

Přehledný referát

ZVYŠOVÁNÍ PEVNOSTI KERAMIKY

JAROSLAV MENČÍK

Vysoká škola strojní a textilní, Hábkova 6, 461 17 Liberec

ÚVOD

Keramické materiály mají řadu vlastností tepelných, chemických a jiných, které je činí nepostradatelnými pro technickou praxi. V souvislosti s rozvojem techniky vysokých teplot, chemického průmyslu, elektrotechniky, medicíny a dalších oborů jejich význam stále roste. Určitou překážku jejich použití však představují jejich méně příznivé vlastnosti mechanické: křehkost, obvykle nižší pevnost v tahu ve srovnání s kovovými konstrukčními materiály, rozptýl pevností a často i pokles pevnosti s dobou zatížení. Existuje proto snaha tyto vlastnosti zlepšovat.

V podstatě lze říci, že za mechanické vlastnosti keramiky je odpovědná její struktura. Vazby mezi atomy hlavních složek keramiky silikátové, oxidové i bezkyslíkaté jsou obvykle iontové nebo kovalentní, popř. smíšené, o vysoké pevnosti. Struktury krystalů přítomných ve střepu jsou složité, skelná fáze má uspořádání chaotické. To vše má za následek extrémně nízkou plasticitu (schopnost trvalých změn tvaru) a sklon k porušení spíše odtržením než usmyknutím. Charakter výroby a mikrostruktura keramiky má zase za následek přítomnost velkého počtu různých trhlin, pórů a dalších vad ve střepu. Při zatížení působí tyto vady jako koncentrátoři napětí. Dostupí-li zatížení určité výše, dojde v kořeni nejnebezpečnějších trhlin k překonání vazebních sil a k oddělování atomů. Protože plastické deformování v těchto místech i jemu odpovídající spotřeba energie je minimální, šíří se trhlina snadno dále. Důsledkem je již zmíněná křehkost a nízká pevnost v tahu. Při růstu trhliny se někdy uplatňují chemické aj. vlivy okolního prostředí, což vede k časové závislosti pevnosti.

Při zlepšování mechanických vlastností keramiky představují velkou pomoc jednak poznatky o její struktuře, jednak tzv. lomová mechanika, která se zabývá otázkami porušení těles s trhlínami. Samotné keramice, její struktuře a vlastnostem je věnována četná literatura; z monografií uveďme např. [1—4]; pokud se týče lomové mechaniky, lze získat první představu z přehledných referátů [5, 6]; k podrobnějšímu studiu jsou vhodné např. knihy [7—10].

Zde se pokusíme shrnout hlavní cesty ke zlepšování pevnostních vlastností keramiky na základě poznatků o její struktuře a na základě zákonitostí lomové mechaniky. Je ovšem nutno mít trvale na zřeteli, že při vývoji nových materiálů, a zejména výrobků nestačí omezit se pouze na hledisko pevnosti. Ani poměrně vysoká pevnost ještě nemusí zaručit spolehlivou funkci výrobku, který je např. vystaven prudkým teplotním změnám a má velkou teplotní roztažnost a malou tepelnou vodivost. V řadě případů zase dochází k různým degradačním procesům, ať již následkem střídavých změn teploty, chemického působení okolního prostředí nebo mechanického poškozování, které původní vysokou hodnotu pevnosti snižují. Celou problematiku je proto nutno chápat obecněji a zaměřovat se spíše na zlepšování odolnosti proti porušení při určitém způsobu namáhání. To znamená přihlížet ke všem čini-

telům, které se mohou uplatnit při lomu nebo k němu mohou napomoci, ať již jde o tepelnou vodivost nebo chemické vlastnosti, ale i o celkové konstrukční řešení daného předmětu.

OBEČNÉ CESTY KE ZVYŠOVÁNÍ ODOLNOSTI KŘEHKÝCH MATERIÁLŮ PROTI PORUŠENÍ

Základní způsoby zvyšování pevnosti křehkých látek ukazuje názorně lomová mechanika, zejména díky přesné formulaci kritéria porušení, popisu průběhu lomového procesu jakožto postupného šíření trhliny, a definování různých pomocných veličin, jako je např. faktor intenzity napětí K , charakterizující sílu napěťového pole v okolí kořene trhliny, nebo měrná lomová energie G , udávající množství energie potřebné na rozšíření trhliny o jednotku plochy.

V nejjednodušším případě, kdy se neprojevuje únava materiálu při zatížení, dochází k lomu, resp. k samovolnému rychlému šíření trhliny, jestliže faktor intenzity napětí na nejnebezpečnějším defektu dosáhne určité kritické hodnoty K_c . (Na rozdíl od pevnosti, která se vzorek od vzorku mění v závislosti na velikosti přítomných vad, představuje kritická hodnota K_c , označovaná též jako lomová houževnatost, fyzikální konstantu daného materiálu, kterou je možno zjišťovat experimentálně.) Pro základní případ prostého rozevirání trhliny, označovaný indexem I , se uvedené lomové kritérium zapíše ve tvaru

$$K_I \equiv \sigma Y \sqrt{a} \geq K_{Ic}, \quad (1)$$

kde σ je jmenovité napětí v okolí trhliny nebo vady, stanovené jako kdyby zde žádná trhlina nebyla, a je délka nebo jiný charakteristický rozměr trhliny, a Y je součinitel, charakterizující tvar tělesa a trhliny a způsob zatížení. Vyjádříme-li jmenovité napětí σ v okolí trhliny jako součet (jmenovitého) napětí σ_0 vyvolaného vnějším zatížením, a vnitřních pnutí σ_{int} , a přihlédneme-li k relaci mezi lomovou houževnatostí K_{Ic} a měrnou lomovou energií G_{Ic} ,

$$K_{Ic} = \sqrt{EG_{Ic}}, \quad (2)$$

kde E je modul pružnosti v tahu daného materiálu, můžeme lomové kritérium (1) přepsat:

$$\sigma_0 = \frac{K_{Ic}}{Y \sqrt{a}} - \sigma_{\text{int}} = \frac{\sqrt{EG_{Ic}}}{Y \sqrt{a}} - \sigma_{\text{int}}, \quad (3)$$

přičemž σ_0 vlastně představuje technickou pevnost.

Odolnost proti porušení je tedy obecně možno zvýšit:

- a) zmenšením rozměru nejnebezpečnějších vad (a),
- b) zmírněním nebezpečnosti tvaru defektu (Y),
- c) zmenšením nepříznivých (tahových) vnitřních pnutí σ_{int} , pocházejících z výroby, nebo naopak vyvoláním tlakového předpětí v oblasti nejnebezpečnějších defektů,
- d) zvětšením lomové houževnatosti K_{Ic} materiálu, zejména zvýšením energie potřebné pro šíření trhliny, G_{Ic} . (Vliv samotného modulu pružnosti E může být víceznačný, jak uvidíme dále.)

Kromě toho se odolnost proti rozrušení zvýší jakýmkoliv úpravami, jež vedou ke snížení vnějšího (jmenovitého) napětí při daném zatížení.

U některých materiálů se projevuje závislost pevnosti na době zatížení, popř. závislost doby do lomu na velikosti zatížení. Uvedený jev je způsoben tím, že korozním aj. účinkem okolního prostředí dochází ke zvětšování přítomných vad v napjatém materiálu již při napětích nižších, než by odpovídalo kritériu (1), resp. (3). Tento tzv. subkritický růst trhlin probíhá velmi malou rychlostí až do doby, kdy faktor intenzity napětí na nejnebezpečnější trhlíně dosáhne kritické hodnoty (při daném napětí) a lom přejde do rychlé fáze. Celý proces může podle velikosti zatížení a dalších podmínek trvat sekundy až roky.

Jak bylo prokázáno experimentálně, závisí rychlost růstu trhliny nikoliv pouze na velikosti působícího napětí nebo na velikosti trhliny, ale na faktoru intenzity napětí, který oba tyto činitele slučuje. U řady materiálů (sklo, porcelán nebo slinitý Al_2O_3 v prostředích obsahujících vlhkost, slinitý Si_3N_4 za vysokých teplot atd.) je možné tuto závislost pro subkritickou oblast vyjádřit ve tvaru*) [10, 11]

$$v = AK_I^N, \quad (4)$$

kde A , N jsou konstanty, které lze určit experimentálně. V takovém případě je doba do lomu (životnost) dána vztahem [10, 11]

$$t_f = \frac{2}{(N-2) A \sigma^N Y^N a_0^{(N-2)/2}}, \quad (5)$$

kde a_0 je počáteční velikost trhliny a σ jmenovité napětí v oblasti trhliny. (Vztah (5) odpovídá konstantnímu zatížení; mění-li se průběh napětí s časem, je nutno za σ dosadit tzv. ekvivalentní statické napětí σ_{es} , což je takové konstantní napětí, které za určitou dobu vyvolá stejné zvětšení trhliny jako napětí $\sigma(t)$ za stejnou dobu [12].)

Ze vztahu (5) vyplývá, že životnost bude tím delší, čím menší bude výchozí velikost vad a jmenovité napětí (opět hraje roli vnitřní pnutí, viz vztah (3)), a čím menší budou konstanty A , N závislosti $v(K_I)$. U materiálů se subkritickým růstem trhlin tedy povedou ke zvýšení odolnosti proti rozrušení jednak všechny způsoby, uvedené dříve (body a–d), a jednak způsoby, které sníží rychlost koroze napjatých trhlínek okolním prostředím.

Dříve než si všimneme konkrétních způsobů zvyšování pevnosti a životnosti, připojíme několik obecných poznámek.

Při zvyšování pevnosti se zpravidla snažíme o zmenšení velikosti nejnebezpečnějších vad. (Tento přístup je jedním z přínosů lomové mechaniky: nezajímají nás defekty všechny, ale pouze ty, které jsou nejnebezpečnější, ať již svým rozměrem, nebo tím, že se nacházejí v místech, kde působí největší napětí.) U těles, vystavených teplotním rázům nebo střídavým změnám teploty, popř. kontaktnímu poškozování, kde nám jde spíše o zachování celistvosti tělesa než o vysokou celkovou pevnost, může být někdy naopak výhodnější větší velikost a zejména hustota přítomných trhlínek, především povrchových.

Ovlivňování trhlin s cílem změnit jejich tvar tak, aby se zmenšil tvarový činitel Y , představuje spíše hypotetický a nepřliš účinný způsob: u malých defektů se hodnota Y pohybuje mezi 1,13 u ploché vnitřní trhliny kruhového tvaru, a 1,99 u dlouhé povrchové trhliny. Účinnější jsou postupy vedoucí ke snížení ostroty kořene trhliny, např. změna tvaru pórů.

Zvětšení měrné lomové energie G_{Ic} vede (při nezměněné velikosti defektů a modulu pružnosti) vždycky ke zvýšení pevnosti. Naproti tomu samotné zvýšení modulu

*) Někdy je vhodnější jiná aproximace, např. $v = a \exp(bK_I)$.

pružnosti E nemusí být vždy vhodné. Působící napětí jsou často tím větší, čím větší je modul pružnosti. Na příklad u součástí, kde je předem dána velikost deformace ϵ (např. prohnutí při zamontování do nosné konstrukce) platí $\sigma \sim E\epsilon$. Podobně při nerovnoměrném rozložení teplot v tělese je $\sigma \sim E\alpha \Delta T$, kde α je součinitel délkové teplotní roztažnosti a ΔT charakteristický rozdíl teplot. Při rázovém zatížení existuje-li přímá úměrnost mezi zatížením a deformací (např. při namáhání tahem nebo ohybem) platí relace $\sigma \sim \sqrt{E\dot{U}}$, kde U je energie rázu nebo úderu; u dynamických kontaktních úloh je $\sigma \sim \sqrt[5]{E^4\dot{U}}$. Ve všech těchto případech je tedy výhodnější spíše menší hodnota E .

I další činitele mají vliv na odolnost proti porušení. V případě vynucených deformací nebo rázového zatížení se sníží působící napětí zvětšením celkové poddajnosti tělesa, např. vhodnou konstrukcí nebo způsobem upevnění. Odolnost proti účinkům rázů, kontaktu s jinými tělesy nebo vůči náhlým změnám teploty je ale také možné zvýšit vytvořením poddajnější ochranné vrstvy na povrchu tělesa. Teplotní napětí jsou dále tím menší, čím nižší je teplotní roztažnost; také tímto směrem je možné zaměřit materiálový vývoj. Stejně důležitý je i charakteristický rozdíl teplot v tělese, který často také závisí na vlastnostech materiálu. Při procesech stacionárních i nestacionárního sdílení tepla je tento rozdíl (a tedy i teplotní napětí) tím menší, čím větší je tepelná vodivost λ daného materiálu; v nestacionárním případě také, čím větší je jeho teplotní vodivost $a = \lambda/(c\rho)$, kde c je měrné teplo a ρ hustota (objemová hmotnost). I vhodné tvarové řešení, s vyšší poddajností, může snížit teplotní napětí.

Mezi další požadavky patří snížení nebezpečnosti lomového procesu. Na příklad se žádá, aby šíření trhliny probíhalo nekatastroficky, aby nedošlo k celkovému rozrušení tělesa, aby nemohlo dojít k poranění úločky atd. V takových případech se situace řeší použitím (vývojem) materiálu s vysokou měrnou lomovou energií G_I nebo se do materiálu (konstrukce) zabudovávají vhodné prvky, které jsou schopny absorbovat velké množství energie, zabrzdit trhlínu nebo zachytit vzniklé úločky.

ZVYŠOVÁNÍ PEVNOSTI A LOMOVÉ HOUŽEVNATOSTI KERAMIKY

Keramika představuje velmi širokou třídu materiálů, s různorodým uspořádáním strukturním a s různými příčinami nízké pevnosti. Proto jsou i konkrétní způsoby zvyšování odolnosti proti rozrušení značně rozmanité. V souladu s kap. 2 je můžeme rozdělit do těchto skupin:

1. zmenšování velikosti kritických vad,
2. snižování nepříznivých vnitřních pnutí, popř. vytvoření vhodného tlakového předpětí,
3. zvyšování odporu vůči šíření trhliny,
4. vytváření ochranných povrchových vrstev.

Neméně důležité než samotné zvyšování pevnosti je dále zajištění co nejmenšího rozptylu vlastností jednotlivých výrobků.

Při zlepšování mechanických vlastností keramických materiálů je nutno vycházet ze souvislosti mezi surovinami, technologickým postupem a mikrostrukturou střepe na straně jedné, a ze souvislosti mezi mikrostrukturou a jejím chováním při zatížení a lomu na straně druhé. Zejména je třeba dobře chápat vliv jednotlivých činitelů na velikost a tvar krystalických zrn, pórů a dalších fází a na způsob jejich vzájemného uspořádání a spojení. Dále je třeba chápat mikrofyzikální mechanismus vzniku vad a šíření trhlín v daném materiálu. Ruku v ruce s teoretickým zkoumáním

musí jít experimentální výzkum. U zkušebních vzorků, popř. i u výrobků zničených při provozu, se provádí analýza vzhledu lomových ploch a určuje se východiště lomu, aby se tak zjistilo, co představuje největší oslabení materiálu a jakým způsobem se v něm trhlinka šíří. Někdy lze počátek lomu nalézt snadno; jindy musí pomoci lomová mechanika, např. při odhadu velikosti výchozí vady, abychom věděli, mezi jakými strukturálními útvary již máme hledat. (Vycházíme přitom ze vztahu $\alpha = K_{Ic}^2 / (\sigma Y)^2$, do kterého za σ dosadíme napětí v okamžiku lomu a za K_{Ic} lomovou houževnatost daného materiálu, zjištěnou na speciálních vzorcích.) Vůbec je lomová mechanika cenným pomocníkem při vývoji keramických materiálů, neboť umožňuje pomoci vhodně definovaných veličin (K_{Ic} , G_{Ic} , A , N) objektivně posuzovat odpor vůči šíření trhliny, popř. průběh jejího růstu i s přihlédnutím k vlivu okolního prostředí, a porovnávat vliv přípravy surovin i výchozích směsí, různých technologických postupů atd. S ohledem na rozptyl výsledků je nutno při vyhodnocování měření užívat matematickostatistických metod, aby bylo možno eliminovat náhodné vlivy a říci, zda určitý zásah do výrobního procesu měl skutečně vliv na změnu vlastností. Pokud jde o samotnou výrobu, je nutno usilovat o odstranění všech náhodných vlivů a o zmenšení kolísání vlastností keramiky dokonalejším řízením složení výchozích surovin a všech fází výrobního procesu. Kromě jiného se uplatní i obecné metody optimalizování technologických postupů.

Zmenšování velikosti kritických vad

Všeobecně platí, že pevnost určitého druhu keramiky je tím menší, čím větší vady se ve střepe vyskytují. Mezi charakteristické vady v keramice patří trhliny, póry, skupiny trhlín nebo pórů, prasklá zrna, vměstky, oblasti s nahromaděnými nečistotami a oblasti s odlišným složením a vlastnostmi, než má základní materiál.

Největší snížení pevnosti způsobují vady vzniklé nesprávným technologickým postupem. V první řadě to jsou velké trhliny, které se někdy tvoří při tvarování, sušení nebo výpalu. Při zpracování keramického těsta vytlačováním je např. třeba dbát, aby nebyla překročena přípustná rychlost deformování nebo stupeň deformace. Při lisování zase nesmí být odlehčení nástroje příliš rychlé, aby vzduch stlačený mezi zrny měl čas uniknout a nezpůsobil trhliny odpružením atd. Často vznikají trhliny následkem nerovnoměrného smršťování polotovaru při nadměrně rychlém sušení nebo výpalu. Časový průběh těchto procesů musí být proto přesně řízen.

Další výraznou závadou je nedostatečná homogenita střepe, s nahromaděním pórů v určitých místech, popř. s oblastmi o odlišných mechanických, tepelných aj. vlastnostech, kde dochází při zatížení ke zvýšení napětí. Je proto nutné věnovat velkou pozornost samotné přípravě směsi a jejímu dokonalému promísení a zhomogenizování před tvarováním, a dále zajistit, aby nedocházelo k tvorbě textury při vlastním tvarování, zejména při vytlačování, točení nebo lití.

Nepříznivé jsou dále větší póry na rozhraní zrn, neboť působí jako koncentrátoři napětí právě v místech, kde jsou nahromaděny mikrodefekty a oslabené vazby. Zde je třeba zajistit již správné rozdělení velikostí částic výchozích surovin a užít vhodného postupu tvarování a zejména vypalování, aby v průběhu slinování mohly unikat plyny z dutin mezi zrny, popř. aby docházelo k jejich rozptýlu difúzí do taveniny nebo zrn. Nepříznivé jsou příliš vysoké teploty výpalu, kdy naopak u některých druhů keramiky dochází k uvolňování plynů z taveniny a k tvorbě pórů.

Keramické výrobky je často třeba ještě po výpalu mechanicky opracovávat, aby se dosáhlo požadovaného tvaru a přesnosti rozměrů. Podstatný vliv na pevnost mají často právě povrchové trhliny vznikající při řezání nebo broušení. Ukáží-li se

jako rozhodující, je třeba zařadit operace vedoucí ke zmenšení jejich velikosti, jako např. jemné broušení, leštění a lapování. (Roli hraje i směr broušení [13]; pohyb brusných zrn by měl být rovnoběžný s předpokládaným směrem tahových napětí v daném místě při zatížení.) Další povrchové vady mohou vznikat při manipulaci s výrobky, při nárazech nebo teplotních rázech. Uvedených způsobů namáhání je proto třeba se vyvarovat.

Velikost a vliv povrchových trhlinek lze u některých druhů keramiky zmenšit tepelným zpracováním výrobku, spočívajícím v ohřevu a dostatečně dlouhé výdrži v oblasti slinovacích teplot [14, 15]. Účinkem povrchového napětí, tepelného pohybu atomů, difúze atd. dochází ke vzniku srůstů (můstků), spojujících v několika místech boky trhliny. Ta se tak mění ve skupinu pórů, jež se dále postupně zmenšují a popř. zcela vymizí. (Jde o podobné procesy jako při slinování.)

Závažnou vadou četných druhů keramiky jsou trhliny vzniklé působením vnitřních napětí. Chceme-li zabránit jejich vzniku, musíme tato napětí odstranit nebo alespoň zmenšit.

Snížení nepříznivých vnitřních pnutí

Pro některé druhy keramiky jsou charakteristická zejména tzv. mikronapětí, u kterých přecházejí hodnoty od tahových k tlakovým v rozsahu jednotlivých krystalických zrn. Uvedená napětí jsou vyvolávána objemovými změnami krystalů, které doprovázejí modifikační přeměny některých fází při určitých teplotách, nebo vznikají během ochlazování při výpalu při rozdílných hodnotách součinitele teplotní roztažnosti různých fází, popř. v různých směrech u anizotropních krystalů.

a) Pnutí způsobená rozdíly teplotních roztažností

S tímto případem se setkáváme u šamotu, porcelánu, feritové keramiky, slinutého korundu i u dalších materiálů. Příslušná napětí jsou tím větší, čím větší jsou rozdíly mezi jednotlivými hodnotami koeficientů teplotní roztažnosti α , a čím větší jsou moduly pružnosti [1]. Zlepšení je možno dosáhnout buď změnou složení keramiky, aby se zmenšily rozdíly α , nebo zmenšením velikosti zrn. Poslední způsob se užívá častěji, neboť s klesajícím rozměrem zrn klesá pravděpodobnost výskytu vad v nich a ztěžují se podmínky vzniku trhlinek.

Požadavku malého rozměru zrn v keramice je nutno přizpůsobit celý výrobní proces, zejména přípravu surovin a výpal. Zrna výchozích prášků musí být přiměřeně malá, neboť během slinování se zvětšují jejich průměrné velikosti. Tvarování by mělo zajistit, aby již před slinováním měl polotovár vysokou hustotu. Velmi důležitý je výpal. Kromě slinování zde probíhají další procesy, kromě jiného i sekundární rekrytalizace, kdy rostou větší zrna na úkor zrn menších. Celý proces je nutno vést tak; aby nemohlo dojít k nadměrnému růstu krystalů, který by navíc bránil eliminaci pórů. Pro zajištění malé velikosti zrn se užívají různé způsoby. Někdy se do výchozí práškové směsi přidávají menší množství různých látek, jež se v průběhu slinování vytěsňují na rozhraní zrn a zabraňují tak jejich dalšímu růstu. Na příklad při výrobě slinutého korundu se k tomuto účelu používá MgO, přičemž postačující jsou již setiny až desetiny procenta [3, 16]. Všeobecně je vhodné používání co nejnižších slinovacích teplot. (Mimo jiné u některých druhů keramiky, např. porcelánu se za příliš vysokých teplot uvolňují rozpuštěné plyny z taveniny, čímž vznikají póry.) Nevýhodou nízkých slinovacích teplot je značný nárůst dob výpalu, který často dosahuje několika desítek hodin. Důležitou metodou při výrobě jemnozrnné vysocepevné keramiky je proto slinování pod tlakem (žárové lisování). Vnější tlak usnadňuje

přeskupování zrn, popř. jejich plastické deformování, a dále difúzi hmoty z míst s vysokým tlakem do míst s tlakem menším, takže slinovací teploty mohou být až o několik set stupňů nižší než při slinování za normálního tlaku, přičemž doby slinování se pohybují v desítkách minut. Žárové lisování se užívá zejména u bezkyslíkaté keramiky (SiC , Si_3N_4), ale i u některých typů keramiky oxidové, např. Al_2O_3 . Nevýhodou je, že tato technologie je omezena spíše na výrobky jednoduššího tvaru.

b) Pnutí vznikající při modifikačních přeměnách

Postupy, jejichž cílem je zabránit vzniku prasklin při modifikačních přeměnách, bývají u různých druhů keramiky různé, a při jejich navrhování je nutno vycházet vždy z analýzy poměrů v konkrétním případě. Na příklad u steatitové keramiky se při výpalu tvoří krystalky protoenstatitu, který při chladnutí přechází v klinoenstatit. Objemová změna (a vznik prasklin) je tím větší, čím větší byly krystalky protoenstatitu. Je proto snahou, aby tyto krystalky byly co nejmenší. Bylo zjištěno, že za přítomnosti skelné fáze vhodného složení vznikají pouze jemné krystalky protoenstatitu, přičemž zmíněná fáze působí i jako inhibitor jejich přeměny. (Nejlépe se osvědčila skelná fáze vznikající zavedením jílové složky, popř. BaO [3].)

Jiným příkladem je keramika z oxidu zirkoničitého. Při teplotách okolo 1000°C přechází vysokoteplotní tetragonální modifikace v nízkoteplotní monoklinickou za současného poklesu hustoty. Výrobky z čistého ZrO_2 se proto často rozruší již při výpalu a jsou všeobecně prakticky nepoužitelné. Přídavkem vhodných oxidů, např. CaO nebo Y_2O_3 , lze však docílit toho, že se ZrO_2 převede na pevný kubický roztok stálý v celém teplotním rozsahu. Takto upravenou keramiku označujeme jako stabilizovanou [3].

Jako poslední příklad uvedme rutilovou keramiku (na bázi TiO_2). Při teplotách nad 900°C přechází za značné objemové kontrakce anatas v rutil, takže při výpalu hmot obsahujících anatas vznikají snadno vnitřní trhlinky. Protože jednou vzniklý rutil již zůstává stálý v celém rozsahu teplot, postupuje se zde tak, že se kalcinací výchozího TiO_2 při teplotách nad 1000°C převede ještě před vlastním zpracováním anatas v rutil, takže při výpalu již žádná mikronapětí nevznikají [3].

V některých případech lze mechanické vlastnosti keramiky zlepšit řízeným ochlazením po výpalu, vedeným tak, aby se docílilo alespoň částečného vyrovnání napětí v mikroblastech s fázemi o různé teplotní roztažnosti, aby se umožnila relaxace napětí ve skelné fázi nebo její krystalizace atd. Tento způsob se někdy užívá u porcelánu nebo steatitu. Někdy se provádí také samostatné tepelné zpracování při teplotách o něco nižších, než jsou teploty vypalovací [3]. Určitého zvýšení pevnosti u keramiky SiC , Al_2O_3 a Si_3N_4 se podařilo dosáhnout např. prudkým ochlazením z vysokých teplot, čímž se zřejmě v povrchové vrstvičce vytvořilo tlakové předpětí [17–19].

Zvyšování odporu vůči šíření trhliny

Cesty ke zvyšování lomové houževnatosti, resp. měrné lomové energie keramických materiálů lze zhruba rozdělit takto:

- a) vylepšování mikrostruktur stávajících typů keramiky,
- b) dispergování jiné fáze v základní látce,
- c) využití současného působení více trhlín,
- d) využití fázových transformací,
- e) vytváření kompozitů s maticí vyztuženou vlákny.

a) Zlepšování mikrostruktury

Především jde o optimalizaci podílů jednotlivých fází, mj. podílu krystalické a skelné fáze, dále o eliminaci pórů, popř. zlepšení jejich tvaru, velikosti a rozdělení, optimalizaci velikosti a tvaru krystalických zrn a zlepšování jejich spojení. Při úpravách je nutno přihlížet, o jakou keramiku jde a jaký typ lomu v ní nastává: lom napříč zrny základní látky (transgranulární), lom mezi zrny (intergranulární) neboli lom po hranici zrn, lom vnitřkem dispergovaných fází atd.

Obsahuje-li keramický střep poměrně velký podíl skelné fáze, šíří se trhliny především jí a vlastnosti ostatních fází mají malý vliv. Keramika s vysokou lomovou houževnatostí by měla mít skelné fáze jen velmi málo. Další podmínkou je velmi jemná mikrostruktura s co nejmenšími zrny. S klesající velikostí zrn jednak klesá pravděpodobnost přítomnosti poruch v krystalické mřížce, popř. prasklin v zrnech, jednak klesá velikost energie mikronapětí (způsobených rozdílností koeficientů teplotní roztažnosti různých fází nebo v různých směrech anizotropních krystalů), která je akumulována v zrnech a je k dispozici pro tvorbu případných mikrotrhlin. Hranice zrn kromě toho představují překážku šíření trhliny z jednoho zrna do druhého. Kladný vliv zmenšování rozměru zrn má však také svou mez. Jednou z příznivých vlastností polykrystalické keramiky totiž je, že se trhliny může šířit pouze v určitých mřížkových rovinách uvnitř zrn v případě lomu transgranulárního, popř. v úzké prostoroze mezi zrny u lomu intergranulárního. Šíření trhliny je proto stísněné, což má za následek jednak zvýšení potřebných sil, jednak zvětšení celkové lomové plochy a tím i celkové spotřebované práce. Kromě toho se uplatňuje i nehomogenní rozdělení napětí před trhlinou v důsledku anizotropie elastických vlastností jednotlivých krystalů. Je-li rozměr zrn příliš malý, přestávají se tyto vlivy uplatňovat. Důkazem je všeobecně snadné šíření trhlin ve sklech, kde je struktura téměř ideálně neuspořádaná. Optimální velikost zrn u klasické keramiky s vyšší lomovou houževnatostí se pravděpodobně nachází v oblasti desetin mikrometru až několik μm . Pokud se týče pórů, neměly by se vyskytovat na rozhraní zrn, kde zvyšují koncentraci napětí v místech s oslabenými vazbami. Naproti tomu póry kulového tvaru, vyskytující se např. ve skelné fázi, mohou mít dokonce i příznivý vliv, neboť otupují čelo trhliny, takže pro její růst je potom zapotřebí většího úsilí.

Velmi důležitou otázkou je tvar zrn a způsob jejich spojení. Na příklad Si_3N_4 se značně protáhlými (jehlicovitými) zrny má až čtyřikrát větší lomovou houževnatost K_{Ic} než v případě zrn, jejichž rozměr je ve všech směrech přibližně stejný [10].

Je tedy důležitý již výběr a třídění výchozích prášků, který má značný vliv na morfologii zrn. Na pevnost spojení krystalických zrn má dále velký vliv přítomnost různých příměsí ve výchozím materiálu. Nečistoty pevnost snižují, naopak i nepatrné přídavky vhodných látek mohou pevnost zvýšit. Z tohoto hlediska, i pokud se týče zajištění co nejmenšího rozptylu vlastností, je lepší keramika ze surovin připravených synteticky než z přírodních. V každém případě je důležitá kontrola jejich přesného složení.

b) Dispergování jiné fáze v základní látce

Zvýšení odporu vůči šíření trhliny je možno docílit také tak, že se v matici rozptýlí jiná fáze. Ta bývá buď z křehkého materiálu o vysoké pevnosti a modulu pružnosti, nebo z materiálu houževnatého. V prvním případě, který je častější, působí pevná zrna dispergované fáze tak, že nutí trhliny vyhybat se jim a odklánět se tak z přímé dráhy. To má za následek zvýšení napětí potřebného pro její růst. Kromě

toho částice s vyšším modulem pružnosti než má matrice přebírají větší část zatížení a snižují tak její namáhání [1]. Částice s odlišným součinitelem teplotní roztažnosti zase mohou někdy v matrici vyvolat vhodné předpětí. Klasickým příkladem užití dispergovaných částic je tvrdý porcelán, jehož střepe je obohacen jemně dispergovaným křemenem. Krystalky křemene vytvářejí při vhodné koncentraci tlakové předpětí skelné fáze, která je mechanicky nejslabší částí střepu [4, 35]. Dále je to korundový porcelán (s přísádkou α - Al_2O_3). Protože destičkovité krystaly korundu mají kromě vysoké pevnosti i velký modul pružnosti, odlehčují tak matrici [4]. Rovněž se užívá disperze částic SiC v Si_3N_4 [20] atd.

Částice z poddajnějších houževnatých materiálů, rozptýlené v křehké matrici, zvyšují spotřebu energie při lomu o plastickou práci potřebnou na jejich přetváření. Příkladem jsou např. částice Mo ve slinutém korundu nebo částice Ni v MgO [21, 22]. Nevýhodou jsou zpravidla nižší teploty použití takové keramiky.

Uvedenými způsoby se podařilo docílit u různých keramických materiálů (Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3) lomové houževnatosti K_{Ic} až okolo $5 \text{ MPa m}^{1/2}$. Další zvyšování lomové houževnatosti vyžaduje zcela nové přístupy k řešení, s využíváním jiných mechanismů pohlcování energie, jako je např. zajištění neustálého větvení rostoucí trhliny nebo využití fázových transformací vyvolávaných napětovým polem v okolí kořene trhliny.

c) Využití současného působení více trhlín

Větvením primární trhliny na více trhlín sekundárních, popř. současným růstem většího počtu trhlín se jednak zvětšuje lomová plocha, a tedy i práce, jednak se mechanická energie rozvádí do většího objemu, čímž se snižují špičky napětí. Konkrétně toho lze dosáhnout např. tak, že se ve struktuře keramiky vytvoří již při výrobě četné jemné trhlínky. Rovnoběžné trhlínky, nacházející se blízko sebe, mají za následek snížení faktoru intenzity napětí na každé z nich. Pro vyvolání jejich růstu je proto zapotřebí většího napětí. Kromě toho se do lomového procesu zapojuje současně více trhlín.

Uvedený způsob je zdánlivě v rozporu s naší předchozí snahou odstranit z keramického střepu trhlínky pokud možno vůbec. Musíme ovšem rozlišovat mezi cestami k dosažení vysoké pevnosti a cestami k dosažení vysoké lomové houževnatosti; kromě toho hraje důležitou roli i velikost trhlínek. Poměrně velké trhlínky skutečně značně snižují pevnost, a je-li jich ve střepu málo, nemají na lomovou houževnatost prakticky vliv. Zvýšení lomové energie se projeví teprve tehdy, je-li trhlínke přítomno tak velké množství, aby se vzájemně ovlivňovaly. Mají-li navíc tyto trhlínky velmi malé rozměry, může být dosaženo vysoké lomové houževnatosti i při dobré pevnosti. Mimořádně důležité jsou proto postupy vedoucí k vyvolání četných mikroprasklin malých rozměrů. Zpravidla se do keramické matrice vnášejí částičky jiné fáze s odlišným koeficientem teplotní roztažnosti. V tomto případě však musí být dispergované částice poměrně velké, aby mikronapětí vznikající během chladnutí po výpalu stačila vyvolat praskliny. Důsledkem je, že i vzniklé trhlínky jsou relativně velké, takže lomová houževnatost sice stoupne, ale pevnost klesne. Na příklad přidání 10% částic SiC o střední velikosti $32 \mu\text{m}$ do matrice Si_3N_4 vedlo ke zvýšení lomové energie o 26% při současném snížení pevnosti o 40% [20]. Jako účinnější se ukazuje použití disperzní fáze z materiálu, který prodělává při určité teplotě změnu modifikace spojenou s relativně velkou změnou objemu. Odpovídající mikronapětí jsou větší, takže je možno užít částic malých rozměrů, dávajících malé trhlínky. Výhodné je dále, mají-li dispergované částice ostré hrany, zvyšující účinek mikro-

napětí. Výraznou objemovou změnu prodělává např. ZrO_2 , který se při teplotách okolo $1000^\circ C$ mění z tetragonální na monoklinickou modifikaci. Vnesením 15 % částic ZrO_2 o velikosti okolo $1 \mu m$ do matrice Al_2O_3 (a vyvoláním mikrotrhlinek) bylo dosaženo lomové houževnatosti žárově lisovaných vzorků $K_{Ic} = 10 \text{ MPa m}^{1/2}$, tedy dvojnásobně proti vysoce kvalitnímu Al_2O_3 vyrobenému žárovým lisováním bez přísady ZrO_2 , přičemž průměrná pevnost v ohybu klesla z původních 550 MPa na 480 MPa, tedy o méně než o 15 % [21]. (Ne vždy se tato cesta ukázala jako úspěšná; použití velmi vysokých tlaků při slinování vedlo naopak ke snížení lomové houževnatosti [36].)

Dalšího zlepšení lze dosáhnout, jestliže v okamžiku tvorby zmíněných četných trhlinek působí ve vzorku vnější mechanické napětí. Toto napětí se skládá s mikro-napětím v okolí dispergovaných inkluzí a jednak umožňuje použít menších velikostí vnesených částic, jednak má za následek přednostní orientaci trhlinek v určitém směru, což může být užitečné zejména při výrobě součástí, u kterých známe směr napětí vyvolaných provozním zatížením [23].

d) Využití fázových transformací

Zcela jiného způsobu zvýšení lomové houževnatosti se podařilo využít u zirkoničité keramiky. Jak již bylo řečeno, prodělává ZrO_2 v čisté podobě při $1000^\circ C$ fázovou transformaci spojenou s objemovými změnami, jež nezřídka vedou k rozrušení předmětu. Určitého zlepšení se dosáhlo u tzv. stabilizované zirkoničité keramiky, u které se přidáním menších množství CaO , MgO nebo Y_2O_3 vytvořil roztok s kubickou fluoritovou strukturou, stabilní v celém rozsahu teplot. Kupodivu mnohem většího zvýšení lomové houževnatosti, až na hodnoty $10 \text{ MPa m}^{1/2}$ (při pevnosti 560 MPa), bylo dosaženo u ZrO_2 stabilizovaného pouze částečně (tzv. partially stabilized zirconia, PSZ), u kterého byla následujícím tepelným zpracováním vyvolána v kubické matici precipitace velice malých útvarů (rozměr 50–100 nm) metastabilní tetragonální fáze [24, 34]. Příznivého účinku se dosahuje tím, že vysoká napětí v okolí kořene trhliny při zatížení vyvolávají transformaci tetragonální fáze do stabilní monoklinické formy. Tato transformace jednak sama o sobě pohlcuje určité množství energie, jednak při ní vznikají mikrotrhlinky v okolí precipitátů, které působí způsobem popsaným dříve. Daleko největší vliv má však skutečnost, že monoklinická modifikace má větší objem než tetragonální, takže před hlavní trhlinou se neustále vytvářejí oblasti tlakového napětí, které její růst brzdí. Uvedená fázová transformace nastává i při mechanickém opracování povrchu, kdy vznikají také značně vysoká napětí. Na rozdíl od běžné keramiky, kde se mechanickým opracováním, např. broušením, pevnost sníží vznikem četných povrchových trhlin, u částečně stabilizovaného ZrO_2 se naopak v důsledku vyvolání transformací a tlakového pnutí v povrchové vrstvě pevnost zvýší [24, 34].

e) Vytváření kompozitů s výtuznými vlákny

Dalšího zvětšení odporu vůči šíření trhliny lze dosáhnout také tak, že se do keramické matrice zabudují vlákna z vhodného materiálu. Přitom nejvýhodnější je, jsou-li vlákna orientována do směru rovnoběžného se směrem tahových napětí v zatížené součásti. Vlákna mohou být buď z houževnatých tvárných materiálů, nebo z vysocepevných křehkých materiálů, popř. jimi mohou být whiskery. Publikovány byly např. práce o užití molybdenových vláken pro výtuzení matrice Al_2O_3 [25], vláken z legovaných ocelí pro výtuzení wüstitu [26], tantalových vláken

pro vyztužení ZrO_2 [26], uhlíkových vláken ve skelné matici [10, 27, 28], dále vláken z Ni, whiskerů MgO , SiC a dalších [10, 22, 29, 30]. Používaná vlákna mají zpravidla průměr několik μm a délku několik mm. Jejich hlavní účinek je odlišný podle toho, o jaká vlákna jde. Vlákna z houževnatého materiálu zvyšují energii potřebnou pro růst trhliny o práci, nutnou na své plastické deformování. U vysocepevných neplastických vláken se zase spotřebuje velké množství energie na vytahování vláken z matrice; roli zde hraje průměrná délka vláken, jejich průměr, objemový podíl a smyková pevnost spoje vlákno—matrice [10]. Vlákna kromě toho částečně snižují efektivní hodnotu K-faktoru přemostěním trhliny. Vlákna s vysokým modulem pružnosti také rozvádějí zatížení do větší oblasti.

f) Některé zvláštní případy

Jak bylo ukázáno, mezi hlavní cesty ke zlepšování mechanických vlastností keramických materiálů a jejich odolnosti vůči porušení patří zmenšování velikosti přítomných vad, zejména trhlin a pórů, a zmenšování rozměru krystalických zrn. Existují však dva případy, kdy toto zcela neplatí. Prvým případem jsou materiály pro výrobky, vystavované v provozu náhlým, popř. střídavým změnám teplot, kdy největší namáhání představují teplotní napětí a hlavním požadavkem je nikoli vysoká pevnost, ale uchování celistvosti tělesa. Jak jsme viděli, nemusí být na závadu trhliny ani póry (pokud jsou dostatečně četné), a někdy je u těchto materiálů uměle vytváříme. Četné trhliny totiž zvyšují poddajnost materiálu a umožňují volnější teplotní dilatace, takže výsledná teplotní napětí jsou nižší.

Druhým případem jsou materiály vystavené dlouhodobému zatížení za velmi vysokých teplot. U keramických materiálů se za těchto podmínek může projevat velmi pomalé trvalé deformování (plazivé tečení, creep), a to jednak v celém objemu tělesa, jednak v okolí kořene trhliny, kde působí zvýšená napětí. To má za následek, že životnost takovýchto předmětů je omezená, resp. že je musíme po určité době vyřadit z provozu, nemá-li dojít k havárii. Creep je způsobován jednak pohybem dislokací a postupným kluzem v krystalických zrnech, a dále deformováním mezikrystalické hmoty a pootáčením zrn. Rovněž se uplatňuje difúze vakancí, a to jak v zrnech (creep Nabarrův—Herringův), tak i po hranicích zrn (creep Coblův). Je proto v prvé řadě snaha zvýšit u těchto materiálů odpor vůči pohybu dislokací a vakancí. Toho se docíluje zejména tím, že se k základní hmotě přidávají přesně regulovaná množství přísad, jež zůstanou rozptýleny v mikrostruktuře jako disperzní částice, nebo s ní utvoří vhodný tuhý roztok. Důležitá je i velikost krystalických zrn. U struktury s velmi malými zrny hrají relativně velkou roli oblasti hranic zrn, které svým minimálním stupněm uspořádání připomínají strukturu skla. Podobně jako u skla se i u těchto oblastí projevuje za zvýšených teplot mnohem větší sklon k měknutí a creepu než u samotných krystalů. U materiálu pro vysokoteplotní aplikace by proto podíl mezikrystalické hmoty měl být co nejmenší a krystalická zrna by měla být větší. Problematika vývoje keramických materiálů pro vysoké teploty je značně rozsáhlá; k podrobnějšímu studiu doporučujeme např. [10], kde jsou též citovány četné další práce.

Vytváření ochranných povrchových vrstev

Odolnost předmětů z keramiky vůči poškození nebo rozrušení při některých způsobech namáhání lze často zlepšit pomocí vhodných ochranných vrstev. V závislosti na účelu a na druhu základního materiálu mají tyto vrstvy různé vlastnosti i techno-

logii vytváření. Je třeba zdůraznit, že hlavní účel vrstvy spočívá často ani ne tak ve zvýšení pevnosti samotné, jako ve snížení namáhání povrchové oblasti, popř. ve zmírnění poškozování povrchu, který představuje jednu z nejchoulostlivějších partií keramických výrobků.

U součástí, jež jsou vystaveny zatížení tahem, ohybem nebo krutem, je v případě, že největší oslabení materiálu znamenají povrchové trhlinky, možno zvýšit technickou pevnost vyvoláním tlakového předpětí na povrchu výrobku podobně jako např. u skla. Tam, kde by mohlo docházet k degradaci pevnosti abrazí, se zpravidla vytvářejí povrchové vrstvy o vysoké tvrdosti, popř. s dobrými kluznými vlastnostmi. Často se uplatňují i tepelné a chemické vlastnosti těchto vrstev, které zároveň působí jako určitá překážka proti tepelnému a koroznímu působení okolního prostředí na základní materiál. Odolnost vůči náhlým změnám teploty i odolnost vůči poškozování nárazy letícími částicemi se také zvýší, jestliže na povrchu tělesa vytvoříme ochrannou vrstvu o větší poddajnosti, než má základní materiál. Pro napětí vznikající v obou případech je totiž charakteristické, že jsou tím větší, čím vyšší modul pružnosti má daný materiál (tzn. čím je tužší), a dále, že dosahují maximálních hodnot v poměrně tenké povrchové vrstvě a směrem do materiálu rychle klesají. (Tento průběh je u kontaktních napětí dán tím, že se celkové zatížení rozkládá směrem do hloubky na stále větší plochu. U teplotních napětí zase hraje roli, že gradienty teplot, jimž jsou tato napětí úměrná, jsou při náhlých změnách teploty největší právě v povrchové vrstvě.) Je-li povrchová vrstva poddajnější, umožňuje volnější deformování, takže v ní vznikají pouze malá napětí. V tužším základním materiálu pod povrchem jsou pak již celkové napětí nižší. Při zatížení nárazem je kromě toho poddajnější vrstva schopna pohltit větší množství energie než stejně silná vrstva tužší.

Ochranná vrstva může být ze zcela odlišného materiálu, než je celé těleso; může ale být i z materiálu podobného, pouze s pozměněnými vlastnostmi. V souladu s tím se povrchové vrstvy vytvářejí buď nanášením na základní materiál, nebo jeho vhodným zpracováním, zejména chemickotepelným. V některých případech se oba způsoby kombinují.

a) Vrstvy vytvářené nanášením

Mezi hlavními způsoby patří glazování; žárové stříkání a napařování.

Glazování spočívá v tom, že se na povrch výrobku nanese vodní suspenze skla vhodného složení, popř. směs odpovídajících surovin. Při následujícím ohřevu se sklo roztaví a spojí pevně s povrchem střepu. Glazura zpravidla ztuhne ve skelném stavu; při určitém chemickém složení a tepelném zpracování však lze docílit i její krystalizace. Je-li rozdílná teplotní roztažnost glazury a střepu, vzniká ve výrobku v průběhu ochlazování po výpalu pnutí, jež v něm po vychladnutí zůstává jako trvalé. Chceme-li vyvolat na povrchu tlakové předpětí, musí mít glazura nižší teplotní roztažnost než střep, v opačném případě budou v glazuře působit napětí tahová. Glazování se užívá zejména u silikátové keramiky (porcelán, kamenina aj.). Obvyklá složení glazur a technologické postupy jsou popsány např. v [3, 4]. Skelné glazury mívají tloušťku několik setin až desetin mm. Často mají i jiný účel než zvýšení pevnosti, např. zajistit nepropustnost střepu apod. Někdy se proto může stát, že v glazuře vznikne napětí tahové. Je-li toto napětí vyšší než pevnost glazury, tvoří se v ní trhlinky. Na druhou stranu není možno ani příliš zvyšovat tlakové předpětí v glazuře např. zvětšováním rozdílu mezi součiniteli teplotní roztažnosti glazury a střepu. Mezi glazurou a střepem totiž působí smyková napětí. Při menší pevnosti spojení a vysokých tla-

kových napětích v glazuru může dojít k jejímu odprýskávání. Proto se např. u porcelánových výrobků doporučuje, aby glazura měla pouze asi o $(1 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ menší součinitel délkové teplotní roztažnosti α než střep [4]; dosažitelné zvýšení pevnosti činí 50 MPa i více; u těles složitějších tvarů však bývá nižší.

Žárové stříkání se původně užívalo pro vytváření povlaků ze speciálních materiálů na kovových předmětech; postupně se rozšířilo i na keramiku. Nanášení se provádí pomocí plynových stříkacích (metalizačních) pistolí nebo plazmatických hořáků. V prvním případě se dosahuje teplot maximálně 3000 °C, ve druhém případě jsou teploty až o řád vyšší, takže postačí k roztavení i nejhůře tavitelných látek. Výchozí materiál ve formě prášku se přivádí do hořáku, zde se roztaví a plamenem nebo proudem plazmy je vrhán na povrch předmětu. Letící kapičky se zde deformují, zachycují a tuhnou a postupně vytvářejí souvislou vrstvu tlustou několik desetin milimetru až několik mm. Tímto způsobem se vytvářejí kompaktní nebo porézní povlaky oxidové, karbidové, nitridové aj. Nejvíce jsou rozšířeny povlaky korundové ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), které se vyznačují velkou odolností vůči otěru i za vysokých teplot a odolností vůči korozi. Velký význam mají dále povlaky z Si_3N_4 , odolné vůči náhlým změnám teploty, povlaky z SiC a další, viz např. [3, 31]. Pokud se týče pnutí v povrchové vrstvě, platí obecně totéž co u těles s glazurou.

Napařování se užívá k vytváření velmi tenkých vrstev. Existuje několik modifikací, jejichž princip spočívá v tom, že se elektrickým polem zionizuje a vybudí vhodné médium (nosný plyn). Ionty plynu narážejí velkou rychlostí na terč z materiálu, který má být napařován, a vyrážejí z něj elementární částice. Ty dopadají na zušlechťovaný předmět a díky své vysoké energii se pevně zabudovávají do jeho struktury. Za přítomnosti vhodného prostředí (reakční plyn) může zároveň docházet i k chemickým reakcím. Napařování probíhá za velmi nízkých tlaků (zlomky Pa), tloušťka vrstev vytvářených s cílem zlepšit mechanické vlastnosti se pohybuje v tisícinách mm.

b) Vrstvy vytvářené tepelným nebo chemickým zpracováním

Mezi principiálně nejjednodušší způsoby úprav patří vytvoření tlakového předpětí v povrchové vrstvičce tepelným tvrzením podobně jako se provádí u skla. Určité zvýšení pevnosti tímto způsobem bylo pozorováno např. u steatitu, Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , jejichž vzorky byly vyhřáty na vysokou teplotu (cca 1200 °C u steatitu, 2000 °C u SiC apod. a prudce ochlazeny ponořením do oleje [17–19]).

Tlaková vrstvička na povrchu keramiky vznikne také, jestliže se zde vytvoří krystalky o menší teplotní roztažnosti než má základní materiál. Toho lze někdy docílit chemickotepelným zpracováním. Vypaluje-li se např. korundová keramika v zásypu z Cr_2O_3 , vznikají na povrchu směsné krystaly $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, jejichž součinitel délkové teplotní roztažnosti α činí $7,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ na rozdíl od hodnoty $\alpha = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ samotného Al_2O_3 . Vytvořením vrstvy směsných krystalů, tlusté 75 μm tak bylo dosaženo zvýšení pevnosti korundových výrobků až o 25 % [16]. Podobně by šlo ke zpevňování využít i dalších způsobů iontové výměny.

Jiných způsobů se užívá při vytváření vrstev poddajnějších, vhodných pro zvýšení odolnosti vůči úderům letícími částicemi nebo vůči teplotním rázům. Poddajnost zvětšují póry a trhliny, které by v uvedených případech měly být v povrchové vrstvě velmi četné. Mikrotrhliny se obvykle vytvářejí některým ze způsobů, popsaných dříve, s využitím anizotropie teplotní roztažnosti u jednofázové keramiky, rozdílnosti součinitelů různých fází, objemových změn vznikajících při fázových transformacích apod. [32]. V některých případech lze vytvořit porézní strukturu na povrchu lep-

táním. Na příklad zlepšení odolnosti vůči poškozování povrchu nárazy bylo u vzorků Si_3N_4 dosaženo leptáním v HF [33]. Pro představu uvedme, že vytvoření pórovitější povrchové vrstvy tlusté 0,24 mm trvalo 48 hodin při použití 52%ní lázně 20°C teplé. V souvislosti s tím je třeba poznamenat, že uvedený přehled úprav vychází z publikovaných výsledků výzkumu a ukazuje spíše obecné možnosti. Pro praktické uplatnění některých způsobů budou kromě dosažených pevnostních aj. parametrů rozhodující také otázky ekonomické.

Literatura

- [1] Kingery W. D.: *Introduction to Ceramics*. John Wiley and Sons, New York, London. (Ruský překlad: Vvedeniye v keramiku. Strojizdat, Moskva 1967.)
- [2] Šatava V.: *Úvod do fyzikální chemie silikátů*. SNTL, Praha 1965.
- [3] Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*. SNTL, Praha 1981.
- [4] Pospíšil Z., Koller A. a kol.: *Jemná keramika*. SNTL, Praha 1981.
- [5] Menčík J.: *Sklář a ker.* 32, 283 (1982).
- [6] Kroupa F.: *Silikáty* 27, 365 (1983).
- [7] Broek D.: *Elementary Engineering Fracture Mechanics*. Noordhoff International Publishing, Leyden 1974.
- [8] Zemánková J.: *Technická mechanika I. Úvod do lomové mechaniky*. Skriptum ČVUT — FJFI, Praha 1981.
- [9] Knott J. F.: *Fundamentals of Fracture Mechanics*. Butterworth, London 1973.
- [10] Evans A. G., Langdon T. G.: *Progr. in Mater. Sci.* 21, 191 (1976). (Ruský překlad: Konstrukcionnaja keramika. Metallurgija, Moskva 1980.)
- [11] Wiederhorn S. M.: Subcritical Crack Growth in Ceramics. In: *Fracture Mechanics of Ceramics* (eds. R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, F. F. Lange), Vol. 2, 613 (1974).
- [12] Menčík J. *Amer. Ceram. Soc.* 67, C 37 (1984).
- [13] Mecholsky J. J., Freiman S. W., Rice R. W.: *XIth Int. Congress on Glass*, Proceedings, Vol. II, 489, Praha 1977.
- [14] Gupta T. K.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 259 (1976).
- [15] Bandyopadhyay G., Roberts J. T. A.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 415 (1976).
- [16] Hašková E.: *Technologie skla a keramiky II. Keramika*. Skriptum VŠST, Liberec 1983.
- [17] Gruver R. M., Platts D. R., Kirchner H. P.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 53, 524 (1974).
- [18] Kirchner H. P., Gruver R. M.: *Mater. Sci. Eng.* 13, 63 (1974).
- [19] Kirchner H. P., Sotter W. A., Gruver R. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 58, 353 (1975).
- [20] Lange F. F.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 56, 445 (1973).
- [21] Claussen N.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 49 (1976).
- [22] Hing P., Groves G. W.: *J. Mater. Sci.* 7, 427 (1972).
- [23] Claussen N., Steeb J.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 457 (1976).
- [24] Garvie R. C. et al: *J. Austral. Ceram. Soc.* 13, (1977).
- [25] Simpson L. A., Wasylyshyn A.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 54, 56 (1971).
- [26] Zwissler J. G., Fine M. E., Groves G. W.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 60, 390 (1977).
- [27] Phillips D. C.: *J. Mater. Sci.* 7, 1175 (1972).
- [28] Sambell R. A. J. et al.: *J. Mater. Sci.* 7, 676 (1972).
- [29] Kennard F. L., Bradt R. C., Stubican V. S.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 160 (1976).
- [30] Yajima S. et al.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 324 (1976).
- [31] Kretzschmar E.: *Metall-, Keramik- und Plastspritzen*. Verlag Technik, Berlin 1970.
- [32] Kirchner H. P., Seretsky J.: *Ceramic Bulletin* 54, 591 (1975).
- [33] Gruver R. M., Kirchner H. P.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59, 85 (1976).
- [34] Porter D. L., Heuer A. H.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 60, 183 (1977).
- [35] Salmang H., Scholze H.: *Keramik. Teil 2: Keramische Werkstoffe*. Springer, Berlin 1983.
- [36] Noma T., Sawaoka A.: *J. Mater. Sci.*, 533 (1984).

Nynější pracoviště autora: Výzkumný ústav potravinářské a chladicí techniky, Resslova 956, 500 00 Hradec Králové.