

### Konštrukčná keramika 1

1. **Definícia a základná charakteristika.** Keramické materiály sa používajú už tisícročia. Boli vybudované obrovské keramické objekty, ktoré pretrvali dlhšie ako iné človekom vytvorené konštrukcie (pyramída v Gize, Forum Romanum, Veľký čínsky múr). Prvé náradia a zbrane boli vyrobené z kremeňa a hrčiarске výrobky, vyrobené pred 5000 rokmi sa dochovali doteraz. Keramické materiály neodolávajú dynamickému namáhaniu ako kovové zliatiny, **ale ich korózna odolnosť a odolnosť proti opotrebeniu je bezkonkurenčná.**

Sortiment keramických materiálov sa v období rokov tesne pred a po II. svetovej vojne podstatne rozšíril z pôvodne ohraničeného počtu silikátových zlúčenín (klasická keramika ako porcelán a pod.) na mnohonásobný počet nových keramických hmôt (ktoré často vôbec neobsahujú zlúčeniny kremíka), najmä v súvislosti s rozvojom priemyselnej elektrotechniky a zvlášť potom elektroniky. Tieto materiály sa vyrábajú spekaním z práškov. Prevažná časť hlavnej zložky, ktorou je anorganická zlúčenina nekovového charakteru, je kryštalická, často však obsahuje i minoritnú sklenú fázu. **Moderná technická keramika (advanced ceramics) sú polykryštalické materiály na báze anorganických zlúčenín nekovového charakteru, pripravované spekaním z práškov.**

**Modernú technickú keramiku rozdeľujeme na jemnú funkčnú keramiku (špeciálne elektrotechnické materiály) a jemnú konštrukčnú keramiku (na namáhané súčiastky a nástroje).**

Hlavnou nevýhodou konštrukčnej keramiky je jej krehkosť, z ktorej vyplýva možnosť krehkého lomu ako dôsledok statickej únavy, mechanických alebo tepelných rázov. Krehké materiály sa doteraz ako konštrukčné prakticky nevyužívali a je preto s nimi pomerne málo skúseností. Rozvoj využívania konštrukčnej keramiky je preto nerozlučne spojený jednak s výskumom možností zvýšenia húževnatosti keramiky, jednak s vývojom prístupov ku konštrukčným výpočtom i skúšaním týchto materiálov.

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

2. **Príčiny krehkosti a možnosti jej zníženia.** Odlišný typ medziatómovej väzby a odlišný typ kryštalovej štruktúry konštrukčnej keramiky je *základnou príčinou krehkosti*. Pri kovoch a zliatinách sa uplatňuje prednostne väzba kovová, zatiaľ čo pri keramike väzba kovalentná alebo iónová. V kovoch vďaka kovovej väzbe, ktorá nemá charakter lokalizovanej (miestne definovanej) väzby, je pohybujúca dislokácia len vo veľmi malej miere ovplyvňovaná väzbou medzi kationmi a elektrónmi (obr.6.1a) a stretáva sa len s nevelkým odporom. Naproti tomu kovalentná väzba je lokalizovaná tým, že atómy, ktoré ju tvoria sú skoncentrované medzi viazanými atómami; pohybujúca sa dislokácia musí mať energiu potrebnú na porušenie tejto väzby (obr.6.1b), ktorá sa voči dislokácii chová ako pružná priečna prekážka. V iónovej keramike je pohyb dislokácií vo väčšine kryštalografických rovín veľmi obťažný (napr. vo vodorovnej rovine na obr.6.1c sa musia premiestňujúce sa ióny prekonať odpudivé sily rovnakých iónov, ponad ktorými sa premiestňujú), len v niektorých výhodne orientovaných rovinách ľahký (napr. v rovine pod uhlom 45° na obr.6.1c, pretože pohyb dislokácie zloženej z Na<sup>+</sup> sa nepremiestňuje nad rovnakými iónami, pôsobiacimi odpudivou silou). Zvyčajne prevažuje vplyv nevýhodne orientovaných rovín. Z uvedených dôvodov vyžaduje pohyb dislokácií v kryštalických látkach s prevládajúcou kovalentnou alebo iónovou väzbou veľké Peierlsovo-Nabarrovo napätie a je pre ne charakteristická malá pohyblivosť dislokácií

FÓLIA Schémy prechodu dislokácií cez jednotlivé druhy medziatomárných väzieb: **a** - kovovú, **b** - kovalentnú, **c** - iónovú

Pre keramiku je ďalej charakteristické, že v porovnaní s kovmi kryštalizuje v zložitejších mriežkach, ktoré neumožňujú dostatočnú manévrovateľnosť. Príklady sú uvedené na obr.6.2. Oxid horečnatý MgO, ako typický predstaviteľ ionovej keramiky má jednoduchú kubickú mriežku, v ktorej vrcholoch sú striedavo umiestnené ióny Mg a O. Karbid kremíka SiC patrí medzi kovalentnú keramiku a má kubickú mriežku diamantového typu. Kryštalické mriežky keramiky nevyhovujú podmienke, že v polykryštalických látkach musí byť min. 5 nezávislých sklzových systémov (tzv. Misesovo kritérium), aby sa pri plastickej deformácii mohli jednotlivé zrná navzájom tvarovo prispôbiť a nevznikli medzi nimi trhliny z geometrických dôvodov (nedostatočná manévrovateľnosť dislokácií).

FÓLIA Príklady kryštalických mriežok keramiky: a) MgO, b) SiC

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

**Hlavnou a prakticky jedinou nevýhodou konštrukčnej keramiky je jej krehkosť, ktorá vyplýva zo zložitej kryštalovej štruktúry (zlá manévrovateľnosť dislokácií) a najmä kovalentnej alebo iónovej väzby medzi atómami hlavnej polykryštalickej zložky (zlá pohyblivosť dislokácií). Táto vnútorná stavba prakticky vylučuje schopnosť plastickej deformácie dislokačnými mechanizmami.**

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

Existuje niekoľko ciest k zvýšeniu húževnatosti konštrukčnej keramiky:

- Zabezpečenie schopnosti plastickej deformácie inými mechanizmami (ako mechanizmami založenými na pohybe dislokácií). Takýmto mechanizmom môžu byť predovšetkým sklzy po hraniciach zrn, známe napr. u superplastických materiálov (kap.5.2). Základným predpokladom je zmenšovanie zrn, u keramiky navyše zníženie pórovitosti a odstránenie sklennej fázy na hraniciach zrn. Požiadavka vysoko homogénneho jemnozrnného jednofázového materiálu sa môže dosiahnuť vysokou čistotou východiskového prášku a využívaním takých metód ďalšieho spracovania, ktoré zabezpečia vysokú hustotu (napr. izostatické lisovanie za tepla). Touto cestou sa dosahuje pevnosť v ohybe 500 až 1000 MPa (tab.6.2). Mimoriadne plastické vlastnosti vykazuje nanokryštalická keramika (kap.5.4).
- Zabezpečenie zvýšenia lomovej húževnatosti fyzikálnym spojením s húževnatým materiálom. Ide najmä o kompozity keramika - kov. Vyvíjajú sa aj čisto keramické kompozity, t.j. s keramickou maticou (napr.  $Si_3N_4$ ), vystuženou keramickými vláknami alebo whiskermi (napr. SiC). Očakáva sa, že na tejto báze sa získajú keramické materiály s najväčším zvýšením lomovej húževnatosti.
- Zabrzdenie šírenia trhliny fázovou premenou, indukovanou na jej čele vysokým napätím. U ocelí TRIP je známy mechanizmus spevňovania napäťovo indukovanou martenzitickou premenou. Analogicky využiteľnou fázovou premenou v keramike obsahujúcej  $ZrO_2$  je premena tetragonálnej allotropickej modifikácie  $ZrO_2$  na monoklinickú (kap.6.2).

3. **Druhy konštrukčnej keramiky.** Jednotlivé známe materiály možno rozdeliť do troch hlavných skupín:

- Zirkoničitá oxidová keramika - materiály s typicky konštrukčnými aplikáciami na báze  $ZrO_2$  alebo na báze iného oxidu ( $Al_2O_3$ ) s prísadou  $ZrO_2$ .

2. Nitridická keramika - materiály na báze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (príp. fáz sústavy Si-Al-O-N).

3. Keramika na báze SiC.

Charakteristické vlastnosti sú v tab. /FÓLIA.