se nyní, z předchozího pohledu, na keramiku. Keramiku lze charakterizovat jako umělý vícefázový anorganický materiál s iontovými nebo kovalentními vazbami. Základní surovinou *tradiční keramiky* nebo tzv. *keramiky první generace* je jíl, sestávající hlavně z malých krystalů hydratovaných hlinitokřemičitanů (Al_2O_3, SiO_2 a H_2O). Po vypálení a odstranění vody sestává konečná struktura ze žárovzdorných krystalických složek ve skelné (nekrystalické) matrici, přičemž může jít o kompozit všech tří typů. Systém je složitý, heterogenní, nerovnovážný a nijak zvlášť kontrolovaný: hlavní požadavek je nízká cena. Důležité faktory při její přípravě jsou umění a empirie a fyzikové pevné fáze jsou teprve na počátku v popisu vlastností na základě vlastností jednotlivých fází.

Nová keramika, nebo tzv. *keramika druhé generace,* zahrnuje velmi čisté a hustotně stejnorodé oxidy, karbidy a nitridy, grafit, cermety (keramika v kovové matrici), skla, sklokeramiku, někdy i cement a beton. Současně se přestalo pohlížet na keramiku jako na „neinženýrský materiál", neboť začala plnit požadavky strojního, elektronického a nuklenárního inženýrství, které nemohly být zajištěny konvenčními materiály (kovy). Tyto materiály patří obvykle (s výjimkou betonu) mezi kompozity I. typu.

Nová keramika byla užita nejdříve ve formě „písku" jako abraziva (Al_2O_3 — korundum, SiC — karborundum). Zlepšené výrobní postupy umožnily výrobu v čistším stavu, v plně krystalizovaných tělesech, bez skelné fáze a blízko teoretické hustoty, s pórovitostí <0,5 % proti 5—15 % u vysoce kvalitní tradiční keramiky (Si_3N_4, BN, PbF). Jiné systémy jsou slitiny typu Si-R-O-N, kde R je kov typu Al, Y, Be. Další skupina cermety, tj. materiály z částic krystalické keramiky v 5 až 15 % hm. kovové matrice, se uplatnily především pro obráběcí nástroje (tvrdost). Dále byly vyvinuty cermety s mnohem vyšší částí kovu (30 až 80 %) pro aplikace, vyžadující velmi pevný a houževnatý materiál pro vysoké teploty (lopatky turbín), i když potřebné vlastnosti tím ještě nebyly dosaženy. V současnosti dochází k rychlému a značnému rozvoji zirkonové keramiky a sklokeramiky, ve které sklo je přinuceno krystalizovat kontrolovaným způsobem k vytvoření jemnozrnné keramiky, prakticky bez pórovitosti.

Křehký charakter kovalentní keramiky je způsoben nedostatkem plasticity, tedy malými dislokacemi a vysokou odolností pohybu atomů. Naproti tomu u iontové keramiky jsou dislokace rozsáhlé a odpor pohybu atomů malý.

Porušení obvyklých keramických materiálů nastává při relativně nízkých napětích, při kterých dochází k rozvoji malých trhlin (v krystalech nebo na povrchu). Problém zpevnění keramiky (k přiblížení její pevnosti k teoretické hodnotě) lze řešit tedy buď zavedením jisté plasticity do systému (možná slitinami kovalentní a iontové keramiky, možná vytvořením dvoustrukturních systémů umožňujících jakési makrodislokace), aby mikrotrhliny nevedly k předčasnému porušení, anebo eliminací mikrotrhlin (což je dosaženo např. ve skleněných nebo keramických vláknech). Při vyztužení

keramiky vlákny je zapotřebí, aby vlákna měla vysokou pevnost a vysoký modul (wolfram, tantal, keramika). Protože obvykle matrice není tažná, je nezbytné k disipaci energie a brzdění rozvoje poruch, aby bylo spojení mezi vlákny a matricí slabé.

Výsledkem těchto úvah jsou komplexní keramické materiály vyvíjené v současnosti, tzv. *keramika třetí generace,* jako kompozity C-C-SiC, C-C-TiC atd., na bázi porézního uhlíku, keramika vyztužovaná speciálními supertenkými vlákny apod. Jde vesměs o systémy třetího typu, příp. o systémy dvoustrukturní druhého nebo prvního typu.

Jako příkladu velmi perspektivních materiálů tohoto druhu si všimneme již zmíněného porézního uhlíku.

Připravuje se několika způsoby:

— *z práškového koksu promíšeného s pryskyřicí* se získá vypálením při 750 až 950 °C a následnou grafitizací při 2600 až 3000 °C porézní (vitrézní) uhlík s pórovitostí až 30 %. Následnou impregnací např. furfurylalkoholem a další grafitizací se dosáhne téměř nulová porozita a získá se materiál schopný použití např. pro nádoby nebo obaly palivových článků v některých nukleárních reaktorech. Má vysokou pevnost, nízkou hmotnost, dobrou odolnost vůči teplotním šokům, nízkou nukleární absorbci; nevýhodou je nehomogenita, křehkost, špatná odolnost oxidaci;

— *pyrolýzou termosetické pryskyřice,* kterou jsou spojena uhlíková vlákna (např. furylalkoholový kondenzát) při 1000 °C, následnou grafitací při 1000 až 3000 °C (asi 50 % vláken obj.);

— *chemickou depozicí uhlíku pyrolýzou propanu* na předehřátých (indukčně) vláknech na 1200 až 1400 °C.

V obou posledních případech je výsledná pórovitost 25 až 60 %, s póry hlavně otevřenými Ø 10 až 40 μm, které se mohou následně zaplnit SiC nebo TiC. Výsledný materiál je odolný proti oxidaci až do 1500 °C při stejných nebo lepších vlastnostech než při pokojové teplotě (140 až 160 GPa modul, 500 až 600 MPa ohyb), použitelný např. jako první stěna v nukleárních reaktorech.

Jiné perspektivní systémy, které lze definovat jako systém křehký/křehký, jsou: SiC vlákna v C matrici, SiC nebo C vlákna v keramické matrici, C vlákna ve skle, whiskery v keramické matrici. Vhodný je co nejmenší průměr vláken, což umožňuje jejich malé vzdálenosti a poskytuje velký poměr jejich povrchu k příčnému průřezu, zajišťující malé délky přenosu napětí. Tím jsou omezena napětí vyvolaná trhlinou v matrici (např. při 1 μm vláknech je vzdálenost menší než 0,5 μm pro 50 % obj. obsah). Problémem jsou nepříznivé reakce na styku vláken s matricí (jež mohou drasticky redukovat pevnost vláken) a dále zajištění souhry součinitelů teplotní roztažnosti vláken a matrice.

Závěr

Závěrem lze konstatovat, že keramika svou mnohotvárností skýtá na jedné straně mnoho možností dosáhnout dosud neuskutečněných materiálových met, na druhé straně zahrnuje množství složitých problémů, které se dosud nepodařilo zcela úspěšně vyřešit. Ale keramikou poskytované možnosti skutečně stojí za námahu. Dosavadní úroveň našeho keramického průmyslu je dobrým předpokladem, aby se naše pracoviště zařadila i v poznávání základních zákonitostí a zvládnutí konkrétních moderních materiálů a jejich technologií na přední místo ve světě.

TRENDY VÝVOJE TECHNICKÉ KERAMIKY*

666.59
666.001

Doc. Ing. Jan JAVORNICKÝ, DrSc.
Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha

Rostoucí význam keramiky v technických aplikacích, zvláště ve strojírenství, je diskutován z hlediska zlepšování jejich vlastností pro tyto účely. Realizace možných postupů je probrána v oblasti termomechanické a motorové keramiky. Je ukázáno na nové typy keramiky, vyhovující špičkovým požadavkům, především zirkonové, neoxidové a uhlíkové keramiky a keramických kompozitů. Je též upozorněno na slibné uplatnění skelné uhlíkové keramiky pro biomechanické účely.

Energie, suroviny a materiály jsou základem materiální výroby a jejich optimální sladění je podmínkou efektivnosti národního hospodářství. Nové materiály jsou stimulátorem vývoje nových progresívních technologií, které jsou na nich přímo či nepřímo závislé, a které z jejich existence vycházejí. Novými materiály v tomto smyslu rozumíme jednak modifikace klasických materiálů kovů, nejčastěji intersticiální atomy v řetězových nebo mřížkových soustavách (používané například při povrchových úpravách antikorozních ocelí), které vedou k anizotropii a změněnému elektrickému a magnetickému chování původních systémů nebo slitiny solidifikované za extrémně krátkých časů, jednak sloučeniny dosud jako materiály nepoužívané, např. polovodičové na bázi binárních sloučenin prvků III. až V. skupiny periodické soustavy prvků (např. arzenidů, galenidů, antimonidů), hlubinných zemských vrstev s význačnými tažnými vlastnostmi za vysokých teplot jako pyroxén, olivín, perovskit, čistý polykrystalický nebo amorfní křemík, nová skla, především na nesilikátové bázi, např. fluorová, elektricky vodivé polymery, hemobiokompatibilní polymery, a především celou novou třídu kompozitních materiálů s ohromnou variabilitou vlastností, a tedy i použití. Jejich významnou skupinu tvoří kompozitní materiály s keramickou matricí.

Již z definice keramické hmoty jako materiálu, vyrobeného žárovým zpevněním upravených surovin vyplývá, že inherentní proces slinování vede na strukturu, obsahující jednak zrna různých minerálů nebo skelné vměstky, jednak plynnou fázi, znamenající vyšší pórovitost systému. Již oba tyto strukturní vlivy ukazují, že jde o materiály kompo-

*) Zpracováno podle přednášky ze semináře VÚK Plzeň dne 8. 4. 1984

zitní. Struktura keramiky splňuje však i další znaky kompozitního systému, jako je geometricky definovatelné rozhraní fází a zejména nabytí vlastností, které jednotlivé fáze samostatně nedosahují, čili synergický efekt.

V důsledku chemických a fyzikálních procesů při výrobě jsou keramické materiály zatíženy dvěma nepříznivými vlastnostmi, které dosud snižují jejich technické uplatnění, po jiných stránkách vynikající: *smrštěním,* znesnadňujícím přesnou výrobu složitých tvarů a hybridních soustav, a *křehkostí,* jejíž příčina je jednak v koncentracích napětí u pórů a vesměs i existence trhlin, jednak z rozptylu intenzity vazeb na fázových rozhraních, které vedou ke snížení mechanických vlastností, především schopnosti tvárného přetváření. V řadě případů je důsledkem těchto vlastností, spolu s povahou matrice, závislost koeficientu délkové teplotní roztažnosti na teplotě, a tím nízká tepelná odolnost při náhlých změnách teploty.

Cesty zlepšování vlastností keramiky

Snaha po snížení nebo omezení nevhodných vlastností keramiky (a materiálů vytvářených keramizací vůbec), se ubírá v podstatě třemi směry:
— úpravou výrobní technologie, případně zavedením nových technologií,
— zaváděním keramických materiálů na nových bázích,
— vytvářením nových struktur nebo textur a modifikacemi dosavadních.

Mezi nové technologie, které mohou mít význam i pro výrobu složek kompozitních keramických materiálů, patří ve stručnosti:
— příprava reaktivních prášků pro procesy řízené homogenizace,
— koprecipitace v organických nebo anorganických roztocích určité kyselosti,
— lyofilizace (pronikavé sušení látky předem zmrazené za velkého vakua),
— pyrolýza organických látek (termický rozklad, například suchá destilace),
— depozice z plynné fáze, provázená nebo neprovázená chemickou reakcí, což jsou vesměs pochody zaměřené na získání co nejčistších, definovaných, výchozích surovin,
— plazmové nástřiky,
— slinování za vysokých tlaků a teplot v podmínkách rovnovážných nebo nerovnovážných, tedy v podstatě pochody, zaměřené na ovlivnění fázového rozhraní.

Většina těchto procesů sama o sobě není odborníkům neznámá, méně ujasněné však je povědomí o tom, za jakým cílem jsou aplikovány.

Keramickými materiály na nové bázi se rozumí materiály na bázi oxidů, karbidů, nitridů, boridů, fluoridů atd., tedy prvků, dosud jen speciálně technicky aplikovaných, které je pro novou konstrukční keramiku nutno brát ve vážnou úvahu a které znamenají v podstatě novou úroveň keramiky v porovnání k tradiční.

Jako příklad uvádím keramiku na bázi nitridu bóru (i kompozitní) pro řezné nástroje vynikajících parametrů, ale i pro elektronické obvody, nebo keramiku na bázi fluoridu olova a vzácných zemin, významnou pro konstrukci výkonových diod.

Nové struktury keramiky představuje především vícefázová kompozitní keramika (včetně impregnační fáze), dále skla s řízenou krystalizací a skelně krystalická keramika, průhledná porézní keramika, dnes autonomně rozvíjená oblast cermetů, a konečně tenké keramické filmy, plsť, plátno, papír apod. jako oblast perspektivní.

Z hlediska aplikací se jednotlivé vývojové směry prolínají. Protože předmětem tohoto příspěvku je zdůraznění nových přístupů k řešení problémů keramických materiálů a charakteristika uplatnění kompozitních systémů v technické praxi, všimněme si současných vývojových snah právě v nejvýznamnějších aplikačních oblastech, tj. převážně v termomechanické keramice.

Termomechanická keramika

Žárovzdorná keramika pro vyzdívky a obklady se z výše uvedených důvodů vyznačuje nízkou odolností mechanickému rázu, tedy nízkou houževnatostí a nízkou odolností proti teplotnímu šoku.

Cestou k odstranění těchto nevýhod se ukázalo být vhodné doplnění jejich složek o vlákna (i křehká, keramická) a vytvoření tak dokonalejšího kompozitního systému. Výsledkem byl materiál vyšší pevnosti a houževnatosti. Efekt byl ověřen na hořečnatém hlinitokřemičitém (aluminosilikátovém) a boritokřemičitém (borosilikátovém) skle a na litio-hlinitokřemičité sklo-keramice. Plnivem 20 % až 60 % obj. byla vysokomodulová uhlíková vlákna (Ø 8 μm, dl. 3 mm), krátká neorientovaná i dlouhá vlákna orientovaná, vmísená do granulární kaše žárovzdorné hmoty. Kompozit byl vyráběn tlakem 3,5 až 25 MPa při 700 °C až 1400 °C podle druhu. Nejvyšší pevnosti vzrostly na sedminásobek a lomová práce se zvýšila zhruba 1000krát u orientovaných druhů, u neorientovaných (vlivem vnesených vzduchových pórů) byla pevnost asi o 40 %, ale houževnatost až 150krát vyšší, díky stabilitě trhlin a bariérovému účinku vlákna. Lepší výsledky měly mždy materiály, u nichž technologický postup vyvolával nižší teplotní napětí během výroby.

Motorová keramika

Dosud užívané materiály připouštějí funkční teploty do 970 °C. Jsou to obvykle kombinace speciální kovové slitiny a kompatibilní keramiky typu kovových oxidů, nejvhodněji Al_2O_3. Jejich nevýhodou je zvýšení pohybu dislokací, a tím i plastického toku. Krystalická keramika nemá potřebnou makroskopickou tažnost, její skelná fáze se hroutí již při teplotách, postačujících k viskóznímu tečení. Zlepšení těchto vlastností je nutno hledat cestami snižujícími citlivost na porušení, avšak zachovávajícími charakteristickou nízkou dilataci keramiky.

Zájem se orientuje na neoxidovou keramiku, dovolující teploty do 1400 °C. Tato keramika však (mimo sloučeniny křemíku, které se chrání vytvářením skelného filmu SiO_2 na povrchu) trpí za zvýšených teplot sklonem k oxidaci. Proto se výzkum orientuje na nitridy a karbidy se silnými kovalentními vazbami. Jejich lomová pevnost je asi dvojnásobná proti oxidové keramice a houževnatost o polovinu vyšší, přičemž dilatace vzroste jen mírně, na hodnotu asi poloviční než u oxidu hlinitého.

Nejvýznačnějšími představiteli této keramiky jsou SiC a Si_3N_4. Jejich výroba je však zatím značně technologicky obtížná. Při jejich přípravě nelze počítat s přirozeným slinováním, neboť energetická bilance tohoto procesu není příznivá. Energie vazeb zrn prášku není zde totiž nižší než energie rozhraní pevné fáze a plynu výchozího aglomerátu. Je proto uvažováno doplňovat systém vhodnými příměsemi a slinovat pod tlakem, nebo se orientovat na reaktivní slinování (prášků obsahujících Si, C, event. SiC, v dusíkové atmosféře). Jak patrno,

jsou to procesy nákladné a velmi znesnadňující výrobu složitých tvarů, u reaktivního slinování se nedosahuje potřebné hutnosti, což vede ke snížení korozní odolnosti i životnosti (diferencovaný lom v důsledku soustavného růstu mikrotrhlin atd.). Nejúspěšnější výsledky byly zatím dosaženy přirozeným slinutím SiC z velmi čistých prášků obohacených B a C při teplotách nad 2000 °C, případně u Si_3N_4 znovuslinutím nitridovaného Si.

Perspektivní se jeví vývoj slitin typu Si-Al-O-N (v systému Al_2O_3-Si_3N_4), případně s jiným kovem Y, Be apod., které mají příznivější odolnost než Si_3N_4 a poskytují hutný materiál již při teplotách nižších než u SiC. Jejich nevyhnutelným atributem je čistota a přesné dodržování všech technologických kroků od umletí prášku až po finální povrchové úpravy a systematická kontrola vytváření struktury, aby mohla být zajištěna reprodukovatelnost vlastností výrobku. Prototypové výrobky snášely beze změny tvaru desítky teplotních kilocyklů až do 1370 °C, do 1200 °C při zatížení větším než 600 MPa, čímž překonávají i chování oceli při teplotě místnosti. Zároveň však vykazovaly vyšší tribologické vlastnosti. S použitím těchto materiálů se počítá u turbinových motorů, ale i pro břity řezných nástrojů nebo optiku transparentní pro infračervené záření a další aplikace vzhledem k nesmáčivosti kovy.

Zirkonová a yttriová keramika

Zirkonium (a podobně yttrium) je vodič a žárovzdorný prvek, vhodný pro indukční pece nebo Jouleovy procesy, pro průtahy při tažení vláken, pro keramické kompozity aj. Zirkoniové katody umožňují vytváření vzduchového plazmatu, neboť Zr snáší teplotu 2000 °C i v oxidační atmosféře. Oxidy na bázi zirkonia mají nízkou tepelnou vodivost a koeficient délkové teplotní roztažnosti blízký litině a mohou i jen v milimetrových, plazmově nanášených povlacích na kovovém podkladu fungovat jako tepelné bariéry. Tyto vlastnosti dodávají zirkoniu schopnost fázové transformace (tetragonální v monoklonnou) při snižování teploty. Zároveň však nabývá na objemu a mění tvar, proto není upotřebitelný v čisté formě. Musí být vázán na stabilizátory (Y, Ca, Mg, apod.), které jej převádějí za každé teploty pod teplotou tavení zpět na kubickou, resp. čtverečnou formu. Stabilizované zirkonium je ultražárovzdorné. Jeho schopnost elektrické vodivosti iontového typu se často využívá ve vyhřívacích prvcích (jako je kyslíková sonda). Ve formě pevného aniontového elektrolytu Zr má účelné použití jako pohlcovač kyslíku a tedy regulátor tlaku kyslíku při spalování (pro prvky elektrických ohřevů, vodíkové reaktory atd.). Ale jeho mechanické vlastnosti zůstávají průměrné.

Obsah příměsí vede na „částečně stabilizované Zr", které díky zvláštní mikrostruktuře má výborné mechanické vlastnosti. Tato je charakteristická tetragonální fází uspořádanou v doménách, nebo v multifázovém stavu (kubická matrice a tetragonální metastabilní precipitáty, schopné transformace do monoklonné varianty). Částečně stabilizované zirkonium dosahuje v rozsahu užitných teplot lomového namáhání přes 900 MPa, ale jeho poměrně vysoký koeficient délkové teplotní roztažnosti zůstává nevýhodou při tepelných šocích. Avšak disperze částic zirkonia může být výhodně využita v kompozitním systému s kovovou matricí (Al s 15 % obj. Zr zdvojnásobuje pevnost hliníku).

Optimalizace zirkonové keramiky pro termomechanické aplikace není zdaleko dovršena, ale má slibnou perspektivu při vývoji pístů a hlav dieselových a jiných výbušných motorů.

Speciální cesty řešení nabízejí aplikace ve vznětových motorech, kde je nezbytná koexistence částí kovových a keramických. Jeví se výhodné separovat jejich funkce (přenos namáhání za nižších teplot u kovových a tepelná bariéra vysokoteplotním šokům u keramických). Malá mechanická pevnost avšak i nízký koeficient délkové teplotní roztažnosti keramických materiálů dovoluje uvažovat o nich ve tvaru inkluzí zalitých kovem, který se při solidifikaci smršťuje a upevňuje je „svíracím" efektem.

Pro tyto účely přicházejí v úvahu systémy jako litio-hlinitokřemičitan, případně ochuzený o litiový kordierit, nebo hořečnato-hlinitokřemičitanový titanát hliníku.

Keramické kompozity

Slibnou cestou zvýšení užitných vlastností keramiky jsou kompozitní systémy s keramickou matricí a keramickým vláknovým plnivem. Již prvými systémy Al_2O_3—Al_2O_3, C-SiC, SiC-SiC se podařilo dvojnásobně zvýšit pevnost termomechanické keramiky, trojnásobně zvýšit její rázovou pevnost a téměř pětinásobně zvýšit její únavovou odolnost tepelnému trhlinování u téhož materiálu. Přes tyto příznivé výsledky zůstává však keramika stále značně křehká.

S křehkostí se však lze vyrovnat, jak ukazuje význam, který dnes zaujímá rovněž křehké sklo. Nejde o pouhou náhradu nějakého prvku keramickým, ale o novou konstrukci, technologii, montáž i užití. Je nutno se s takovým pojetím sžít, zvyknout si na ně a v jeho duchu i nově konstruovat.

Všeobecně přicházejí v úvahu i nemechanické vlastnosti keramiky, jako je tepelná vodivost (kdy hraje roli spojitost a nespojitost vodivé fáze), tepelná roztažnost (kde hraje roli tvar částic nebo poloha vláken, pokud mají rozdílné koeficienty po délce vlákna a napříč), elektrické vlastnosti (které lze řešit obdobně jako tepelnou vodivost), optické vlastnosti (významné buď pro vzhled, nebo z hlediska světelné propustnosti, která není nedosažitelná, jak ukazují jemnozrnná hutná keramika na bázi oxidu hlinitého nebo transparentní pěnové sklo poslední doby).

Vzhledem k adekvátním technologiím, tj. lisování nebo formování tlakovým tvářením, přicházejí v úvahu především keramické systémy s náhodně orientovanými, krátkými vlákny. U takových systémů zůstává matrici stále významná úloha v celkové pevnosti systému, dokonce významnější než u systémů s orientovanými vlákny. Na zvýšení pevnosti a houževnatosti se podílí i omezení přetváření matrice mezi vlákny. I když bude kompozit namáhán jednoosově, bude matrice vystavena prostorovému působení napětí, a tím i vyšším nárokům při únavovém namáhání i při malých deformacích. Proto může přes zvýšení objemového podílu vláken lomová deformace klesnout. Obdobně je tomu i při rázovém namáhání. Je proto důležité, aby vlákna měla vysoký modul pružnosti. Tahová pevnost ovšem se zvýšením podílu vláken (asi do 50 % obj.) stoupá, další zvyšování ztrácí význam v důsledku obtíží při zpracování směsí, a tím i snížení pevnosti.

Iniciace trhliny nastává nejspíše uvolněním vazby na rozhraní fází a její rozvoj je řízen tuhostí matrice, což právě u křehkých matric není příznivé. Tepelná degradace struktury kompozitního systému je důsledkem nízké tepelné vodivosti keramiky a rozsáhlé dissipace energie. Proto konstruování keramických systémů by mělo být vedeno

snahou co nejvíce tepla odrážet a energetické procesy vhodně volenými cestami usměrňovat.

Zvážení příznivých i nepříznivých vlivů přesto vede k závěru, že vyztužování termomechanické keramiky vlákny je podstatným přínosem ke zvýšení jejích některých parametrů, chápe-li se ovšem návrh systému jako konstruování kompozitního materiálu. Vlákna redukují trojosou napjatost, i když z hlediska jednoho mechanismu působí vlastně snižování tažnosti, z hlediska druhého mechanismu svého působení ji zvyšují tím, že způsobují „otupování" čel trhlin a bariérovými účinky vedou k větvení, a tím k rozptylu nežádoucí koncentrace mechanické energie. V systémech s krátkými neorientovanými vlákny je možno i predikovat popřípadě životnost materiálu, neboť na tyto systémy lze aplikovat principy a závěry lomové mechaniky (počítat koeficient intenzity napětí a jeho pomocí lomovou energii atd.). Vhodnou volbou matrice, plniva a složení systému lze zlepšit i jejich tepelné chování (např. použití vlákna s vyšší tepelnou vodivostí, než matrice přináší odolnost teplotnímu šoku).

Objemový podíl a rozměry a tvar dispergované fáze jsou u keramiky mimořádně pestré. Pro představu lze uvést dosavadní zkušenosti, které se uvádějí pro konstrukční keramiku *(tab. I)*.

Matrice těchto systémů jsou většinou oxidy, karbidy, Al, Si, Mg nebo nitridy, sklo, hlinitofosforečnan aj.

Plniva přicházejí v úvahu ta, která vyhoví požadovaným teplotám a mechanickým nárokům, což jsou především vlákna. Pro netermální keramiku jsou to známá vlákna skleněná, bórová i polymerní. Pro termomechanické kompozity přicházejí v úvahu vlákna, snášející teploty přes 700 °C, což jsou především vlákna uhlíková a keramická, příp. s povrchovou ochranou, a některé typy vláken kovových (přičemž pro jejich vysokou cenu nepřicházejí pro všeobecné použití v úvahu).

Uhlíková, případně grafitová vlákna s měrnou hmotností 1,50 až 2,75 g/cm^3, která se vyrábějí o Ø 3 až 12 μm, oxidují při teplotě přes 500 °C. Ve vakuu zachovávají své vlastnosti až do 2000 °C. Proto je nutno je před oxidací chránit povlakem, nejčastěji křemíkem. Tato vlákna jsou poměrně citlivá k mechanickému poškození. Jejich kompatibilitu s materiálem matrice nutno ověřovat a v případě potřeby provést povrchovou úpravu.

Uhlíková vlákna pro špičkové kompozity se vyrábějí karbonizací prekurzorového vlákna, kterým je nejčastěji vlákno polyakrylonitrilové nebo celulózové. Vyrábějí se v jakosti HS, UHS (vysoká a velmi vysoká pevnost) s $\varkappa$ = 2,0—2,76 GPa (při E = 200—250 GPa), a HM, UHM (vysoký a velmi vysoký modul pružnosti) s E = 300—560 GPa (při $\varkappa$ = 1,0—2,1 GPa). V poslední době přicházejí však na trh také vlákna vyrobená pyrolýzou termosetovaných sloučenin, extrahovaných ze zbytků po zpracování ropy nebo uhlí. Většinou mají nižší parametry než předchozí typy, některé typy se jim však plně vyrovnají. Jejich předností je mnohonásobně nižší cena, což v technické keramice stojí za pozornost.

Uhlíková vlákna jsou na trhu nejen v rayonovém nebo pramencovém provedení, ale i v pestrém sortimentu předvýrobků jako pásky, sukna (v šířce 7,5 až 140 cm), nebo hybridní tkaniny.

Silikokarbonová vlákna mají proti uhlíkovým pozoruhodné výhody. Vyšší mechanické parametry než uhlíkové ($\varkappa$ = 2,2 GPa, E = 480 GPa) a tepelná odolnost do 1400 °C. Reagují však s některými kovy a snadno se poškozují abrazí. Vyrábějí se chemickou depozicí Si na uhlíkový prekurzor (pak mají tloušťku 0,1 mm), nebo pyrolýzou polymerového vlákna obsahujícího Si (Ø 8—20 μm, nejčastěji 12 μm, dl. 2—44—264 mm).

Kovová vlákna použitelná pro keramiku jsou z titanových slitin, niklových superslitin, případně i beriliová. Vyrábějí se elektrochemickými postupy, depozicí par, případně z tekutého kovu nebo kombinací těchto postupů. Při aplikaci je nutno ovlivnit jejich sklon k reakci s keramikou při vysokých teplotách. Cenově jsou poněkud náročná.

Polykrystalická vlákna jsou mikrokrystalická vlákna různých keramických minerálů, vysoce sintrovaná, případně vlákna na bázi oxidů kovů a jejich kombinací. Pro keramiku jsou zvlášť vhodná svou vysokou pevností a tuhostí i vysokou tepelnou odolností. Jako příklad první skupiny uveďme Si, Al-Si, safír, B_4C, TiC, kolumbit, BN (do 1300 °C), druhé skupiny Al-Co, Al-Cr, Cr-Ca, Si-BO_2, Ti aj. Překážkou jejich rozšíření je zatím vysoká cena.

Významnou alternativou vláknových materiálů jsou lamelární kompozitní materiály. Jsou ekonomicky výhodnější a v rovinných nebo válcových prvcích nečiní jejich výroba zvláštní potíže. Jejich výhodou je stejné chování v rovině jejich uspořádaného složení. Zatím neexistuje kompozitní materiál této struktury s opravdu vysokými vlastnostmi po všech stránkách. Příčinou toho je, že se nedaří vyrobit pásky s týmiž parametry, jako mají vlákna (neboť statisticky obsahují více vad). Pro keramické kompozity s menší mechanickou náročností by však jejich použití bylo výhodné.

Jako lamelární kompozity přicházejí v úvahu systémy vločkové (tj. diskontinuitní), páskové (semikontinuitní) a fóliové (kontinuitní). Materiály těchto plniv jsou stejně rozmanité jako u vláknových kompozitů.

Jako *vločkové plnivo* přichází v úvahu *plnivo kovové*, nerez, Ni, Cu, atd., umožňující vnesení specifických vlastností jako elektrická vodivost, žárovzdornost, barva, *keramické*, především z přírodních minerálů (jílové, mastkové, slídové), přispívající k nižšímu smrštění, tepelnému odporu i koeficientu délkové teplotní roztažnosti systému, nebo *umělé* (grafitové, AlB_2, SiC) pro zvýšení dissipace tepla, hydroizolační materiály a jiné. Zvláště slídové plnivo zaslouží pozornost jako možná náhrada azbestu, a složka snižující elektrickou vodivost, případně zvyšující hydroizolační schopnosti.

Páskové plnivo (SiC, B_4C, Be a jiné kovové) je zatím v důsledku velkého rozptylu parametrů při hromadné výrobě ve stadiu vývoje.

Příklady pozoruhodných kompozitních systémů

Mezi kompozity vhodnými pro keramiku náhradou za bázi Al_2O_3 vzbuzuje zájem *systém* C-SiC, případně C-Si s křemíkovými vlákny potaženými SiB_4, nebo obdobné kombinace C-C, CC-SiC, SiC-SiC atd. Jsou to kompozitní systémy, které se uplatnily při výrobě žárovzdorných lamelárních štítů (plastové matrice se žárovzdornými destičkami) pro vesmírné lodě s vícenásobným vstupem do atmosféry, a jejichž pozemní použití se zaměřuje zejména na kola plynových turbín.

Jde o systémy dvoustrukturní, se shodnými vlastnostmi v tahu a v tlaku, dosahující pevnosti 310 MPa a modulu pružnosti 51 GPa. Použitá technologie výroby vychází z fixované (prostorové) konfigurace uhlíkových vláken a následného vytvoření binární matrice C-SiC, případně Si-SiC, například reakcí uhlíkových vláken s křemíkem při 1450 °C až 1600 °C; vzniká tak kompozit s vlákny SiC, vytvořenými in situ s matricí ze zbývajícího křemíku.

Jsou ovšem možné i jiné technologie, například vycházející z depozice potřebných prvků z plynných par.

Jiné pozoruhodné možnosti, a to i pro velkoobjemově vyráběné kompozity, nabízejí systémy *keramika/póry*. Takové systémy pro speciální použití vznikají sintrováním práškových oxidů Al_2O_3, ZrO_2, BeO, Si_3N_4 v příslušných teplotách. Objemový podíl porézní fáze lze měnit tlakem na práškový kompakt před sintrováním, takže lze připravit i systémy se spojitou pórovitostí. Spojitá pórová fáze může být pak impregnována jinou tuhou fází, čímž vznikne vícestrukturní systém, který (jak vyplývá z teorie kompozitů) má vždy vlastnosti podstatě vyšší úrovně než systém jednostrukturní. Stejným konstrukčním postupem lze dosáhnout ze slabě vypalovaných cihel impregnací jinou fází výrobky, které svými parametry se při nejmenším vyrovnají ostře páleným cihlám, a to při podstatné úspoře tepelné energie.

Uhlíkové biomateriály

Všimli jsme si již, že uhlík zaujímá významné postavení v kompozitní keramice a kompozitních systémech vůbec. Rozmanitost pevných struktur prvku „uhlík" je dávno známa a neomezuje se jen na nejběžnější dvojici (diamant a grafit). Zvláště formy, někdy označované jako „amorfní", se v průběhu posledních dvou desetiletí rozrostly především o uhlíková vlákna, a dále o pyrolytický uhlík a skelný uhlík.

Tato početnost forem je ovšem provázena velkou odlišností fyzikálních vlastností a chemických reaktivit: určité typy jsou dobrými elektrickými vodiči, jiné jsou izolanty, některé jsou křehké, jiné pevnější než ocel. Jsou uhlíky výborně hořlavé a i uhlíky velmi málo oxidovatelné. Ale všechny jsou pozoruhodně biokompatibilní: žádná toxicita, žádné nebezpečné reakce v přítomnosti živých tkání, žádná koagulace při dotyku s protékající krví. Spíše naopak jsou porézní uhlíkové struktury „příjemci" živých buněk, které se v něm zabydlují a bez obtíží vyvíjejí.

Tato zvláštnost vedla již od šedesátých let řadu badatelů a konstruktérů k návrhům náhrad ze skelného uhlíku, který se snadno odlévá: srdečních chlopní a zubních implantátů.

Možnosti nabízené kompozitními materiály dnes dovolují jít dále kombinováním vlastností různých forem uhlíku, někdy velmi rozdílných. Biomateriály současnosti typu C-C využívají vlákna pro jejich tahovou pevnost a pružnost. Avšak kohezní chování, potřebná hustota či trvanlivost se obdrží vložením vláken do pyrouhlíku nebo koksu, více či méně grafitizovaného.

Taková výroba je známa u součástí, určených ke stabilizaci zlomenin (dlahy pro osteosyntézu), k úplnému nebo částečnému nahražení pohybových elementů (endoprotézy kolen a femuru), k opravám šlach pomocí karbonových pásků, k zesilování abdominálních stěn (kýla) nebo chrupavek (ucho) nebo prostě ke kosmetickým modifikacím vzezření implantáty na vhodných místech. Užití uhlíku v kardiovaskulární chirurgii je zvlášť stimulováno krevní kompatibilitou tohoto materiálu a poddajností vláknových kompozitů. Četnými dentisty jsou běžně implantovány uhlíkové zubní protézy.

Přiměřenou technologií pro výrobu takových elementů se jeví chemické ukládání uhlíku v prostředí plynné fáze jako výsledek pyrolýzy plynných uhlovodíků při 1000 °C až 1200 °C na tkanině nebo vláknech uhlíku. Dovoluje libovolně zahustit vláknový substrát variací podmínek a trváním ukládání (kromě výchozího počtu vláken). Tak je možno „šít na míru" materiál žádaných mechanických vlastností a stanovit charakteristiky pórovitosti, velmi důležité pro „rehabilitaci" nebo „viviscenci" uhlíku živými buňkami, což dává naději budoucího opuštění cementu nebo lepidel při fixaci protéz na živé tkáně. Uvedený postup dovoluje celkem snadno přesně tvarovat vyráběnou náhradu a nevylučuje ani provádění určitých protéz in situ. Připouští eventuální nové pokrytí náhrady ochranným povlakem například proti otěru nebo biochemickým činidlům, zvláště pokud je nutné bránit uvolňování mikročástic uhlíku z povrchu implantátu a jejich transportu v organismu.

I když aplikace tohoto materiálu nejsou zatím rozšířené a probíhají intenzívní výzkumy na zvířatech, existuje již několik jedinců s úspěšně provedenými zákroky.

Závěr

Účelem tohoto pojednání je poukázat na nové postupy v problematice, především v tvorbě a použití keramiky. Nejde v tomto smyslu proto o rozlišování keramiky velkoobjemové, vysokotonážní a drobné keramiky elektrotechnické a speciální, ale o její uplatnění ve všech konstrukčních oborech s využitím možností, které dává pro dosažení vysokých parametrů u materiálů běžné produkce, a tím i efektivnosti průmyslové výroby. Jde o uplatnění a rozšíření nové keramiky ve všech konstrukčních oborech ve větší míře a v podstatně širším sortimentu, než je tomu dnes, a položit tak základy technologie příštího století, má-li se postavení našeho průmyslu ve světě udržet alespoň na stejné úrovni, kterou dosahuje dnes.

LITERATURA

[1] Proceedings of the annual conference on composites and advanced ceramic materials, 6th, Ammer. Ceramic Soc., 1982, s. 431—827.

[2] Ceramic for high-performance. Applications, sv. 3. Proc. 6th Army Mater. Technol. Conf., Plenum 1983.

[3] Progress in Science and Engineering of Composites, HAYASHI T., KAWATA K. and UMEKAWA S., ed., IVth Int. Conf. on Composite materials, Tokyo 1982.

KERAMIKA ČISTÍ KOV

Nový filtrační systém odstraňuje efektivně 90 % vměstků z roztaveného hliníku, zinku nebo olova až do zrnění 25 μm. Filtrační postup „Multicast" dodává firma Carborundum Resistant Materials — Europe v Düsseldorfu a dosahuje výkonu až 540 km/min i více.

Podle průtokového množství, druhu kovu, stupně čistoty výchozí taveniny a podle filtračního tlaku může jedním filtračním agregátem projít až 360 tun kovu. Přestavbu lze provést během 40 minut. Standardní model MC4 je určen k filtraci tavenin až do 18 tun.

Patentovaný filtr Multicast je vyráběn podle požadavků zákazníka a sestává z pevné a tuhé zrnité hmoty Al_2O_3, která je hluboce rozpukaná, aby se dosáhlo velké filtrační plochy. Filtr se podstatně liší od ostatních konvenčních filtrů tím, že ho není nutné čistit.

Keramische Ztschrft., 38, 1986, č. 7, s. 388

MINULOST A PŘÍTOMNOST JEDNÉ SKLÁRNY

(KARLOVARSKÉ SKLO MOSER KARLOVY VARY V LETECH 1857—1987)

666(09)
666.1.006(437.1)

Antonín LANGHAMER

V článku je zajímavou formou popsána minulost a přítomnost sklárny MOSER Karlovy Vary a její zvláštní postavení s odlišnou charakteristikou výrobků ve srovnání s jinými sklárnami o. p. Crystalex Nový Bor. Autor hledá nejvýhodnější provázání minulosti a přítomnosti s výtvarnou perspektivou, která by byla pro sklárnu MOSER Karlovy Vary nejpříhodnější.

Skláren, které se dovolávají vlastních výrobních tradic, máme několik, ale jejich přístup k nim je již na první pohled rozdílný. Například Chřibská. Její podíl na rozvoji severočeského sklářství byl značný, ale nynější závod 3 oborového podniku Crystalex má se sklárnou, která byla v provozu již začátkem 15. století, velmi málo společného. Jeho výrobní program se zrodil až v padesátých letech s příchodem několika sklářských mistrů a výtvarníka Josefa Hospodky.

Nebo Harrachov. Nejstarší písemné svědectví o sklárně je z roku 1712. Po léta patří k našim nejpokrokovějším, některé v minulosti proslavené výrobní postupy spolehlivě ovládají zaměstnanci závodu 7 oborového podniku Crystalex dodnes, ale zpravidla jich využívají jinak než jejich předchůdci, protože i celý výrobní program harrachovské sklárny se po příchodu výtvarníka Milana Metelák změnil.

Z hlediska věrnosti tradiční výrobní orientaci zdá se nejpoučnějším příkladem národní podnik Karlovarské sklo MOSER v Karlových Varech. Nepatří k nejstarším u nás, ale dodnes vyrábí a úspěšně exportuje nápojové soubory a další předměty, od jejichž vyvzorování uplynulo padesát, sedmdesát i více let. O podnicích, které spoléhají na nesčetněkrát prověřené výrobky a neusilují o rozsáhlou inovaci, se příliš lichotivě nepíše a nehovoří, ale o karlovarské sklárně to prozatím neplatí. Jen několik málo skláren na světě totiž dokáže svými před léty poprvé vyvzorovanými předměty uspokojit požadavky i dnešních náročných spotřebitelů. Karlovarské sklo MOSER k nim patří.

O to víc nás mrzí, že o tvůrcích dodnes úspěšných výrobků víme velice málo. Dr. Alena Adlerová před časem shromáždila dostupné informace o technologickém a výtvarném vývoji sklárny, jejích návrhářích a externích spolupracovnících, upřesnila vznik nejžádanějších souborů, ale její práce přinesla více otázek než uspokojivých odpovědí, protože podnikový archiv, před lety neuváženě skartovaný, mlčí... Nevíme, proč si právě tato sklárna brzy po svém založení vydobyla jedno z předních míst mezi domácími výrobci skla a úspěšně obstála i v mezinárodní konkurenci, jak vznikaly nové návrhy a kdo se podílel na jejich zrodu. Zajímalo by nás, jak se měnily představy o nově vznikajících výrobcích od prvních tvarových studií až k definitivním návrhům. Nepochybně by mnohé v tomto směru získané zkušenosti příznivě zapůsobily i na přítomnost a budoucnost karlovarské (a nejen karlovarské!) výroby a usnadnily překonávání výtvarné stagnace posledních let. Karlovarským nepochybně patří jedno z nejčestnějších míst mezi skláři, kteří přispěli k novodobému rozkvětu celého výrobního odvětví. Citlivě a včas odpovídali na důležité vnější podněty, ale nepodléhali módním vlivům s omezenou životností. (I na některé z nich pohotově odpovídali a z mezinárodních výstav si za originální nápady přiváželi medaile nebo čestná uznání.) Provozně domyšlené, tvarově ušlechtilé a kvalitně provedené předměty uměli nejen navrhnout a vyvzorovat, ale v požadovaném množství i vyrobit a po léta v nezměněné kvalitě dodávat stálým i příležitostným zákazníkům. Těmito vzácnými vlastnostmi se Karlovarští rádi pochlubí i dnes. Jejich skláři, brusiči a rytci se řemeslnou zručností svým předchůdcům vyrovnají a v produktivitě práce je i předčí, takže stále platí, že Karlovarské sklo MOSER výrobní tradice chrání a rozvíjí. Spoléhá přitom na zručnost svých dělníků a mistrů, technickou i výtvarnou invenci vlastních a externích spolupracovníků; nezdůrazňuje zásluhy jednotlivců na úkor kolektivu, protože nezapomíná na to, že i všechny v minulosti dosažené úspěchy byly poznamenány dobrou spoluprací všech zúčastněných.

Karlovarské sklo MOSER vyrábí a nejčastěji prostřednictvím Skloexportu prodává nápojové soubory, broušené předměty (Fantazie) a umělecké rytiny v luxusním provedení z kvalitní sodnodraselné skloviny. Reprezentuje českou sklářskou kulturu v průmyslově vyspělých zemích, ale nereprezentuje ji (až na ojedinělé případy) výrobky poznamenanými pokrokovým myšlením našich sklářských výtvarníků. A to je jeden z hlavních důvodů, proč o budoucnosti podniku přemýšlíme s obavami...

V západočeských lázních pracovali jednotliví malíři, rytci a brusiči skla od konce 18. století, ale přednostně vyráběli upomínkové a dárkové předměty pro bohaté lázeňské hosty. Někteří tam žili po celý rok, někteří jen o hlavní lázeňské sezóně. Na jejich zkušenosti navázal Ludvík Moser (1833 až 1916), když se v polovině minulého století — roku 1857 — rozhodl založit v Karlových Varech vlastní sklářskou dílnu s prodejnou skla, kterou nejdříve umístil v domě U města Výmaru, potom v domě U zlatého klíče a roku 1865 přestěhoval do domu U červeného orla, kde má Karlovarské sklo MOSER reprezentační prodejnu dosud.

Vyučil se rytcem skla u Andrease Mattoniho, ale hlavní příčinou jeho pozdějších úspěchů nebylo vlastní rytecké umění, ale podnikatelské a organizátorské schopnosti. Se vzácnou předvídavostí využil nového rozkvětu západočeských lázní. Do roku 1892, kdy nechal ve Dvorech u Karlových Var postavit huť s brusírnou, malírnou, ryteckou dílnou a stálou sklářskou výstavou, objednával potřebnou surovinu v šumavských sklárnách — nejčastěji v Mayerově sklárně v Adolfově-Vimperku, ale zaměstnával nejlepší karlovarské brusiče, rytce a malíře. Příležitostně pro něj pracovali i skláři ze Šumavy a Kamenického Šenova. Začínal upomínkovými předměty, ale brzy přešel na výrobu broušených a rytých souborů, mís, žardiniér, váz, toaletních a kuřáckých souprav. Zájem o broušené a ryté sklo mu nebránil v příležitostné výrobě malovaného skla. Již roku 1878 obeslal světovou výstavu v Paříži předměty bohatě zdobenými barevnými smalty v orientálním stylu, aby vyhověl poptávce po historizujících motivech.

Lázeňské prostředí bezprostředně ovlivňovalo Moserovu výrobu od začátku. Starší historie sklárny se časově kryje s obdobím velkého rozkvětu Karlových Var. Zatímco před rokem 1848 se počet návštěvníků ustálil asi na pěti tisících za sezónu,