


7. Sklokeramika

- **neporézní polykrystalický materiál s homogenní jemnozrnnou krystalickou strukturou (30 – 90 %) a nízkým obsahem skelné fáze.**

Výroba:

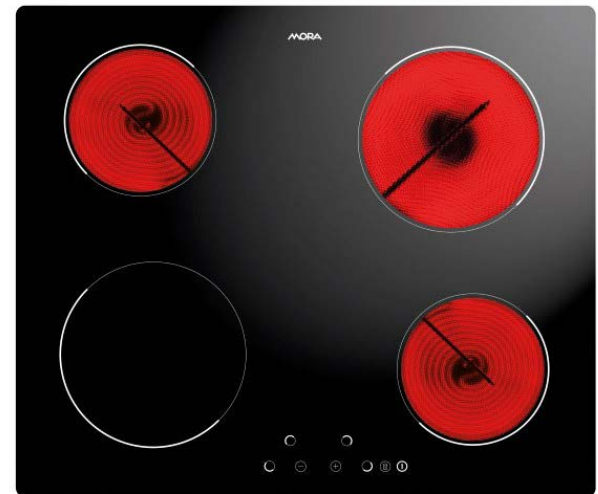
Tavení surovin  řízená krystalizace při tepelném zpracování (krystaly 0,1 – 1,0 μm).



**Vyšší pevnost, možná nižší
teplotní roztažnost, ...**

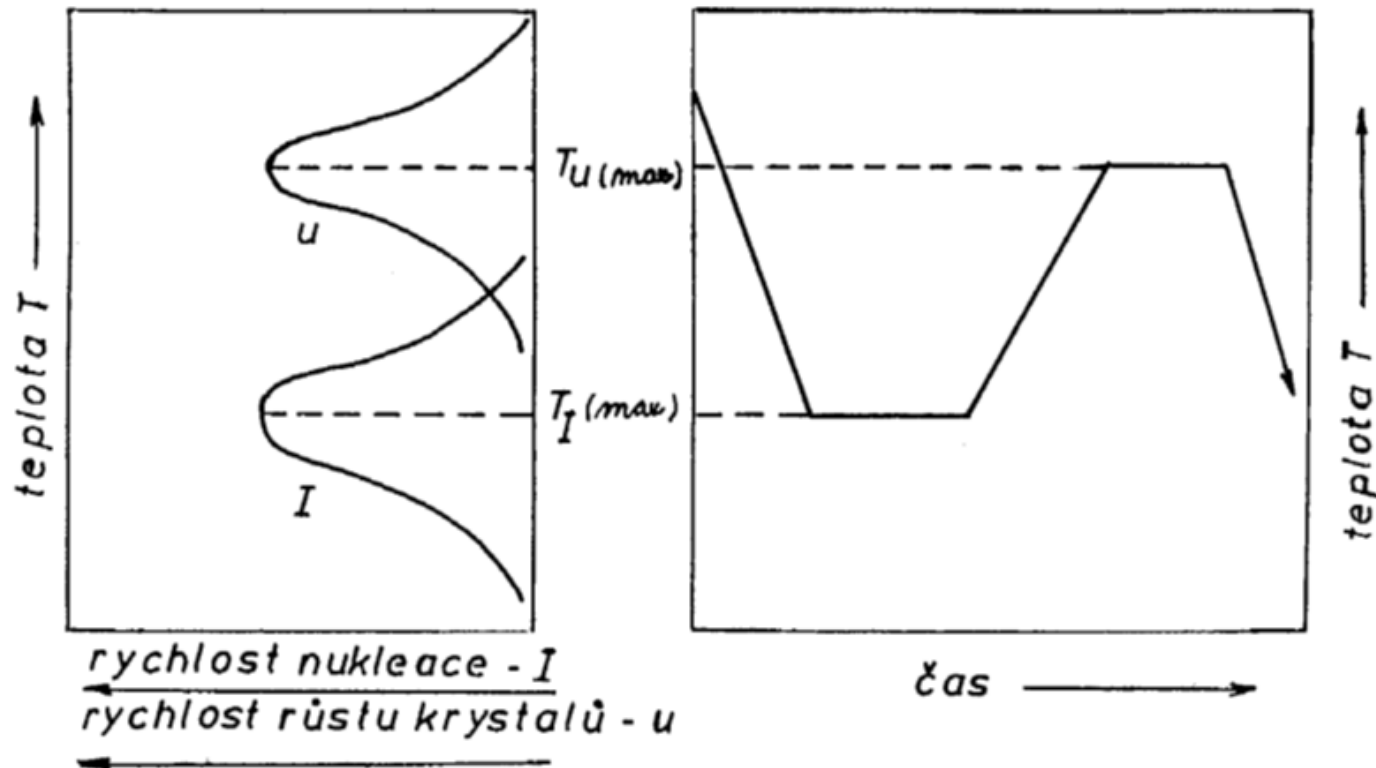
7.1. Využití sklokeramiky

- sklokeramika lithnohlinitokřemičitá – téměř nulová teplotní roztažnost (ochrana balistických střel).
- Výroba varného nádobí (náhrada borosilikátových skel), panely varných desek.
- Biokeramika – kalcium-fosfátová: náhrady kostních tkání (srůst s původní tkání).



7.2 Výroba sklokeramiky

- Řízená nukleace a krystalizace (teplotní režim, přísada nukleátorů).
- **Nukleátor** – tvorba částic jako zárodků krystalizace



7.2. Výroba sklokeramiky

- Chemické složení: SiO_2 (obvykle základní složka) + oxidy jednomocných (Na, K, Li), dvojmocných (Ca, Mg, Zn, Pb, Cd, Ba), trojmocných (Al, B, Fe, ...) i vícemocných (Ti, P, ...) kationtů.
- Nahodilé uspořádání krystalické fáze (převažuje) ve skelné fázi.

7.2.1. Systém $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}$

- nejrozšířenější systém **$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$** → krystalizace $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ nebo $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
- Nízká nukleační schopnost → nutnost použití nukleátorů (P_2O_5 , Ag_2O , TiO_2)
- Krystalická fáze rozpustnější v HF než skelná fáze → fotoplastické a fotokeramické materiály
- **Fotoplastické materiály:** vznik krystalické fáze pouze v místech ozáření UV zářením (zbytek ve skelném stavu).
- **Fotokeramické materiály:** rozpuštění ozářených oblastí v HF vznik skelné matrice → krystalizace tepelným zpracováním.
- **Alkálie- SiO_2 :** sklokeramika nad 85 % SiO_2 . Krystalická fáze: tridymit nebo cristobalit (vysoká tvrdost).

7.2.2. Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

- Krystalická fáze: mullit i cristobalit (méně Al_2O_3)
- Vysoká teplotní stálost materiálu (žárovzdornost).
- Tepelně izolační vlákna (Sibral) – použití až do 1500 °C

7.2.3. Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$

- Krystalická fáze: eukryptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) → tzv. spodumen-eukryptová sklokeramika.
- nízká teplotní roztažnost, vysoká teplota tavení (maximální pracovní teplota až $800\text{ }^\circ\text{C}$) a dobrá pevnost v ohybu (100-130 MPa).
- výroba **varného nádobí, vařičových desek** kuchyňských sporáků.
- Pyroceram, Hercuvit, Cer-Vit, Neoceram, Miraclon, Zerodur, Krypton

7.2.4. Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$

- Krystalická fáze: willemmit ($\text{SiO}_2\text{-}2\text{ZnO}$), gahnit ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) + metastabilní pevné roztoky křemene a zinečnatého petalitu ($\text{ZnAlSi}_4\text{O}_{10}$).
- přídavek nukleátorů (ZrO_2 , SnO_2 , Pt, Au, Ag ..).
- teplotní roztažnost: od záporných hodnot do $200 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
- Vysoký elektrický odpor, chemická odolnost

7.2.4. Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

- Krystalická fáze: cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) + mullit a hořečnatý spinel $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
- nízká teplotní roztažnost a vysoká teplota tavení.
- Pevnost v tahu až 300 MPa.
- výroba elektrotechnických prvků (elektroizolační materiály).
- propouští radarové vlny → letecká a raketová technika včetně ochranných krytů radiolokačních zařízení.

7.2.4. Systém $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

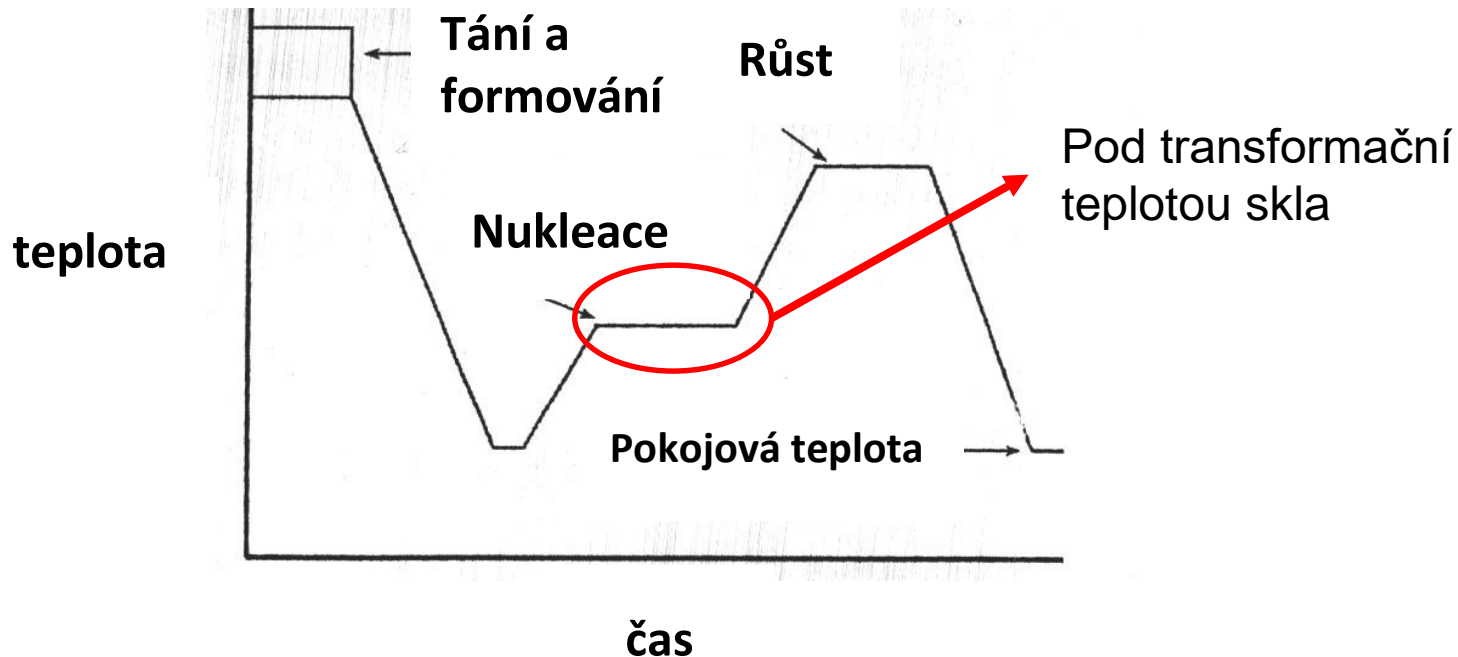
- Krystalická fáze: wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) a anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).
- Obtížná krystalizace – z vysokopecních strusek (struskositaly) nebo přírodních hornin (petrositaly)
- **Struskositaly:** tavení vysokopecní strusky s křemenným pískem a jíly + (MnS , FeS) jako nukleátory
- obkladový materiál ve stavebnictví ve tvaru desek nebo dlaždic
- **Petrositaly:** tavení vyvřelých hornin (např. čedič, žula ...) + písek, jíl, dolomit, vápenec + nukleátory (CaF_2 , Na_2SiF_6) → izomorfní směs albitu ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) a anortitu.
- materiál hnědé až šedé barvy. Jsou otěruvzdorné, mají vynikající chemickou odolnost zejména v kyselém prostředí a velmi dobré mechanické pevnosti.

7.2.4. Speciální systémy

- SiO_2 - CaO - P_2O_5 - Na_2O - K_2O – MgO : bioaktivní sklokeramika pro náhradu kostní tkáně. Krystalická fáze: apatit.
- PbO - Al_2O_3 - ZnO - SiO_2 : skelně krystalické pájky (pájení kovů s keramikou a skly).
- SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O - P_2O_5 : ochranné povlaky proti korozi neželezných kovů,
- SiO_2 – BaO - CaO - MgO - Na_2O - K_2O : ochranné povlaky proti korozi oceli

7.5 Vytváření sklokeramiky

- Předpoklad: nukleace a růst malých krystalů ($<1 \mu\text{m}$ v průměru) o jednotné velikosti.
- Třeba 10^{12} až 10^{15} nukleí na centimetr krychlový.



Pozn. Složení některých sklokeramik

Značení	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	F	TiO ₂
Bioglass®									
42S5.6	42,1	28	26,3	2,6	-	-	-	-	-
46S5.2	46,1	26,9	22,4	2,6	-	-	-	-	-
49S4.9	49,1	25,3	23,0	2,6	-	-	-	-	-
52S4.6	52,1	23,8	21,5	2,6	-	-	-	-	-
55S4.3	55,1	22,2	20,1	2,6	-	-	-	-	-
60S3.8	60,1	19,6	17,7	2,6	-	-	-	-	-
Ceravital®									
Bioactive	40,0-50,0	30,0-35,0	5,0-10,0	10,0-15,0	2,5-5,0	0,5-3,0	-	-	-
Nonbioactive	30,0-35,0	25,0-30,0	3,5-7,5	7,5-12,0	1,0-2,5	0,5-2,0	-	-	-
A-W									
Bioactive	34,0	44,7	-	16,2	4,6	-	-	-	-
Biovert®									
I	29,5-50	13-28	5,5-9,5	8-18	6-28	+Na ₂ O	0-19,5	2,5-7	přísada
II	43-5	0,1-3	7-10,5	0,1-5	11-15	+Na ₂ O	26-30	3,3-4,8	-

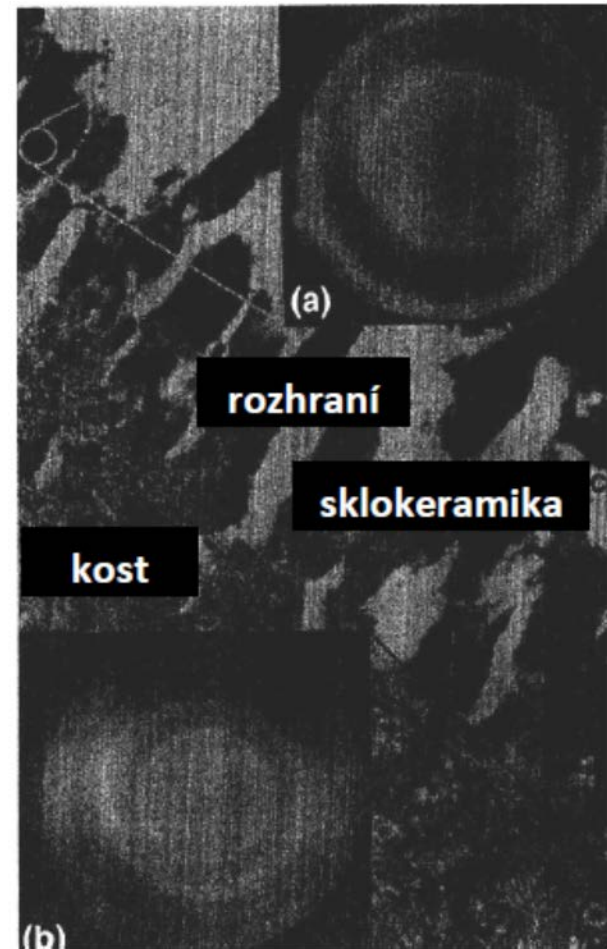
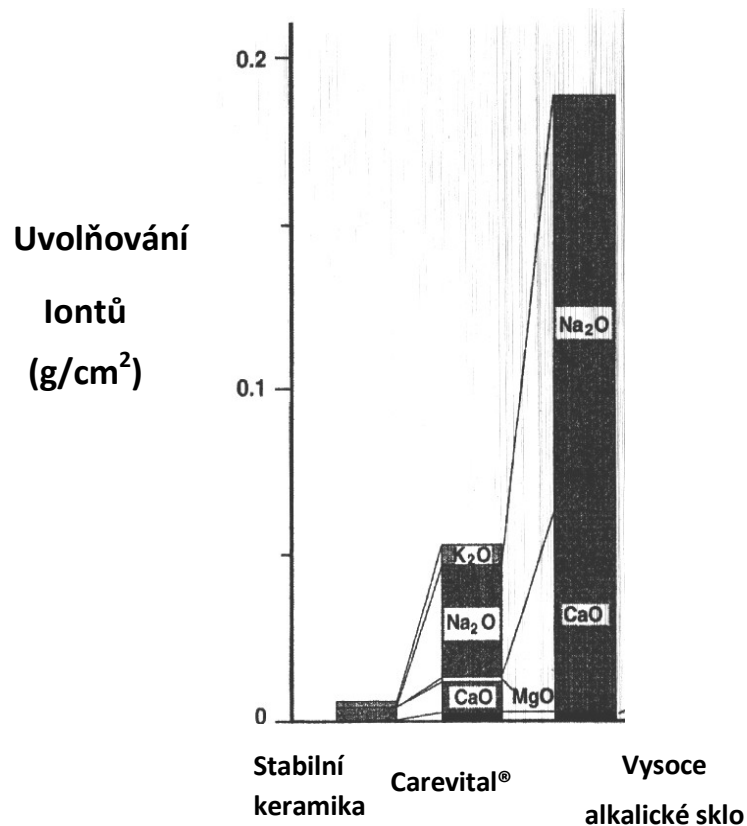
7.1.2.1. Vlastnosti sklokeramiky

- Obecně vysoká pevnost, nízká délková teplotní roztažnost + specifické vlastnosti.
- Nulová pórovitost, průhlednost-průsvitnost

Vlastnost	Bioglass®	Ceravital®	A-W
Youngův modul (GPa)	35	100-159	118
Pevnost v tahu (MPa)	200	400	-
Pevnost v tlaku (MPa)	42	500	1080
Pevnost v ohybu	160-190	130	215
Tvrdość (Vickers)	458	294	680
Lomová houževnatost	2	4,6	3,34

7.1.2.1. Vlastnosti sklokeramiky

- Rozpouštění iontů biokeramiky do vody (reakce s tkáněmi)



A jak se vlastně navrhuje sklokeramika?

- Případová studie vývoje sklokeramiky z popílkou po spalování rýžových slupek.
- Ceramics International.

- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

Table 1.
Chemical composition (wt%) of rice husk ash and RHA glass.

Oxide	Rice husk ash	RHA glass ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$)
SiO ₂	90.75	44.18
Al ₂ O ₃	0.06	18.22
CaO	1.20	0.68
MgO	0.84	12.24
K ₂ O	1.56	1.86
Fe ₂ O ₃	0.16	0.06
P ₂ O ₅	3.62	0.48
Na ₂ O	—	17.06
B ₂ O ₃	—	5.21
TiO ₂	0.03	—
ZnO	0.01	—
SO ₃	1.62	—
MnO	0.16	—

Nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

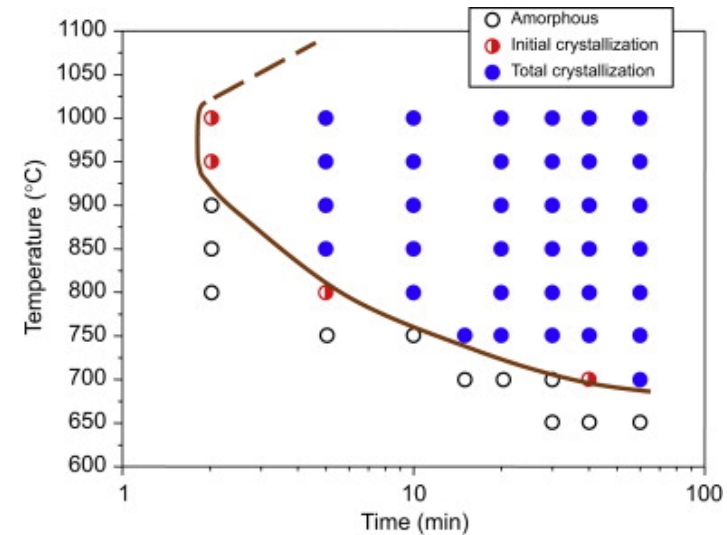
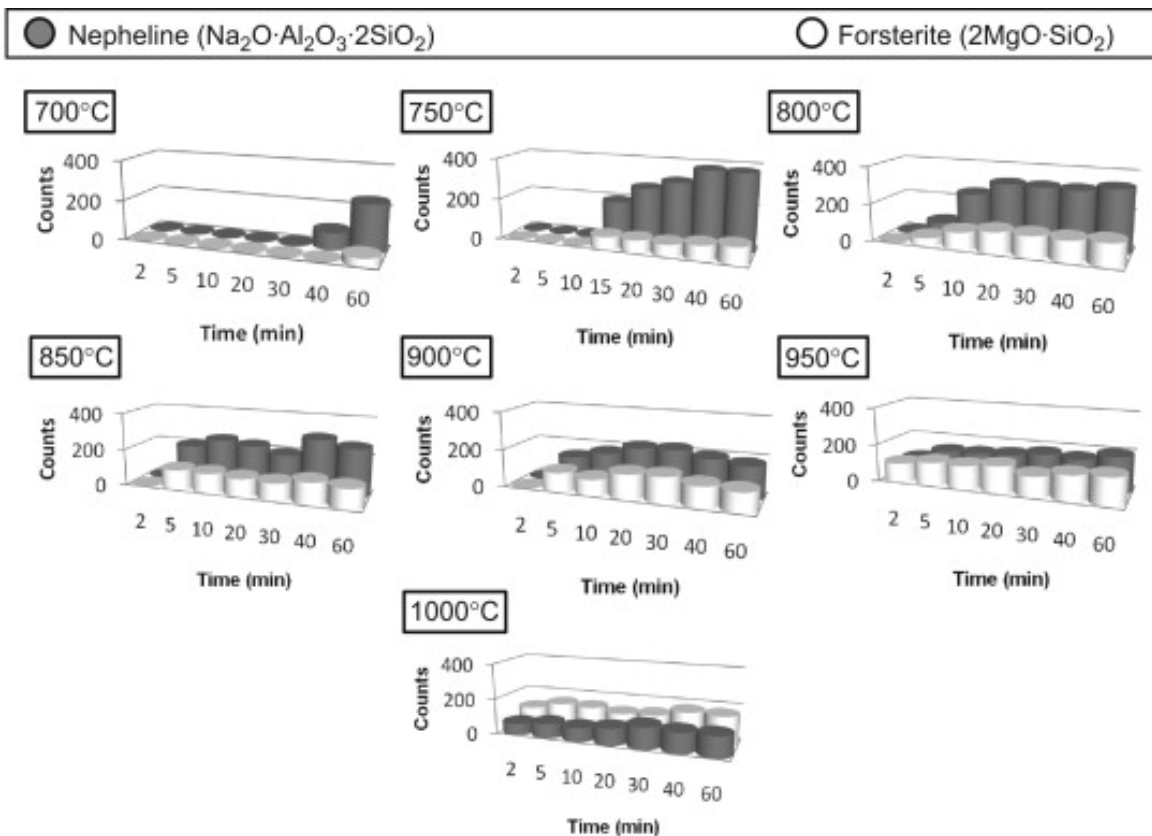
- chemická odolnost,
- dobré mechanické vlastnosti.

Forsterite ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)

- žárovzdornost,
- dielektrikum,
- biokompatibilita.

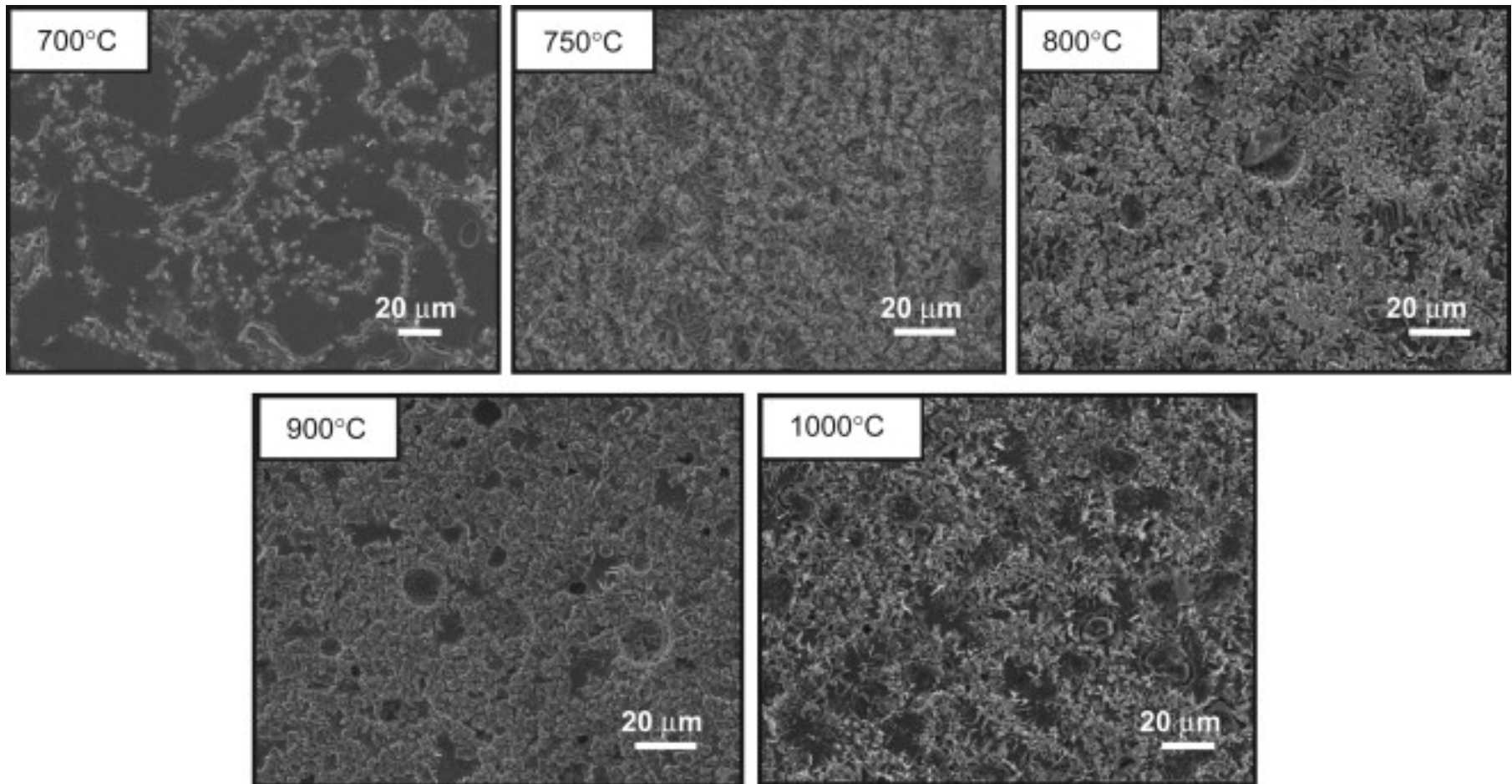
- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966
 - Popel z rýžových slupek (pod 250 mikronů) + B_2O_3 + Na_2CO_3 (taviva)
 - Nukleátory: Al_2O_3 , MgO , B_2O_3 a Na_2CO_3
 - Surovinová směs: 46.52 % ash, 13.84 % Al_2O_3 , 13.16 % MgO , 22.17 % Na_2CO_3 and 4.33 % B_2O_3 (30 minut homogenizace)
 - Výpal v šamotovém kelímku na 1450 °C (10 °C/min, 120 minut výdrž) → rychlé ochlazení taveniny ve vodě (vznik frity = RHA glass)
 - Vznik krystalické fáze: pomletí RHA glass (pod 63 mikronů) + 2 % vody → lisování tablet 1x1 cm tlakem 40 MPa → tepelné zpracování při teplotách 650 – 1000 °C a různých výdržích (2 – 60 min)

- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966



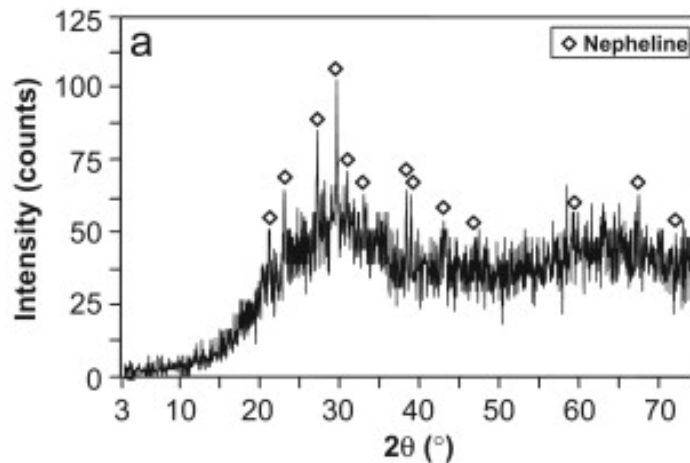
- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

Vývoj mikrostruktury (SEM) v závislosti na teplotě temperace při výdrži 40 minut

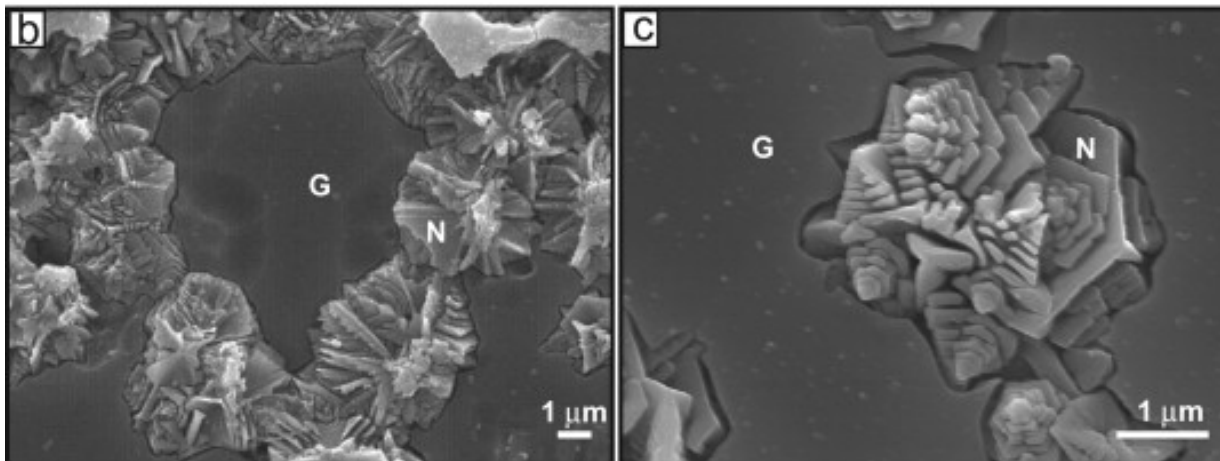


- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

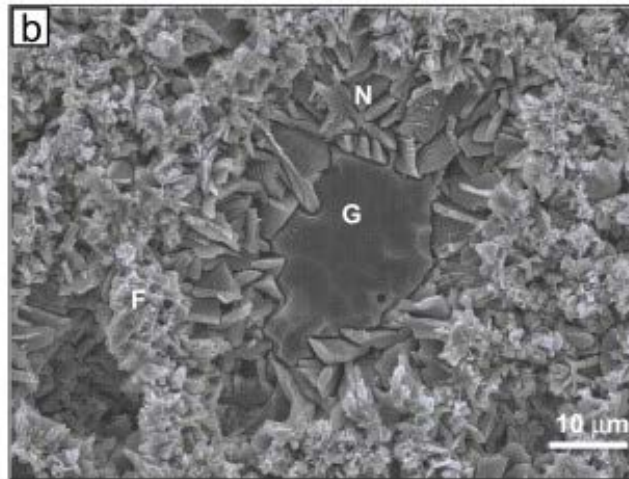
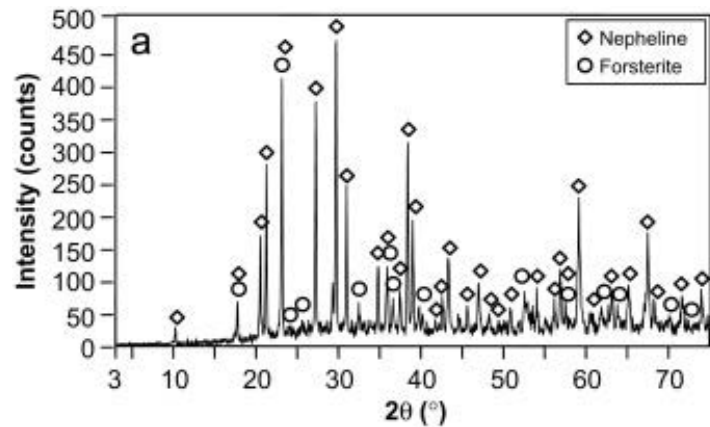
700 °C/ 40 minut



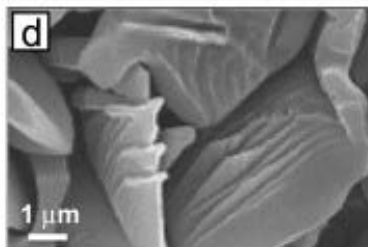
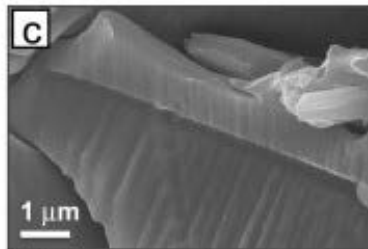
(b) 6000x and
(c) 18000x
(G=glassy phase,
N=nepheline).



- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

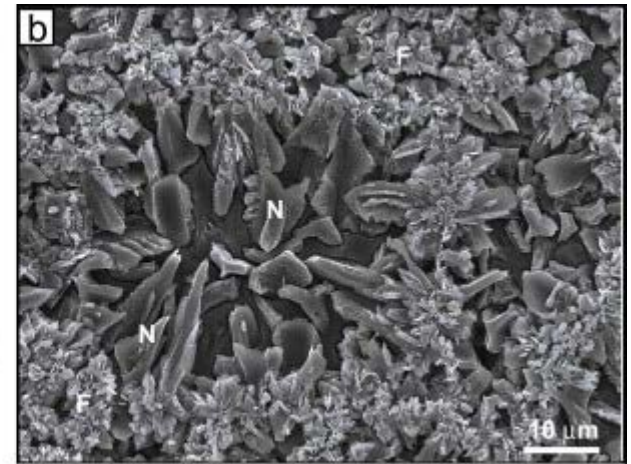
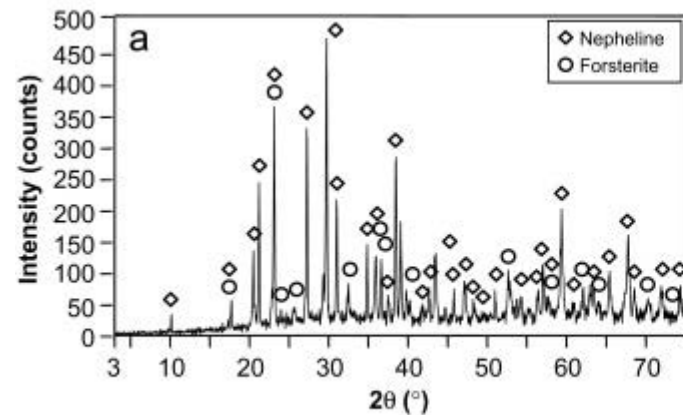


750 °C/ 40 minut

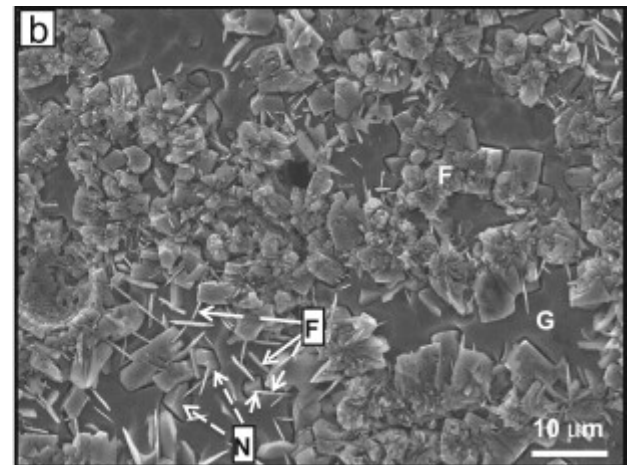
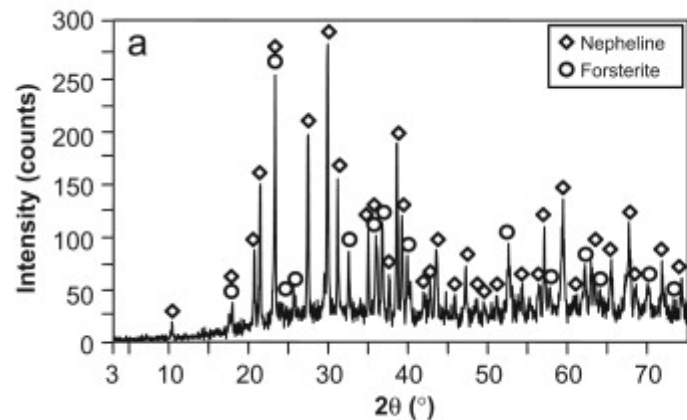


- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

800 °C/ 40 minut

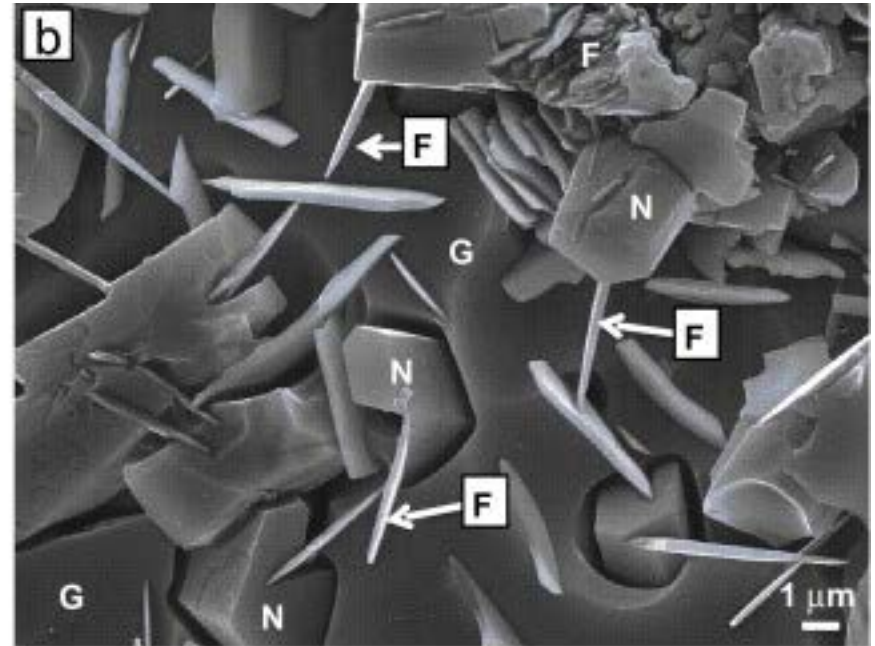
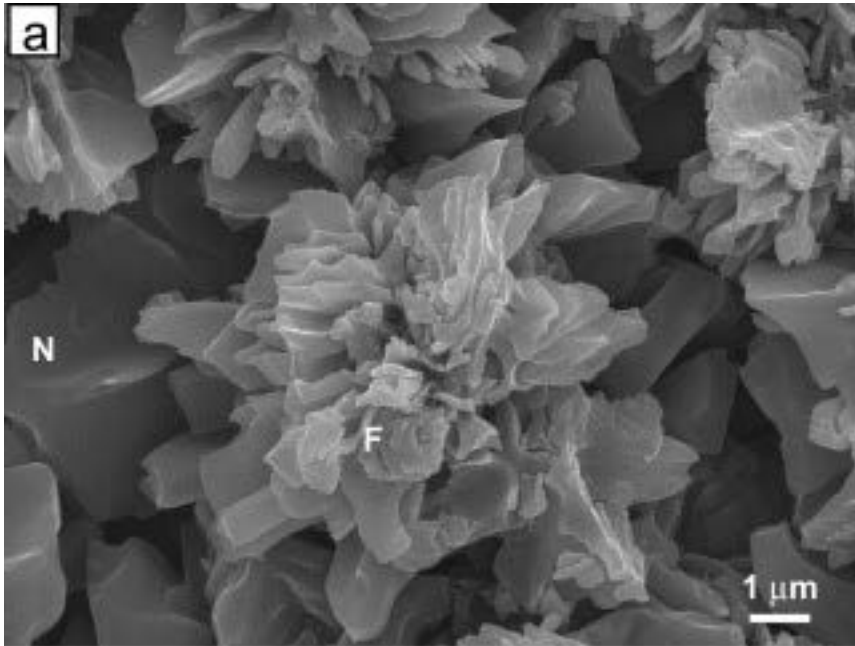


900 °C/ 40 minut



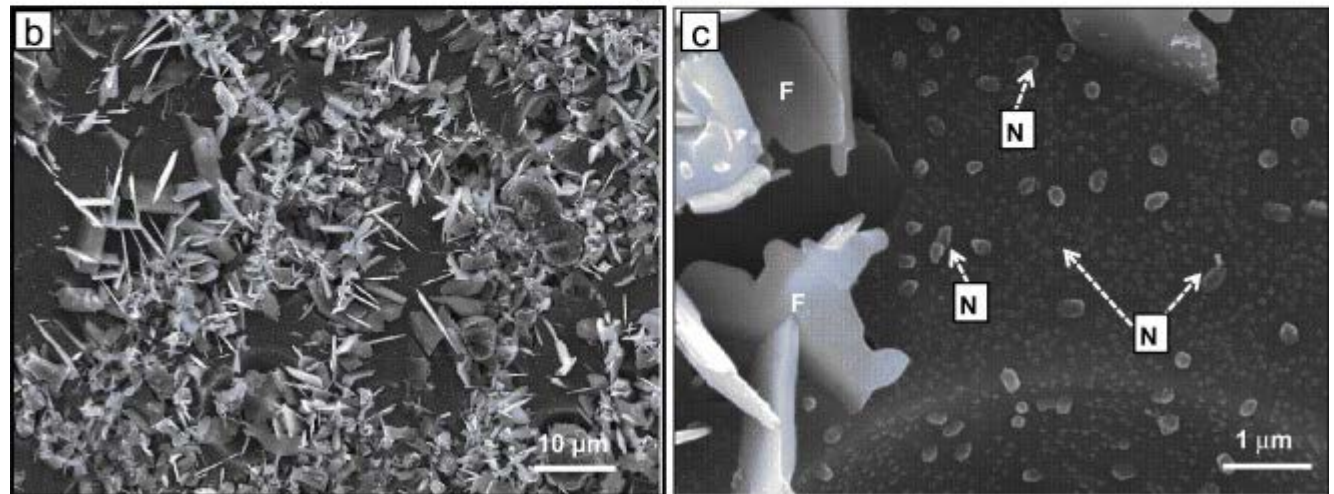
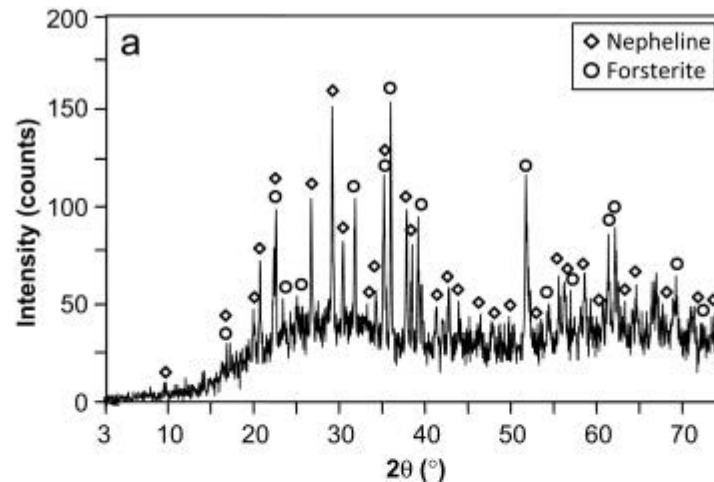
- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

800 °C vs. 900 °C / 40 minut



- M.I. Martín, F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, J.Ma. Rincón, M. Romero: **Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics.** *Ceramics International* 2013, vol. 39, no. 3, p. 2955-2966

1000 °C/ 40 minut



(b) 1500x,
(c) 16000x

Virtuální exkurze

- Výroba sklokeramiky:

<https://www.youtube.com/watch?v=7dEiIWTK7UY>

<https://www.youtube.com/watch?v=BUJQSbpKN1A>