

5. NEKOVOVÉ MATERIÁLY

5.1 Plasty

Plastem nazýváme materiál, jehož základní složku tvoří polymer. Kromě polymeru plasty obsahují přísady sloužící k úpravě jejich vlastností. Jsou to zejména plniva, koloranty, stabilizátory a změkčovadla. Plast v průběhu zpracovatelského procesu prochází alespoň jednou plastickým stavem.

Plasty se dělí na dvě základní skupiny a to na termoplasty a reaktoplasty. Další členem obou skupin je založeno na chemické struktuře.

5.1.1 Termoplasty

Termoplasty jsou plasty, které mají schopnost opakovaně ohřevem měknout a ochlazením tuhnout v teplotním intervalu charakteristickém pro daný plast.

Polyolefiny

Polyolefiny obecně vznikají polymerací olefinových uhlovodíků, obvykle 1-olefinů (α -olefinů). Největší technický význam mají polyetylen a polypropylen, které jsou současně polymery vyráběnými v největším objemu. Jejich výroba vychází přímo z etylenové a propylenové frakce při destilaci ropy a není tedy založena na chemické syntéze, jako u všech ostatních polymerů.

Polyethylen (PE)

Podle podmínek polymerace se vyrábí polyethylen s různým způsobem a různou hustotou větvení makromolekul (obr. 2-12), což se odráží ve schopnosti krystalizace a tedy i hustotě. Rozlišují se základní tři typy:

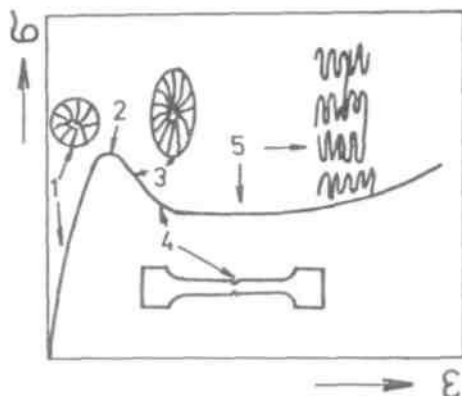
- Polyethylen nízkohustotní s rozvětvenými makromolekulami, označovaný jako LDPE (Low Density Polyethylene) s hustotou obvykle mezi 915 a 925 kg.m⁻³.
- Polyethylen vysokohustotní s lineárními makromolekulami obsahujícími pouze malé množství krátkých větví. Jeho hustota se pohybuje v rozmezí 950 až 970 kg.m⁻³. Mezinárodní zkratku má HDPE (High Density Polyethylene).
- Polyethylen lineární nízkohustotní, který nemá sekundární větvení makromolekul označovaný zkratkou LLDPE (/Linear Low Density Polyethylene)

Vlastnosti polyethylenu jsou dány zejména nepolárním charakterem jeho molekuly a schopností krystalizace (se stupněm rozvětvení se zmenšuje). Má obecně dobrou chemickou odolnost, velmi nízkou nasákavost, permeabilitu pro plyny a páry a permitivitu. Hlavní oblastí použití jsou trubky, folie, izolace kabelů a barely.

Polypropylen (PP)

V technické praxi je nejběžnější izotaktický typ (viz kap. 2.1.3) mající krystalickou strukturu. Svými vlastnostmi je podobný polyethylen, ale má nižší hustotu, vyšší teplotu tání a lepší mechanické vlastnosti. Oproti polyethylen má však nevýhodu v křehkosti při teplotách pod 0°C, menší propustností pro plyny a páry a horší odolností proti atmosférickému stárnutí. Jeho použití je podobné jako u polyethylenu, ale vzhledem k lepším mechanickým vlastnostem se ve větším měřítku uplatňuje jako konstrukční plast.

Charakteristickým rysem polyolefinů je schopnost dosáhnout vysokého stupně plastické deformace. Při tahové zkoušce se za výraznou mezí kluzu vytváří na zkušebním tělese lokální zúžení (krček), které se postupně šíří podél pracovní části tělesa. Tento pochod se nazývá dloužení a původní sférolitická struktura (obr 3-3) se přeměňuje na strukturu fibrilární s makromolekulárními řetězci orientovanými do směru působící tahové síly (obr 5-1). Polyolefny dosahují deformace při přetržení několika set procent.



Obr. 5-1 Typický tahový diagram polyolefinů a schéma strukturních přeměn probíhajících v jednotlivých stadiích tahové zkoušky

- 1 - sférolitická struktura
- 2 - horní mez kluzu
- 3 - deformace sférolitů
- 4 - dolní mez kluzu (tvorba krčku)

5 - dloužení a transformace sférolitické struktury na vysoce orientovanou strukturu fibrilární

Polyhalogenolefiny

Nejdůležitějším polymerem této skupiny je *polyvinylchlorid* (PVC), jemuž patří po polyolefinech druhé místo ve světovém objemu výroby. Používá se jednak v neměkčené formě, jednak s obsahem změkčovadel jako tzv. měkčený PVC. Neměkčený PVC se vyznačuje univerzálními vlastnostmi: má velmi dobré mechanické vlastnosti, vynikající chemickou odolnost, nízkou permeabilitu pro plyny a páry, velmi dobré elektroizolační vlastnosti, po stránce bezpečnosti je výhodný svojí samozhášivostí danou obsahem chloru v molekule. Vyplývá z toho i univerzálnost jeho použití, zejména na profilované výrobky určené pro různé prostředí (např. potrubí). Měkčený PVC se používá převážně na folie, profily a opláštění elektrických vodičů. Značný objem PVC se zpracovává ve formě plastisolů (disperze prášku PVC na změkčovadle) pro nanášení otěruvzdorných a korozivzdorných vrstev, např. na spodky automobilů.

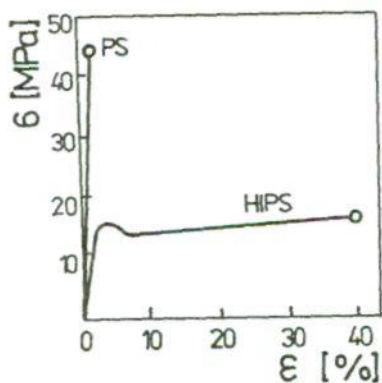
Polymery, u nichž jsou některé nebo všechny vodíkové atomy v olefinické molekule nahrazeny atomy fluoru se nazývají **fluoroplasty**. Nejznámějším fluoroplastem je *polytetrafluoretylen* (PTFE), krystalický polymer s makromolekulami nepolárního charakteru a kovalentními vazbami o vysoké vazební energii (C-F). PTFE odolává zvýšeným teplotám, začíná se rozkládat až od 400°C. Svojí chemickou odolností předčí všechny ostatní polymery. Má velmi nízké hodnoty dielektrických charakteristik ($\epsilon = 2,1$, $\text{tg}\delta = 0,0001$), které jsou téměř nezávislé na frekvenci a teplotě. Dále má extrémní odolnost proti nízkým teplotám (-150°C) a povětrnosti. Jeho charakteristickou vlastností je rovněž velmi nízký koeficient tření. Nevýhodou jsou špatné mechanické vlastnosti, zejména pak malá odolnost proti tečení. Oblasti použití zahrnují součásti armatur pro vysoké teploty a korozivní prostředí, kluzná uložení, povlaky součástí pro vysokofrekvenční techniku apod.

Polystyrénové plasty

Polystyrénové plasty zaujímají světovým objemem výroby třetí místo za polyolefny a polyvinylchloridem. Dohromady se tyto tři polymery podílejí z více než 85 % na světové spotřebě plastů.

Základní polymerem je standardní *polystyren* (PS) s amorfni strukturou způsobenou ataktickou izometrií (kap. 2.1.3). Je transparentní s vysokým indexem lomu. Nepochopitelná povaha je příčinou velmi nízké navlhavosti (< 0,1 %) a dobré odolnosti vůči kyselinám a zásadám. Je citlivý na korozi za napětí při styku s povrchově aktivními látkami (např. uhlovodíky, alkoholy). Po stránce mechanických vlastností je tvrdý a křehký. Jeho použití je omezeno na méně náročné aplikace převážně spotřebního charakteru. Lepší technické uplatnění má tzv. houževnatý (rázuvzdorný) polystyren. Jeho podstatou je dvoufázový systém složený ze spojitě polystyrénové matrice, ve které jsou dispergovány částičky kaučuku o velikosti několika desetin až jednoho um. Změny mechanických vlastností polystyrenu přidávkem kaučuku jsou zřejmé z porovnání tahových diagramů (obr. 5-2). Výsledné vlastnosti jsou závislé na druhu a obsahu kaučuku, velikostičástic kaučuku, její distribuci a způsobu dispergace v polystyrénové matrici.

Obr. 5-2 Změna tahového diagramu polystyrenu přidávkem kaučukových částic PS - polystyren, HIPS - houževnatý polystyren



Jako izolační a obalový materiál má značný význam lehčený polystyren, jehož objemová hmotnost se pohybuje mezi 15 a 50 kg.m⁻³. Obsahuje množství dutinek, které vznikají zpěňováním polystyrenu obsahujícího nízkomolekulární látku těkavou při teplotě zpracování, tzv. nadouvadlo.

Polyakryláty

Polymery odvozené od kyseliny akrylové se obecně nazývají polyakryláty. Nejznámějším z nich je *polymethylmetakrylát* (PMMA) vznikající polymerací metylmetakrylátu, esteru kyseliny metakrylové. V praxi se používá zejména ve tvaru desek jako tzv. *organické sklo*, které se vyrábí technologií polymerace v bloku buď diskontinuálním způsobem mezi skleněnými deskami nebo kontinuálně mezi nekonečnými ocelovými pásy. Charakteristickou vlastností PMMA je naprostá čírost. Prostupnost světelného záření má větší než 90 % a to v celém rozsahu spektra. Je mimořádně odolný proti povětraosti a to i při mnoholetém působení tropického podnebí. Touto vlastností předčí všechny běžné termoplasty. Vyznačuje se vynikající tvarovou pamětí při ohřevu nad teplotu skelného přechodu.

Polyacetal

Zpolyacetalu má technický význam *polyoxymetylen* (POM), který patří mezi nejdůležitější konstrukční polymery. Má vysokou pevnost, tvrdost a rázovou houževnatost až do teploty - 40° C. Jeho předností jsou dále velmi dobré tribologické vlastnosti a spolu s polyamidem tvoří skupinu termoplastů s nejlepší odolností proti otěru. Je velice krystalický, což je důvodem jeho neobyčejné odolnosti vůči organickým rozpouštědlům. Největší oblastí jeho použití jsou části strojů a zařízení.

Polyamidy

Polyamidy obsahují v hlavním řetězci amidové skupiny $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-}$. Největší význam mají alifatické polyamidy, u nichž se s amidovými skupinami střídají alifatické části řetězce skupiny - CH₂-. Pro označování alifatických polyamidů se používají čísla, udávající počet

uhlíkových atomů v opakující se konstituční jednotce. Nejznámější alifatickými polyamidy jsou *polyamid 6* a *polyamid 6,6*, který vzniká kondenzační polymerací hexametylendiaminu obsahující 6 uhlíků a kyseliny adipové rovněž se 6 uhlíky. Silně polární amidové skupiny jsou příčinou vytváření vodíkových můstků mezi makromolekulami a tedy velmi pevných mezimolekulárních vazeb. Polyamidy jsou typickými konstrukčním plasty, mají velmi dobré mechanické vlastnosti, jako je houževnatost, pevnost, tvrdost, odolnost proti opotřebení. Nevýhodou polaritavy polyamidového řetězce je absorpce vody, která je u polyamidu tím větší, čím větší je poměr amidových skupin ke skupinám $-CH_2-$. Odolávají však účinkům pohonných hmot, olejů, řady technických rozpouštědel a roztoků alkalií.

Polyetery

Polyetery jsou polymery, které v hlavním řetězci obsahují éterovou vazbu - O -nejčastěji mezi aromatickými skupinami. Největší technický význam má *polyfenylenoxid* (PPO). Má velmi dobré mechanické vlastnosti spolu s vynikajícími elektroizolačními vlastnostmi v širokém rozsahu teplot a frekvencí. Je vhodný pro vysoce náročné elektroizolační aplikace. Vyznačuje se vysokou teplotou skelného přechodu, samotný je však obtížně zpracovatelný. Mísí se proto s polystyrenem, s nímž tvoří slitiny s neomezenou rozpustností. Tím se usnadní zpracovatelnost, avšak na úkor snížení teploty skelného přechodu, které je úměrné obsahu polystyrenu.

V posledních letech nachází stále větší uplatnění *polyetereterketon* (PEEK), který patří mezi speciální typy plastů odolných proti vysokým teplotám, agresivním chemikáliím a radiačnímu záření.

Lineární polyestery

Charakteristickým znakem chemické struktury polyesterů je přítomnost esterových $-C(=O)-N-$ vazeb v hlavních řetězcích. Nejdůležitějším lineárním polyesterem je *polyetylentereftalát* (PETP), který vzniká kondenzační polyreakcí kyseliny tereftalové a etylenglykolu. Jako konstrukční termoplast má vysokou pevnost, dobrou stabilitu a výhodné kluzné vlastnosti.

Druhým polyesterem co do významu je *polykarbonát* (PC), polyester kyseliny uhličitě. Je to transparentní polymer s velkým indexem lomu a velkou propustností světla. Polykarbonát vyniká velkou rázovou houževnatostí i za velmi nízkých teplot, dobrou rozměrovou stálostí až do 150° C, velkou pevností v tahu, velmi dobrou odolností proti UV - záření, oxidaci a hydrolyze.

Polyuretany

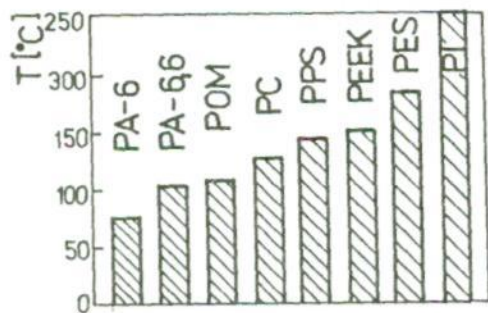
Chemicky jsou polyuretany (PUR)polyestery kyseliny karbonové a vznikají polyadiční reakcí vícefunkčních izokyanátů a vícefunkčními alkoholy. Pro jejich chemickou strukturu jsou charakteristické uretanové skupiny - NH - CO - O-. Vhodným výběrem a dávkováním monomerů a katalyzátorů a volbou reakčních podmínek lze dosáhnout rozmanitých vlastností polymeru Polyuretany tak zahrnují širokou škálu materiálu od vstřikovacích hmot, licích pryskyřic po lehčené hmoty ve formě tvrdých, polotvrdých a měkkých pěn. Velké uplatnění v praxi mají tzv. *integrální pěny*, které jsou tvořeny pórovitým jádrem a kompaktní povrchovou vrstvou. Polyuretany jsou použitelné v rozsahu teplot od - 40° C do +80 C.

Polyimidy

Pro tyto polymery je charakteristická imidová skupina $O=C-N-C=O$ vázaná na benzenová jádra. Polyamidy (Pi) vznikají kondenzační polyreakcí aromatických diahydridů a aromatickými diamidy. Patří k vysoce tepelně odolným plastům, současně si však udržují velmi dobré vlastnosti i při nízkých teplotách. Používají se v rozmezí teplot od - 200° C do

+ 300° C, krátkodobě odolávají i teplotám až do 500° C. Pro praktické použití plastů je tvarová stálost za tepla jedním z nejdůležitějších kritérií (porovnání konstrukčních plastů na obr. 5-3). Polyimidy mají mimořádně dobré elektroizolační vlastnosti za vyšších teplot. Nerozpouštějí

se v žádném organickém rozpouštědle a jsou vysoce odolné proti působení UV-záření. Polyimidy mají vysokou cenu a uplatňují se ve speciálních a vysoce náročných aplikacích.



Obr. 5-3 Porovnání tvarové stálosti za tepla vybraných konstrukčních plastů při napětí 1,8 MPa

Polymery obsahující atomy síry

Technický význam jako konstrukční plasty mají *polyfenylensulfid* (PPS) a *polyetersulfony* (PES). Polyfenylensulfid je krystalický polymer, nerozpustný ve všech rozpouštědlech a s minimální nasákavostí. Má velmi dobré elektroizolační vlastnosti, odolnost proti hořem a tvarovou stálost za tepla (až 240° C). Vyznačuje se velmi nízkým součinitelem třem. Jeho nedostatkem je křehkost a citlivost na UV - záření, což zabraňuje možnosti jeho použití ve venkovním prostředí. Používá se zejména v elektrotechnice a elektronice (zapouzdřování elektrických prvků), dále na konstrukční součásti a povlaky nanášené fluidním způsobem na ocel a hliník.

Polyetersulfony mají amorfni strukturu a jsou transparentní. Mají mimořádně dobrou chemickou odolnost,oxidační stabilitu a odolnost proti radiačnímu záření. Dlouhodobě odolávají teplotám i nad 200° C. Jsou špatně hořlavé s malým vývinem kouře. Jejich nevýhodou je horší zpracovatelnost způsobená vysokým indexem toku taveniny. Polyetersulfony jsou materiály vhodné na konstrukční a elektrotechnické součásti, dále se uplatňují v letecké technice a v medicíně.

5.1.2 Reaktoplasty

Reaktoplastem se nazývá plast, který může být převeden do netavitelného a nerozpustného stavu účinkem tepla, záření nebo katalyzátoru. Při tomto pochodu se vytvářejí kovalentní příčné vazby mezi makromolekulami polymeru za vzniku struktury prostorové sítě. Pro síťování reaktoplastů se v technické praxi používá pojem vytvrzování.

Fenolitické pryskyřice

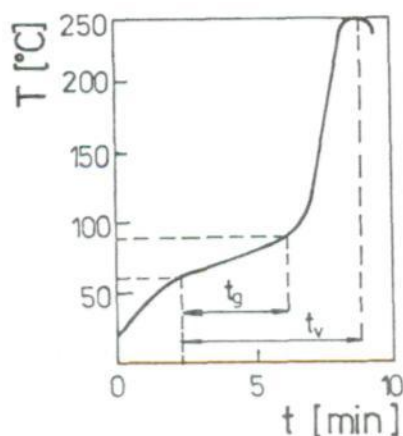
Vznikají polykondenzací fenolu nebo jeho homologů a některými aldehydy. Podle použitého druhu fenolu se pryskyřice dělí na fenolové, krezolové a xylenové. Nejobvyklejším druhem je *fenolformaldehydová pryskyřice* (PF), která se připravuje polykondenzací fenolu s formaldehydem. Polykondenzací v alkalickém vznikají tzv. *rezoly*, které obsahují reaktivní funkční skupiny a vyznačují se schopností vytvrzovat se působením tepla,

Produkt polykondenzace fenolů a aldehydů se nazývá novolak. Je vytvrditelný teplem pouze po přidavku přísady. Fenolické pryskyřice se používají na lisovací hmoty vždy ve směsi s plnivem. Výhodné je jejich použití na vrstvené hmoty z papíru a tkanin. Předností fenoplastů je jejich odolnost proti vysokým teplotám a nehořlavost.

Nenasycené polyestery

Podstatou nenasycených polyesterových pryskyřic (UP) je roztok lineárního nenasyceného polyesteru v monomeru schopném reakce s dvojnými vazbami polyesteru za vzniku trojrozměrné sesíťované struktury (vytvrzování).

Síťovací reakce je exotermická a časový průběh vytvrzování pryskyřic se popisuje vytvrzovací charakteristikou (obr 5-4).



Obr 5-4 Vytvrzovací charakteristika nenasycených polyesterů

t_g - doba zgelovatění (vytvoření souvislé síťové struktury)

t_v - vytvrzovací doba

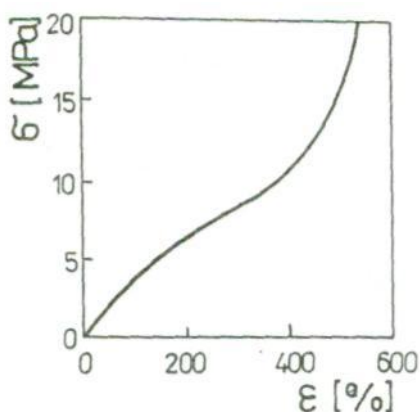
Vytvrzovací charakteristika je závislá na typu nenasyceného polyesteru, druhu a množství monomeru a iniciačním systémem. Vytvrzování je prováděno objemovým smrštěním o několik %. Největší technický význam mají polyestery vyztužené skleněnými vlákny (viz kap. 6.1.2)

Epoxidy

Epoxidové pryskyřice (EP) jsou polymery obsahující v molekule více než jednu epoxidovou skupinu $-\text{CH}-\text{CH}_2$, která při vytvrzování (sesíťování) reaguje se síťovacími činidly, jako jsou O vícefunkční aminy a kyseliny. Před vytvrzovací reakcí mají epoxidy obvykle konsistenci viskózních kapalin. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází jen k malému smrštění. Epoxidy mají vynikající adhezi ke kovům, sklu, keramice i dřevu. Mají velmi dobré chemické a elektroizolační vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot. Z hlediska strojírenského použití mají epoxidy největší význam jako matrice kompozitu (viz kap.6).

Kaučuky

Kaučuky jsou základní surovinou pro výrobu pryží. Jsou to polymery, které mají ve svém molekulárním řetězci reaktivní místa, např. dvojná vazba, umožňující chemickou síťovací reakci, nazývanou *vulkanizace*. Vulkanizace probíhá při teplotách 150 až 200°C za přítomnosti vulkanizačního činidla, s nímž kaučuk spolu s dalšími přísadami tvoří kaučukovou směs. Nejdůležitějším vulkanizačním činidlem je síra, jejíž atomy při vulkanizaci vytvářejí příčné vazby mezi původně lineárními makromolekulami kaučuku. Při vulkanizaci se plasticky tvárný kaučuk mění na pryž, jejíž základní vlastností je schopnost velké elastické deformace (100 až 500% i více) při zatěžování v tahu. Deformace není přímo úměrná napětí. Touto vlastností se pryže odlišují od všech ostatních materiálů (obr.5-5). Dalšími charakteristickými vlastnostmi pryže jsou odrazová pružnost (resilience), odolnost proti opotřebení a cyklickým deformacím, chemická odolnost, nepropustnost pro plyny a vodu a elektroizolační vlastnosti. Podle oblastí použití se kaučuky dělí na kaučuky pro všeobecné použití a kaučuky speciální, odolné proti olejům a vysokým teplotám.



Obr. 5-5 Typický tahový diagram pryže

Kaučuky pro všeobecné použití

Do této skupiny patří kaučuky na bázi nenasyčených uhlovodíků izoprenu a butadienu. Z kaučuků pro všeobecné použití se vyrábí většina běžných pryžových výrobků od pneumatik, hadic, dopravních pásů až po různé technické výlisky. Nejpoužívanějším plnivem jsou saze, k vulkanizaci se používá převážně síry.

Polyizopren je podstatou přírodního kaučuku (NR) získávaného z latexu kaučukodárných rostlin, např. *Hevea Brasiliensis*. Stejnou strukturu má i syntetický polyizoprenový kaučuk (IR), který má výhodu ve větší čistotě, konstantní kvalitě a možnosti řízení délky makromolekul při polymeraci. Charakteristickou vlastností polyizoprenu je krystalizace vyvolaná deformací v tahu, což vede k jeho výraznému zpevnění.

Polybutadienový kaučuk (BR). Tento kaučuk se vyznačuje vysokou elasticitou i za nízkých teplot, vysokou odolností proti otěru, vyšší odrazovou pružností a nižšími hysterezními ztrátami než má polyizopren. Používá se rovněž jako elastomerní přísada pro zvýšení houževnatosti plastů.

Butadien - styrenový kaučuk (SBR). Je nejdůležitějším syntetickým kaučukem, tvoří více než 55% spotřeby všech kaučuků. Připravuje se kopolymerací reakcí butadienu (70 až 78%) a styrenu (22 až 30%).

Olejevzdorné kaučuky

Mezi tyto speciální kaučuky se řadí především kaučuk *butadienakrylonitrilový* (NBR) a *polychloropren* (CR). Butadienakrylonitrilový kaučuk vzniká kopolymerací butadienu s polárním akrylonitrilem s jehož obsahem klesá botnavost v pohonných látkách a v olejích, roste T_g a tvrdost, avšak na úkor elasticity. Polární polychloropren kromě olejovzdornosti vyniká velmi dobrou odolností proti povětrnosti a ozonu (termooxidační stabilita), je samozhášivý a vyznačuje se vynikající adhezí k různým materiálům. Nejvíce se proto používá pro technické pryže a lepidla.

Teplovzdorné kaučuky

Nejdůležitějším kaučukem této skupiny je kaučuk silikonový (SI). Má trvalou teplotní odolnost 200 až 250°C, krátkodobě až do 350°C. Avšak po svoji nízkou hodnotu kohezní energie je jeho pevnost v tahu výrazně menší než u běžných kaučuků. Je vulkanizovatelný za tepla (115 až 250°C) i za studena.

Základní charakteristiky termoplastů, reaktoplastů, a kaučuků jsou shrnuty v tab.5-I.

Tabulka 5-1 Základní charakteristiky vybraných polymerních materiálů

Lineární polymery (termoplasty)			
Název a zkratka	struktura	T _g [°C]	T _m [°C]
Polyethylen (PE) lineární	krystalická (silně)	-122	137
rozvětvený	krystalická (středně)	-122	110
Polypropylen (PP) izotaktický	krystalická	-24	176
Polystyren (PS)	amorfní	90	-
Polyvinylchlorid (PVC)	amorfní	75	-
Polytetrafluorethylen (PTFE)	amorfní	-97	330
Polymethylmethakrylát (PMMA)	amorfní	105	-
Polyoxymethylen (POM)	krystalická	-40	181
Polyamid 6 (PA6)	krystalická	45	225
Polyamid 66 (PA66)	krystalická	65	265
Polyfenylenether (PPE)	krystalická (málo)	210	268
Polyetheretherketon (PEEK)	krystalická	154	334
Polyethylentereftalát (PETP)	krystalická (středně)	70	267
Polykarbonát (PC)	amorfní	144	-
Polyfenylsulfid (PPS)	krystalická	185	285
Polyethersulfon (PES)	amorfní	230	-

Sesíťované polymery (reaktoplasty)	
Název a zkratka	T _g [°C]
Fenolformaldehydová pryskyřice (PF)	100 až 170
Nenasycená polyesterová pryskyřice (UP)	70 až 120
Epoxidová pryskyřice (EP)	90 až 180

Elastomery (Kaučuky)			
Název a zkratka	T _g [°C]	Název a zkratka	T _g [°C]
Polyizopren	-73	Polychloropren (CR)	-45
přírodní (NR)		Kopolymer	
syntetický (IR)		Butadien-akrylonitril (NBR)	-38
Polybutadien (BR)	-114	Silikonový kaučuk (MQ)	-123
Kopolymer			
Butadien-styren (SBR)	-60		

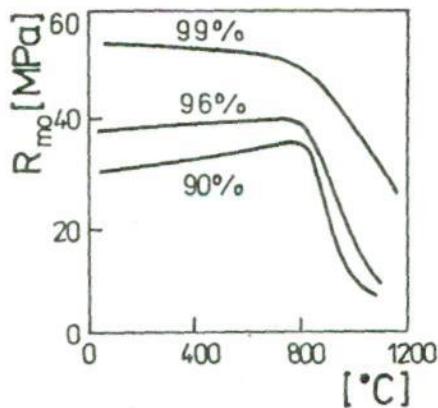
5.2 Konstrukční keramika

Z velmi široké skupiny technických keramických materiálů splňuje konstrukční keramika požadavky na vysoké hodnoty vybraných mechanických vlastností. Jsou to pevnost, modul pružnosti a tvrdost zejména za vysokých teplot a v silně korozivním prostředí. Navíc musí tato keramika často odolávat náhlým změnám teploty. Pro uvedené vlastnosti a současně nízkou hustotu se uplatňuje zejména v těch aplikacích, kde již kovové materiály včetně tzv. superslitin nevyhovují. Na druhou stranu křehkost a velký rozptyl mechanických vlastností značně omezují možnost širšího použití keramiky na mechanicky namáhané součásti. Proto je permanentní snahou hledat způsoby, jak křehkost keramiky snížit. V současné době se za

konstrukční keramiku považuje pouze několik jejích druhů. Podle chemického složení lze veškerou technickou keramiku, a tedy i konstrukční, rozdělit na oxidovou, neoxidovou a směsnou.

5.2.1 Oxidová keramika

Největší technický význam má keramika na bázi hexagonálního *oxidu hlinitého*, (Al_2O_3 - a), podle minerálu korundu též nazývaná keramikou korundovou. Vysoká energie iontové vazby mezi hliníkovými a kyslíkovými atomy je příčinou vysoké teploty tání (2050°C), tvrdosti (nejvyšší z oxidové keramiky) a vysoké pevnosti v ohybu, která se výrazně zmenšuje až při teplotě 1000°C . Vlastnosti korundové keramiky jsou silně závislé na její čistotě (obsahu Al_2O_3 - a), jak ukazuje obr.5-6.



Obr. 5-6 Vliv obsahu Al_2O_3 - a na teplotní závislost pevnosti v ohybu korundové keramiky

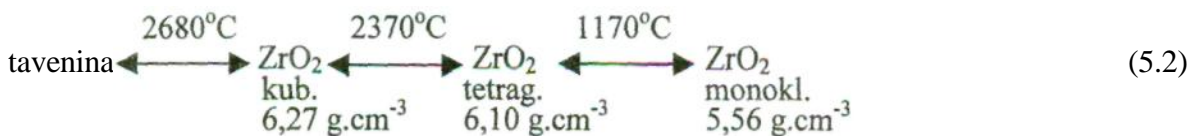
Rovněž mikrostruktura, zejména pak pórovitost výrazně ovlivňují vlastnosti. Např. modul pružnosti E je závislý na objemovém podílu pórů v_p podle vztahu

$$E = E_0 \cdot (1 - 1,9 \cdot v_p + 0,9 \cdot v_p^2) \quad (5.1)$$

kde E_0 je modul pružnosti keramiky bez pórů

Korundová keramika má vyšší teplotní roztažnost a tedy i menší odolnost pro náhlým změnám teploty než neoxidová keramika. Z hlediska elektrických vlastností je typickým izolantem s elektrickým odporem větším než $10^{25} \Omega \cdot \text{cm}$ při 20°C . Chemicky je velmi stabilní a má značnou korozní odolnost.

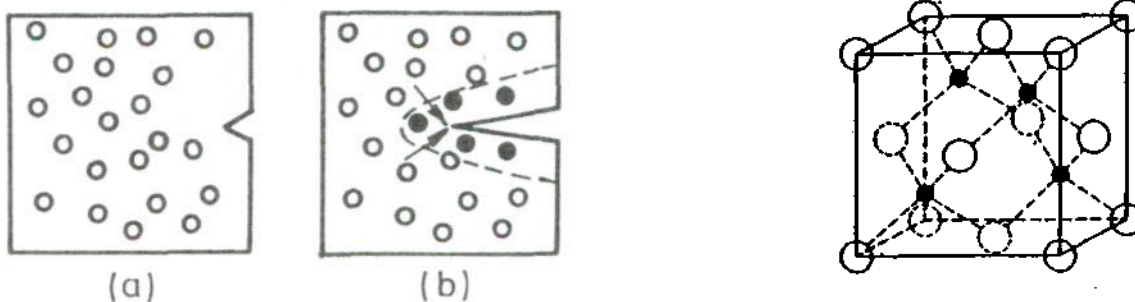
Druhým nejdůležitějším představitelem konstrukční oxidové keramiky je *oxid zirkoničitý* (ZrO_2). Vlastnosti této keramiky jsou úzce spjaty s fázovými transformacemi, které v ní závislosti na teplotě probíhají podle schématu.



Technicky významná je přeměna tetragonální fáze v monoklinickou, protože je doprovázena velkým zvětšením objemu (3 až 5%). Při křehkosti keramiky je tato objemová změna příčinou toho, že při ochlazení pod teplotu transformace ZrO_2 vlivem vzniklého vnitřního napětí popraská a prakticky ho nelze v kompaktní formě připravit. Této přeměně se zamezuje přidávkou oxidů, jako je CaO , MgO , Y_2O_3 , které tvoří s ZrO_2 tuhé roztoky a stabilizují kubickou mřížku až do normální teploty (plně stabilizovaný ZrO_2).

Mnohem menší význam však má *zirkoničitá keramika*, u které se objemové změny při transformaci tetragonální mřížky na monoklinickou využívá pro zvětšení lomové houževnatosti. Umožnila to příprava keramiky ze stabilizovaného ZrO_2 , ve které jsou dispergovány částice tetragonální modifikace (částečně stabilizovaný ZrO_2). Pokud jsou zrna tetragonální modifikace malá (50 až 100 nm) a je zajištěna dostatečně velká soudržnost mezi zrny obou modifikací, zůstávají tetragonální zrna stabilní i po ochlazení na normální teplotu. Při vzniku trhliny zrna tetragonální modifikace v jejím okolí transformují na monoklinickou

modifikaci, což je doprovázeno zvětšením objemu a vznikem tlakového napětí na čele trhliny, které působí proti jejímu šíření. Tento mechanismus (obr.5-7) vede ke zvětšení pevnosti i lomové houževnatosti a využívá se ho i u jiných typů keramik, např. u korundové, kdy jsou v základní matici Al_2O_3 rozptýleny částice tetragonálního ZrO_2 . Obecně se tyto keramiky nazývají transformačně zpevněné.



Obr.5-7 (vlevo) Princip transformačního zpevnění keramiky; (a) stadium iniciace trhliny, (b) šíření trhliny

- tetragonální ZrO_2 v matici základní keramiky
- monoklinický ZrO_2 v okolí trhliny
- tlaková napětí působící proti šíření trhliny

Obr.5-8 (vpravo) Krystalová struktura karbidu křemíku (SiC - P)

5.2.2 Neoxidová keramika

Nejdůležitějšími druhy neoxidové keramiky jsou karbid křemíku (SiC) a nitrid křemíku (Si_3N_4).

Karbid křemíku

Jako konstrukční keramika má kubickou krystalovou strukturu diamantového typu, ve které je polovina atomů uhlíku nahrazena atomy křemíku (obr.5-8). Vazba mezi křemíkovým a uhlíkovým atomem má převážně kovalentní charakter. SiC patří mezi nejpevnější keramické materiály, jeho komerční využití v praxi je však založeno zejména na jeho vysoké tvrdosti. Má vynikající tepelnou vodivost při nízké teplotní roztažnosti, z čehož vyplývá i velká odolnost proti teplotním šokům. Elektricky se chová jako polovodič.

Nitrid křemíku

Také v nitridu křemíku převažuje kovalentní charakter vazeb mezi atomy. Krystalovou strukturu má Si_3N_4 hexagonální. Proti kovovým materiálům má výhodu ve vyšší pevnosti při teplotách nad $1000^\circ C$, lepší odolnost proti oxidaci a korozním změnám. Celkově se Si_3N_4 vyznačuje unikátní kombinací vysokoteplotní stability mechanických vlastností, odolnosti proti oxidaci a teplotním šokům. Mechanické vlastnosti jsou silně závislé na technologii zpracování prášků.

Směsná keramika

Ze směsné keramiky zasluhuje pozornost *Sialon* s obecným chemickým složením $Si_6-zAl_zO_zN_{8-z}$. Jedná se o substituční tuhý roztok SiO_2 , Al_2O_3 a AlN v Si_3N_4 . Vyznačuje se vynikající odolností proti tečení a oxidaci.

Vlastnosti uvedených konstrukčních keramik jsou porovnány v tab. 5—II.

Tabulka -II Porovnání vlastností nejdůležitějších konstrukčních keramik

Vlastnost	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiC	Si ₃ N ₄	Sialon
p [g.cm ⁻³]	3,9 až 4,0	5,9 až 6,1	3,1 až 3,2	3,3	3,2
a [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	8,0 až 9,0	9,0 až 11,0	4,5 až 4,8	3,0 až 3,5	3,0 až 3,7
K [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	30	1,7 až 3,3	50 až 170	20 až 40	15 až 22
R _{mo} [MPa]	300 až 350	700 až 1200	400 až 700	400 až 1200	750 až 800
E [GPa]	320 až 370	150 až 250	400 až 480	250 až 330	300
H [1]	1500	1300	2400	1400 až 1700	2000
K _{IC} [MPa m ^{-1/2}]	2,0 až 3,0	8 až 15	3 až 5	5 až 8	6 až 8

5.3 Výrobní a zpracovatelské technologie

5.3.1 Plasty

Základními surovinami pro výrobu polymerů jsou v současné době převážně produkty zpracování ropy. Mezi hlavní patří např. etylen, propylen, butadien, benzen, xylen. Některé jsou již přímo monomery schopným polymerace (kap. 2.1.3), jako je etylen, propylen a butadien a nebo se z nich monomery získávají chemickými reakcemi s dalšími látkami. Například monomer vinylchlorid (pro výrobu PVC) se připravuje reakcí etylénu s chlorem. *Polymerace monomerů* se provádí kontinuálním nebo diskontinuálním způsobem v reaktorech za příslušného tlaku a teploty, obvykle za přítomnosti speciálních chemických sloučenin, tzv. iniciátorů polymerace. Polymery se proto po přidání aditiv granulují v granulacním zařízení.

Tváření

Podstatou většiny technologií zpracování plastů na výrobky a polotovary je tváření. Je to výrobní postup, při kterém polymerní matrice ve stavu taveniny nabývá tvaru výrobku působením síly. Taveninou se rozumí stav dosažený ohřevem nad teplotou tání částečně krystalických termoplastů a nad teplotu viskózního toku amorfních termoplastů. Reaktoplasty se tváří jako lineami nebo částečně sesítěné polymery s nízkou molární hmotností, které jsou buď tekuté nebo je lze ohřevem převést do stavu viskózního toku. Přejít taveniny neprobíhá u polymerů při jedné teplotě jako u kovů, nýbrž v určitém více nebo méně širokém teplotním intervalu. Pro tváření mají rozhodující význam tokové (reologické) vlastnosti taveniny, jejíž základní charakteristikou je viskozita (kap. 3.1.3).

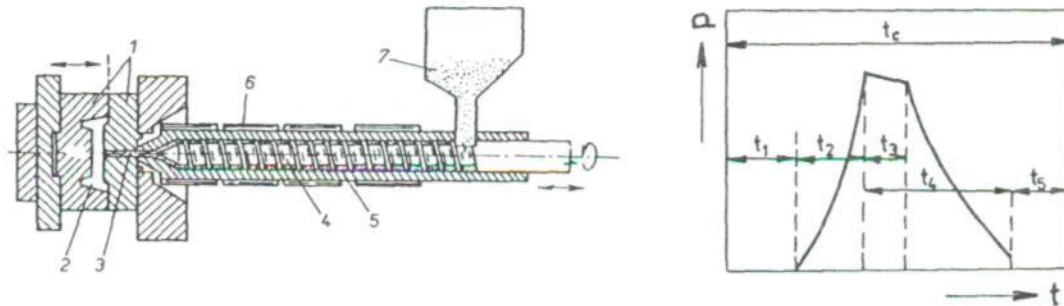
Základním zpracovatelským parametrem tváření termoplastů je teplota taveniny. Energie potřebná pro roztavení se do plastu dostává jednak z vnějšího zdroje ve zpracovatelském zařízení, jednak vzniká vnitřním třením. Teplota má zásadní význam pro viskozitu tavenin. Ta s rostoucí teplotou klesá, což na jedné straně zlepšuje zatékání taveniny ve formě, na druhé straně se zvětšuje zatékání taveniny ve formě, na druhé straně se zvětšuje doba chlazení při tuhnutí taveniny. U reaktoplastů s rostoucí teplotou roste rychlost vytvrzování a tedy i nebezpečí předčasného vytvrzení, kdy není ještě dokonale vyplněna forma. U obou skupin plastů je proto důležité teplotu tváření optimalizovat. Horní teplotní hranice je přitom omezena teplotou rozkladu polymeru.

Na principu tváření jsou založeny tyto základní zpracovatelské technologie: vstříkávání, vytlačování, válcování a lisování.

Vstříkávání

Plast je v roztaveném stavu vstříkáván pod tlakem do tvarové dutiny kovové formy, kde ztuhne a zaujme tvar požadovaného výrobku. Tímto způsobem se v převážné míře zpracovávají termoplasty, v menší míře reaktoplasty a kaučukové směsi.

Většina vstřikovacích strojů je založena na principu šneku pohybujícího se ve válcové tavicí komoře (obr.5-9). Tavenina je pod tlakem několika desítek MPa vstřikována do dutiny formy. Teplota formy se u běžných termoplastů obvykle volí mezi 20 a 50°C, některé konstrukční termoplasty vyžadují pro dosažení optimálního strukturního uspořádání vyšší teplotu formy, v některých případech i nad 100°C. Vstřikovací cyklus nejlépe znázorňuje časová závislost tvářecího tlaku p (v dutině formy), která je uvedena na obr. 5-10.

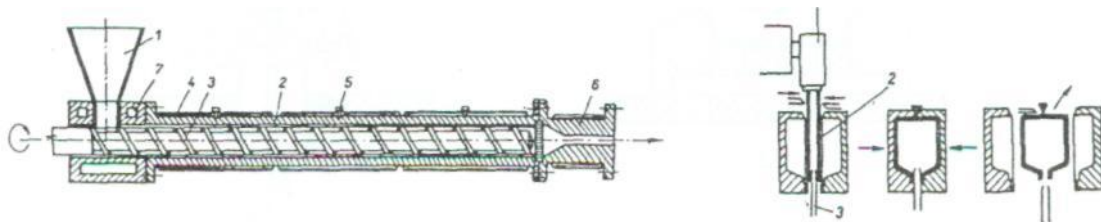


Obr. 5-9 (vlevo) Schéma šnekového vstřikovacího stroje
1-forma, 2-tvarová dutina formy, 3-vstřikovací tryska, 4-šnek, 5-tavicí komora, 6-elektrické vytápění tavicí komory, 7-násepka granulátu.

Obr. 5-10 (vpravo) Schéma vstřikovacího cyklu
 t_c -doba cyklu, t_1 -doba uzavírání formy, t_2 -doba vstřikování, t_3 -doba dotlaku (tlak udržovaný v dutině formy až do ztuhnutí vtokového ústí), t_4 -doba chlazení, t_5 -doba otevírání formy.

Vytlačování

Je to způsob tváření, při kterém se plast nebo kaučuková směs vytlačují ze stroje do volného prostoru (obr. 5-11). Vytlačený profil je po průchodu kalibračním zařízením ochlazován vzduchem nebo vodou a odtahován k řezačce, kde se dělí na požadovanou délku. Podle reologických vlastností a tepelné stability plastu se používá různých konstrukcí šneku. Vytlačovací hlava s hubicí je konstruována buď jako přímá pro výrobu trubek, tyčí, hadic a jiných profilů nebo příčná pro oplášťování elektrických vodičů a pro vytlačování trubek. Trubky se v další operaci vyfukují stlačeným plynem na dutá tělesa (obr. 5-12).



Obr. 5-11 (vlevo) Schéma vytlačovacího stroje
1-násepka granulátu, 2-tavicí válec, 3-šnek, 4-elektrické topení, 5-termočlánky, 6-Vytlačovací hlava s hubicí, 7-chladicí kanál násypného prostoru.

Obr. 5-12 (vpravo) Princip vyfukování dutých předmětů
1-příčná hlava vytlačovacího stroje, 2-vytlačená trubka (tzv. parizon, obecně se tak nazývá polotovar určený pro vyfukování dutých předmětů), 3-přívod stlačeného vzduchu.

Válcování

Válcování neboli kalandrování je tváření plastů a kaučukových směsí mezi otáčejícími se vyhřívanými válci. Počet i uspořádání válců mohou být různé, nejčastěji se však používají čtyřválcové stroje.

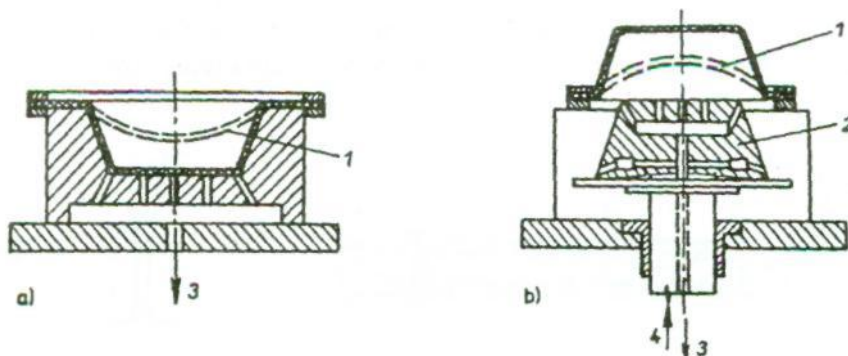
Válcováním se vyrábějí folie, desky a laminované vícevrstvé materiály nánosováním např. na textilní podložku (zejména PVC).

Lisování

Používá se převážně pro tváření reaktoplastů a kaučukových směsí. Při lisování je lisovací hmota převedena ve vyhřívané formě (150 až 180°C) za působení tlaku do stavu viskózního toku při současném vyplňování dutiny formy. Ve formě poté dochází u reaktoplastů kvytvrzení, u kaučukových směsí k vulkanizaci (kap. 5.1.2). Technologicky náročnějším druhem lisování je přetlačování, při němž je materiál roztaven v tlakové komoře a teprve poté přetlačen do dutiny formy vyhřívané na teplotu potřebnou kvytvrzení reaktoplastů nebo vulkanizaci kaučukové směsi. Oproti prostému lisování je přetlačování výhodné tím, že materiál zaplňuje dutinu formy již v plně tekutém stavu, což umožňuje výrobu tvarově členitých a rozměrově přesných technických výlisků a výlisků tenkostěnných.

Tvarování

Je to výrobní postup, při kterém z polotovaru vzniká za tepla konečný výrobek bez dalšího přemísťování částic hmoty. Nejdůležitějším technologickým parametrem je teplota tvarování. Plast musí mít při tvarování dostatečnou tažnost a přitom ještě takovou pevnost, aby odolal bez porušení působícím tvarovacím silám. Amorfnní termoplasty se tvarují vkauchkovité oblasti (nad teplotou skelného přechodu), částečně krystalické polymery vyžadují teploty blízké teplotě tání. Polotovarem pro tvarování jsou nejčastěji desky, které se na požadovaný tvar přeměňují silou vyvozenou mechanicky nebo pneumaticky. Podle tvaru formy ve vztahu ke tvaru výrobku se rozeznává negativní a pozitivní tvarování (obr. 5-13). Nejpoužívanějším způsobem je podtlakové tvarování. Pro hluboké výtažky a k dosažení větší rovnoměrnosti tloušťky stěny se deska před vlastním tvarováním předtvaruje přetlakem vzduchu, mechanicky tvárníkem, popřípadě kombinací obou způsobů.



Obr. 5-13 Schéma podtlakového tvarování
a-negativní, b-pozitivní s předtvarováním tvárníkem a přetlakem vzduchu
1-tvarovaná deska, 2-tvárník, 3-odsávání, 4-přívod stlačeného vzduchu

Tvarováním se nejvíce zpracovávají amorfnní termoplasty, jako jsou neměkčený PVC a kopolymery, houževnatý PS, terpolymer ABS, PMMA a deriváty celulózy, v menší míře pak krystalické termoplasty jako PE a PP.

Spojování plastových dílů

V praxi mají největší význam nerozebíratelné spoje vytvořené svařováním a lepením.

Svařování

Podstatou svařování plastových dílů je jejich spojování za působení tepla a přítlačného tlaku. Teplo potřebné k roztavení plastu se do místa svaru přivádí buď z vnějšího zdroje nebo vzniká přímo v místě svaru přeměnou jiného druhu energie. Svařovat je možno pouze termoplasty.

Na přívodu tepla do místa sváru z vnějšího zdroje je založeno svařování horkým plynem a indukční svařování. Při svařování horkým plynem se materiál ohřívá proudem horkého plynu, který je do místa sváru přiváděn současně se svařovacím drátem ze stejného materiálu jako svařované díly. Tvary svárů jsou podobné jako při svařování kovů. Naproti tomu při indukčním se svar vytvoří přitlačením svařovaných ploch předem natavených dotykem s vytápěným tělesem. Takovéto svary téměř neobsahují vnitřní napětí a dosahují vysoké pevnosti.

Pro ohřev teplem vznikajícím v místě svaru se využívají různě fyzikální principy. Při svařování třením se potřebné teploty dosahuje třením ploch svařovaných dílů vzájemně přitlačovaných ve styčné ploše, při svařování ultrazvukem přeměnou energie kmitů vyvolaných ve svařovaném místě sonotrodou ultrazvukového generátoru a při vysokofrekvenčním svařování dielektrickými ztrátami v materiálu vyvolanými elektrickým proudem o vysokém kmitočtu (15 až 40 MHz). Vysokofrekvenční svařování je možné jen u těch plastů, které mají ve vysokofrekvenčním elektrickém poli dostatečně velké dielektrické ztráty. Nejvíce se tohoto způsobu používá u foliových materiálů na bázi PVC, u kterých je možné v jedné operaci provádět i velmi členité svary rozložené ve velké ploše. Svařování teplem vznikajícím v místě svařuje ve srovnání se svařováním teplem z vnějšího zdroje velmi rychle, doba svařování se pohybuje řádově v sekundách.

Lepení

Lepením se rozumí spojování materiálů za pomoci přídavné látky - lepidla. Podstatou lepící schopnosti těchto látek jsou adheze a koheze.

Adheze je souhrn povrchových sil, kterými se navzájem poutají lepidlo a povrchy lepených dílů. Adhezní síly mohou být povahy chemické (vznik chemických vazeb mezi lepidlem a lepeným dílem), fyzikální (přitažlivé síly elektrostatického charakteru) a mechanické (zakotvení lepidla v nerovnostech lepeného povrchu). Největší význam má fyzikální adheze způsobená přitažlivými silami mezi polárními skupinami v molekulách lepidla a lepeného plastu. Proto se nepolární plasty jako PE nebo PTEE lepí velmi obtížně a jejich povrch se musí před lepením upravit tak, aby v povrchové vrstvě molekul vznikly polární skupiny. Předpokladem účinného působení adhezních sil je dobrá smáčivost povrchu lepidlem.

Koheze je souhrn přitažlivých sil mezi atomy a molekulami lepidla v tuhém stavu a její velikost je závislá na chemickém složení lepidla. Lepidla se rozdělují na nereaktivní ve formě roztoků, disperzí a tavenin termoplastů a reaktivní na bázi sesíťovaných pryskyřic.

5.3.2 Keramika

Celkový postup výroby monolitické konstrukční keramiky zahrnuje tyto technologické kroky: *přípravu keramického prášku a jeho úpravu, tvarování, zhutňování a konečnou stavu povrchu.*

Velmi důležité jsou vlastnosti keramického prášku, protože rozhodující měrou ovlivňují vlastnosti konečného výrobku. Základními charakteristikami prášku jsou *alotropická modifikace, čistota a velikost zrna*.

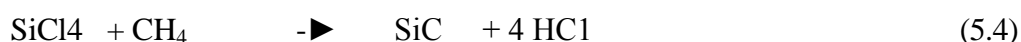
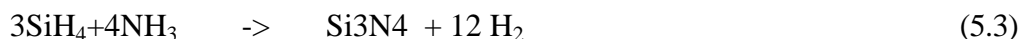
Různé alotropické modifikace jednoho typu keramiky se liší ve svých vlastnostech v některých případech velmi značně. Např. hexagonální nitrid boru je měkký a svojí strukturou a anizotropií vlastností připomíná grafit, zatímco jeho kubická modifikace má podstatně větší hustotu a vysokou tvrdost je podobná diamantu.

Čistota prášku výrazně ovlivňuje vlastnosti keramiky, zejména její chování za vysokých teplot. Anorganické příměsi jiného chemického složení než základní keramika segregují na hranici zrn, kde vytvářejí skelnou fázi, která za vysokých teplot měkne a zhoršuje tak pevnost keramiky a zejména její odolnost proti tečení.

Velikost zrna a její distribuce má spolu se způsobem jeho slinování vliv na pórovitost konečného produktu. Jemné zrno (< 1 μ m) a optimální distribuce velikosti vedou k větší hustotě keramiky, která se vyjadřuje v procentech teoretické hustoty (teoretická hustota je hustota keramiky bez pórů).

Pokud příprava prášku vychází z přírodních surovin, nelze obvykle dosáhnout vysoké čistoty prášku. Např. u korundového prášku vyrobeného klasickým způsobem z nerostu bauxitu se dosahuje maximálního obsahu Al₂O₃ - a 99,7%.

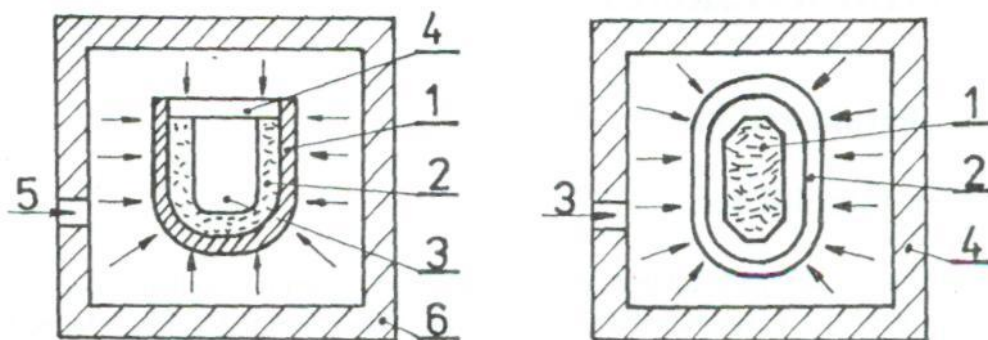
Velmi jemné a vysoce čisté keramické prášky (99,999%) se připravují chemickými reakcemi ze sloučenin s definovaným stechiometrickým složením. Nejmodernější technologie jsou založeny na reakcích v plynné fázi probíhajících v plazmových nebo laserových reaktorech. Tímto způsobem se např. vyrábí prášek Si₃N₄ ze silanu (SiH₄) a amoniaku (NH₃) nebo SiC a chloridu křemičitého (SiCl₄) a metanu (CH₄) podle rovnic



Keramické prášky se mísí s přísadami, které umožňují jeho následné zpracování. Mezi hlavní přísady patří pojiva, lubrikanty (snižují třecí odpor prášku při tvarování), slinovací prostředky (usnadňují difuzní procesy při slinování) a plastifikátory (zajišťují potřebné reologické vlastnosti).

Technologie zpracování prášku na výrobek je možno obecně rozdělit na dvě základní schémata:

1. Tvarování a následné zhutňování v peci při teplotě slinování
Základními způsoby tvarování jsou jednoosé lisování, vytlačení, injekční vstřikování a lití suspenze, technologie v principu podobné jako zpracování plastů. Poslední dva způsoby jsou vhodné především pro výrobky složitějších tvarů. Nevýhodou nestejně hustoty lisovaných výrobků odstraňuje tzv. izostatické lisování (všestranným tlakem). Jehož schéma je na obr. 5-15.
2. Zhutňování prášku slinováním za současného působení tlaku a to lisování za horka nebo izostatickým lisováním za horka, kterým se dosáhne homogennější struktury. Při izostatickém lisování musí být předem připravený předlisek zapouzdřen do tepelně odolného materiálu např. do skla, které při slinovací teplotě změkne a vytváří lisovací membránu.



Obr. 5-15 (vlevo) Schéma izostatického lisování
 1-pryžvová lisovací membrána, 2-keramický prášek, 3-kovový trn, 4-těsnící deska, 5-přívod tlakového media, 6-tlaková komora

Obr. 5-16 (vpravo) Schéma izostatického lisování za horka
 1-předlisek z keramického prášku, 2-skleněné pouzdro, 3-přívod tlakového media, 4-vysokoteplotní tlaková komora

Speciální technologií je reakční slinování keramiky z SiC a SiC₃N₄. Při výrobě reakčně slinovaného SiC se směs prášku SiC, grafitu a polymerního pojiva předem vytvaruje a poté se impregnuje roztaveným křemíkem, který reaguje s grafitem za vzniku SiC. Nově vytvořeným SiC se zrna prášku spojí v kompaktní celek ve kterém jsou zbylé póry zaplněny křemíkem. U reakčně slinované keramiky z Si₃N₄ se vychází z křemíkového prášku, který se vytvaruje a nechá reagovat při teplotě 1200 až 1400°C s dusíkem za vzniku Si₃N₄.

Způsob zpracování keramických prášků má vliv zejména na pórovitost a rozměrovou přesnost výrobku. Konečné opracování povrchu keramických výrobků se provádí metodami mechanickými (broušení, leštění), chemickými (leptání) a tepelnými (pomocí laseru).

