

Od pazourku k nanomateriálům

Vladislav Navrátil
Pedagogická fakulta MU
navratil@ped.muni.cz

1. Úvod

Nauka o materiálu a zejména její praktické využití je s lidskou existencí spjata snad nejvíce ze všech věd. Stravování, bydlení, odívání, doprava, zábava atd., jsou podmíněny využíváním celé množiny materiálů. Již od základní školy víme, že celá historická období vývoje lidstva jsou nazývána podle materiálů v té době nejvíce využívaných (doba kamenná, bronzová, železná). Lze konstatovat, že existence lidstva závisela a stále závisí na schopnosti využívání vhodných materiálů.

Na úsvitu dějin lidé využívali pouze omezené množství materiálů, jako např. kámen (již zmíněný pazourek – chalcedon), dřevo, kůže, kosti a hlínu. **Pazourek** (Obr. 1.1.) je zvláštní tvrdou formou křemene. Má tmavou barvu (černý, modrý, hnědý) a dá se štípat na tenké plátky s ostrými tvrdými okraji. Z toho důvodu z něho pravěcí lidé vyráběli velmi užitečné primitivní nástroje (hroty šípů, pěstní klíny, nože, dýky, škrabky, apod.) a pazourek dal název celé historické epoše (doba kamenná). Pazourek se nachází většinou v křídových usazeninách na pobřeží moře (Průliv La Manche, Rujana, Polsko, Anglické a Dánské pobřeží) ve formě tvrdých „peckovitých útvarů“. U nás se v pravěku nacházel v usazeninách po pohybu ledovců. Byl k nám rovněž dopravován jako obchodní artikl z oblastí, uvedených výše.

S postupem času se spektrum využívaných materiálů rozšiřovalo a nové materiály často vznikaly z materiálů původních, s použitím speciálních technologií (někdy bohužel již zapomenutých). Příkladem takové zapomenuté technologie je **Damascénská ocel**. (Obr.1.2a) Její název je odvozen od syrského města Damašek. Zde byla podle historických údajů vyráběna z oceli, importované z Indie ve formě malých bochánků, které měly porézní strukturu (ocel obsahovala velké procento uhlíku). Syřští kováři ji údajně nejprve vykovali do tenkého plátu a vyrobili z ní úzké pásky. Vhodnou kombinací a skováním několika pásků oceli s různými vlastnostmi (měkkí a ohebnější ocel + tvrdá a křehčí ocel) vznikla ocel, která měla téměř ideální vlastnosti. Výrobky (zejména nože a šavle) byly pružné, kujné a velmi tvrdé. Tajemství výroby pravé damascénské oceli bylo však bohužel v průběhu dějin zapomenuto. V současné době se snaží skupinky nadšenců znovuobjevit správný postup výroby této oceli. Na trhu lze zakoupit výrobky z „damašku“, které mají stejné mramorování (texturu) jako původní damascénská ocel. Jejich kvalita však stále pokulhává za kvalitou původní pravěké oceli (pokud ovšem nejsou pověsti o ní přehnané). Podobnou technologií byly a jsou dosud vyráběny charakteristické japonské meče, tzv. **katany** (Obr.1.2b).

Po dlouhé stovky tisíc let byly tyto technologie rozvíjeny extenzivně a byly předávány z otce na syna, případně z mistra na učedníka. Teprve v historicky nedávné době (tj. asi v polovině minulého století) dochází k intenzivnímu rozvoji materiálových technologií, tj. k pronikání zejména fyzikálních poznatků a metod do vědy o materiálu. Výsledky tohoto kvalitativního skoku na sebe nedaly dlouho čekat, setkáváme se s nimi na každém kroku, ať se jedná o nové slitiny kovů, plasty, keramika, kompozity, materiály pro mikroelektroniku a mnoho dalších (stačí se zamyslet nad materiály, z nichž se skládá např. mobilní telefon, automobil, počítač a další předměty denní spotřeby).

Rozvoj nových technologií tak činí náš život mnohem snadnějším a již si ani nedovedeme představit naši existenci bez běžných předmětů denní spotřeby a tedy bez nových materiálů (tato situace má však i svoji stinnou stránku – kolaps, ke kterému by došlo při výpadku např. takového zdroje energie, jakým je nafta, by byl pro naši civilizaci fatální).

V dalších kapitolách se pokusíme podat přehled o způsobu a výsledcích pronikání fyzikálních poznatků a metod do tak tradičně fenomenologické oblasti, jakou je věda o materiálu.



a)



b)



c)



d)

Obr. 1.1. Pazourek a) a výrobky pravěkých lidí b) – d) [7].



Obr. 1.2. a) Damascénská ocel [7]

b) Japonský meč, katana [7]

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

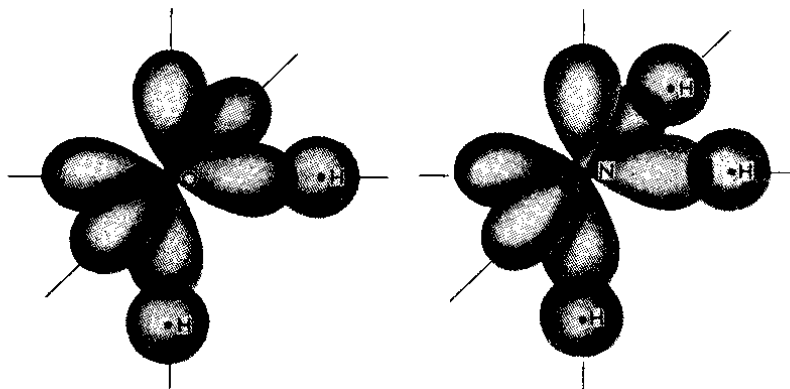
2. Atomová struktura látek.

Znalost meziatomových vazeb umožňuje vysvětlit, resp. předvídat vlastnosti materiálů známých, resp. vyvíjených. Podstata těchto vazeb spočívá ve vlastnostech samotných atomů – základních stavebních kamenů všech látek. Proto uvedeme nejdříve stručný přehled teorií složení atomů. Již v dávných dobách lidé tušili, že hmota má i při svém spojitěm vzhledu určitou strukturu, že je tedy složena z velmi malých, našimi smysly nepostižitelných částic. První, kdo jasně formuloval tento názor, byl řecký filosof Démokritos (460-371 př.n. l.), od něhož pochází i název těchto malých částic – atomy ($\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ = nedělitelný).

V 19. století přijali vědci myšlenku, podle níž se chemické prvky skládají z atomů, o atomech samých však nevěděli téměř nic. Po objevu elektronu a zjištění, že všechny atomy obsahují elektrony, navrhl J. J. Thomson první, tzv. „pudinkový model“ atomu. Podle něho jsou atomy elektricky neutrální částice, které představují kuličky kladně nabitě hmoty, v níž jsou jako rozinky v pudinku umístěny záporně nabitě elektrony. Experimentální ověření tohoto modelu prokázalo, že není správný, přinejmenším v tom smyslu, že neobsahuje spojitě rozložený kladný náboj. Proto předložil E. Rutherford druhý model, podle něhož existuje uprostřed atomu kladné jádro, a elektrony jsou rozptýleny rovnoměrně v celém objemu atomu

Ani Rutherfordův model neobstál jak po stránce experimentální, tak po stránce teoretické. Proto v roce 1913 předložil dánský fyzik Niels Bohr svůj model atomu, který s malými opravami „sloužil“ poměrně dlouhou dobu, i když některé jeho nedostatky bylo třeba odstranit postulováním. Podle Bohrova modelu, který výborně vysvětluje zejména optické vlastnosti (spektra) atomů, se elektrony pohybují po určitých kruhových drahách kolem kladného jádra, podobně jako se pohybují planety Sluneční soustavy kolem Slunce (podobnost je i v řádové velikosti: poloměr Slunce (poloměr jádra) / vzdálenost planet od Slunce (vzdálenost elektronů od jádra)).

Bohrův model atomu je posledním modelem, který lze alespoň zčásti vyložit tzv. „selským rozumem“, tj. lze si ho představit na základě klasické fyziky. Brzy po jeho vzniku bylo proti němu vzneseno několik vážných námitek, jak experimentálního, tak zejména teoretického rázu. Proto vznikl zatím poslední model atomu, využívající představ kvantové mechaniky (bohužel názorná představa tohoto modelu je již téměř nemožná). Podle tohoto modelu má elektron jak vlnový, tak i částicový charakter a jeho poloha v okolí jádra je dána pravděpodobnostní funkcí. Přes všechny nedostatky Bohrova modelu je používán stále, i když známe jeho principiální nedostatky. Musíme však mít na paměti, že jednotlivé „dráhy“ elektronů nejsou ve skutečnosti dráhy v geometrickém slova smyslu, ale místa nejčastějšího výskytu elektronů. Hovoříme potom o tzv. „orbitalech“ (Obr. 2.1a,b).



Obr. 2.1. a) Valenční atomové orbity v H₂O [1] b) Valenční atomové orbity v NH₃[1]

3. Vazebné síly v pevných látkách.

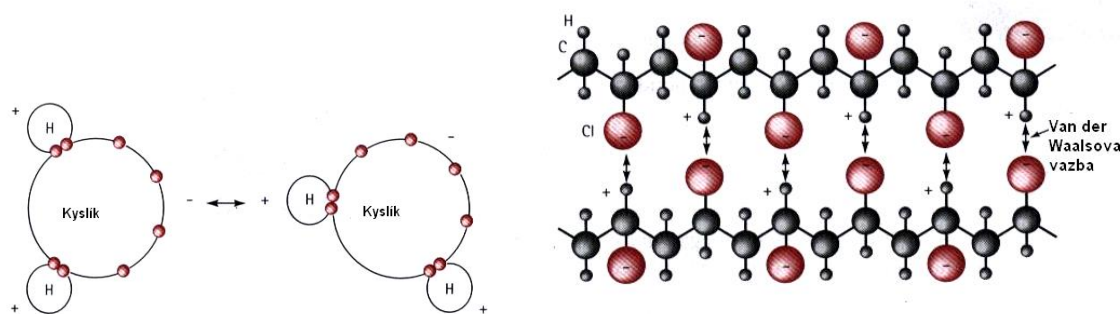
Vyjdeme – li z prosté experimentální zkušenosti, že pevné látky „drží pohromadě“ a přitom nejsou velmi husté, dojdeme k závěru, že mezi atomy v nich musí kromě *sil přitažlivých* existovat i síly opačné, tj. *síly odpuzivé*. Dále stručně objasníme fyzikální podstatu meziatomových sil. Vznik odpuzivých sil lze vysvětlit pouze na základě poznatků z kvantové mechaniky: při vzájemném kontaktu dvou atomů, se začnou překrývat jejich elektronové obaly, a podle Pauliho vylučovacího principu musí dojít k rozštěpení elektronových hladin. Na to je třeba dodat jistou energii – energii odpuzivých sil.

Dále se budeme věnovat silám přitažlivým, které lze ve velké většině vysvětlit na základě představ klasické fyziky.

3.1. Van der Waalsovy síly.

Van der Waalsovy přitažlivé síly působí mezi všemi atomy a molekulami. Protože je energie jejich vzájemného působení velmi malá (řádově $10 \text{ kJ/mol} = 0,1 \text{ eV/atom}$), bývá většinou překryta jinou, silnější vazbou. V čistém stavu se s ní setkáváme u inertních plynů v kapalném a tuhém stavu a u některých dalších látek.

Podstatou Van der Waalsových sil je vzájemné elektrické působení mezi dipóly, tj. protáhlými útvary, nesoucími dva stejně velké elektrické náboje opačného náboje na každém z obou konců. Podle konkrétního způsobu vytvoření těchto dipólů dělíme Van der Waalsovy síly na tři druhy: *disperzní*, *orientační* a *indukované*. Disperzní síly vznikají mezi náhodně vzniklými dipóly – atomy. Orientační síly vznikají mezi pevnými dipóly, tvořenými polárními molekulami a indukované síly mezi pevnými dipóly, navíc zesílenými elektrostatickou indukcí.



Obr. 3.1. Van der Waalsova vazba mezi atomy vody (a) a mezi řetězci polymeru (b) [4]

3.2. Iontová vazba.

Atomy alkalických kovů (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) jsou charakterizovány tím, že mají v poslední orbitě jediný valenční elektron, slabě vázaný k celému atomu. Naopak halogenům (F, Cl, Br, I, At) Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

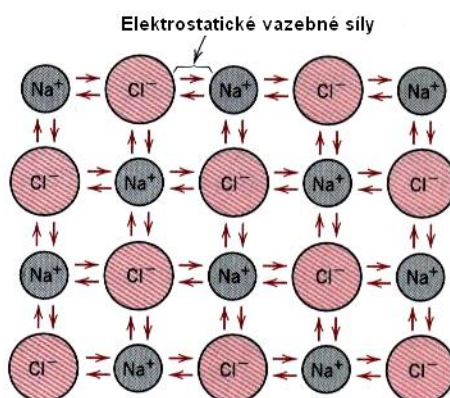
Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

chybí v poslední orbitě jeden elektron k tomu, aby byla zcela zaplněna. Opustí – li tedy valenční elektron atom alkalického kovu a přejde do elektronového obalu halogenu, stane se z něho kladný iont. Naopak z halogenu se stane iont záporný, přičemž oba ionty mají elektronovou konfiguraci vzácných plynů (mají všechny orbity plně zaplněné elektrony). Výsledná vazba mezi oběma ionty je čistě elektrostatická (*iontová*) - (Obr. 3.2) a síly mezi nimi jsou dány Coulombovým zákonem

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (2.1)$$

(e je náboj elektronu a ϵ_0 je dielektrická konstanta (permitivita) vakua)

Vazebná energie iontových krystalů je řádu 10^3 kJ / mol (5 eV / iont), tedy asi o dva řády vyšší, než energie Van der Waalovy vazby.



Obr. 3.2. Iontová vazba (NaCl) [1].

3.3 Kovalentní vazba.

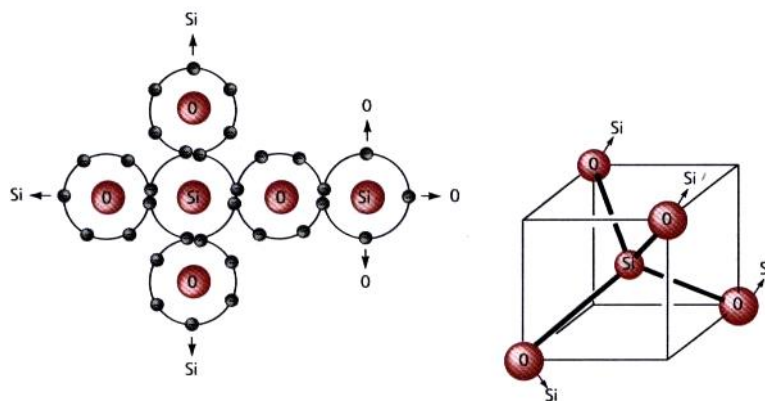
Podstatou *kovalentní vazby* je tzv. sdílení elektronů mezi sousedními atomy. Dva kovalentně vázané atomy přispívají každý nejméně jedním elektronem k vazbě a tyto elektrony jsou tedy „majetkem“ obou atomů. Kovalentní vazba mezi atomy oxidu křemíku je schematicky znázorněna na Obr. 3.3.

Charakteristickou vlastností kovalentní vazby je již zmíněné *sdílení elektronů*, *směrovost* (kovalentní vazba se uskutečňuje pouze pod určitými úhly) a *nasyčenost* (daná mocenstvím vázaných atomů). Je třeba poznamenat, že k úplnému pochopení kovalentní vazby nestačí názorné představy klasické fyziky. Dokonale ji lze objasnit pomocí kvantové mechaniky.

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

Kovalentní vazba je v přírodě velmi rozšířená. Váží se jí atomy nekovových prvků samy se sebou v molekuly (H_2 , Cl_2 , O_2 , atd.), stejně jako různé atomy mezi sebou (CH_4 , H_2O , HNO_3 , apod.). Patří sem ale rovněž diamant, krystaly křemíku a germania a slitiny typu GaAs, InSb, atd. Kovalentní vazba bývá velmi silná (diamant taje až při teplotě $3550\text{ }^{\circ}C$), ale také mnohem slabší (vismut taje již při $270\text{ }^{\circ}C$). Setkáme se s ní i při vzniku polymerů, kde umožňuje tvorbu dlouhých řetězců atomů a molekul.



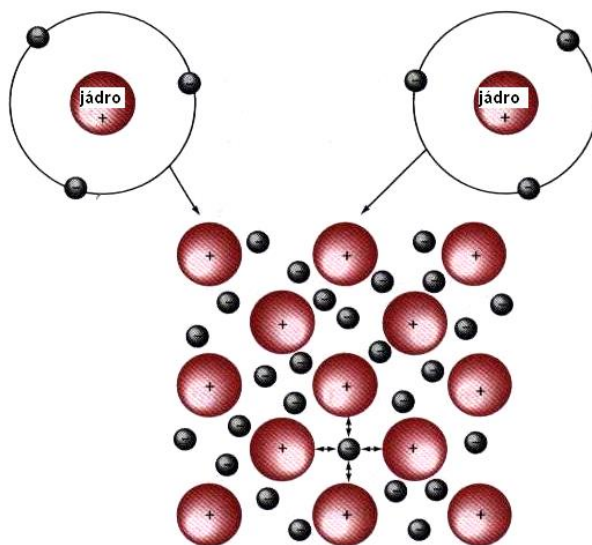
Obr. 3.3. Směrnost kovalentní vazby mezi atomy v SiO_2 [1]

3.4 Kovová vazba.

Atomy kovových prvků mají jeden, dva, nebo maximálně tři valenční elektrony. Model kovové vazby je velmi názorný a je založen na skutečnosti, že tyto elektrony, slabě k atomu vázané, nejsou vázány s žádným určitým atomem, ale jsou víceméně volné a pohybují se chaotickým pohybem v oblasti mezi kladnými ionty kovových atomů (které vznikly z neutrálních atomů poté, jak je elektrony opustily – viz Obr. 3.4.).

Volné elektrony, nacházející se mezi kladnými ionty jednak odstiňují jejich elektrostatické odpudivé síly a zároveň působí jako „lepidlo“, které je váže dohromady.

Nastíněný mechanismus kovové vazby vysvětluje kvalitativně některé charakteristické vlastnosti kovů, jako je například velká tepelná a elektrická vodivost, apod. Vazebná energie kovové vazby může být jak poměrně nízká, např. $68\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($0,7\text{ eV}$ / atom) pro Hg (bod tání $-39\text{ }^{\circ}C$), až po $850\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($8,8\text{ eV}$ / atom) pro wolfram (bod tání $3410\text{ }^{\circ}C$).



Obr. 3.4. Schéma kovové vazby [1].

4. Struktura pevných látek.

Většina vlastností pevných látek souvisí s jejich strukturou. Tyto vlastnosti (elektrické, mechanické, optické a magnetické) se často značně od sebe liší v závislosti na tom, zda se jedná o látky amorfnní nebo krystalické anebo i na tom, v jaké krystalografické soustavě látky krystalizují. Proto si v této kapitole shrneme to nejdůležitější, co se týká krystalické struktury pevných látek.

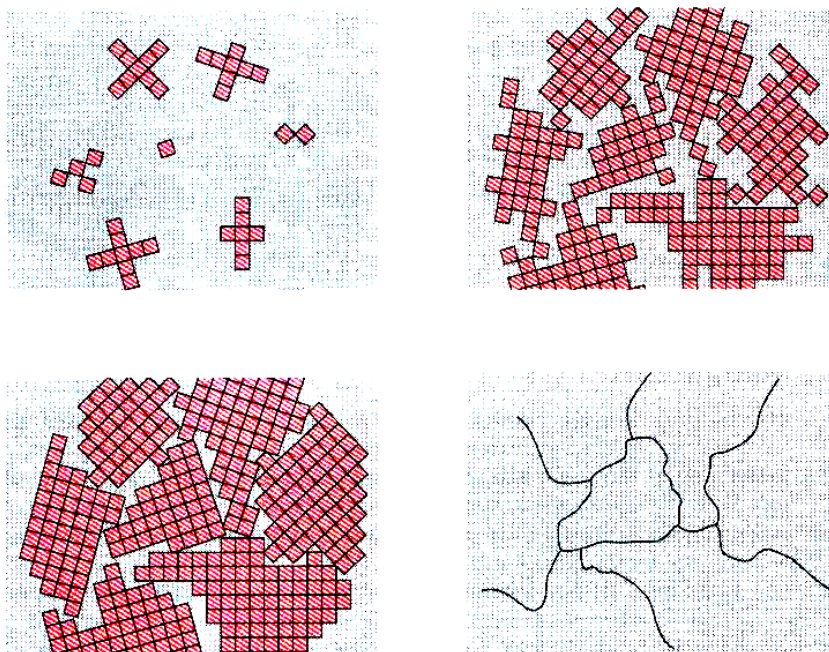
4.1. Krystalografické soustavy.

Již v polovině 19. století se francouzský krystalograf A. Bravais zabýval otázkou, kolika různými způsoby lze v prostoru uspořádat atomy (modelované tuhými kuličkami) za podmínky, že okolí každého z nich je stejné. Zjistil, že to lze provést 14 způsoby. Pro každý z nich lze nalézt minimální prostorový útvar, jehož posouváním (translací) v prostoru získáme celý krystal. Takový základní motiv nazýváme *elementární buňkou*. Z geometrických úvah plyne, že elementární buňka obsahuje jeden atom (molekulu, kuličku, apod.). Některé z takových elementárních buněk si jsou geometricky podobné a tak můžeme 14 elementárních buněk sdružit do 7 krystalografických soustav. Soustavu krychlovou (kubickou), šesterečnou (hexagonální), trojklonnou (triklinickou), jednoklonnou (monoklinickou), kosočtverečnou (ortorombickou), čtverečnou (tetragonální) a trigonální, neboli klencovou (romboedrickou). Základní buňky těchto 7 soustav již nemusí obsahovat pouze jeden atom, a proto jsou *složené*. Pokud obsahuje složená buňka atom uprostřed základny, nazýváme ji bazálně centrovanou, pokud jsou atomy uprostřed stěn, nazýváme ji plošně centrovanou (f. c. c.) a pokud je uprostřed buňky, jedná se o buňku prostorově centrovanou (b. c. c.) – zkratky mají původ ve zkrácených anglických názvech: „face-centered cubic“, „body-centered.cubic“.

4.2. Polykrystalické materiály, anizotropie, amorfní látky.

Pokud se elementární buňka opakuje translačně v celém objemu, hovoříme o *monokrystalu*. Pouze některé látky se však v přírodě vyskytují ve formě monokrystalů (např. diamant a další drahé kameny, oxid křemičitý apod.). Většina ostatních látek (zejména kovy) krystalizuje ve formě *polykrystalů*, tj. konglomerátů, složených z drobných monokrystalků (tzv. *zrn*), oddělených od sebe *hranicemi zrn* (Obr. 4.1.). (Důvodem je zřejmě skutečnost, že polykrystaly mají ve srovnání s monokrystaly nižší energii a vyšší entropii, tj. neuspořádanost).

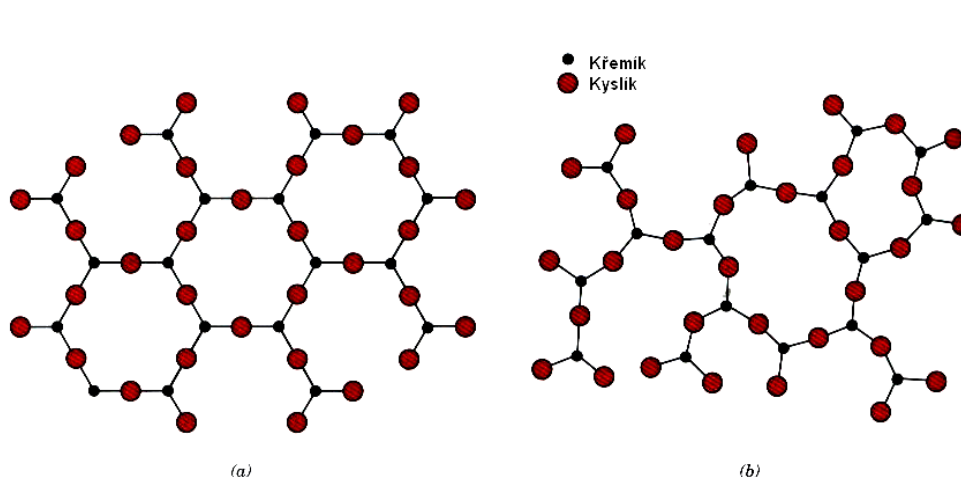
Významnou vlastností monokrystalů je tzv. *anizotropie* fyzikálních vlastností, tj. často značně se lišící vlastnosti v různých směrech (např. modul pružnosti, optické a elektrické vlastnosti, apod.). U polykrystalů je anizotropie potlačena tím, že zrna mají různou orientaci. Přesto i u nich se může objevit anizotropie, způsobená tím, že polykrystaly jsou zpravidla během výroby deformovány (válcovány, protlačovány) v jednom směru a zrna pak mají v tomto směru protáhlejší tvar – tzv. *texturu*. Potom i u polykrystalů pozorujeme anizotropii fyzikálních vlastností, závislou na směru textury.



Obr. 4.1. Vznik polykrystalů (tuhnutím) [1]

Amorfní látky.

Kromě krystalických a polycrystalických látek se v přírodě vyskytují i *látky amorfní*, tj. takové, které nemají žádné významné uspořádání. Patří sem např. sklo, asfalt, vosk, apod., tj. látky, které svojí strukturou připomínají spíše kapaliny. Proto je někdy též nazýváme přechlazenými kapalinami (skutečně pozorujeme, že pomalu tečou – například asfalt a dokonce i sklo, i když velice pomalu). Jako příklad uvádíme na Obr. 4.2 a) a b) strukturu amorfního a krystalického SiO_2 .



Obr. 4.2. Struktura krystalického a) a amorfního SiO_2 [1]

5. Poruchy krystalové mříže.

Až do 30. let minulého století nepovažovali vědci za důležité zabývat se otázkou, jaký vliv mají např. cizí atomy (příměsi a nečistoty), nebo i jiné poruchy na vlastnosti pevných látek. Teprve výrazný pokrok v metodách, umožňujících výrobu velmi čistých materiálů, se stal podnětem pro studium tohoto problému a přinesl a stále přináší velmi výrazné technologické aplikace (od slitin kovů s požadovanými mechanickými vlastnostmi až po miniaturní elektronické součástky).

Poruchy krystalové mříže lze rozdělit podle různých hledisek. Z nich nejpřirozenější se zdá rozdělení podle dimenze, tj. na *poruchy bodové* (bezrozměrné), *čárové* (jednorozměrné), *plošné* (dvořozměrné) a *objemové* (trojrozměrné).

Pod pojmem bodové poruchy chápeme např. *vakance* (prázdná místa po chybějících atomech) a atomy příměsí v *polohách substitučních* (cizí atom nahrazuje atom matrice) a v polohách *intersticiálních* (atom příměsí se nachází v místě mezi atomy matrice). Protože na mechanické vlastnosti mají největší vliv čárové poruchy, všimneme si jich podrobněji.

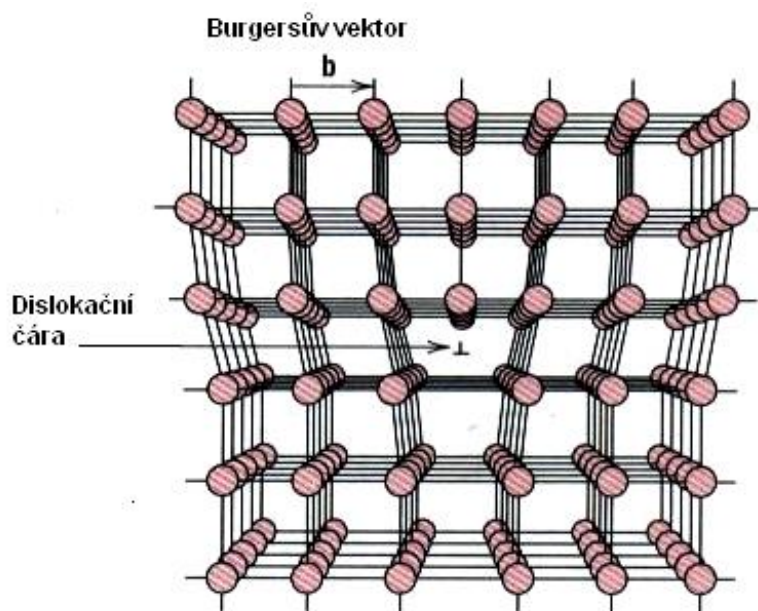
5.1. Čárové poruchy.

Čárová porucha, zvaná dislokace má velmi zajímavou historii. Na základě nepříliš složité teorie vypočetl Frenkel velikost tzv. *kritického skluzového napětí*, tj. napětí, potřebného pro vznik plastické deformace kovů. Bylo však zjištěno, že tato teoretická hodnota je o několik řádů vyšší, než hodnota, získaná experimentálně. Proto byla navržena nejdříve jako modelová představa porucha, nazvaná dislokace, která měla zjištěný velký rozdíl vysvětlit. Byla vytvořena složitá a matematicky náročná teorie dislokací a teprve po více než 10 letech byla bezpečně potvrzena experimentálně. Je třeba poznamenat, že všechny experimentálně zjištěné vlastnosti dislokací se velmi přesně shodovaly s teoretickým modelem. To lze chápat jako jedno z velkých (ale málo známých) vítězství exaktní vědy – fyziky.

Dislokace vznikají vždy, když v krystalu působí mechanické napětí (při tuhnutí, při plastické deformaci). Dislokace není rovnovážnou poruchou jakou je vakance a tak lze i při teplotách vyšších, než 0 K vyrobit krystal bez dislokací (i když je to náročné). Existují dva základní druhy dislokací, *dislokace hranová* a *dislokace šroubová*. Dislokace, která má vlastnosti obou, se nazývá *dislokace smíšená*. Dislokace je z atomového hlediska „obrovským“ útvarem, neboť začíná a končí na stěnách krystalu, nebo se váže sama na sebe (tvoří smyčku) a obsahuje tedy nepředstavitelné množství atomů.

Dislokace hranová.

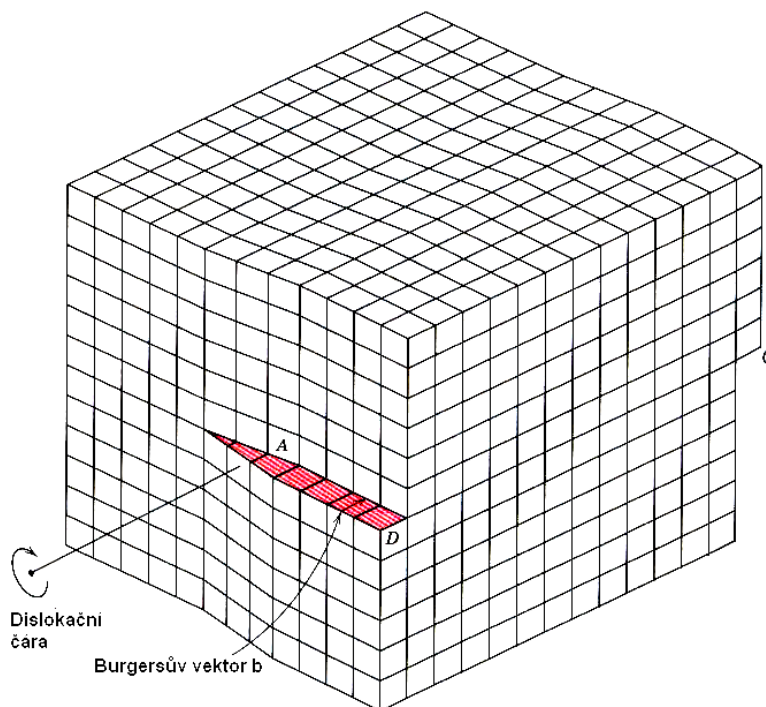
Na Obr. 5.1 je schematicky znázorněna hranová dislokace. V obrázku je zakreslen tzv. *Burgersův vektor \mathbf{b}* , který zkonstruujeme tak, že kolem dislokace vytvoříme *Burgersovu smyčku*, skládající se ze stejného počtu kroků doprava jako doleva a nahoru jako dolů. Volný vektor \mathbf{b} , který smyčku uzavírá, je kolmý na dislokační čáru (hranu nadbytečné poloroviny) a vytváří s ní tzv. *skluzovou rovinu*, v níž se hranová dislokace pohybuje. Pohyb dislokace je velmi „úsporný“, probíhá tak, že v důsledku kmitů mřížky se naruší pouze vazby v okolí dislokace a ta se posune o jednu meziatomovou vzdálenost (úspornost pohybu dislokace je důvodem, proč je experimentální kritické skluzové napětí mnohokrát nižší, než vypočtené, neboť Frenkelův model vycházel z předpokladu posuvu části krystalu nad skluzovou rovinou vůči části pod ní jako celek, tedy předpokládal narušení obrovského počtu vazeb najednou).



Obr. 5.1. Hranová dislokace [4]

Dislokace šroubová.

Šroubová dislokace (Obr. 5.2) vznikne tak, že rozříznutý krystal podrobíme stříhové deformaci. Burgersův vektor této dislokace je rovnoběžný s dislokační čarou a existuje tedy velký počet skluzových rovin, v nichž se dislokace může pohybovat (dislokační čára je osou svazku všech těchto skluzových rovin).



Obr. 5.2. Šroubová dislokace [4].

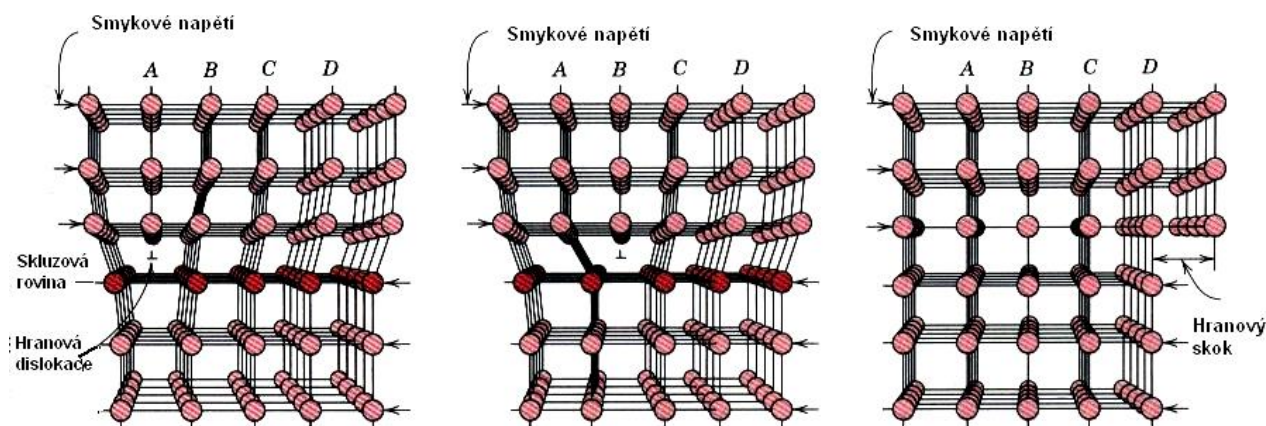
6. Zpevnění materiálu.

V předcházejících kapitolách jsme se seznámili se strukturou, meziatomovými silami a poruchami krystalové mřížky pevných látek. Mechanické vlastnosti pevných látek (a zejména kovů) jsou nejvíce ovlivňovány dislokacemi. Zjednodušeně se dá říci, že v oblasti pružné se dislokace ještě nepohybují a teprve od okamžiku, kdy napětí, působící na dislokaci překročí jistou mez a dislokace se dají do pohybu a dá se hovořit o plastické deformaci. Protože pohyb dislokací je tak důležitý zejména pro charakterizování plastických vlastností látek, všimneme si nejprve podrobněji právě pohybu dislokací.

6.1. Pohyb dislokací.

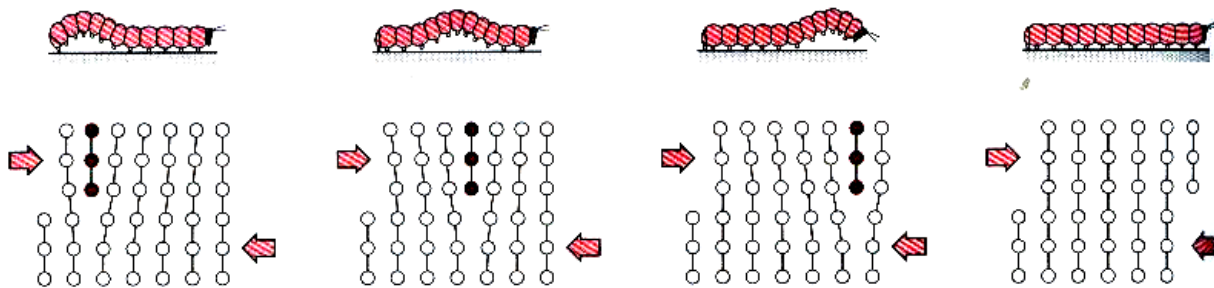
V předcházejícím odstavci jsme podrobně popsali oba základní typy dislokací a základní veličiny, které je charakterizují (Burgersův vektor, dislokační čáru a skluzovou rovinu). Znovu je třeba zdůraznit, že celá krystalová mřížka je útvarem dynamickým, tj. že všechny atomy mřížky kmitají kolem svých rovnovážných poloh. Na Obr. 6.1 je schematicky znázorněn pohyb hranové dislokace. Plyne odtud, že na pohybu dislokace se účastní pouze atomy v okolí hrany nadbytečné poloroviny. Kromě toho je důležité, že atomy této hrany mají volnou, nenasycenou vazbu. Atomy dislokace kmitají a mohou se navázat na atomy, nacházející se pod skluzovou rovinou, u nichž se při kmitání narušily vzájemné vazby. Nebude-li působit na dislokaci žádné napětí, bude dislokace kmitat kolem rovnovážné polohy. Působí-li však skluzové napětí např. ve směru zleva doprava, bude se dislokace

pohybovat také tímto směrem a výsledkem bude skok o velikosti Burgersova vektoru na povrchu krystalu (řádově 10^{-10} m). Tento skok lze potom chápat jako jakési „kvantum“ plastické deformace.



Obr. 6.1. Pohyb hranové dislokace [4].

Pohyb dislokace lze tedy přirovnat k pohybu některých živočichů, jako je například píďalka. Ta se pohybuje s vynaložením minimální energie tak, že na svém těle vytvoří malé vyvýšení, které se posouvá podél celé délky těla, až dojde k posunutí celého jejího těla. Podobně se pohybují hadi, dešťovky, housenky apod., ale téhož principu se používá například i při kladení kobereců. Z makroskopického hlediska je pohyb dislokace hranové a šroubové a jeho výsledek znázorněn na Obr. 6.2.

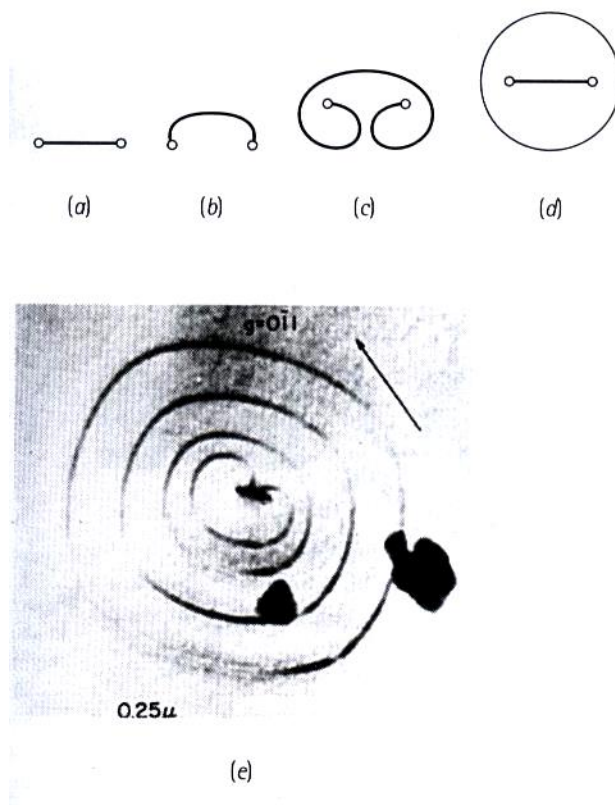


Obr. 6.2. Názorné objasnění pohybu dislokace [1].

Za povšimnutí stojí i z obrázků dislokace plynoucí skutečnost, že těsně pod dislokační čarou je „více místa“, než nad ní. Navíc je zde řada atomů s volnými nenasycenými vazbami. To má za následek různé zajímavé jevy, jako je například difúze podél dislokace (pipe diffusion), koroze, změna elektrické vodivosti, dekorování dislokací, apod.

Dosud popsaný mechanismus pohybu dislokací by měl teoreticky za následek vznik bezdislokačního (ideálního) krystalu, neboť po aplikaci vnějšího napětí by všechny dislokace „vyšly“ na povrch krystalu. Experimentální výsledky jsou však naprosto odlišné – během plastické deformace hustota dislokací neklesá, ale naopak prudce narůstá. Mechanismus, vysvětlující proč tomu tak je, navrhli Frank a Reed. Je to tzv. Frankův – Reedův (F-R) zdroj

dislokací (Obr. 6.3), který může „emitovat“ obrovské množství dislokací, odpovídající makroskopické deformaci.



Obr. 6.3. Schéma činnosti Frankova-Reedova zdroje dislokací a jeho skutečná fotografie (elektronový mikroskop) [3]

Závěrem tohoto odstavce si můžeme shrnout jeho základní myšlenku. Protože plastická deformace vzniká v důsledku pohybu dislokací, je základní strategií všech technologických postupů, jejichž výsledkem má být materiál daných vlastností, ovlivňování pohybu dislokací. Chceme-li vyrobit materiál velmi tvrdý, musíme pohyb dislokací co nejvíce omezit. Dislokace se však nakumulují u překážek (tzv. nakupení dislokací) a bude-li jich velké množství, bude prostor pod jejich nadbytečnými polorovinami představovat zárodek trhliny. Takový materiál bude sice tvrdý, ale křehký. Naopak v kujném (tažném) materiálu se dislokace mohou pohybovat, ale materiál bude měkký. Je však ještě další cesta – vyrobit a používat tzv. bezdislokační materiál, který má velkou, tzv. ideální pevnost. Výroba takových materiálů je sice možná, je však velmi drahá a takové materiály

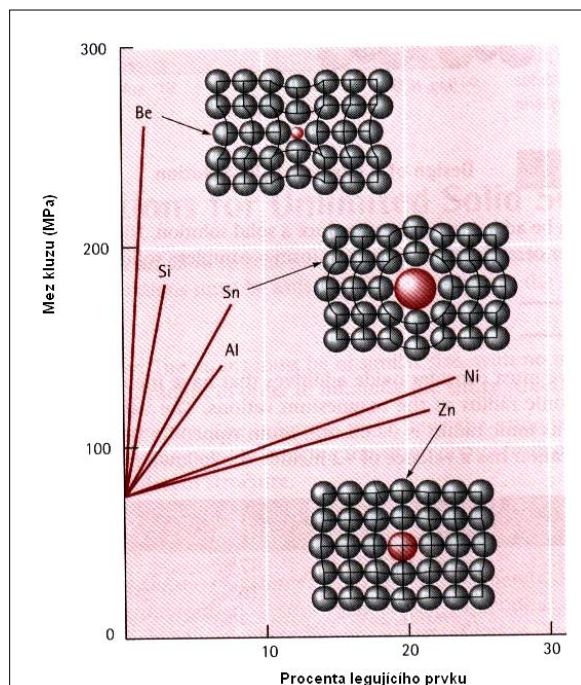
nemusi být dostatečně stabilní (trhlínky na povrchu krystalu mohou být zdrojem dislokací). V dalších odstavcích si stručně vedeme hlavní možné způsoby ovlivňování pohybu dislokací (tzv. mechanismy zpevnění).

6.2. Deformační zpevnění.

Významnou překážkou v pohybu dislokací jsou dislokace v jiných skluzových rovinách, tzv. „dislokace lesa“. Proto během plastické deformace pozorujeme, že materiál se „zpevňuje“, tj. na to, abychom ho zdeformovali, musíme působit nějakou kladnou silou. Deformační zpevnění je v praxi užíváno již odedávna. Například kování ostří kosa dosáhneme nejen jeho ztenčení (což bychom mohli provést snadněji broušením), ale zejména zpevnění ostří (které bude ale křehčí). Dislokace, které v ostří vzniknou kováním, budou bránit v pohybu těm dislokacím, které by „otupily“ ostří kosa tím, že by z něho „odešly“ při nárazech ostří na stébla trávy. Přitom zbytek kosa nebude křehký (což by bylo nevhodné, neboť by se lámala). Deformačního zpevnění používali kováři a platněři dávno a je využíváno i v současnosti (tzv. *tváření za studena*) s tím rozdílem, že kovové součástky nejsou kovány ručně, ale pomocí bucharů a li

6.3. Příměsové zpevnění.

Příměsové zpevnění materiálu zná lidstvo už asi 5600 let, neboť v té době začíná přibližně **doba bronzová**. Právě v té době, neznámo kde, člověk objevil skutečnost, že vzájemným slitím dvou měkkých kovů, tj. mědi (44 HB) a cínu (4 HB) lze získat mnohem tvrdší slitinu, zvanou bronz (360 HB). Zde je HB tvrdost podle Brinella, tj. jistá hodnota, charakterizující objektivně tvrdost materiálu. Tohoto jevu se využívá při výrobě různých slitin s požadovanými vlastnostmi.



Obr. 6.4. Vliv velikosti atomu legujícího prvku na mechanické vlastnosti mědi [4].

6.4. Precipitační zpevnění.

Rozpustnost některých prvků v jiných může být dosti omezená. V případě omezené, nebo nulové rozpustnosti vznikají v materiálu matrice tzv. *vměstky* neboli *precipitáty*. Jsou to částice druhé fáze, které mají často zcela odlišné fyzikální a chemické vlastnosti a krystalickou strukturu než matrice a jsou velkými, často nepřekonatelnými překážkami pro dislokace. Typickou precipitačně zpevněnou slitinou je ocel (slitina železa a uhlíku).



Obr. 6.5. Výrobky z bronzu (doba bronzová, Morava) [7].

6.5. Zpevnění pomocí hranic zrn.

Hranice zrn jsou jako plošné poruchy složeny buď z dislokací (maloúhlové hranice), nebo z tenké téměř amorfní vrstvičky (velkoúhlové hranice) a již na první pohled jsou značnou překážkou pro pohyb dislokací. Deformace polykrystalů s velkým zrnem je obvykle dána hlavně deformací uvnitř zrn na rozdíl od deformace polykrystalů s malými zrny, která se téměř nedeformují a „kloužou“ po sobě (tzv. *pokluz po hranicích zrn*).

Velikost a tvar zrn se během deformování mění, přičemž se tvar jednoho zrna přizpůsobuje tvaru zrn sousedních (nevznikají mezi nimi kavity – prázdná místa). V tom případě hraje velký význam mechanismus difúze atomů, silně ovlivňovaný teplotou deformovaného materiálu.

Poznámka: Ve fyzice pevných látek se nízkou (resp. vysokou) teplotou rozumí teplota nižší, (resp. vyšší), než je polovina teploty tání T_M (v K) dané látky.

Závěrem lze tedy shrnout kvalitativně, v čem spočívá „taktika“ materiálových inženýrů a vědců při výzkumu nových kovových materiálů: pomocí vhodných překážek je ovlivňován pohyb dislokací. Chceme – li vyrobit materiál tvrdý a nevádí nám, že bude zároveň křehký, dáme dislokacím do cesty velké množství nepřekonatelných překážek (např. precipitátů). Naopak, potřebujeme – li vyrobit materiál kujný (ale měkký), omezíme pohyb dislokací překážkami, které jsou dislokacemi překonávány poměrně snadno.

7. Keramika a kompozity.

7.1. Keramika.

Keramika spolu s dřevem, kostmi, kůží a kameny patřila mezi první materiály, které pravěký člověk zpracovával. Chceme – li definovat pojem keramika, můžeme říci, že je to *materiál převážně krystalický, složený především z anorganických sloučenin nekovového charakteru*. Litosféra obsahuje 50% kyslíku, 25% křemíku, 7% hliníku, 4% železa, 3% vápníku, 2% sodíku, 2% draslíku, 2% hořčíku, 1% vodíku a 0,6% titanu. Z toho je vidět, že nekovových prvků je v ní velké procento a surovinová základna pro výrobu keramiky je tedy velmi široká. Rovněž energetická náročnost výroby keramik je nižší, než je energetická náročnost metalurgie (na výrobu 1 m³ portlandského cementu se spotřebuje 30 GJ, zatímco na výrobu stejného objemu polystyrenu je to 180 GJ a nerezavějící oceli 870 GJ).

Keramika má některé velmi dobré a v praxi využitelné vlastnosti. Většina keramik jsou výbornými izolátory (ale na druhé straně vysokoteplotní supravodiče mají rovněž strukturu keramik). Mají poměrně malou hustotu (cihly ~ 2.10³ kg.m⁻³, beton ~ 3.10³ kg.m⁻³, ale hliník ~ 2,5.10³ kg.m⁻³ a ocel ~ 7,8 .10³ kg.m⁻³) a patří k vůbec nejtvrdším látkám. Proto jsou velmi dobrým konstrukčním materiálem ve stavebnictví a ve strojírenství. Většinu z nich však chybí kujnost.

Jako zajímavost je možno uvést skutečnost, že cement byl vyráběn již v starověku (bylo z něho postaveno např. Římské Koloseum). Technologie však byla zapomenuta a objevena znovu až v novověku (v roce 1824).

Struktura keramických materiálů je heterogenní, polykrystalická a polyfázová. Keramika obsahují zpravidla více krystalických fází a často i fáze skelné, vzniklé roztavením některých anorganických látek, např. Křemičitanů. Z makroskopického hlediska se ale keramické materiály jeví jako homogenní a izotropní. Je to dáno tím, že jednotlivá zrna jsou uspořádána náhodně. Teprve když dojdeme až do těchto zrn, naruší se homogenita a izotropie. Velkou důležitost hrají u keramik i póry, které se v nich uplatňují jako zvláštní fáze se specifickými vlastnostmi (nulová hmotnost a tuhost, tepelná vodivost, apod.).

Z předcházejícího výkladu plyne, že existuje velké množství různých druhů keramik a to tradičních (cihly, porcelán, cement), až po speciální keramika, vyvíjená v posledních desetiletích (vysokoteplotní supravodiče, materiály pro leteckou, kosmickou, automobilní a vojenskou techniku). Uvedme nejdříve nejzajímavější charakteristiky tradičních i moderních keramik: keramika mají většinou vysoký bod tání a poměrně nízkou hustotu. Proto jsou předurčena pro využití v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu. Vyšší pracovní teplota spalovacího motoru totiž zvyšuje jeho účinnost a nižší hmotnost motoru ještě dále tento trend podporuje. Takové moderní motory, založené na bázi keramik Si₃N₄, SiC, Al₂O₃ a ZrO₂ mají navíc další výhodu – jsou otěruvzdorné.

Hlavní nevýhoda keramik – jejich křehkost může být eliminována několika způsoby:

- Nanášením křehkých keramik na vhodný kov (tažnější). V takovém případě bývá problémem zajištění dobré přilnavosti mezi keramikem a kovem.
- Malá plasticita keramik je důsledkem malého počtu skluzových systémů, ve kterých se mohou dislokace pohybovat. Zvýšení počtu těchto systémů bude pravděpodobně možné uskutečnit pomocí vhodných příměsí a pomocí vhodného technologického zpracování keramik.
- Některá keramika jsou využívána i za účelem ochrany osob, nebo jiných objektů před působením střel (např. neprůstřelné vesty). Jejich podstatou je kompozit, složený

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – **EDUCOLAND**"

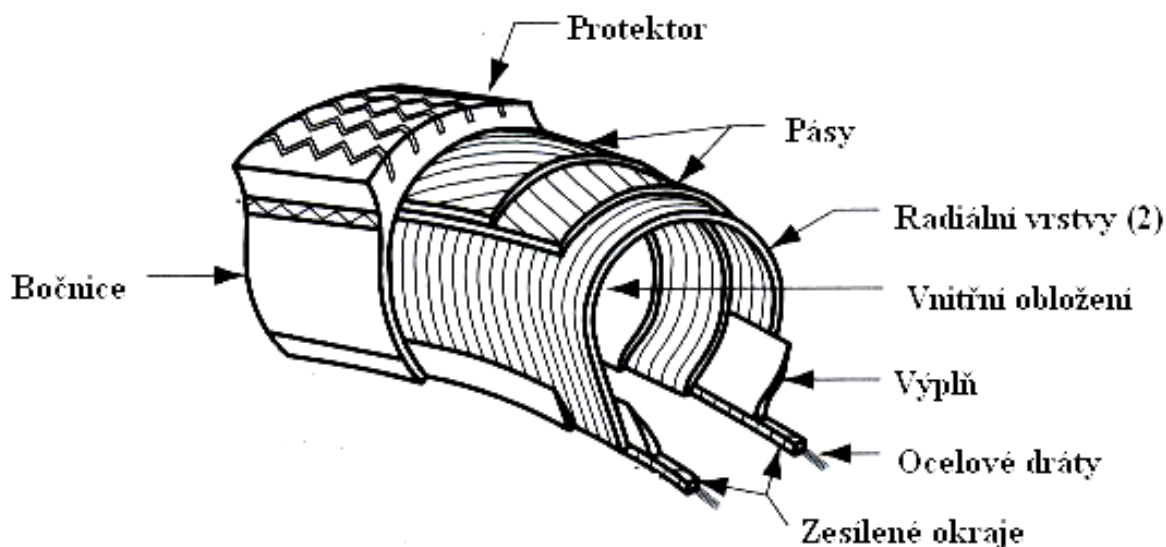
Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

z keramických destiček, kombinovaných s tažnějším a měkčím podkladem (speciální plastová matrice). Jako materiál pro tato keramika se v tomto případě používá nejčastěji Al_2O_3 , B_4C , SiC a TiB_2 .

7.2. Kompozity.

Již podle názvu lze kompozity definovat jako vicesložkové, nebo vícefázové materiály, přičemž důležitou roli u nich nehrají pouze složky či fáze, ale i rozhraní mezi nimi. Jinými slovy, *kompozity jsou složené heterogenní systémy, tvořené minimálně dvěma složkami či fázemi, které se od sebe liší svými fyzikálními vlastnostmi*. Přestože nauka o kompozitech je chápána jako moderní vědní odvětví nauky o materiálu, jsou kompozity využívány lidstvem od nepaměti a to zejména pro jejich výborné mechanické vlastnosti.

Typickými, již dávno známými kompozity jsou dřevo a stébla (tvořená pružnými vlákny celulózy a tvrdým ligninem), kosti (pružná bílkovinná tkáň a tvrdé soli vápníku a fosforu). Pravěký člověk vyráběl velmi kvalitní kompozitní luky (z dřeva a rohoviny) a rovněž damascénská ocel a ocel, z níž byly zhotovovány meče samurajů, patří rovněž mezi kompozity. Běžným kompozitním materiálem současnosti je železobeton (tvrdý, ale křehký beton + měkčí, ale pružné ocelové pruty), nebo sklolaminát (epoxidové pryskyřice nebo termoplasty, zpevněné skleněnými vlákny), či materiál pro výrobu „neviditelných“ letadel (polymer + uhlíková vlákna). I tak známé výrobky, jako jsou např. pneumatiky (Obr. 7.1.), jsou kompozity.



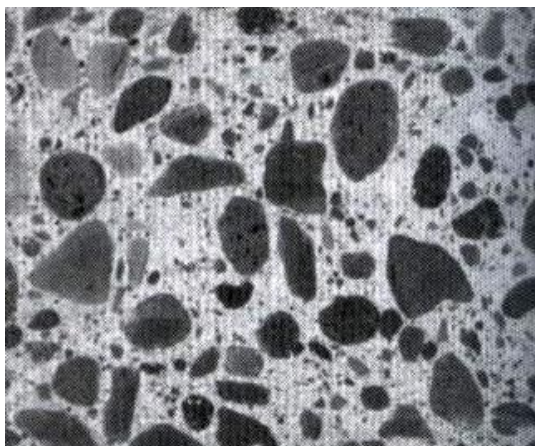
Obr. 7.1. Schéma složení radiální pneumatiky [3]

Co se týká vnitřní struktury, dělíme kompozity na *kompozity s částicovými plnivými*, *kompozity s vyztužujícími vlákny* a *lamelární kompozity*.

Kompozity s částicovými plnivý (disperzně zpevněné kompozity).

Částice, používané jako plniva kompozitů, mají tvar kulovitý, destičkovitý, jehlicovitý, nebo nepravidelný. Jejich složení je též rozmanité: vápenec, oxid křemičitý, oxidy křemíku, hořčíku a hliníku, skleněné mikrokuličky, slída, nebo mikročástice kovů. Částicová plniva mění značně takové mechanické vlastnosti matrice, jako je modul pružnosti, houževnatost, tvrdost, apod.

Na Obr. 7.2 je uvedena mikrofotografie betonu a na Obr 7.3. fotografie kulovými částicemi uhlíku plněné pryže (pneumatika). Zvětšení 80 000x. Oválné, vodní kapičky připomínající útvary, jsou malé bublinky vzduchu v pryži, tmavé objekty jsou částice uhlíku.



Obr. 7.2. Beton [5]



Obr. 7.3. Kaučuk (pneumatika) [5]

Kompozity, vyztužené vlákny.

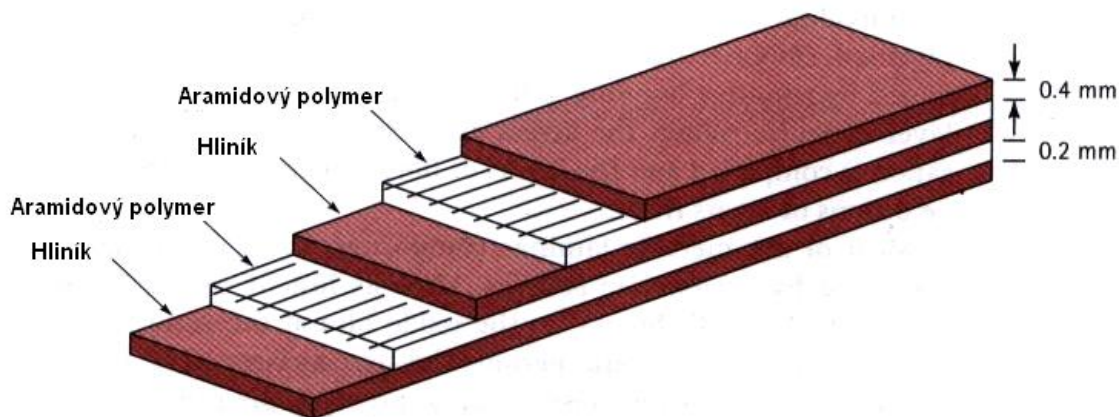
Významnou kvantitativní charakteristikou vláken, používaných jako plniva u kompozitů, zpevněných vlákny, je poměr E_V / ρ_V (modul pružnosti, dělený hustotou) a poměr R_{mV} / ρ_V (pevnost v tahu, dělená hustotou), neboť právě tyto veličiny rozhodují o hmotnosti celé konstrukce. Nejčastěji používanými materiály pro taková vlákna je sklo, uhlík, bór s wolframem, ocel, kevlar (druh polymeru), apod.

Laminární kompozity.

Laminární kompozity jsou tvořeny střídajícími se vrstvami (nebo vrstvičkami) složek o různých vlastnostech. Radíme sem např. kombinace velmi tenkých povlakových vrstev, tlustší ochranné antikoroziční vrstvy, ale i tak známé laminární kompozity, jakými je dřevěná překližka, nebo moderní laminátové lyže. Na Obr. 7.4 je znázorněna struktura aramid – hliníkového laminátu Arall, Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

používaného zejména v letecké a kosmické technice pro jeho pevnost, nízkou hustotu, odolnost proti únavě a výborné antikorozi vlastnosti.



Obr. 7.4. Struktura aramid – hliníkového kompozitu [1]

Závěrem tohoto odstavce lze říci, že moderní kompozity pronikají stále více do běžného života. Setkáme se s nimi ve zdravotnictví (bílé zubní plomby, náhrady kostí, atd.), v automobilovém průmyslu (interiér, nárazníky, ale i části motorů) ve stavebnictví, letecké a kosmické technice, při výrobě lodí, atd. Proto jsou kompozity dalším kandidátem (stejně jako keramika), po němž by mohla být nazvána doba, která nahradí dobu železnou.

8. Perspektivní materiály

Pod pojmem „perspektivní materiály“ budeme dále chápat ty materiály, které jsou již používány v praxi, ale očekává se, že v budoucnu najdou ještě mnohem větší uplatnění, než dosud. Takových materiálů je velké množství a uvedeme pouze ty, které mají návaznost na látku, vyloženou v předcházejících kapitolách.

8.1. Kovová skla

Již dříve jsme uvedli, že kapalná fáze se od fáze pevné liší mimo jiné zejména uspořádáním. Vyberme si jako příklad dvě pevné látky, sklo a kov. Pokud obě látky roztavíme, budou mít obě amorfní strukturu, typickou pro kapaliny. Po ochlazení pod teplotu tuhnutí si sklo zachová strukturu amorfní, ale kov zkrystalizuje. Příčinou tohoto odlišného chování při tuhnutí je zřejmě (kromě jiných důvodů) velikost částic, tvořících případnou krystalickou strukturu a tím pádem viskozita dané kapaliny (taveniny). V případě kovů jsou to atomy, v případě skel poměrně dosti velké molekuly. Proto je běžná rychlost chlazení pro roztavené sklo příliš velká (molekuly nestačí vytvořit krystalickou strukturu), zatímco pro kov je dostatečná. Z tohoto velmi názorného (a tím asi nepřilíš dokonalého) kvalitativního rozboru docházíme k závěru, že chceme-li vyrobit amorfní kov, musíme ho ochlazovat

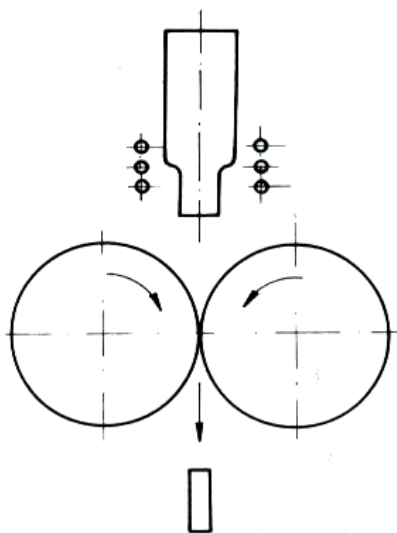
Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

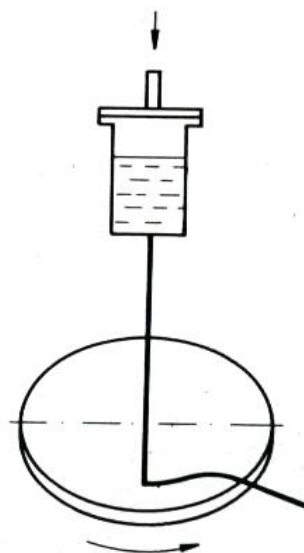
velmi rychle (aby atomy nestačily „naskákat“ do mřížových bodů krystalové struktury). Výpočty a experimenty ukazují, že rychlost ochlazování by měla být řádu 10^5 K.s^{-1} (tedy $\sim 100 \text{ K./} \mu\text{s}$), což je rychlost skutečně vysoká, které u objemových předmětů nelze nikdy z pochopitelných důvodů dosáhnout (brání tomu omezená hodnota tepelná vodivost kovů). Lze toho však dosáhnout v případě tenkých pásků, drátků a prášku. V praktickém provedení vyrábíme například pásky tak, že proud tekutého kovu lijeme mezi dva měděné a dobře vyleštěné, kapalným dusíkem chlazené válce, otáčející se proti sobě a „lisující“ a zároveň chladicí tenký proud kovu. Různé obměny této metody jsou uvedeny na Obr. 8.1 a 8.2.

Vlastnosti kovových skel.

Amorfní struktura kovových skel vylučuje přítomnost dislokací, které jsou „produktem“ krystalického stavu a proto nedojde ani k plastické deformaci skluzem dislokací. Z toho důvodu mají kovová skla vysokou tvrdost ($\sim 1000 \text{ HB}$) a mez pevnosti řádu $2000 - 3000 \text{ MPa}$. Mají i zajímavé vlastnosti magnetické, které je předurčují k použití v elektrotechnickém průmyslu. Pozoruhodná je i jejich korozivzdornost, mnohem lepší, než mají nejlepší nerezové oceli (důvodem je opět nepřítomnost dislokací - dislokace totiž končí a začínají na povrchu krystalu a tam jsou reprezentovány atomem s volnou vazbou z hrany dislokace, který se ochotně naváže např. na atom kyslíku a tím začíná koroze). Přestože lze kovová skla vyrobit pouze jako drátky, pásky, nebo prášek, nacházejí stále větší upotřebení v technické praxi (kvalitní výztuha pneumatik, kompozitní zpevňující vlákna ve vysokotlakých potrubích a dokonce i jako armatura ve speciálním betonu).



Obr. 8.1. Výroba kovových skel litím mezi dva chlazené válce [3].



Obr. 8.2. Výroba kovových skel litím na chlazený rotující kotouč [3].

Jak plyne z těchto obrázků, není tato technologie nijak náročná, a proto lze v současné době vyrábět již poměrně značné množství kovových skel ve tvaru drátků či pásků.

8.2. Uhlík.

Uhlík byl znám člověku již v pravěku jako dřevěné uhlí a saze, ale zjištění, že se jedná o prvek, bylo potvrzeno mnohem později, až v 18. století. V té době byly též určeny vztahy mezi uhlíkem, uhličitany, oxidem uhličitým, diamantem a grafitem.

Uhlík se vyskytuje jednak jako volný prvek (grafit, saze, uhlí, diamant) a jednak ve sloučeninách, uhličitanech (zejména s Ca a Mg). Odhady celkového výskytu uhlíku v litosféře jej kladou na 17. místo (za Ba, Sr, S aj., ale před Zr, V, Cl, Cr aj.).

V současné době dochází k bouřlivému rozvoji fyziky a chemie uhlíku, jehož tradiční použití jako paliva je rozšiřováno na využití při výrobě umělých diamantů, akustických i chemických senzorů, polovodičů, supravodičů, magnetů nového typu, atd. Kromě jeho tradičních modifikací (saze, grafit, diamant) byly objeveny nové modifikace (vlákna, fullerény, fullerity, fulleridy a karbyny).

Krystalové modifikace uhlíku:

Uhlík byl znám člověku již v pravěku jako dřevěné uhlí a saze, ale zjištění, že se jedná o prvek, bylo potvrzeno mnohem později, až v 18. století. V té době byly též určeny vztahy mezi uhlíkem, uhličitany, oxidem uhličitým, diamantem a grafitem.

Uhlík se vyskytuje jednak jako volný prvek (grafit, saze, uhlí, diamant) a jednak ve sloučeninách, uhličitanech (zejména s Ca a Mg). Odhady celkového výskytu uhlíku v litosféře jej s jeho 180 ppm kladou na 17. místo (za Ba, Sr, S aj., ale před Zr, V, Cl, Cr aj.).

V současné době dochází k bouřlivému rozvoji fyziky a chemie uhlíku, jehož tradiční použití jako paliva je rozšiřováno na využití při výrobě umělých diamantů, akustických i chemických senzorů, polovodičů, supravodičů, magnetů nového typu, atd. Kromě jeho tradičních modifikací (saze, grafit, diamant) byly objeveny nové modifikace (vlákna, fullerény, fullerity, fulleridy a karbyny).

Diamant vytváří stejně jako Ge a Si kubickou mřížku (Obr. 10.), kterou nazýváme v tomto případě „diamantovou“. Kromě této struktury vytváří uhlík i tzv. „diamantu podobné“ struktury (vrstvy sklovitého uhlíku).

Důkaz, že diamant je modifikací čistého uhlíku, podal již v 18. století významný francouzský chemik Antoine Lavoisier tak, že diamant spálil (za vysokých teplot). Fyzikovi P. W. Bridgmanovi se podařilo převést za vysokého tlaku a při teplotě 3000 °C diamant na grafit. Opačná cesta, kopírující svým způsobem vznik diamantů v přírodě, tj. přeměna uhlíku na diamant se podařila vyřešit až ve druhé polovině minulého století a od 60. let toho století se diamanty vyrábějí synteticky v několika zemích světa, včetně bývalého Československa (Pramet Šumperk). Syntetické diamanty se vyrábějí za tlaků 5 – 10 GPa a teplot 1500 °C – 2000 °C z grafitu. Při této výrobě je nutná přítomnost kovových katalyzátorů (Fe, Co, Ni, Cu).

Diamant je nejtvrďší látka v přírodě, končí jím stupnice tvrdosti. Kromě klenotnictví, kde se používají zejména přírodní diamanty, se velké množství diamantů horší kvality spotřebuje při výrobě řezných, brusných a obráběcích nástrojů, při výrobě korunek vrtných souprav, apod.

Fullerény jsou velké molekuly, tvořené pravidelnými mnohostěny ve tvaru koule nebo elipsoidu. Nejstabilnější z těchto molekul, fullerén C₆₀ (Obr. 11) vytváří komolý dvacetistěn, tzv. s-ikosaedr (12 pravidelných pětiúhelníků a 20 pravidelných šestiúhelníků, takže tvoří 32-stěn, tvarově shodných s kopacím míčem). Existují i další uzavřené uhlíkové molekuly, např.

C_{40} , C_{50} , C_{70} , a C_{78} . Vrstvením takových molekul v pořadí ABCABC ... dostaneme kubickou plošně centrovanou nadstrukturu. Látky tohoto druhu nazýváme **fulerity**.

Do dutin uzavřených molekul lze zabudovat další atomy (např. K, Rb aj.), a tak vzniknou tzv. **fuleridy**. Předpokládá se (a v tomto směru se koná intenzivní výzkum), že jak fullerity, tak i fulleridy mohou být supravodivé za vysokých teplot (tj. vést elektrický proud beze ztrát např. za pokojové teploty). Z molekul C_{60} lze vyrábět i fullerénové polymery.

Použití fullerénů: z fullerénů lze vyrábět vysokopevnostní vlákna, maziva, molekulární membrány, akustické a chemické senzory, vodíkové zásobníky, polovodiče, supravodiče, baterie s vysokou kapacitou, katalyzátory, etická farmaceutika, aj.

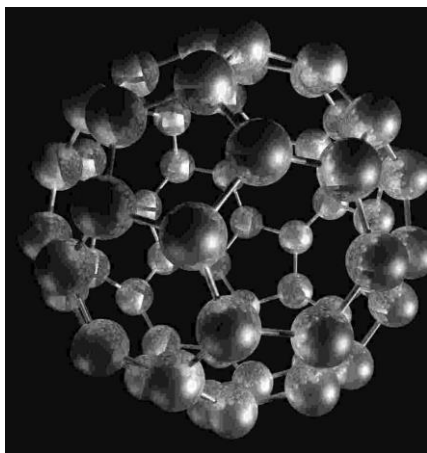
Technologie výroby fullerénů: tradiční metodou výroby fullerénů je metoda, využívající vysokoteplotního uhlíkového plazmatu (získaného pomocí laseru, nebo pomocí oblouku), chlazeného proudícím heliem. V odborné literatuře jsou uvedeny další metody výroby fullerénů a protože se jedná o velmi mladé odvětví vědy, nebylo jak co do jejich použití, tak i co do způsobu jejich výroby, řečeno ještě poslední slovo.

Uhlíková vlákna: uhlíková vlákna byla původně vyvinuta v 60. letech 20. století za účelem zpevňování polymerů (vznik kompozitů). Mají velmi nízkou hustotu, vysokou pevnost, vysoký modul pružnosti, snášejí vysoké teploty, jsou antikorozi a chemicky odolná. Využití mají zejména v letecké a kosmické technologii a při výrobě sportovního náčiní.

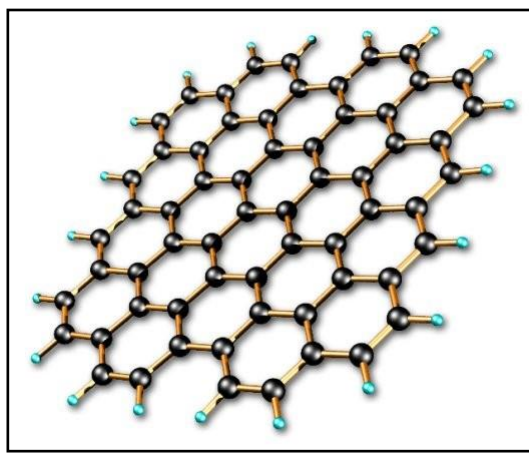
Grafen.

Tuto zajímavou modifikaci uhlíku objevili dva mladí ruští vědci, pracující ve Velké Británii - Andre Gem a Konstantin Novoselov (Univ. Manchester, 2004, Nobelova cena 2010)

V případě grafenu se jedná o velmi slibnou modifikaci uhlíku. Uveďme některé jeho vlastnosti:



Obr. 8.3 Molekula fullerénu [7]



Obr. 8.4 Grafen [7]

a) mechanické: nejpevnější materiál na Zemi (125 x pevnější než ocel)

membrána 1m x 1m váží asi jako kočičí chlup, bez problému ale unese kočku.

b) elektrické: výborný vodič elektřiny (jedna vrstva)polovodič (vícevrstvý). Rychlost elektronů 300 km/s (v kovech mm/s)

c) tepelné: ideální vodič tepla, elektronické prvky se nezahřívají

d) optické: ideálně propustný pro světlo a to i pro infračervené, propustí 98% světla

Jedná se o velmi levný materiál

Příprava grafenu:

- epitaxní růst v nízkoteplotním plazmatu
- pyrolytické odpařování tlustších vrstev grafitu
- vodní roztok, náhrada polární kapaliny většími molekulami, odpaření.

Zajímavá byla „výroba“ prvního grafenového vzorku: oba vědci nalepili izolepu na grafitový blok. Prudkým odtržením izolepy byla odtržena i vrstvička uhlíku, která zůstala na jejím povrchu.

Využití v praxi:

- displeje (náhrada drahých InSn)
- tranzistory, čipy, kondenzátory, vodiče elektrického proudu
- oxid grafenu nepropouští plyny, ale vodu ano (filtrace)
- fotovoltaické články
- kosmická technika (výtah na oběžnou dráhu apod.)
- rychlé sekvencování DNA
- a dalších nejméně 40 možností (podle Univ. Harvard)

Aerografít. Tato látka, vyrobená poprvé německými vědci z Univerzity v Kielu je chemicky příbuzná s greenem. Jedná se o porézní, houbovitou trojrozměrnou strukturu, tvořenou drobnými uhlíkovými trubičkami o průměru několika nanometrů. Takto vzniklý materiál má obdivuhodné vlastnosti: je mimořádně elastický – lze jej stlačit až o 95% objemu a poté se sám vrátí do původního tvaru. Je mimořádně lehký, jeho hustota je $0,2 \text{ mg.cm}^{-3}$ (tj. 200 g.m^{-3}), což je 75 krát méně, než polystyrén. Je asi 100 krát pevnější, než ocel a elektrický proud vede lépe, nežli měď.

Využití tohoto materiálu je velmi perspektivní, např. při výrobě akumulátorů, při filtraci kapalin a vzduchu, jako látky pro spektrometry v satelitech (jedná se o „nejčernější“ známý materiál), atd. Toto využití brzdí zatím obtížnost jeho výroby. Proto EU zařadila výzkum grafem a aerografitu na jedno z předních míst co se týká finanční podpory (tzv. vlajkové projekty).



Obr. 8.5. Struktura aerografitu [7]



Obr. 8. 6. Aerografit má extrémně malou hustotu [7]

8.3. Titan.

Titan byl objeven jako chemický prvek v roce 1791 chemikem – amatérem Williamem Gregorem, farářem z Cornwallu. Německý chemik M. H. Claproth jej pojmenoval čtyři roky poté po Titánech, dětech Nebe a Země, odsouzených k životu ve skrytých ohních Země.

Titan náleží mezi hojně rozšířené prvky v zemské kůře (po hliníku a železe je to zde třetí nejrozšířenější kov). Přesto tvoří poměrně málo vydatná ložiska (ilmenit, rutil) a je v litosféře rozptýlen.

Pouhé nahlédnutí do fyzikálních tabulek nám podá první informace o vynikajících mechanických vlastnostech titanu. V Tab. 8.1. uvádíme tři z těchto vlastností (hustotu ρ , modul pružnosti v tahu E , mez pevnosti σ_k a tvrdost podle Brinella H_B) pro hliník, titan a železo (tři nejrozšířenější kovy a významné konstrukční materiály ve strojírenství, stavebnictví, letecké technice apod.).

Tab. 8.1. Mechanické vlastnosti titanu

Prvek	ρ (kg.m ⁻³)	$E \cdot 10^{-10}$ (Pa)	$\sigma_k \cdot 10^{-7}$ Pa	H_B
Al	2700	7,07	7	20
Ti	4510	11,6	30	155
Fe	7874	21,2	20	50

Na základě porovnání hodnot, uvedených v této tabulce docházíme k závěru, že titan má výjimečně dobré mechanické vlastnosti. Je téměř tak lehký jako hliník a svojí pevností a tvrdostí převyšuje ocel. K dalším jeho vynikajícím vlastnostem patří vysoká korozivzdornost a skutečnost, že je velmi dobře snášen tkání lidského těla.

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

Z výčtu zde uvedených vlastností titanu plyne i oblast jeho použití:

- V lékařství jako náhrada lidských kostí, kloubů a zubů.
- V chemickém průmyslu díky jeho antikorozním vlastnostem na různá zařízení chemického průmyslu, přístroje, potrubí, atd.
- V kosmické a letecké technice.
- Ostatní využití, např. ve šperkařství, hodinářství, při výrobě jízdních kol, součástek automobilů, atd.

Velmi zajímavé vlastnosti má i slitina 50wt% Ni+50wt%Ti, zvaná *nitinol*, jedna z tzv. Onsagerových slitin. Tato slitina je významná svou vlastností, tzv. tvarovou pamětí, které lze využít opět v medicíně, strojírenství a kosmické technice. Ze stručného výčtu výjimečných vlastností titanu plyne, že je vážným kandidátem, po němž by mohla být nazvána další epocha vývoje lidstva – doba titanová.

8.4. Superplasticita.

Po překročení meze pružnosti se většina materiálů deformuje plasticky, tj. dojde k nevratné změně tvaru (např. k prodloužení vzorku). Plastická deformace je závislá na několika faktorech (např. na teplotě), ale zpravidla ani při vysokých teplotách nedosahuje relativní prodloužení vyšší hodnoty, než je 10% (neboť dříve dojde k lomu).

Přesto je znám jev, zvaný *superplasticita*, vyznačující se tím, že relativní prodloužení dosahuje hodnot několik set procent (jinými slovy, vzorek délky l se protáhne na několiknásobek), aniž dojde k jeho přetržení. Aby bylo možno daný kov či slitinu deformovat superplasticky, je třeba splnit dvě základní podmínky:

- Materiál musí mít velmi jemné zrna. Dosáhneme toho protlačováním materiálu
- Proces deformování musí probíhat v určitém teplotním intervalu, závislém na materiálu, který deformujeme ($0,5 - 0,65 T_M$, kde T_M je teplota tání materiálu v K). Rychlost deformování musí být malá.

Superplastická deformace má i svůj význam praktický. Při výrobě některých součástek, které mají složitý tvar, dochází při jejich opracování (vrtání, soustružení, frézování) k velkému odpadu materiálu. Navíc je takové opracování energeticky náročné. Proto se ukazuje jako výhodnější převést materiál do superplastické modifikace (tj. zjemnit zrna a ohřát jej na žádanou teplotu), poté ho „nalisovat“ do formy žádaného tvaru, nenáročnou tepelnou úpravou ho rekrytalizovat, aby byl tvrdší a teprve potom ho mechanicky upravit na výsledný tvar.

Tímto technologickým postupem jsou v současné době vyráběny nejen některé kovové výrobky komplikovanějšího tvaru (např. automobilové karburátory), ale i výrobky z keramik (Al_2O_3 , ZrO_2) a intermetalických sloučenin (Ni_3Si).

8.5. Supravodivost.

Závislost elektrického odporu vodiče na jeho rozměrech (délce l a průřezu S), materiálu a teplotě, je dána vztahem

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (8.1)$$

kde ρ je měrný odpor vodiče, závislý na jeho materiálu a teplotě.

Teplotní závislost měrného odporu většiny kovů je taková, že při teplotě velmi blízké 0K má odpor jistou malou hodnotu a s rostoucí teplotou odpor roste prakticky lineárně. V roce 1911 však zjistil holandský fyzik H. Kammerlingh Onnes, že měrný odpor některých kovů prudce klesá na nulovou hodnotu již při teplotě vyšší, než je 0 K (tzv. kritická teplota T_C). V Tab. 8.2. jsou uvedeny hodnoty této teploty pro některé kovy.

Stejný badatel zjistil, že supravodivost se dá narušit působením magnetického pole o jisté prahové hodnotě (B_C). Jev supravodivosti byl intenzivně zkoumán jak po experimentální, tak i po teoretické stránce. Za objasnění jevu supravodivosti byla udělena Nobelova cena za fyziku J. Bardeenovi, L. Cooperovi a J. R. Schriefferovi.

Tab. 8.2. Kritické teploty kovů

Kov	T_C (K)	Kov	T_C (K)	Kov	T_C (K)
Al	1,18	In	3,40	Sn	3,72
V	5,38	Ti	0,39	La	6,00
Zn	0,875	U	0,68	Hg	4,15
Tl	2,39	Ta	4,48	W	0,0012

Velký význam má jev supravodivosti po stránce technického využití. V tomto stavu má kov nulový odpor a vede tedy elektrický proud beze ztrát, takže by mohl přivést výkon celé elektrárny tenkými vodiči z libovolné vzdálenosti (ztráty výkonu při vedení elektrického proudu běžnými vodiči dosahují desítek procent). Bohužel dosud se nepodařilo získat kovový materiál (slitinu), který by měl hodnotu kritické teploty vyšší, než 25 K (např. Nb_3Sn má $T_C = 18,3$ K, Nb_3Ge má $T_C = 23,2$ K). V praxi to znamená, že supravodivý vodič musí být umístěn v ose trubice, ochlazované tekutým heliem. Vnější plášť této trubice musí být dále ochlazován tekutým dusíkem a ten samozřejmě musí být dobře izolován dalším obalem od vnějšího prostředí. Co by se v toto případě ušetřilo na ztrátách ve vedení, to by se spotřebovalo na proces zkvalitňování obou plynů. Proto se jevu supravodivosti v kovech a jejich slitinách používá zejména v laboratořích k získání extrémních magnetických a elektrických polí a též v kosmické technice.

V posledních desetiletích však svitla naděje na získání supravodivých materiálů jiného typu, založených na bázi keramik. Tak například v roce 1986 byla na keramickém materiálu $\text{Ba}_x\text{La}_y\text{Cu}_z\text{O}$ naměřena kritická teplota 30 K a nedlouho poté po náhradě lantanu yttriem, bariem a stronciem vzrostla postupně na 95 K a dokonce až na 125 K. Technologie přípravy takových keramických supravodičů je velmi jednoduchá, bohužel v současné době neexistuje úplná teorie vysokoteplotní supravodivosti, která by vedla bezpečně k experimentálnímu cíli – výrobě supravodiče s kritickou teplotou, alespoň o 100 K vyšší, než je teplota pokojová. Proto se experimentální výzkum zatím ubírá cestou extenzivní, tj. cestou náhodných pokusů.

Dalšími možnými materiály pro vysokoteplotní supravodiče by mohly být lineární modifikace uhlíku, tzv. karbyny.

Závěrem lze říci, že oblast výzkumu vysokoteplotních supravodičů se nachází v centru pozornosti experimentátorů i teoretiků v mnoha zemích světa, takže se zde dá očekávat v blízké budoucnosti kvalitativní pokrok, který bude mít zásadní význam pro celé lidstvo.

Literatura

- [1] ASKELAND, D. R.: *The Science and Engineering of Materials*. Chapman and Hall, 1996.
- [2] POKLUDA, J., KROUPA, F., OBDRŽÁLEK, L.: *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. PO-DIR, s.r.o. Brno, 1994.
- [3] ŠESTÁK, J., STRNAD, Z., TRÍSKA, A. a kol.: *Speciální technologie a materiály*. Academia, Praha 1993.
- [4] GROOVER, M. P.: *Fundamentals of Modern Manufacturing*. John Wiley & Sons, 1996.
- [5] CALLISTER, W. D.: *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 1999.
- [6] HIGGINS, R. A.: *Materials for Engineers and Technicians*. Elsevier 2006.
- [7] Wikipedia, the free encyclopedia (různé články a obrázky).