



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



ELEKTROTECHNICKÉ MATERIÁLY

učební text

Jaromír Drápala, Miroslav Kursá

Ostrava 2012

Recenze: Ing. Josef Sedláček, CSc.
Ing. Kateřina Kostolányová, Ph.D.

Název: Elektrotechnické materiály
Autoři: Jaromír Drápala, Miroslav Kursá
Vydání: první, 2012
Počet stran: 439
Náklad: 20

Studijní materiály pro studijní obory Fakulty elektrotechniky a informatiky
Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
Jazyková korektura: byla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzdělávání pro konkurenceschopnost
Název: Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu
Číslo: CZ.1.07/2.2.00/07.0339
Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava
Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Jaromír Drápala, Miroslav Kursá
© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-2570-0

OBSAH

ÚVOD	5
1. TEORIE VODIVOSTI	9
1.1 Modely atomu	10
1.2 Kvantová čísla	11
1.3 Chemické vazby mezi atomy	14
1.3.1 Iontová vazba	15
1.3.2 Kovalentní vazba	15
1.3.3 Kovová vazba	16
1.3.4 Van der Waalsova vazba	17
1.3.5 Vodíková vazba	17
1.4 Elektrická vodivost pevných látek	18
1.4.1 Elektronová teorie	18
1.4.2 Kvantová teorie volných elektronů	19
1.4.3 Pásová teorie elektrické vodivosti	20
1.5 Faktory ovlivňující elektrickou vodivost	24
2. STRUKTURA MATERIÁLŮ	30
2.1 Krystalická stavba kovů	31
2.1.1 Základní typy mřížek	31
2.1.2 Určení krystalografických směrů a rovin – Millerovy indexy	33
2.2 Nedokonalosti kovových krystalů	35
2.2.1 Klasifikace poruch v krystalech	35
2.2.2 Základní typy strukturních poruch v krystalografické mřížce	36
3. FÁZOVÉ DIAGRAMY A KRYSTALIZACE SLITIN	47
3.1 Krystalizace kovů a slitin z tavenin	49
3.2 Fázové diagramy	51
3.3 Krystalická stavba fází v kovových soustavách	59
3.3.1 Klasifikace fází kovových soustav	60
3.4 Vnitřní stavba intermediárních fází	64
4. VODIVÉ MATERIÁLY	72
4.1 Vysoce vodivé elektrotechnické materiály	75
4.1.1 Měď	77
4.1.2 Slitiny mědi	80
4.1.2.1 Slitiny mědi se zinkem	80
4.1.2.2 Slitiny mědi se cínem	84
4.1.3 Hliník	90
4.1.4 Slitiny hliníku	93
4.1.5 Ušlechtilé kovy	100
4.1.5.1 Zlato	100
4.1.5.2 Stříbro	102
4.1.5.3 Platina a platinové kovy	105
4.2 Materiály pro kontakty	109
4.2.1 Úvod do teorie kontaktních materiálů	109
4.2.2 Požadavky na kontaktní materiály	109
5. VODIVÉ MATERIÁLY SPECIÁLNÍ	124
5.1 Materiály s vysokou rezistivitou	125
5.1.1 Odporové materiály pro měřicí techniku	125
5.1.2 Odporové materiály pro elektrotepelná zařízení	127
5.1.3 Nekovové odporové materiály	128
5.1.4 Elektrotechnické součástky, využívající odporové materiály	129
5.2 Materiály pro termoelektrickou přeměnu	131
5.2.1 Teorie	131
5.2.2 Kovy a slitiny pro termoelektrické články	132
5.2.3 Konstrukční uspořádání termočlánků	135
5.2.4 Polovodičové termoelektrické měniče	138

5.3 Materiály pro pájky	142
5.3.1 Snadno tavitelné pájky	143
5.3.2 Měkké pájky	143
5.3.3 Tvrdé pájky	148
5.4 Těžké nízkotavitelné kovy	152
5.4.1 Zinek	152
5.4.2 Kadmium	153
5.4.3 Rtuť	154
5.4.4 Galium	154
5.4.5 Indium	155
5.4.6 Thalium	155
5.4.7 Cín	156
5.4.8 Olovo	157
5.4.9 Antimon	158
5.4.10 Bismut	158
5.5 Materiály pro pojistky	159
5.6 Kovy a slitiny pro dvojkovové materiály	159
5.7 Kovy a slitiny pro elektro-vakuovou techniku	162
5.7.1 Kovy a slitiny s definovaným teplotním součinitelem délkové roztažnosti	162
5.7.2 Kovové materiály pro zátavy do skla	162
5.8 Vysokotavitelné kovy	164
5.8.1 Titan	165
5.8.2 Vanad	166
5.8.3 Zirkonium	166
5.8.4 Niob	167
5.8.5 Molybden	168
5.8.6 Hafnium	169
5.8.7 Tantal	169
5.8.8 Wolfram	172
5.8.9 Rhenium	175
6. SUPRAVODIČE	179
6.1 Příklady aplikace supravodičů	180
6.2 Teorie supravodivosti	182
6.3 Nízkoteplotní supravodivé materiály	185
6.4 Vysokoteplotní supravodiče	188
7. MAGNETICKÉ MATERIÁLY	195
7.1 Fyzikální podstata magnetismu	196
7.2 Rozdělení materiálů podle chování v magnetickém poli	197
7.2.1 Diamagnetismus	197
7.2.2 Paramagnetismus	198
7.2.3 Feromagnetismus	198
7.2.4 Antiferomagnetismus	201
7.2.5 Ferimagnetismus	201
7.3 Vlastnosti magnetických materiálů	201
7.4 Rozdělení magnetických materiálů	204
7.4.1 Magneticky měkké materiály	205
7.4.2 Magneticky tvrdé materiály	211
7.5 Oxidické magnetické materiály – ferity	217
8. VYSOCE ČISTÉ MATERIÁLY	231
8.1 Rozdělovací koeficient při krystalizaci	233
8.2 Kritéria stability rozhraní krystal-tavenina	235
8.3 Rafinační metody krystalizace	238
8.3.1 Směrová krystalizace	238
8.3.2 Zonální tavení	239
8.4 Techniky krystalizačních metod rafinace a výroby monokrystalů	240
8.4.1 Základní rozdělení	240

8.4.2 Bridgmanova metoda	242
8.4.3 Tažení krystalů z taveniny, Czochralskiho metoda	242
8.4.4 Techniky zonálního tavení	244
8.4.5 Speciální krystalizační techniky	246
8.5 Epitaxní technologie	247
8.5.1 Vapor Phase Epitaxy (VPE)	248
8.5.2 Epitaxe z organo-kovových sloučenin (MOVPE)	250
8.5.3 Liquid phase epitaxy (LPE)	250
8.5.4 Molecular Beam Epitaxy (MBE)	252
8.6 Difuze	253
8.7 Napařování, naprašování a iontová implantace	257
8.7.1 Napařování a naprašování	257
8.7.2 Metalizace křemíku slitinou Al-Cu-Si	257
8.7.3 Iontová implantace	258
9. POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY	263
9.1 Struktura polovodičových materiálů a vazby mezi atomy	265
9.1.1 Hybridizace vazeb	265
9.1.2 Generace a rekombinace nositelů náboje	266
9.2 Vodivost polovodičů	267
9.2.1 Vlastní vodivost polovodičů	267
9.2.2 Nevlastní (příměsová) vodivost polovodičů	268
9.3 Polovodičové materiály – základní rozdělení	271
9.3.1 Elementární polovodiče	271
9.3.2 Sloučeninové polovodiče	275
9.3.2.1 Sloučeniny typu $A^{III}B^V$	275
9.3.2.2 Sloučeniny typu $A^{II}B^{VI}$ - chalcogenidy	281
9.4 Vliv vnějších činitelů na vlastnosti polovodičů	283
9.5 Technologie výroby IO	285
9.5.1 Výroba a úprava Si desek	285
9.5.2 Planárně epitaxní technologie výroby integrovaných obvodů	286
9.6 Hallův jev	288
9.6.1 Princip Hallova jevu	288
9.6.2 Aplikace Hallova jevu	289
10. OPTOELEKTRONIKA A SPECIÁLNÍ MATERIÁLY	295
10.1 Optoelektronické systémy	295
10.1.1 Generátory elektromagnetického záření	296
10.1.2 Detektory elektromagnetického záření	301
10.1.3 Materiály pro vlnovody a světlovody	304
10.2 Materiály pro paměťové struktury	307
10.3 Materiály pro fotovoltaické (solární) články	309
10.4 Tekuté (kapalné) krystaly	313
10.5 Feroelektrické materiály	319
11. IZOLANTY	333
11.1 Základní pojmy	333
11.2 Charakteristiky izolantů a dielektrik	336
11.3 Plynné izolanty	346
11.4 Kapalné izolanty	349
11.5 Pevné izolanty	352
11.5.1 Pevné anorganické izolanty	352
11.5.2 Pevné organické izolanty	358
11.6 Dielektrika a kondenzátory	370
12. KONSTRUKČNÍ MATERIÁLY A JEJICH ZKOUŠENÍ	377
12.1. Kovy skupiny železa	378
12.1.1 Železo	378
12.1.2 Kobalt	383

12.1.3 Nikl	385
12.1.4 Chrom	389
12.1.5 Mangan	390
12.2 Keramické konstrukční materiály	392
12.3 Kompozitní materiály	393
12.4 Kovové materiály s tvarovou pamětí	398
12.5 Zkoušky mechanických vlastností kovů	404
12.5.1 Zkouška tahem	405
12.5.2 Zkouška pevnosti v tlaku	408
12.5.3 Zkouška pevnosti v ohybu	408
12.5.4 Zkouška pevnosti ve stříhu	409
12.5.5 Zkouška pevnosti v krutu	409
12.5.6 Statické zkoušky za zvýšených teplot	409
12.5.7 Zkouška vrubové houževnatosti	410
12.5.8 Zkoušky únavy	413
12.5.9 Zkoušky tvrdosti	414
12.6 Technologické zkoušky materiálů	416
12.6.1 Zkouška lámavosti za studena	416
12.6.2 Zkouška pýchováním za studena	417
12.6.3 Zkouška hloubením plechu podle Erichsena	417
12.6.4 Zkoušky drátu	417
12.6.5 Zkoušky trubek	417
12.6.6 Zkoušky pružin	418
12.6.7 Zkoušky lan a kolejnic	418
12.6.8 Zkoušky tváritelnosti za tepla	418
12.7 Nedestruktivní zkoušky materiálů	418
12.7.1 Prozařování rentgenovým zářením	418
12.7.2 Prozařování zářením gama	419
12.7.3 Magnetická polévací nebo prášková metody	419
12.7.4 Magneto-fluorescenční metody	420
12.7.5 Kapilární metody	420
12.7.6 Ultrazvukové metody	420
12.7.7 Magnetické a elektromagnetické metody	422
12.7.8 Metody vířivých proudů	423
12.7.9 Metody infračerveného záření	423
12.8 Chemické metody zkoušení vlastností kovů a slitin	424
12.8.1 Analytické metody	424
12.9 Jiné metody zkoušení vlastností materiálů	425
12.9.1 Rezistivita kovů a polovodičů	425
12.9.2 Metody studia struktury a dokonalosti krystalů	426
Klíč k řešení testů	430
Klíč k řešení výpočetních úloh	432
Seznam literatury	437

ELEKTROTECHNICKÉ MATERIÁLY

ÚVOD

Předmět „**Elektrotechnické materiály**“ představuje všeobecný základ studia elektrotechnických oborů. Poskytuje studentům přehled o materiálech, které se používají ke konstrukci elektrotechnických, optoelektronických a mikroelektronických zařízení. Zabývá se zejména elektrickými, magnetickými, fyzikálně-chemickými, mechanickými i dalšími vlastnostmi látek a uvádí je do souvislostí se složením a vnitřní strukturou materiálů. Předmět se v první etapě zabývá základními teoretickými poznatky o stavbě a struktuře látek a vazbách mezi atomy. Výklad o elektrotechnických materiálech bude veden způsobem, který souvisí s běžně užívaným rozdělením materiálů v elektrotechnice, tj. podle schématu:

1. Struktura a vlastnosti látek

Struktura elektronového obalu atomu a meziatomární vazby

Hybridizace orbitalů

Vazby mezi atomy

Krystalické látky

Struktura krystalů

Kovové krystaly

Kovalentní krystaly

Iontové krystaly

Krystaly se smíšenou vazbou

Poruchy krystalové mřížky

Nekrystalické látky

Makromolekulární látky

Sklovité látky, amorfní materiály

Kapalné krystaly - mezofáze

2. Vodivé materiály

Materiály vysoké vodivosti

Elektronová vodivost v kovech

Vodivé materiály na bázi uhlíku

Materiály odporové

Materiály kontaktů

Materiály pro termoelektrickou přeměnu

Speciální vodivé materiály

3. Supravodivost a supravodivé materiály

4. Polovodiče

Fyzikální základy polovodičů

Klasifikace polovodivých materiálů

Krystalová a pásová struktura polovodičů

Vlastní a příměsové polovodiče

Vlastní polovodič

Příměsový polovodič

Termodynamická rovnováha nosičů náboje

Generace a rekombinace nosičů ve vlastním polovodiči

Koncentrace nosičů ve vlastním polovodiči

- Koncentrace nosičů v příměsovém polovodiči
- Transportní jevy v polovodičích
 - Rozptyl volných nosičů
 - Mechanismus rozptylu
 - Pohyblivost nosičů
 - Platnost Ohmova zákona pro polovodiče
 - Hallův jev v polovodičích
 - Termoelektrické jevy
- Optické a fotoelektrické jevy v polovodičích
 - Absorpce světelného záření
 - Optoelektronické materiály
 - Fotoelektrická vodivost
 - Elektroluminiscence
- Polovodičové materiály:
 - Elementární polovodiče
 - Polovodičové sloučeniny typu $A^{III}B^V$
 - Polovodičové sloučeniny typu $A^{II}B^{VI}$
 - Tuhé roztoky polovodičových sloučenin
 - Ostatní polovodičové sloučeniny
 - Oxidické polovodiče
 - Amorfní polovodiče
 - Organické polovodiče

5. Dielektrika a izolanty

- Základní pojmy
- Elektrická vodivost dielektrik
 - Elektrická vodivost plynů
 - Elektrická vodivost kapalných izolantů
 - Elektrická vodivost pevných izolantů a dielektrik
- Polarizace dielektrik
 - Relativní permitivita
 - Polarizace ve střídavém elektrickém poli
 - Ztráty v dielektriku
- Elektrická pevnost
- Přehled materiálů
 - Plynná dielektrika a izolanty
 - Pevná dielektrika a izolanty
 - Organické látky a izolanty
 - Anorganická dielektrika a izolanty

6. Magnetické materiály

- Základní vztahy a pojmy
 - Původ magnetických vlastností materiálů
 - Magnetismus tuhých látek
 - Feromagnetismus, antiferomagnetismus a ferimagnetismus
 - Magnetování feromagnetik
 - Doprovodné jevy při magnetování
- Rozdělení magnetických materiálů
 - Magneticky měkké materiály
 - Magneticky tvrdé materiály

Materiály pro magnetický záznam

Kovová skla

7. Konstrukční materiály

Vlastnosti konstrukčních materiálů

Mechanické vlastnosti

Mechanické zkoušky

Rozdělení konstrukčních materiálů

Technické slitiny železa

Neželezné kovy a jejich slitiny

Kovové materiály speciální, kovová skla

Polymerní materiály

Kompozity

Keramika

Sklo

8. Speciální materiály

Světlovody a optické vlnovody

Kapalné (tekuté) krystaly

Materiály pro povlakování

Materiály pro zátavy

Materiály pro vakuovou elektrotechniku

Nanomateriály a mikrokryсталické materiály

Výuku předmětu „Elektrotechnické materiály“ zajišťuje katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská – TU Ostrava.

Přednášející: Prof. Ing. Miroslav Kursa, CSc., Prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.

Cvičení: Doc. Ing. Monika Losertová, Ph.D., Ing. Kateřina Skotnicová, Ph.D.,
Ing. Ivo Szurman, Ph.D. aj.

Pro koho je předmět určen?

Modul je zařazen do bakalářského, magisterského studia i distančního studia oborů elektrotechnických a oborů materiálového inženýrství, ale mohou jej studovat i zájemci z kteréhokoliv jiného oboru, doktorandi i zájemci z praxe. Skriptum se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Studenti se v rámci přednášek, cvičení a samostudia postupně seznámí s těmito okruhy:

Elektronová teorie kovů. Kohezní síly pevných látek; typy vazeb a jejich vliv na vlastnosti materiálů. Klasifikace pevných látek podle vazby. Kohezní energie kovů, pásová teorie pro klasické a tranzitivní kovy.

Krystalické látky: základní typy krystalografických mřížek; roviny a směry, reciproká mřížka, polymorfismus. Brillouinovy zóny pro vodiče, izolanty, polovodiče.

Poruchy v krystalické mřížce: vakance, dislokace, vrstevné chyby, hranice zrn. Monokrystalické, polykrystalické a amorfni materiály. Tuhé roztoky, intermetalické fáze. Lineární roztažnost a objemové změny při fázové transformaci v pevném stavu.

Vodivé materiály. Fyzikální podstata elektrické vodivosti kovů, základní vlastnosti vodivých materiálů. Vodivé materiály kovové a jejich slitiny, nekovové a uhlíkové materiály. Speciální vodivé materiály. Kontaktní materiály, odporové materiály, termočlánky, bimetaly, pájky, pojistky, materiály s tvarovou pamětí.

Teorie supravodivosti, supravodivé materiály, aplikace.

Fyzikální vlastnosti a podstata polovodičů. Polovodičové materiály elementární, sloučeninové, oxidické, organické, nanomateriály v elektronice aj..

Metody čištění a zdokonalování struktury, zonální rafinace, směrová krystalizace, destilace. Způsoby přípravy krystalů, metoda Czochralskiho. Planárně-epitaxní technologie vytváření tenkých vrstev (epitaxe) a PN

přechodů (difuze). Materiály pro mikroelektroniku, optoelektroniku, termoměniče, solární články, kapalné krystaly aj.

Magnetické materiály. Základní pojmy, podstata feromagnetismu, vlastnosti magnetických materiálů. Magneticky měkké materiály, kovová skla. Magneticky tvrdé materiály. Ferity. Technologie výroby, vlastnosti a oblasti použití.

Dielektrika a izolanty, vlastnosti a struktura izolantů, polarizace a permitivita dielektrik, elektrická vodivost izolantů. Elektrická pevnost izolantů, základní druhy průrazu, neelektrické vlastnosti izolantů. Přehled elektroizolačních materiálů. Plynné, kapalné a pevné izolanty, organické a anorganické izolanty, aplikace.

Vlastnosti konstrukčních materiálů a způsoby jejich zkoušení.

1. TEORIE VODIVOSTI



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

popsat základní modely atomu, hybridizaci vazeb mezi elektrony
definovat Bohrovy postuláty, kvantová čísla, základní typy chemických vazeb mezi atomy, základní teorie elektrické vodivosti pevných látek
vyřešit elektronovou konfiguraci elementárních prvků
charakterizovat externí faktory ovlivňující elektrickou vodivost



VÝKLAD

Tab. 1.1 Vybrané veličiny a jednotky pro hodnocení materiálů

	Veličina	značka	jednotka	
Elektrické veličiny	měrný odpor (rezistivita)	ρ	Ωm	
	měrná el. vodivost (konduktivita)	$\gamma = 1 / \rho$	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	
	teplotní součinitel el. odporu	α_R	K^{-1}	
	termoelektrický (Seebeckův) koeficient	α_{12}	$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	
	poměrná permitivita	ϵ_r	1	
	činitel ztrát	$\text{tg } \delta$	1	
	elektrická pevnost	E_p	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	
Tepelné veličiny	teplota tání	T_m, t_m	K, °C	
	teplotní součinitel délkové roztažnosti	α_l	K^{-1}	
	měrné teplo	c_p	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
	měrná tepelná vodivost	λ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
	Curieův bod	T_c, t_c	K, °C	
Magnetické veličiny		poměrná permeabilita	μ_r	1
		remanentní indukce	B_r	T
		koercitivní intenzita magnetického pole	H_c	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
		měrné ztráty	Δp_{Fe}	$\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$
		činitel pravouhlosti	R_s	1
		měrná energie	ω_m	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$
Mechanické veličiny		hustota	s	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
		mez kluzu	R_p	MPa
		mez pevnosti	R_m	MPa
		modul pružnosti v tahu	E	MPa
		tažnost	A	%
Optické veličiny	poměrný index lomu	n	1	
	poměrná odrazivost záření	ρ_e	1	

1.1 MODELÝ ATOMU

Thomsonův model zobrazuje atomy jako koule, které jsou rovnoměrně vyplněny hmotou s kladným elektrickým nábojem. Uvnitř koule jsou pravidelně rozmístěny záporně nabitě částice – elektrony. Působením elektrických sil jsou nabitě částice udržovány ve svých rovnovážných polohách. Navenek je atom elektroneutrální.

Elementární náboj e – náboj, jehož nositelem je elektron

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Hmotnost elektronu m :

$$m = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

Specifický náboj elektronu e/m :

$$e/m = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$$

Elektronový obal obklopuje atomové jádro. Svým složením ovlivňuje elektronový obal chemické a některé fyzikální vlastnosti látek všech skupenství. Elektrický náboj elektronového obalu se může změnit ztrátou nebo získáním jednoho nebo i několika elektronů. Atom se ionizuje a chová se jako kladně nabitá částice při ztrátě elektronu nebo jako záporně nabitá částice při získání elektronu.

Ion (iont) – elektricky nabitý atom, ať už kladně nebo záporně.

- Kation** (kationt) – kladně nabitý iont
Anion (aniont) – záporně nabitý iont

Podle **Rutherfordova planetárního modelu** obíhají elektrony okolo jádra na libovolných drahách. Kladný náboj v atomu a téměř veškerá jeho hmota je soustředěna v atomovém jádru. Průměr jádra je roven pouze 1/20000 průměru atomu. Převážnou část atomu tvoří prázdný prostor.

- Proton** – kladně nabitá elementární částice v jádru atomu
Neutron – neutrální elementární částice v jádru atomu
Protonové (atomové) číslo Z – počet protonů v atomovém jádru
Neutronové číslo N – počet neutronů v atomovém jádru
Nukleonové (hmotnostní) číslo A – počet nukleonů v atomovém jádru ($A = Z + N$)
Hmotnost elektronu je pouze 1/1836 hmotnosti protonu.

Bohrův model atomu byl vytvořen podle poznatků kvantové fyziky. Podle tohoto modelu mohou elektrony obíhat okolo jádra pouze na určitých drahách kruhového tvaru. Pro kteroukoli dráhu musí být podle Bohra splněny dvě podmínky: První z nich se týká rovnováhy mezi silou odstředivou a silou přitažlivou, která působí mezi elektrickými náboji jádra a elektronu a je vyjádřena Coulombovým zákonem

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

kde m je hmotnost elektronu, v obvodová rychlost elektronu, r poloměr kruhové dráhy elektronu, ϵ_0 permitivita vakua, e elementární náboj.

Podle druhé podmínky je moment hybnosti elektronu na kruhové dráze roven celému počtu Planckových kvant

$$2 \pi m v r = n h,$$

kde $m v$ je hybnost elektronu, n hlavní kvantové číslo, h Planckova konstanta $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Bohrovy postuláty:

- Elektron se může kolem jádra pohybovat pouze po určitých drahách (kružnicích) stanovených kvantovými podmínkami. Po těchto (kvantových) drahách se pohybuje **bez vyzařování energie** (beze ztráty). Každé takové dráze odpovídá určitá energetická úroveň neboli hladina. To znamená, že na každé přípustné dráze má elektron určitou hodnotu celkové energie.
- Nechť jsou E_n, E_k dvě energetické úrovně, kde $n > k$ a $n, k = 1, 2, 3, \dots$ (E_n má větší poloměr dráhy). Elektron může přeskóčit z dráhy k na dráhu n , pokud přijme energii $E_n - E_k$. Obráceně při přechodu z hladiny E_n na hladinu E_k stejnou energii opět vyzáří ve formě elektromagnetického záření (fotonu). Pro frekvenci fotonu f platí vztah $E_n - E_k = h f$.

Bohrův model byl zobecněn **Sommerfeldem**, který předpokládal pohyb elektronů po určitých drahách nejen kruhového, nýbrž i eliptického tvaru.

1.2 KVANTOVÁ ČÍSLA

Stav elektronu v atomu je určen čtyřmi kvantovými čísly:

- Hlavní kvantové číslo n** je celé číslo s hodnotami od 1 do 7. Toto číslo určuje pořadí dovolených kvantových drah a udává počet kvant energie. Skupina kvantových drah se stejným hlavním kvantovým číslem se nazývá **slupka (vrstva)**. Značí se K, L, M, N, O, P, Q. Každé slupce přísluší určitá energetická hladina (popř. rozmezí energie). Této hladině také odpovídá vzdálenost od jádra, ve které se elektrony s největší pravděpodobností vyskytují. Počet kvantových drah ve slupce je dán hodnotou n^2 . Podle vzorce $2 n^2$ můžeme vypočítat, kolik elektronů se maximálně umístí v jedné vrstvě. Nejprve se elektrony zaplňují vnitřní, a potom teprve vnější vrstvy. Čím vyšší je hlavní kvantové číslo, tím vyšší je jeho energie a tím ve větší vzdálenosti od jádra se pohybuje. Slupky (energetické hladiny) jsou od sebe vzdáleny o celistvý násobek jednotky energie – kvanta. Mezi těmito hladinami je zakázaný pás, ve kterém se elektrony nemohou stabilně vyskytovat.

Hlavní kvantové číslo	Vrstva (slupka)	Hladiny	Maximální možný počet elektronů
$n = 1$	K	1s	2
$n = 2$	L	2s, 2p	8
$n = 3$	M	3s, 3p, 3d	18
$n = 4$	N	4s, 4p, 4d, 4f	32
$n = 5$	O		50
$n = 6$	P		72

- Vedlejší kvantové číslo l** je celé číslo s hodnotami od 0 do $(n-1)$. Jednotlivé skupiny drah se stejným vedlejším kvantovým číslem se nazývají **podslupky**. Značí se písmeny s, p, d, f. Vedlejší kvantové číslo souvisí s velikostí momentu hybnosti elektronu.
- Magnetické kvantové číslo m_l** je celé číslo, které může nabývat $(2l+1)$ hodnot od 0 do $\pm l$. Nabývá hodnot $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$. Toto číslo souvisí s orientací momentu hybnosti a rozložením drah elektronu v prostoru. Dráhy v podslupce se liší magnetickým kvantovým číslem.
- Spinové číslo s** souvisí s orientací elektronového spinu (rotace) elektronu v prostoru. Elektron se může otáčet pouze ve dvou směrech okolo své osy. Proto má spinové číslo pouze dvě hodnoty: $s = \pm 1/2$.

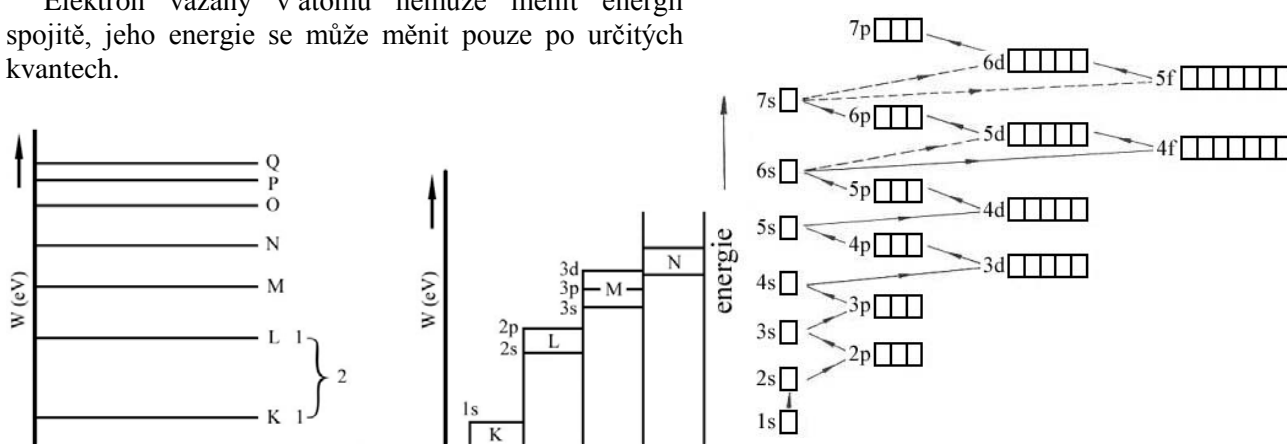
V elektronovém obalu se elektrony pohybují kolem jádra po tzv. **orbitalech**. Orbitalem není míněna přímo „oběžná dráha“ elektronu, ale určitá oblast, ve které se daný elektron nejpravděpodobněji vyskytuje.

Pravidla zaplňování orbitalů

- Výstavbový princip** – elektrony obsazují hladiny postupně podle stoupající energie, nejdříve se zaplňují energeticky nejnižší orbitály, potom orbitály energeticky vyšší. Pořadí orbitalů podle energie je uvedeno na obr. 1.1.
- Pauliho princip** – každý stav charakterizovaný třemi kvantovými čísly (n, l, m) může být obsazen maximálně dvěma elektrony, které se liší spinovým kvantovým číslem s . Podle Pauliho vylučovacího principu se tedy nemohou v témž atomu vyskytovat dva elektrony, jejichž kvantová čísla by byla shodná. Musí se **lišit alespoň jedním kvantovým číslem**. Počet elektronů na hladině se při zapisování elektronové konfigurace píše jako exponent (např. $4f^{10}$ – na hladině 4f je 10 elektronů).
- Hundovo pravidlo** – princip obsazování elektronů do orbitalů s degenerovanou energetickou hladinou. Před vznikem párových elektronů se tyto stavy (orbitály) nejprve obsazují po jednom elektronu, zbylé nepárové elektrony v degenerovaném orbitalu mají souhlasný spin.
- Pravidlo $n+l$** – pomáhá rozhodnout o tom, který ze dvou orbitalů má nižší energii, tzn. bude se dříve obsazovat
 - a) se stoupající energií orbitalů stoupá i hodnota součtu $n+l$
 - b) z orbitalů o stejném součtu $n+l$ má nižší energii ten, který má nižší hlavní kvantové číslo.

Elektrony nacházející se ve vnější slupce elektronového obalu se nazývají **valenčními elektrony**. Právě tyto elektrony se podílejí na vzniku chemických vazeb mezi atomy a jsou tedy odpovědné za chemické vlastnosti atomu (nebo molekuly). Jejich počet je specifický pro daný chemický prvek (rozdělení do sloupců periodické tabulky) a určuje maximální oxidační číslo atomu.

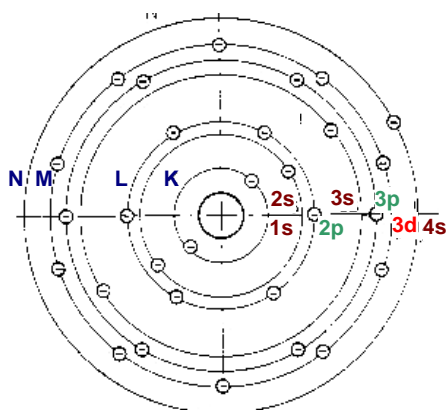
Elektron vázaný v atomu nemůže měnit energii spojitě, jeho energie se může měnit pouze po určitých kvantech.



Obr. 1.1 Schéma energetických hladin (slupek), polohy podslupek a způsob zaplňování elektronů v orbitalech 1 – dovolený energetický stav; 2 – zakázaný energetický stav

Tab. 1.2 Konfigurace elektronového obalu pomocí kvantových čísel (způsob osazení jednotlivých drah) ve sloupcích K až N

Hlavní kvantové číslo n	1			2			3									
Slupka	K			L			M									
Počet drah ve slupce n^2	1			4			9									
Vedlejší kvantové číslo l_i	počet hodnot			2			3									
	hodnota			0	0	1	0	1	0	1	2	0	1	2		
Podslupka	1s	2s	2p	3s	3p	3d										
Počet drah v podslupce	1	1	3	1	3	5										
Magnetické kvantové číslo m	počet hodnot			4			9									
	hodnota			0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1
Počet elektronů ve slupce $2n^2$	2			8			18									
Počet elektronů v podslupce	2	2	6	2	6	10										

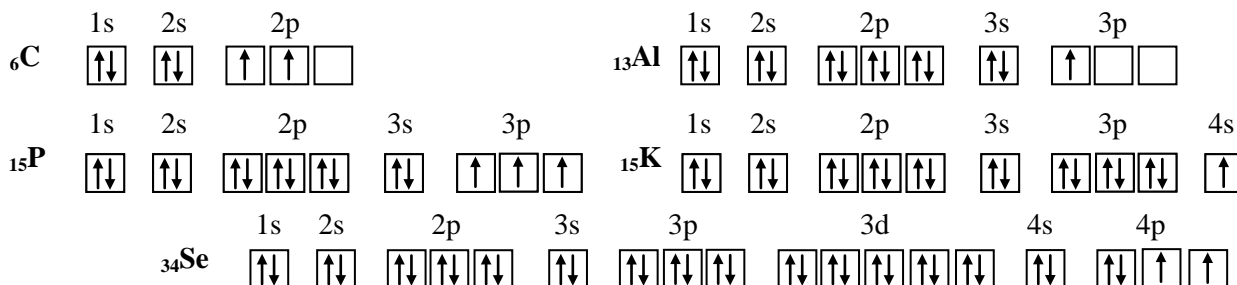


4															
N															
16															
4															
0	1	2	3												
4s	4p	4d	4f												
1	3	5	7												
16															
0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
32															
2	6	10	14												

Obr. 1.2 Elektronová konfigurace atomu mědi $Z = 29$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Elektronová konfigurace elementárních prvků

Rozdělení elektronů v orbitalech se běžně zapisuje v rámečkových diagramech – viz obr. 1.3



Obr. 1.3 Elektronová konfigurace některých prvků (šipky označují charakter spinu)

Excitace elektronů

Z elektronové konfigurace atomu uhlíku na obr. 1.3 plyne, že dva valenční elektrony (v orbitalu 2s) jsou spárovány, další dva (v orbitalu 2p) naproti tomu spárovány nejsou. Tato konfigurace odpovídá stavu s nejnižší energií, atom je v *základním stavu*. Je-li atomu uhlíku dodána energie, může se pár v orbitalu 2s rozdělit a jeden elektron přejít do orbitalu 2p. Atom uhlíku má potom čtyři nepárové elektrony. Celý děj se nazývá **excitace** nebo také **hybridizace vazeb**. Protože při tomto ději přechází elektron na vyšší energetickou hladinu, má atom uhlíku se čtyřmi nepárovými elektrony také vyšší energii. Atom uhlíku přešel do **vzbuzeného (excitovaného) stavu**. Tento stav je nutný pro vznik kovalentní vazby, kterou má diamant nebo u elementárních polovodičových prvků křemík a germanium (obr. 1.4):



Obr. 1.4 Základní stav atomu křemíku $s^2 p^2$ a excitovaný stav atomu křemíku $s p^3$

Periody a skupiny

V **periodickém systému prvků (PSP)** - viz obr. 1.5 se vodorovné řádky nazývají **periody** a svislé sloupce **skupiny**. PSP je složen ze **sedmi period**, z **osmi hlavních skupin** (označeno písmenem „A“) a z **osmi vedlejších skupin** (označeno písmenem „B“). Příslušné prvky se nazývají prvky hlavních a prvky vedlejších skupin. Číslo hlavní skupiny A udává počet valenčních elektronů, číslo periody počet vrstev obsazených elektrony. Valenční elektrony **prvků hlavních skupin** se nacházejí v orbitalech s a p. Orbitály s a p vnitřních vrstev atomů hlavních skupin jsou úplně obsazeny elektrony.

Obsazení vnější elektronové vrstvy osmi elektrony se nazývá elektronová konfigurace vzácného plynu, protože ji mají všechny vzácné plyny s výjimkou helia. Sestava osmi elektronů ve vnější elektronové vrstvě se také nazývá **elektronový oktet**.

Draslík ($_{19}\text{K}$) a křemík ($_{14}\text{Si}$) jsou prvky hlavních skupin, kobalt ($_{27}\text{Co}$) a rtuť ($_{80}\text{Hg}$) jsou prvky vedlejších skupin. Prvky skupin 3B až 8B se označují jako **přechodné (tranzitivní) kovy**.

U **prvků vedlejších skupin** se elektrony zaplňují orbitály d předposlední vrstvy. Valenčními elektrony prvků vedlejších skupin jsou s-elektrony, popř. d-elektrony.

n	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	0		
1	H 1															He 2		
2	Li 3	Be 4									B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
3	Na 11	Mg 12									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110								

Lantanioidy	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Aktinoidy	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Obr. 1.5 Mendělejevova tabulka – periodický systém prvků (PSP). Prvky označené v jednotlivých sloupcích písmenem A tvoří hlavní skupinu prvků, prvky označené písmenem B tvoří vedlejší (přechodné) kovy

1.3 CHEMICKÉ VAZBY MEZI ATOMY

Základní rozdělení typů vazeb:

Iontová vazba

Kovalentní vazba

Kovová vazba

Van der Waalsova vazba

Vodíková vazba

Vazby mezi atomy

V tuhém stavu jsou jednotlivé atomy v takových vzdálenostech, při nichž jsou přitažlivé a odpuzivé síly ve vzájemné rovnováze. Za dané teploty je vzdálenost mezi nimi konstantní. Tyto přitažlivé a odpuzivé síly, zvané **vazební síly** jsou elektrostatického původu a jsou ovlivněny uspořádáním elektronů v atomovém obalu. Energie

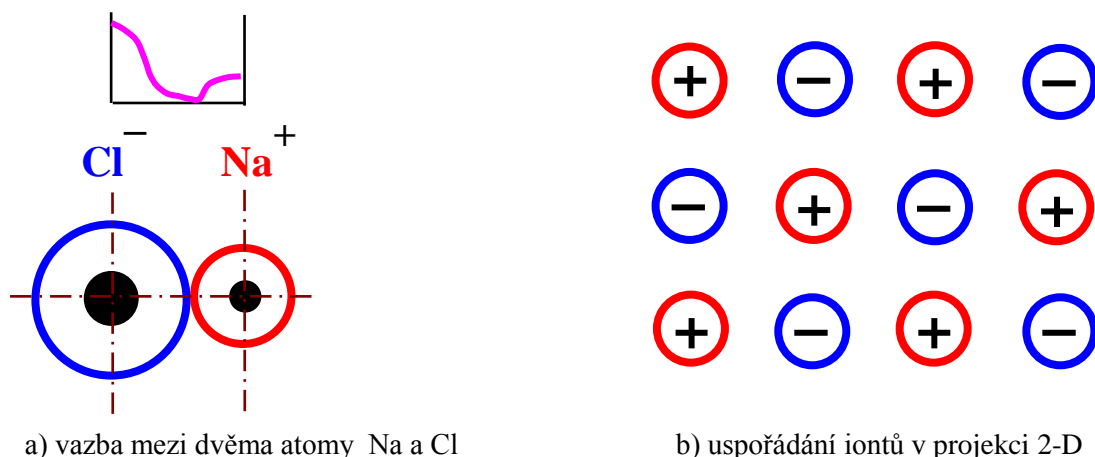
vazby mezi atomy určuje i práci, kterou je třeba vynaložit na jejich vychýlení z rovnovážné polohy. Vazební síly tedy zabezpečují soudržnost a pevnost v krystalech. Podle energie a charakteru interakcí je můžeme rozdělit do pěti skupin uvedených v tabulce 1.3.

Tab. 1.3 Energie vazby podle jejího typu

Typ vazby	Energie vazby $\times 10^5$ [J·mol ⁻¹]
Kovalentní	4 ÷ 6
Kovová	2 ÷ 4
Iontová	2 ÷ 4
Vodíková	0,2 ÷ 0,3
van der Waalsova	0,04 ÷ 0,08

1.3.1 Iontová vazba

Iontová vazba (heteropolární vazba) je nejjednodušší vazba, která spočívá v elektrické přitažlivosti mezi elektropozitivními a elektronegativními atomy. Elektropozitivní atomy jsou takové, které mají schopnost odevzdávat elektrony, elektronegativní naopak elektrony přijímají. Např. atom kovu (např. Na) odevzdá jeden elektron (stává se kationtem) nekovovému atomu (např. Cl). Přijetím elektronu se atom chloru stává aniontem. Atomy pak „drží pohromadě“ pouze elektrostatickými silami (opačným elektrickým nábojem). V podstatě dojde k přenosu elektronu z jednoho prvku na druhý. Tuto vazbu obsahují například molekuly chloridu sodného (NaCl). Na obrázku 1.6a) je znázorněna iontová vazba mezi atomem Na a Cl. Graf připojený k obrázku znázorňuje symetrii vazby. V místě kontaktu atomů při iontové vazbě klesá hustota elektronů k nule. Obrázek 1.6b) schematicky zachycuje strukturu iontové vazby v 2-D projekci.



Obr. 1.6 Princip vzniku iontové vazby (příklad NaCl).

Odevzdá-li atom sodíku svůj valenční elektron atomu chloru, dojde k vzniku přebytku kladného náboje u Na (11 protonů v jádru, 10 elektronů v obalu). Ve valenční sféře se nachází 8 elektronů (elektronový oktet). Chlor pak bude mít přebytek elektronů (18 elektronů v obalu, 17 protonů v jádru). Po doplnění chybějícího elektronu ve valenční sféře dojde opět ke vzniku neutrálního elektronového oktetu. Navenek bude systém stabilní díky přitažlivým silám mezi ionty.

Shrnutí: Iontové krystaly jsou složeny z kladných a záporných iontů. Podstatou vazby je *elektrostatická interakce opačně nabitých iontů*.

1.3.2 Kovalentní vazba

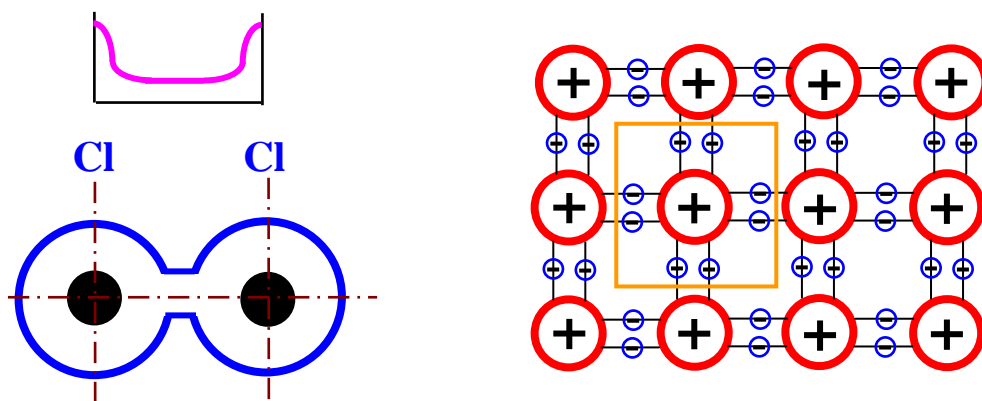
Kovalentní vazba (homeopolární vazba) je charakterizována sdílením jednoho nebo více párů elektronů mezi dvěma elektricky neutrálními atomy (vazba jednoduchá, dvojná, respektive trojná). Atomy v této vazbě si střídavě doplňují valenční vrstvu elektronového obalu tak, že je obtížné posoudit, kterému atomu v určitém okamžiku elektron náleží. Tato vazba je velmi silná a je směrově orientovaná, takže ani tavením nebo rozpouštěním se molekuly nemění.

Příklad: Nejmenšími částicemi plynného chloru jsou dvouatomové molekuly. Vznikají sloučením dvou atomů chloru. Při tomto spojení však nedochází k přechodu elektronu. Dva atomy chloru sdílejí společný elektronový pár. Tímto způsobem mohou oba atomy chloru v molekule dosáhnout toho, že mají ve valenční vrstvě elektronový oktet. Každý atom chloru (Cl) má v molekule chloru (Cl₂) jeden společný a tři volné elektronové páry. Na obr.

1.7a) je schematicky zachyceno spojení atomů Cl – Cl. Graf nad obrázkem znázorňuje symetrii kovalentní vazby. V místě kontaktu atomů neklesá hustota elektronů k nule.

Příklad: Atom uhlíku váže v molekule metanu 4 atomy vodíku. Vytváří tak 4 kovalentní vazby – čtyřmi elektronovými páry. Elementární atom uhlíku je tedy čtyřvazný, což umožňuje existence čtyř valenčních elektronů. Pro vytvoření elektronového oktetu potřebuje 4 elektrony, které si „vypůjčí“ od nejbližších atomů vodíku. Podobná situace nastává i při vazbě mezi samotnými atomy uhlíku v diamantové mřížce, koordinační číslo $Z = 4$ (tj. každý atom uhlíku má nejbližší čtyři sousední atomy) – viz obr. 1.7 b). Každý ze sdílených osmi elektronů musí mít jiné kvantové číslo (Pauliho princip). C, Si i Ge mají diamantovou strukturu s atomy vázanými tetraedricky ke čtyřem nejbližším sousedům a schází jim čtyři elektrony k zaplnění valenční slupky.

Jako příklady kovalentní vazby elektronů lze uvést: H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , I_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2O_2 , CH_4 , C_2H_6 , Si, Ge, diamant a širokou škálu organických sloučenin.



a) Molekula chloru Cl_2

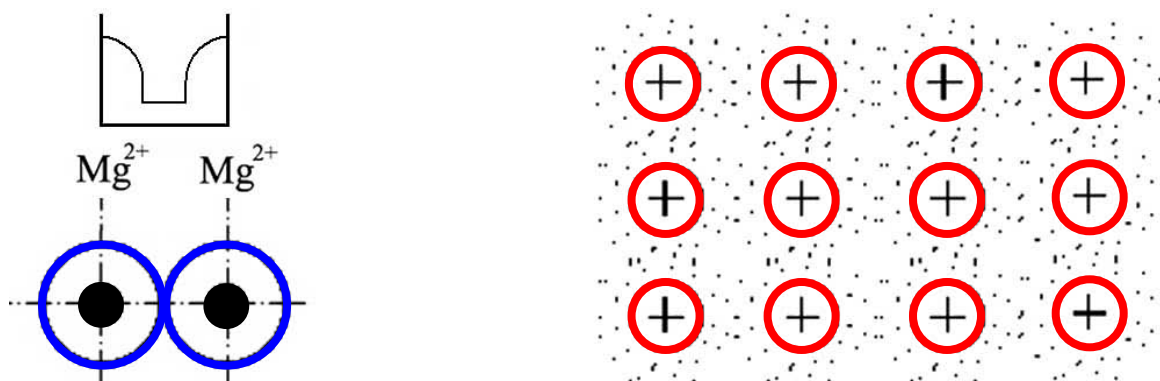
b) Vazba mezi atomy Si, Ge a diamantu v 2-D projekci

Obr. 1.7 Vznik kovalentní vazby (vytvoření elektronového oktetu ve valenční sféře)

Shrnutí: **Kovalentní vazba** je podle elektronové teorie tvořena sdílením dvou vazebných elektronů s opačnými spiny (Pauliho vylučovací princip) tzv. elektronovým párem, tj. dvěma atomy, kolem nichž se vytvoří elektronová konfigurace nejbližšího vzácného plynu (elektronový oktet).

1.3.3 Kovová vazba

Kovová vazba je specifický typ chemické vazby, která se ustavuje mezi atomy kovů. Jakmile se atomy kovů k sobě dostatečně přiblíží, jejich valenční elektrony jsou volně sdílené mezi všemi atomy, takže kovové ionty (v tomto případě kationty) jsou obklopeny a prostoupeny jakýmsi „elektronovým plynem“ – obr. 1.8b). Přítomnost takovýchto volných elektronů velmi dobře vysvětluje vysokou tepelnou a elektrickou vodivost, kovový lesk, neprůhlednost a další vlastnosti kovů. Projevuje se především u prvků, které mají nízký počet elektronů ve vnější sféře, což jsou právě především kovy. Na obrázku 1.8a) je znázorněno spojení atomů kovovou vazbou. Graf nad obrázkem znázorňuje symetrii vazby. Obdobě jako u kovalentní vazby neklesá hustota elektronů v místě kontaktu na nulu.



a) Symetrie kovové vazby u hořčíku

b) Kovové kationty prostoupené elektronovým plynem

Obr. 1.8 Princip vzniku kovové vazby

Charakteristické rysy kovové vazby:

Chování elektronů pro případ kovové vazby:

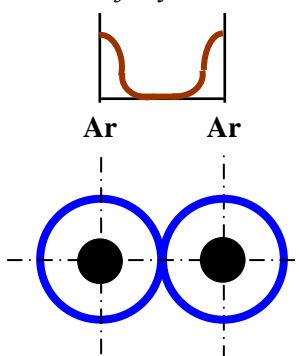
- pohybují se poměrně volně mezi atomy kovové mřížky
- tvoří skupinu sdílených (kolektivizovaných) elektronů
- nelze je přiřadit k určitým atomům
- kovový krystal tvoří skupiny kladných kovových iontů, které jsou vázány kolektivizovanými elektrony
- elektronová hustota mezi sousedními atomy neklesá na nulu
- vysoká elektrická (i tepelná) vodivost => velký počet elektronů se musí v kovech volně pohybovat - jedná se o 1 až 2 elektrony na atom - tyto pohyblivé elektrony se nazývají vodivostní.

Alkalické kovy: soustava kladných nábojů, která se nachází v téměř homogenním poli záporného náboje.

Přechodové kovy: k vazbě mohou dále přispívat i vnitřní slupky elektronů d => vykazují velké vazební energie.

1.3.4 Van der Waalsova vazba

Van der Waalsova vazba souvisí se vzájemným přitahováním permanentních, resp. indukovaných dipólů malých molekul. Je běžná u prvků nebo chemických sloučenin s velmi stabilní valenční skupinou (např. inertní plyny, polymery). Jejich molekuly jsou v plynném stavu jednoatomové a neslučují se s jinými atomy. Mají mimořádně nízkou teplotu varu a mají ze všech prvků nejmenší meziatomovou soudržnost. Síly van der Waalsovy vazby klesají se čtvrtou, resp. až sedmou mocninou vzdálenosti a jsou tedy v porovnání s iontovými, resp. kovalentními silami podstatně slabší. Proto tento typ vazby dovoluje vytvoření krystalického stavu až při velmi nízkých teplotách. Van der Waalsova vazba se významně uplatňuje při utváření makromolekulárních látek, které jsou měkké a mají nízkou teplotu tání. Na obr. 1.9 je znázorněno spojení atomů van der Waalsovou vazbou. Graf znázorňuje symetrii vazby, hustota elektronů se v místě kontaktu blíží k nule.



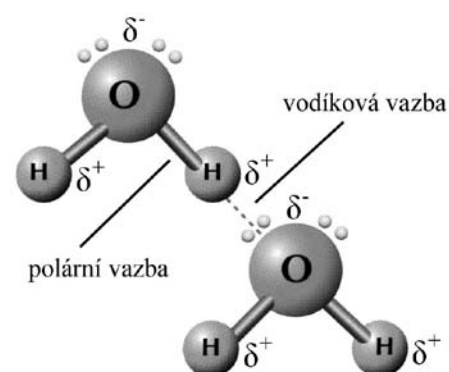
Charakteristické rysy van der Waalsovy vazby:

Původ: elektronová stavba – dipolární interakce mezi orbity sousedních atomů
Pohyb elektronů v atomových oblastech => periodický pohyb těžiště záporného elektrického náboje elektronů vzhledem k těžišti kladného náboje jádra => vznik elektrického dipólu. Vzájemné působení mezi dipóly => příčina vazby.
Příklady materiálů: Ne, Ar, Xe, Kr, (As, Sb, Bi, S, Se, Te).

Závěr: Dílčí van der Waalsovy vazby jsou pro pevné látky velmi slabé.

Obr. 1.9 Symetrie van der Waalsovy vazby

1.3.5 Vodíková vazba



Vodíková vazba neboli **vodíkový můstek** vzniká v důsledku vazby vodíku se silně elektronegativními prvky (F, N, O). Vysvětluje se silnou polaritou vazeb H–F, O–H a N–H. Vazebný elektronový pár je natolik posunut k elektronegativnějšímu atomu, že atom vodíku získá kladný náboj a může vytvořit slabou vazbu s volným elektronovým párem na atomu další molekuly (viz obr. 1.10). K oddělení molekul je tedy nutné rozštěpení vodíkových vazeb a překonání van der Waalsových sil. Vodíkové vazby způsobují např. vysokou teplotu tání a varu vody v porovnání s ostatními látkami s malými, ale nepolárními molekulami. Příkladem pevné látky je např. led, uplatňuje se také při udržování prostorové struktury bílkovin.

Obr. 1.10 Znázornění vodíkové vazby na molekulách vody. Polární vazba způsobí, že každý atom vodíku vykazuje slabý kladný náboj (δ^+) a je tedy přitahován k volnému elektronovému páru na kyslíku (δ^-).

1.4 ELEKTRICKÁ VODIVOST PEVNÝCH LÁTEK

V pevných látkách je pohyb elektronů ovlivněn periodickým elektrostatickým potenciálem krystalové mřížky. Do značné míry je to právě tento potenciál, který z hlediska elektrické vodivosti dělí pevné látky do tří skupin na vodiče, polovodiče a izolanty (nevodiče).

Elektrická vodivost (konduktance) G je fyzikální veličina, která popisuje schopnost vést různě velký elektrický proud procházející vodičem při jednotkovém napětí. Čím lepší je vodivost, tím větší elektrický proud prochází vodičem při konstantním napětí. Základní jednotkou konduktance je siemens [S].

Konduktivita (též **měrná elektrická vodivost**) je fyzikální veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Látka, která je dobrým vodičem, má vysokou hodnotu konduktivity, špatně vodící látky mají nízkou hodnotu konduktivity (tab. 1.4). Konduktivita závisí na teplotě (viz též teplotní součinitel elektrického odporu), zejména u polovodičů je tato závislost velmi významná.

Tab. 1.4 Měrná elektrická vodivost a šířka zakázané zóny u vodičů, polovodičů a izolantů

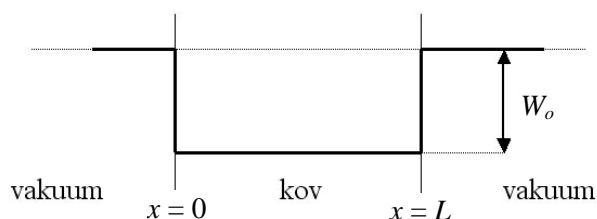
Druh materiálu	Měrná el. vodivost [S·m ⁻¹]	Šířka zakázané zóny [eV]
vodiče	10 ⁸ až 10 ⁵	zakázaný pás není
polovodiče	10 ⁵ až 10 ⁻⁶	menší než 3
izolanty	10 ⁻⁶ až 10 ⁻¹⁸	větší než 3

Elektrickou vodivost kovů je možno vysvětlit klasickou **elektronovou teorií**. Má však některé nedostatky, které byly z části odstraněny aplikací **kvantové teorie volných elektronů**. Nejasnosti a problémy předchozích dvou pohledů na elektrickou vodivost plně řeší **pásová teorie** elektrické vodivosti. Přestože *elektronová teorie a teorie volného elektronu* nejsou zcela vyhovující, zachovávají si svůj význam hlavně pro svoji snadnou a praktickou aplikovatelnost při řešení mnoha problémů.

1.4.1 Elektronová teorie

Klasická elektronová teorie kovů vychází ze zákonů kinetické energie plynů (Boltzmannova teorie), kterou aplikuje pro elektronový plyn. Charakteristické fyzikální vlastnosti kovů jsou: vysoká tepelná a elektrická vodivost kovů, platnost Ohmova zákona, Wiedemann-Franzův zákon (podíl tepelné a elektrické vodivosti přibližně odpovídá absorbovanému teplu).

Vysokou elektrickou vodivost v kovech popisuje elektronová teorie (Drude, Lorentz) následovně: Elektrony vnější slupky elektronového obalu (valenční elektrony) lze velmi snadno odtrhnout a vznikne vodivostní (volný) elektron a kladný iont. Odtržené valenční elektrony (elektronový plyn) se mohou volně pohybovat. Připojením vodiče ke zdroji napětí se usměrní pohyb volných elektronů od záporného ke kladnému pólu zdroje. Mezi vnitřním objemem a povrchem kovu je značná potenciálová bariéra ~10 eV => elektron nemůže uniknout z kovu (viz obr. 1.11 a tab. 1.5).



Obr. 1.11 Potenciální energie vodivostních elektronů v kovu a na jeho povrchu (klasický model)

Tab. 1.5 Výška potenciálové hráze W_0 na povrchu kovů a výška μ_F obsazených hladin při $T = 0$ K. μ_F - rozdíl energií mezi obsazenou hladinou a nejnižší hladinou ~ Fermiho energie elektronového plynu při teplotě $T = 0$ K

Kov	Mocnoství	W_0 [eV]	μ_F [eV]
Li	1	6,9	4,74
Na	1	5,0	3,16
K	1	3,9	2,06
Cu	1	11,1	7,10
Ag	1	10,2	5,52
Au	1	10,3	5,56
Be	2		14,3
Ce	2	7,5	4,26
Al	3	14,7	11,7

Zákon Lorentzův - Lorenzův: Podíl tepelné a elektrické vodivosti má pro všechny kovy stejnou hodnotu, úměrnou absolutní teplotě. Atomární teplo vodičů by mělo být asi o 50 % vyšší než u izolantů, ale tak tomu není! Tento problém se podařilo vyřešit aplikací kvantové teorie vodivosti.

Pozor: Mezinárodně dohodnutý směr elektrického proudu je oproti skutečnosti opačný. Směřuje od kladného pólu k zápornému.

1.4.2 Kvantová teorie volných elektronů

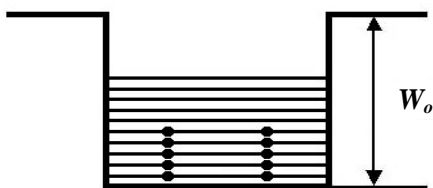
Kvantová teorie volných elektronů odstraňuje nedostatky elektronové teorie. Předpoklady pro aplikaci této teorie jsou:

1. vodivostní elektrony jsou uvnitř kovu volné
2. energie vodivostních elektronů má nespojitě hodnoty, určené kvantovou teorií
3. hladiny energie elektronů v celém krystalu jsou obsazeny v souladu s Pauliho principem.

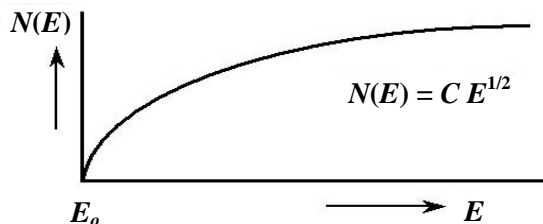
Energie elektronu E v kvantově mechanickém modelu je kvantována a elektron může vydávat nebo přijímat energii v přesně stanoveném množství podle rovnice

$$E = h\nu,$$

kde h - Planckova konstanta; ν - frekvence elektromagnetického záření



Obr. 1.12 Obsazení deseti energetických hladin N volnými elektrony ($N = 10$, $T = 0$ K) v kovu. Každá energetická hladina představuje určitý energetický stav kovu.

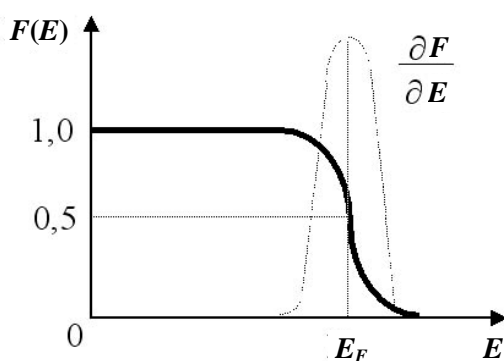


Obr. 1.13 Hustota možných stavů $N(E)$ v jednotkovém intervalu energie.
 C - konstanta úměrnosti

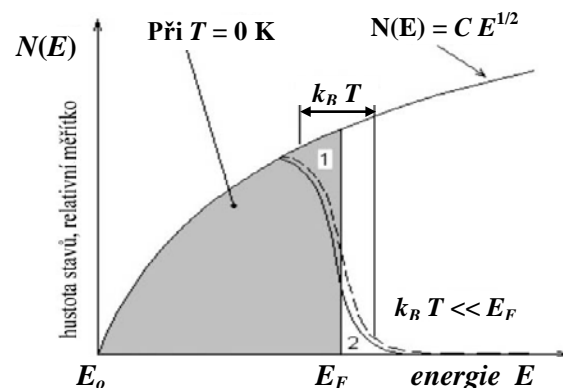
Aby bylo možné určit počet stavů skutečně obsazených elektrony, je nutné znát pravděpodobnost, s jakou budou tyto stavy (hladiny) zaplněny. Pravděpodobnost stavu závisí na energii E a je dána Fermiho funkcí

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1},$$

E_F - Fermiho energie; pravděpodobnost $\sim 1/2$
 k_B - Boltzmannova konstanta ($1,38026 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$).



Obr. 1.14a) Fermiho rozdělovací funkce a obsazení energetických stavů při vyšších teplotách
 E_F - Fermiho mez (materiálová konstanta nezávislá na objemu)



Obr. 1.14b) Hustota jednočásticových stavů trojrozměrného plynu volných elektronů jako funkce energie. Čárkovaná křivka představuje hustotu obsazených jednoelektronových stavů při konečné teplotě, ale takové, že $k_B T$ je malé ve srovnání s E_F . Šedá oblast představuje stavy zaplněné při $T = 0$ K. Při vyšší teplotě elektrony tepelně excitují z oblasti 1 do oblasti 2.

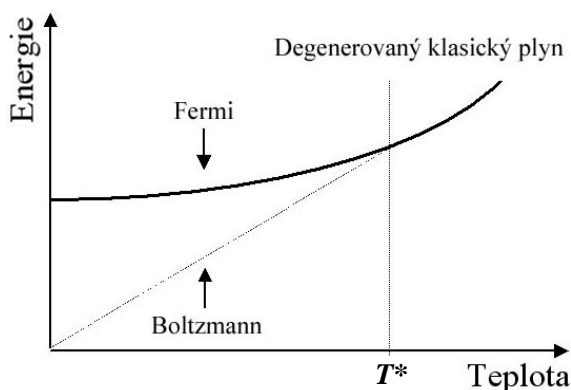
Při vyšších teplotách je Fermiho funkce nahrazena Boltzmannovou funkcí, která lépe odpovídá úvahám klasické fyziky $E > E_F$:

$$B(E) = \exp\left(\frac{E_F - E}{k T}\right).$$

Při tzv. charakteristické teplotě T^* přecházejí výše uvedené Fermiho a Boltzmannova funkce v jednu společnou funkci - viz obr. 1.14.

$$\frac{4 N h^3 \pi^3}{V} (2 m k T^*)^{-3/2} = 1$$

V – objem; N – Avogadrova konstanta ($6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)



Obr. 1.15 Přechod klasické statistiky v kvantovou u elektronového plynu.

T^* se u běžných plynů pohybuje řádově ve stupních Kelvina, u elektronového plynu $\sim 10^4 \text{ K}$.

Platí:

$T > T^*$ – vyhovuje klasická elektronová teorie

$T < T^*$ – uplatňuje se kvantová statistika a kvantová elektronová teorie.

Hustota stavů skutečně obsazených elektrony $N(E) = Z(E) F(E)$.

$Z(E)$ – hustota možných stavů; $F(E)$ – pravděpodobnost jejich obsazení

Teorie volných elektronů dovolila vytvořit základní představu o podstatě elektrické vodivosti kovů:

- valenční elektrony se mohou v krystalu kovu volně pohybovat
- pohyb je vzájemně kompenzován \Rightarrow neprojevuje se jako elektrický proud
- při vložení potenciálu napětí se elektrony pohybují proti směru elektrického pole, pohyb elektronů se projevuje jako elektrický proud.

Závažným nedostatkem kvantové teorie volných elektronů je neschopnost zdůvodnit rozdílnou elektrickou vodivost kovů a izolantů. To vedlo ke vzniku tzv. pásové teorie, která řeší tento problém s ohledem na krystalovou strukturu (vliv uspořádání na chování valenčních elektronů).

1.4.3 Pásová teorie elektrické vodivosti

Každému osamocenému atomu přísluší určité rozložení energetických hladin. Při postupném přibližování N atomů (např. při tuhnutí kovů) se následkem vzájemného působení atomů vytvoří z každé energetické hladiny skupina n energetických pásů, které jsou od sebe nepatrně vzdáleny a vytvářejí hustou síť drah.

Energetické pásy znázorňují dovolené energetické stavy, v nichž se mohou vyskytovat elektrony v atomovém obalu. Podle Pauliho principu mohou být na jedné hladině pouze dva elektrony.

Dovolené energetické pásy jsou od sebe odděleny **zakázanými pásy**. Šířka tohoto pásu je charakteristickou vlastností materiálu a elektron nemá energii příslušnou zakázaným pásům atomu, tzn. do zakázaného pásu se elektron bez vnějšího vlivu nedostane.

Pás tvořený valenčními drahami, vzniklý z hladiny valenčních elektronů se nazývá **valenční pás**. Pás s vyšší energií, ležící nad valenčním pásem a neobsazený elektrony je **vodivostní pás**. Je to oblast dovolených energií elektronů, při nichž jsou elektrony v látce volně pohyblivé, mohou přenášet el. náboj (Q) a vyvolávat elektrický proud (I). Valenční a vodivostní pás vytvářejí **pásový energetický model**.

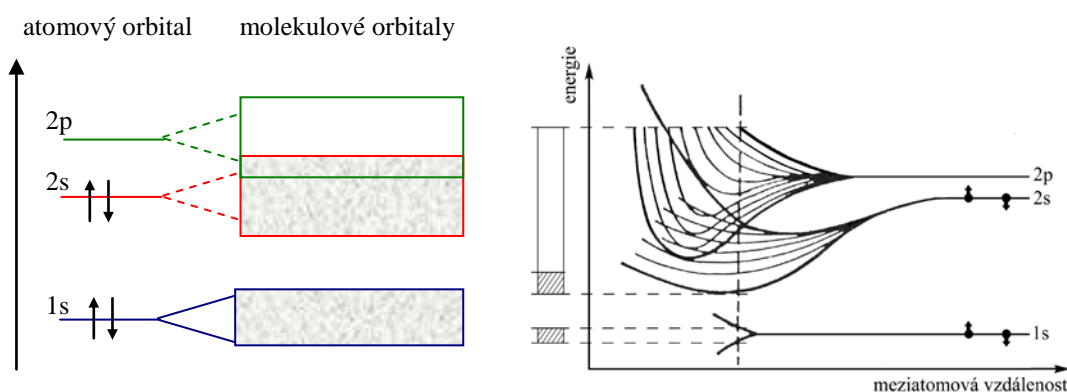
Za dobré vodiče elektrického proudu jsou považovány především kovy, protože mají velmi úzký zakázaný pás, popřípadě se zcela překrývá vodivostní pás s neúplně obsazeným valenčním pásem. K přeskokům elektronů z valenčního do vodivostního pásu tak může snadno dojít působením i velmi slabého vnějšího elektrického pole.

Vodivost polovodičů je ovlivnitelná řadou faktorů (teplota, tlak, záření, obsah příměsí) a mohou tedy mít funkci vodiče nebo izolantu. Šířka zakázaného pásu u polovodičů je $E_g \approx 1 \text{ eV}$.

Izolanty nejsou schopny za běžných podmínek vést elektrický proud, protože se u nich vyskytuje široký zakázaný pás ($E_g \approx 10 \text{ eV}$), který znesnadňuje (znemožňuje) přeskok elektronů ze zcela zaplněného valenčního pásu do pásu vodivostního. V žádném případě bychom neměli zaměnit pojem izolant a dielektrikum. Dielektrikum spadá do skupiny izolantů a je možné jej polarizovat působením vnějšího elektrického pole.

Detailnější výklad pásového modelu

Zjednodušené odvození **modelu pásů přípustných energií** vychází z orbitalové teorie. Každý atom kovu má orbitály určitého typu. Elektronovou konfiguraci atomu je možno odvodit na základě periodického systému prvků. Např. v atomech berylia jsou obsazeny orbitály 1s a 2s, každý dvěma elektrony. Elektrony v orbitalech jednoho atomu mohou při vzniku vazby interagovat s orbitály téhož typu jiného atomu. Chování elektronů v molekulách popisují molekulové orbitály, kterým přísluší určitá energie. V kovovém krystalu berylia dochází ke vzájemnému působení velkého počtu atomů, a tak se uplatňuje obrovský počet (delokalizovaných) molekulových orbitalů. Elektrony v každém orbitalu opět mají určitou energii, ale tyto hodnoty energie se od sebe velmi málo liší. Při grafickém znázornění (viz obr. 1.16) v důsledku toho splývají jednotlivé hladiny energií do **pásů energie**, a proto se hovoří o pásovému modelu.



Obr. 1.16 Vznik pásové struktury v krystalu berylia s překrýváním pásů.

Kovy alkalických zemin:

Šedé plochy ve schématu hladin a pásů energie berylia na obr. 1.16 vlevo ukazují, že nejen orbitály 1s a 2s, ale také odpovídající pásy jsou plně obsazeny. Protože se pásy 2s a 2p překrývají, mohou valenční elektrony po dodání nepatrné dávky energie přejít na vyšší hladiny. Tato snadná excitace je předpokladem usměrněného pohybu elektronů v kovu po připojení ke zdroji napětí neboli vedení elektrického proudu. Přejít z pásu 1s do pásu 2s tak jednoduchý není. Pásy se nepřekrývají, jsou **odděleny zakázaným pásem**, tj. oblastí (zónou) energie, kterou elektrony nemohou v kovovém beryliu mít.

Pás 2p se u berylia stává **vodivostním pásem**, čímž se vysvětluje elektrická vodivost tohoto kovu. Vodivostní pás je vždy nejbližší vyšší energetický pás nad pásem **valenčním**, který obsahuje valenční elektrony. Elektrony mohou přecházet z valenčního pásu do vodivostního po dodání již velmi malé dávky energie, a látka je proto vodičem elektriny. **Valenční a vodivostní pásy u kovů se vždy překrývají.**

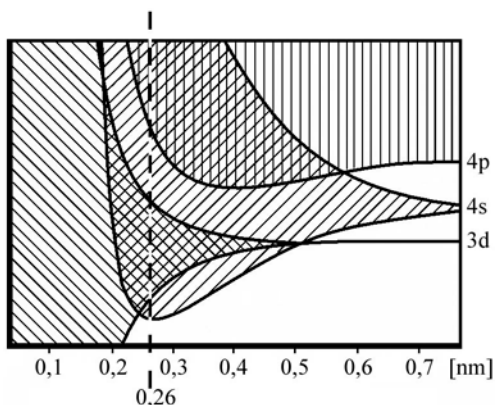
Dílčí závěr: Valenční pás Be je plně obsazen a překrývá se s nejbližším vodivostním pásem, který je prázdný, tím vznikne jeden nezaplňovaný pás, který vede elektrický proud => překrytím valenčního a vodivostního pásu je vysvětlena elektrická vodivost prvků se sudým počtem valenčních elektronů.

Alkalické kovy:

Valenční pás Li (kov $1s^2 2s$) má neobsazenou polovinu hladin, elektronové pole může přivést elektrony do těchto hladin. Tyto elektrony mohou postupovat krystalem ve směru pole a stávají se tak nositeli proudu (obdobně jako u kovů s lichým počtem valenčních elektronů).

Dílčí závěr: Elektrickými vodiči mohou být prvky s lichým počtem valenčních elektronů – možný vznik nezaplňovaných pásů => vedení elektrického proudu. Elektronová konfigurace nemá vliv na překryv valenčního a vodivostního pásu. Elektrony mohou přejít na vyšší hladiny ve valenčním nebo ve vodivostním pásu.

Pásový model pro kovy I.B (Cu, Ag, Au):



Názorný příklad překrývání energetických hladin mědi je uveden na obrázku 1.17. Měď krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce (KPC) s mřížkovým parametrem $a = 0,361$ nm, avšak skutečná vzdálenost měděných iontů v krystalu činí $\sim 0,26$ nm.

Obr. 1.17 Rozšiřování energetických hladin atomu mědi (Cu) při tvorbě krystalu; čárkovaná čára vyznačuje skutečnou vzdálenost Cu iontů v krystalu. Vlivem tuhnutí dochází k zmenšování meziatomové vzdálenosti atomů mědi => rozšiřování a následné překrývání energetických hladin.

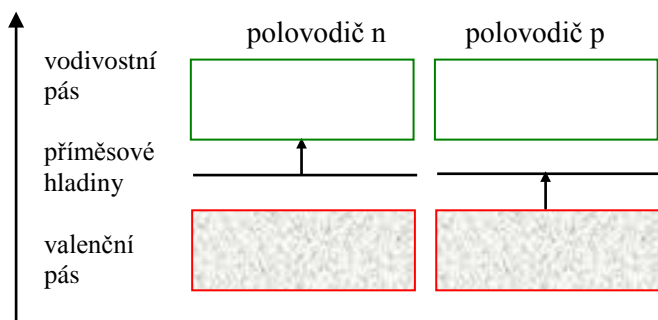
Pásový model pro polovodiče a izolanty:

U polovodičů a izolantů se valenční a vodivostní pás nepřekrývají. Oba druhy látek se liší šířkou zakázaného pásu, který oba pásy odděluje.

Izolanty mají široký zakázaný pás mezi plně obsazeným valenčním a volným vodivostním pásem. Elektrony nelze natolik excitovat, aby mohly přejít z valenčního do vodivostního pásu. Jestliže valenční pás není zcela obsazen, mohou takové látky vést elektrický proud i přesto, že v látce existuje široký pás zakázaných energií. Elektrony mohou být excitovány uvnitř valenčního pásu. Naproti tomu izolanty mají vždy plně obsazené valenční pásy, v nichž nejsou možné žádné elektronové přechody.

U **vlastních polovodičů** je zakázaný pás velmi úzký. Elektrony mohou přecházet z plně obsazeného valenčního do volného vodivostního pásu, pokud je jim dodána dostatečná energie. Vodivost je vyvolána těmito vybuzenými elektrony ve vodivostním pásu. Dále se vodivost může zvyšovat tím, že ve valenčním pásu elektrony chybí. Zůstávají po nich poruchy - díry, které se mohou pohybovat podobně jako bublinky ve vodě. Tato prázdná místa opět dovolují excitaci elektronů v rámci valenčního pásu.

Příměsové polovodiče – obr. 1.18. Vlastní polovodič křemík má čtyři valenční elektrony. Elektrickou vodivost křemíku je možno zvýšit přidáním atomů, které mají pět, popř. tři valenční elektrony. Jsou-li přidány atomy s pěti valenčními elektrony (V. hlavní skupina periodického systému) do mřížky křemíku, vznikne **příměsový polovodič typu n**. Elektrony, které může poskytnout např. arsen, jsou ve schématu energií na hladinách těsně pod vodivostním pásem. Zabudováním cizích atomů s třemi valenčními elektrony (III. skupina periodického systému, např. bor) do mřížky křemíku získáme **příměsový polovodič typu p**. Ve schématu energií se objeví příměsová hladina těsně nad valenčním pásem, kterou může obsadit elektron křemíku. Ve valenčním pásu křemíku tak vznikne „díra“, která je příčinou zvýšené vodivosti polovodiče.



Obr. 1.18 Pásový model pro příměsové polovodiče. Šipky nad a pod příměsovémi hladinami naznačují, jakým mechanismem se zvyšuje vodivost příměsových polovodičů. Ukazují, které elektronové přechody jsou příměsí (dotováním) umožněny.

U polovodičů typu n jsou elektrony příměsí (např. atomu arsenu) na hladině mezi valenčním a vodivostním pásem. Z obsazené hladiny může elektron snadno přejít do vodivostního pásu. V polovodičích typu p mohou elektrony z obsazeného valenčního pásu přejít na neobsazenou příměsovou hladinu. Vodivost polovodičů p je založena na existenci děr ve valenčním pásu.

Vliv teploty na vodivost krystalických látek:

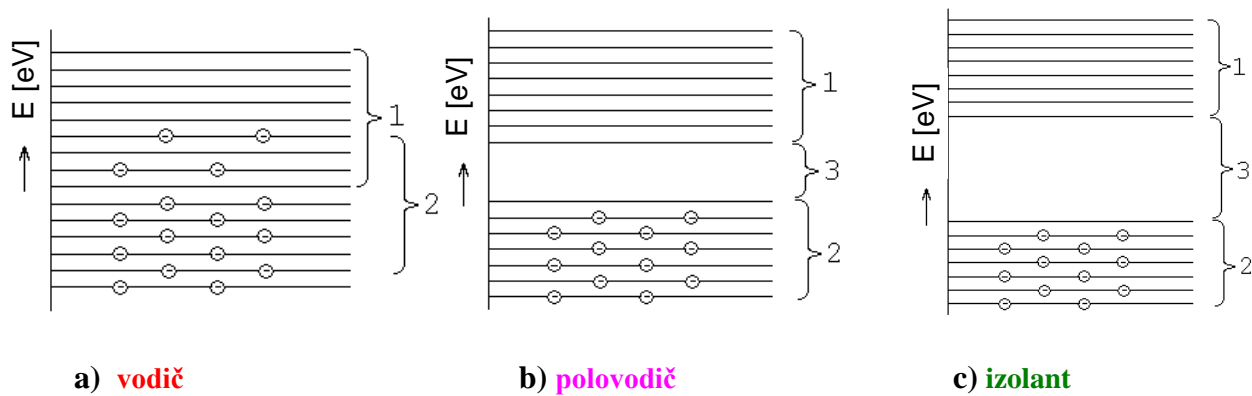
Germanium a křemík jsou polovodiče. Na rozdíl od kovů vzrůstá jejich vodivost s rostoucí teplotou. Vodivost kovů se zmenšuje se stoupající teplotou. Vysvětlení poskytuje model elektronového plynu. Čím je vyšší teplota kovu, tím silněji kmitají kationty v mřížce. Vibrace mřížky **omezují průchod elektronů (elektron – fononová interakce)**, což vede ke zvětšení srážkového průřezu, zkrácení relaxační doby vodivosných elektronů, zvýšení rezistivity atd. U polovodičů naproti tomu usnadňuje přívod tepelné energie a zvýšení teploty přechod elektronů do vodivostního pásu a vodivost tím vzrůstá.

Zcela zvláštní skupinou materiálů, které jsou schopné výborně vést elektrický proud jsou **supravodiče**. Ochlazením supravodiče (např. kapalným dusíkem nebo kapalným heliem) pod kritickou teplotou klesne elektrický odpor téměř na nulu a magnetické siločáry jsou vytlačeny mimo jeho objem. Uvádí se, že supravodivý pásek může vést stejný proud jako měděný kabel 100x většího průřezu.

Pásový model iontových krystalů se vyznačuje širokým zakázaným pásmem asi 5 eV. Vyskytuje se zde převážně iontová vodivost. Z hlediska vodivosti jsou iontové krystaly izolanty, neboť za teplot asi 300 K nemají prakticky žádné volné elektrony a přenos elektrického proudu je zajištěn iontovou vodivostí (podstatné jsou především kationty, které mají menší poloměr a tím i větší difuzní schopnost). S rostoucí teplotou je elektrická vodivost větší, to znamená, že se snižuje izolační schopnost.

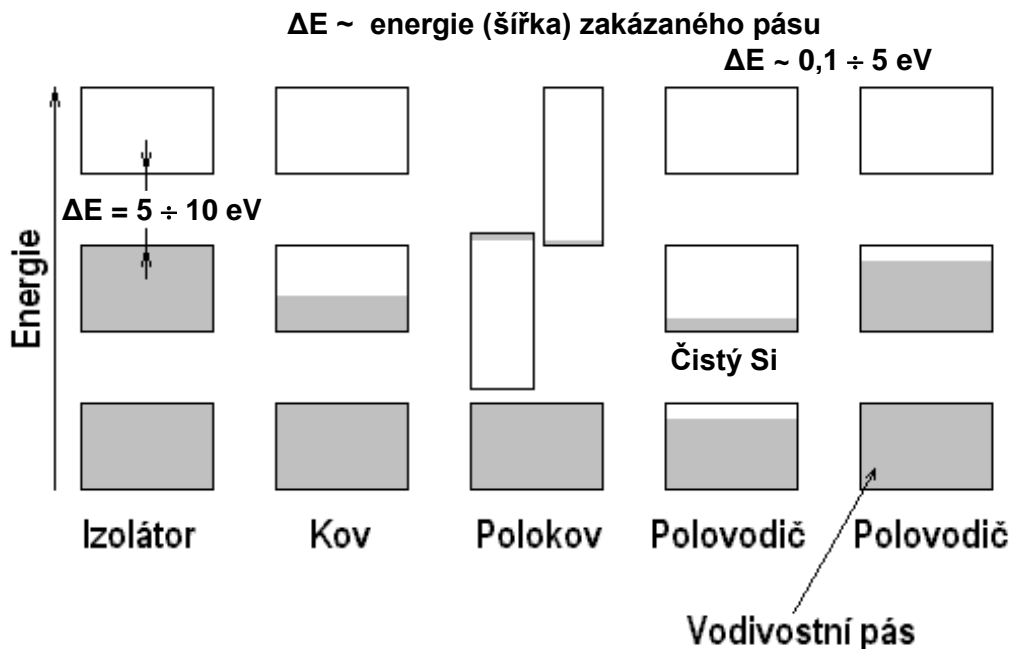
Chemická čistota – s rostoucí koncentrací cizích atomů roste elektrická vodivost. Maximální rezistivitu a izolační schopnost má chemicky a strukturně čistý krystal.

Na obr. 1.19 a 1.20 jsou porovnány různé látky z hlediska obsazení elektronů v jednotlivých hladinách z hlediska **modelu pásů přípustných energií**



Obr 1.19 Pásový energetický model: 1- pás vodivostní, 2- pás valenční, 3- pás zakázaný

ENERGETICKÉ PÁSY



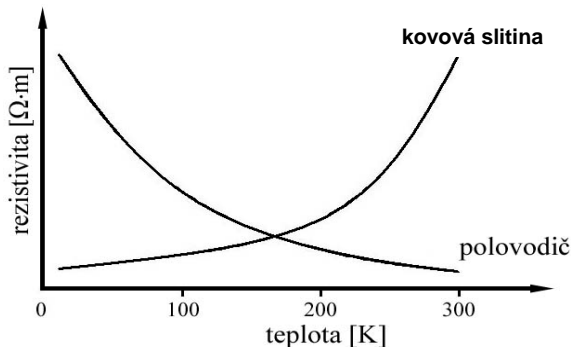
Obr. 1.20 Schéma zaplnění dovolených energetických pásů elektrony v případě izolantu, kovu, polokovu a polovodiče. Obdélníky ve vertikálním směru znázorňují dovolené intervaly energie, oblasti zaplněné elektrony jsou stínovány. V **polokovu** (příkladem je bismut) je při teplotě absolutní nuly jeden pás téměř zaplněn, zatímco další je téměř prázdný. Čistý **polovodič** (například křemík) se při absolutní nule chová jako izolant. Příklad reálných teplot, tj. s tepelně excitovanými nositeli, je znázorněn vlevo, zatímco případ polovodiče s neúplně zaplněným pásem v důsledku přítomnosti příměsí je znázorněn vpravo.

1.5 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTRICKOU VODIVOST

Ke změně elektrického odporu dochází působením řady faktorů. Jsou to: změna teploty, tlaku, chemického složení (difuze) a strukturální změny (tepelně mechanické zpracování, přechod mezi fázemi, jaderné ozařování).

Vliv teploty

Teplotní závislost změny el. vodivosti je známá u polovodičů i u kovových materiálů, vč. slitin – obr. 1.21.



Obr. 1.21 Změna rezistivity pro kovy a polovodiče v závislosti na teplotě

Nad Debyeovou teplotou T_D

- odpor kovů roste lineárně s teplotou (od 100 K)
- poměr tepelné a elektrické vodivosti je úměrný absolutní teplotě
- konstanta úměrnosti (Lorentzovo číslo) je přibližně stejná pro všechny kovy
- vzrůst odporu kovu \Rightarrow vliv tepelných kmitů atomů na pohyb vodivostních elektronů

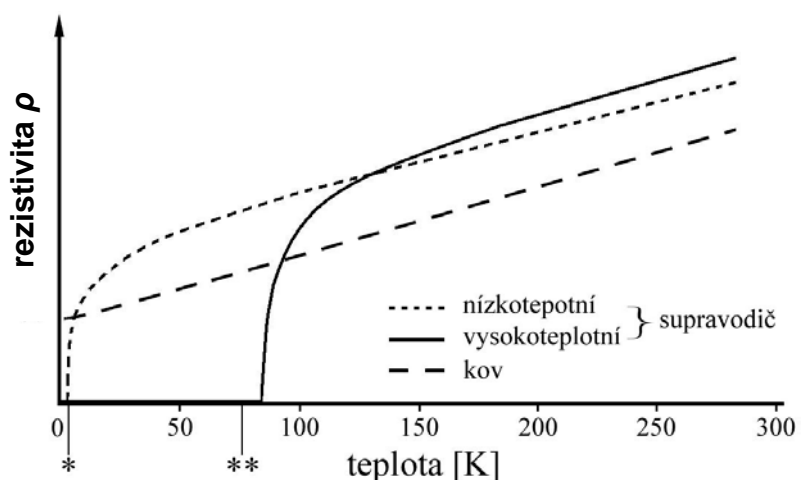
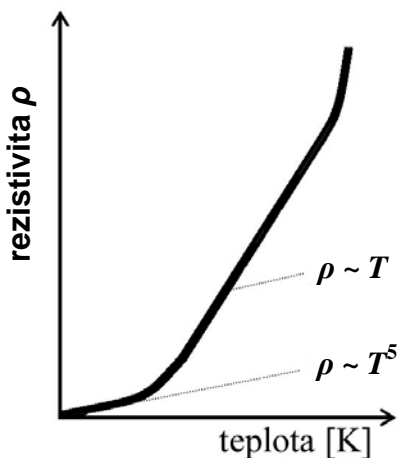
Rezistivita (měrný el. odpor) ρ $R = \rho \frac{l}{S}$

R ... elektrický odpor kovu; ρ ... rezistivita kovu; l ... délka vodiče; S ... průřez vodiče

Za nízkých teplot (avšak vyšších než 20 K)

- el. odpor mnoha kovů úměrný T^5
- el. odpor většiny kovů v blízkosti absolutní nuly (0 K) klesá k hodnotě nula (obr. 1.22)
- el. odpor některých kovů (Pb, Sn, Hg) klesá na nulu již při konečných teplotách (několik K)

Kritická Curieova teplota T_c \Rightarrow pod kritickou teplotou vykazují některé kovy (Nb, Hg, Sn, Pb...) **supravodivost**
– viz obr. 1.23.



Obr. 1.22 Změna rezistivity kovů s teplotou **Obr. 1.23** Závislost rezistivity různých materiálů na T

Vliv složení, struktury a teploty na rezistivitu je dán **Matthiessenovým pravidlem**, podle něhož můžeme rezistivitu rozdělit na dvě složky:

$$\rho = \rho_S + \rho_T,$$

kde ρ_S je složka závislá pouze na struktuře a souvisí se složením, tepelným i mechanickým zpracováním a nezávisí na teplotě,

ρ_T je složka závislá pouze na teplotě.

Teplotní závislost v oblasti teplot nad 100 K lze popsat aproximačním vztahem

$$\rho_T = \rho_{T_0} \left[1 + \alpha_{R1}(T - T_0) + \alpha_{R2}(T - T_0)^2 \right]$$

ρ_T, ρ_{T_0} – rezistivita kovu při teplotě T , resp. $T_0 = 0$ K; α – teplotní součinitel, pro který platí:

$$\alpha = \frac{1}{\rho_{T_0}} \left[\frac{(\rho_T - \rho_{T_0})}{T - T_0} \right] \text{ [K}^{-1}\text{]}$$

Při teplotách pod 100 K je rezistivita čistých kovů úměrná T^5 . Při teplotě tání kovů se rezistivita změní skokem, což je způsobeno vznikem velkého počtu vakancí. V kapalně fází jsou změny rezistivity opět lineární, teplotní součinitel odporu tavenin může být větší nebo menší než ve fází tuhé.

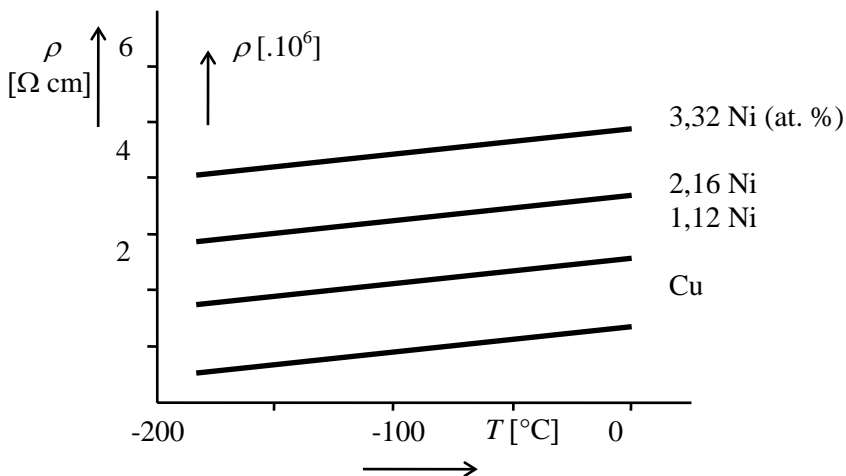
Vliv tlaku

El. odpor klesá s rostoucím tlakem (výjimkou je Li, Ca, Sr, Bi).

Rostoucí tlak vede ke zvětšení meziatomových sil \Rightarrow zvýšení Debyeovy teploty.

Vliv chemického složení

S rostoucím obsahem nečistot a legujících prvků vzrůstá elektrický odpor materiálu, protože příměsi způsobují rozptyl vodivostních elektronů – elektrické pole je v blízkosti příměsi jiné než u základního atomu.



Obr. 1.24 Vliv obsahu niklu v mědi na rezistivitu slitin. Příměsi způsobují rozptyl vodivostních elektronů (potenciální pole je v blízkosti příměsi jiné než u základního atomu Cu).

Vliv stavu struktury

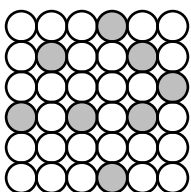
Elektrický odpor vzrůstá s rostoucí neuspořádaností v nadstruktuře – viz také obr. 2.42 až 2.44 v kapitole 2.

Neuspořádaný stav - vzniká při rychlém ochlazení (kalení) z nadkritické teploty - vznik deformací mřížky

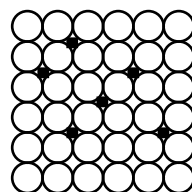
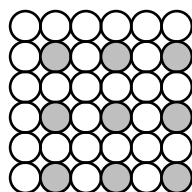
\rightarrow vzrůst ρ .

Žihání - přechod na uspořádaný stav (difuzní procesy) \rightarrow pokles ρ .

a) neuspořádaný stav



b) uspořádaný stav



Obr. 1.25 Příklady uspořádané a neuspořádané krystalické struktury.

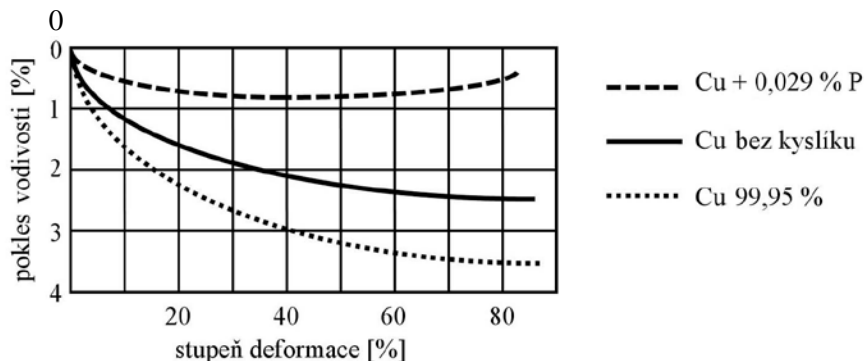
Vlevo a uprostřed – substituční tuhý roztok

Vpravo – intersticiální tuhý roztok

Atomy různého druhu jsou odlišeny

Vliv tepelně mechanického zpracování (deformace za studena)

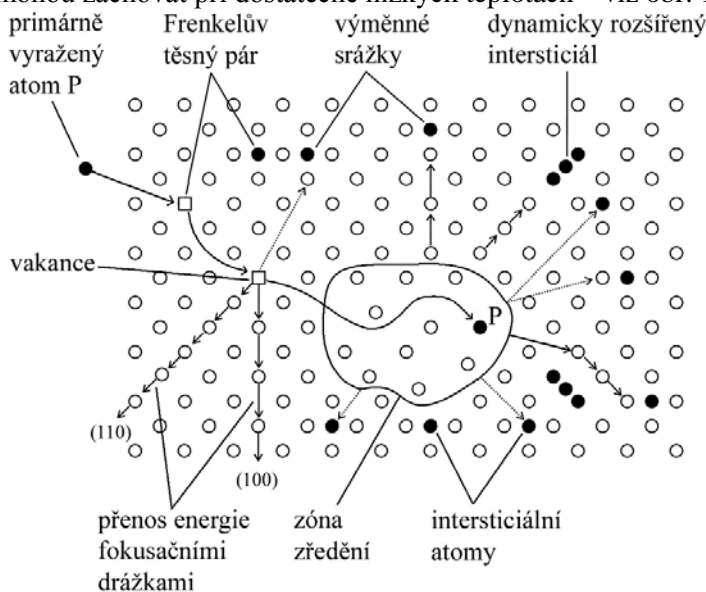
Rychlé ochlazení (zakalení) materiálu z nadkritické teploty vede ke vzniku četných deformací strukturní mřížky. Tento nerovnovážený (neuspořádaný) stav vykazuje odlišné hodnoty měrného elektrického odporu než stav uspořádaný. Rezistivita je také ovlivněna deformací za studena. Příčinou jejího vzrůstu je vznik vnitřních pnutí a poruch v pravidelném uspořádání atomů mřížky (dislokace, vakance, interstice ...)



Obr. 1.26 Vliv tváření za studena na elektrickou vodivost mědi o různé čistotě

Vliv radiace

Účinky různých typů záření na materiál jsou závislé na struktuře a vlastnostech materiálu, teplotě okolí, ale také na době ozařování. Vliv záření alfa, beta nemá na materiál (ocel) z hlediska materiálových vlastností výrazný vliv. Ozáření fotony způsobuje vznik vakancí a interstic. Gama záření způsobuje vznik Frenkelových párů. Nejzávažnější radiační poškození je vyvoláno interakcí materiálu s neutrony o vysoké energii (tepelné ~ 0,025 MeV, rychlé neutrony ~ 1 MeV). Bombardování kovů rychlými částicemi vytváří bodové poruchy, z nichž mohou za vhodných podmínek vznikat též složitější útvary, např. divakance, dislokační smyčky, trojrozměrné shluky apod. Mnohé z těchto defektů se mohou zachovat při dostatečně nízkých teplotách – viz obr. 1.27.



Obr. 1.27 Radiační poškození mědi (Cu) rychlými neutrony (Seegerův model)



Shrnutí pojmů – kap. 1

Modely atomů – Thomsonův, Rutherfordův, Bohrovův

Bohrovy postuláty

Coulombův zákon

Základní elementární částice – proton, neutron, elektron

Elektricky nabitě částice – kation(t), anion(t)

Protonové číslo, neutronové číslo, nukleonové (hmotnostní) číslo

Kvantová čísla – hlavní, vedlejší, magnetické, spinové

Pravidla zaplňování orbitalů – výstavbový model, Pauliho princip, Hundovo pravidlo

Valenční elektrony, slupka, podslupka, orbital, elektronový obal, elektronový oktet, elektronový pár

Excitace elektronů, hybridizace vazeb

Mendělejevův periodický systém prvků

Prvky hlavní skupiny, prvky vedlejší skupiny, přechodné (tranzitivní) prvky
 Chemické vazby mezi atomy – iontová (heteropolární) vazba, kovalentní (homeopolární) vazba, kovová vazba, Van der Waalsova vazba, vodíková vazba (vodíkový můstek)
 Vazební síly, energie vazby
 Elektrická vodivost pevných látek – konduktance, konduktivita (měrná elektrická vodivost), rezistance (elektrický odpor), rezistivita (měrný elektrický odpor)
 Vodiče, polovodiče (polokovy), izolanty, supravodiče
 Teorie vodivosti – elektronová teorie, kvantová teorie volných elektronů, pásová teorie
 Energetické pásy – zakázaný pás, valenční pás, vodivostní pás
 Faktory ovlivňující elektrickou vodivost – druh materiálu, teplota, tlak, chemické složení, strukturní dokonalost, stav struktury, deformace, radiace
 Curieova teplota, Debyeova teplota
 Matthiessenovo pravidlo



Otázky – kap. 1

1. Vysvětlete rozdíly mezi Thomsonovým, Rutherfordovým, Bohrovým modelem atomu
2. Charakterizujte Bohrovy postuláty
3. Co vyjadřuje Coulombův zákon?
4. Vyjmenujte a definujte základní elementární částice v atomech
5. Jaké znáte elektricky nabitě částice a jak vznikají?
6. Definujte protonové číslo, neutronové číslo, nukleonové číslo
7. Vyjmenujte čtyři kvantová čísla a definujte je
8. Jaká znáte pravidla pro zaplňování orbitalů?
9. Objasněte Pauliho princip a dokažte jeho platnost u konkrétního prvku
10. Jakým způsobem se zaplňují elektrony na jednotlivých hladinách (slupkách)?
11. Význam valenčních elektronů.
12. Definujte pojmy orbital, elektronový obal, elektronový oktet, elektronový pár
13. Vysvětlete proč dochází v případě kovalentní vazby k excitaci elektronů
14. Na příkladu křemíku vysvětlete hybridizaci vazeb
15. Způsob uspořádání prvků v Mendělejevově periodickém systému
16. Které prvky patří do hlavní skupiny a které do vedlejší skupiny?
17. Vyjmenujte 5 přechodných (tranzitivních) prvků
18. Jaké znáte chemické vazby mezi atomy?
19. Definujte jednotlivé typy chemických vazeb, zásadní rozdíly mezi nimi a pro každý typ uveďte příklady dvou materiálů
20. Vysvětlete rozdíly mezi konduktancí, konduktivitou, rezistencí a rezistivitou. Jaké mají jednotky?
21. Uveďte zásadní rozdíly mezi vodičem, polovodičem, izolantem a supravodičem
22. Vyjmenujte základní druhy teorií vodivosti materiálů
23. Uveďte zásadní rozdíly mezi elektronovou teorií, kvantovou teorií volných elektronů a pásovou teorií
24. Definujte zakázaný pás, valenční pás, vodivostní pás
25. Vyjmenujte základní faktory ovlivňující elektrickou vodivost látek
26. Definujte Curieovu teplotu a u kterých látek se vyskytuje
27. Vysvětlete Matthiessenovo pravidlo
28. Jaké šířky zakázané zóny lze očekávat u kovů, polovodičů a izolantů?
29. Jak lze zjistit rezistivitu materiálu?
30. Zakreslete schémata zaplnění dovolených energetických pásů elektrony pro izolant, kov, polokov a polovodič



Úlohy k řešení – kap. 1

- 1.1 Pomocí kvantových čísel popište elektronovou strukturu pro atom hliníku a železa.
- 1.2 Zakreslete schematicky vznik iontové vazby u sloučeniny KCl
- 1.3 Zakreslete schematicky vznik kovalentní vazby u molekuly Cl₂
- 1.4 Zakreslete schematicky vznik kovalentní vazby u metanu a germania
- 1.5 Zakreslete schéma pro stanovení rezistivity u kovů a polovodičů



Test znalostí – kap. 1

- T1. Jaká je správná SI jednotka pro měrnou vodivost (konduktivitu) materiálu
a) $S \cdot m^{-1}$ b) $S \cdot m$ c) $\Omega \cdot m$ d) $\Omega \cdot m^{-1}$ e) $W \cdot m^{-1}$
- T2. Jaká je správná SI jednotka pro teplotní součinitel rezistance (el. odporu)
a) $\Omega \cdot K^{-1}$ b) $K \cdot \Omega^{-1}$ c) K^{-1} d) $S \cdot K^{-1}$ e) $\Omega \cdot K^{-1}$
- T3. Jaká je správná SI jednotka pro měrnou tepelnou vodivost
a) $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ b) $S \cdot m \cdot K^{-1}$ c) $S \cdot m$ d) $\Omega \cdot m \cdot K^{-1}$ e) $W \cdot m \cdot K^{-1}$
- T4. Jaká je správná SI jednotka pro poměrnou permitivitu
a) $V \cdot K^{-1}$ b) $A \cdot m^{-1}$ c) [-] d) C (coulomb) e) $H \cdot m^{-1}$
- T5. Jaká je správná SI jednotka pro intenzitu magnet. pole
a) $V \cdot m^{-2}$ b) T c) $J \cdot m^{-3}$ d) $V \cdot m^{-1}$ e) $A \cdot m^{-1}$
- T6. Jaká je správná SI jednotka pro magnetickou indukci
a) G (gauss) b) T (tesla) c) $A \cdot m^{-1}$ d) H (henry) e) oe (oersted)
- T7. Jaká je správná SI jednotka pro termodynamickou teplotu :
a) $^{\circ}K$ b) $^{\circ}C$ c) K d) K^{-1} e) $^{\circ}F$
- T8. Jaká je správná SI jednotka pro mechanickou pevnost materiálu
a) MN b) $N \cdot m^{-1}$ c) MPa d) MJ e) $kg \cdot m$
- T9. Jaká je správná SI jednotka pro hustotu (měrnou hmotnost) materiálu
a) $kg \cdot m$ b) $N \cdot m^{-1}$ c) $kg \cdot m^{-1}$ d) $kg \cdot m^{-2}$ e) $kg \cdot m^{-3}$
- T10. Univerzální plynová konstanta má dle SI hodnotu
a) $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ b) $8,314 cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ c) $1,98 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ d) $1,98 cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ e) $1,98 cal \cdot mol^{-1}$
- T11. Elementární náboj má dle SI hodnotu
a) $1,602 \cdot 10^{-19} eV$ b) $1,602 \cdot 10^{-19} J$ c) $1,602 \cdot 10^{-19} C$ d) $1,602 \cdot 10^{-19} V$ e) $1,602 \cdot 10^{-19} A$
- T12. Boltzmannova konstanta má dle SI hodnotu
a) $1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ b) $1,38 \cdot 10^{-23} C \cdot K^{-1}$ c) $1,38 \cdot 10^{-23} J$ d) $1,38 \cdot 10^{-23} C$ e) $1,38 \cdot 10^{-23} A$
- T13. Vztah mezi J (joule) a kalorií (cal) určuje hodnota (tedy 1 cal = ??? J)
a) 9,806 b) 133,322 c) 4,1868 d) 2,303 e) 3,142
- T14. Vztah mezi torrem a Pa (pascal) určuje hodnota (tedy 1 torr = ??? Pa)
a) 10^{-5} b) 10^2 c) 760 d) 0,133 e) 133,322
- T15. Atom křemíku má při kovalentní vazbě tuto elektronovou strukturu
a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$ d) $1s^2 2^2 2p^6 3p^4$ e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^4$
- T16. Správná elektronová konfigurace **lantanu**
a) $[Xe], 6s^2 5d^1 4f^{14} 6p^6$ b) $[Xe], 6s^2 5d^1 4f^{14}$ c) $[Xe], 6s^2 5d^1$ d) $[Xe], 6s^2 5d^1 6p^6$
- T17. Určete správnou elektronovou konfiguraci **bismutu**
a) $[Xe], 6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^3$ b) $[Xe], 6s^2 5d^{10} 6p^3$ c) $[Xe], 6s^2 4f^{14} 6p^3$ d) $[Xe], 6s^2 5d^{10} 4f^{14}$
- T18. Kovalentní vazba spočívá v
a) překrytí prázdného a zcela zaplněného orbitu b) překrytí dvou zcela zaplněných orbitů
c) překrytí několika sousedních orbitů d) přitahování kladného a záporného iontu
e) vytvoření volných elektronů tepelnou excitací
- T19. Čistě kovalentní vazbu mezi atomy má a) NaCl b) CdTe c) Cl_2 d) Na e) Ge
- T20. Elektrostatická interakce opačně nabitých iontů je podstatou vazby
a) kovové b) iontové c) kovalentní d) vodíkové e) Van der Waalsovy
- T21. Princip iontové vazby
a) dipolární reakce mezi orbity sousedních atomů b) elektrostatická interakce opačně nabitých iontů
c) sdílení vnějších elektronů mezi atomy d) polarizace atomů v elektrickém poli
- T22. Princip van der Waalsovy vazby
a) dipolární reakce mezi orbity sousedních atomů b) elektrostatická interakce opačně nabitých iontů
c) sdílení vnějších elektronů mezi atomy d) polarizace atomů v elektrickém poli
- T23. Kovalentní vazba se nevyskytuje u
a) Cu b) Ne c) Si d) Fe e) GaAs
- T24. Vazba mezi atomy křemíku je:
a) van der Waalsova b) kovová c) vodíková d) kovalentní e) iontová
- T25. Vazba mezi atomy hliníku je:
a) van der Waalsova b) kovová c) vodíková d) kovalentní e) iontová
- T26. Sdílení dvojice valenčních elektronů je podstatou vazby
a) van der Waalsovy b) kovové c) vodíkové d) kovalentní e) iontové
- T27. Kovová vazba spočívá v
a) překrytí prázdného a zcela zaplněného orbitu b) překrytí dvou zcela zaplněných orbitů
c) překrytí několika sousedních orbitů d) přitahování kladného a záporného iontu
e) vytvoření volných elektronů tepelnou excitací
- T28. Různé izotopy téhož prvku se liší
a) počtem valenčních elektronů b) nukleonovým číslem c) teplotou tání d) protonovým číslem

- T29. Tetraedrická hybridizace vazby se vyskytuje u a) Fe b) Cu c) NaCl d) GaAs e) Nb₃Sn
- T30. Tetraedrická hybridizace vazby se vyskytuje u a) Ni b) Mn c) KCl d) Ge e) SiO₂
- T31. Kolik valenčních elektronů má tellur? a) 2 b) 3 c) 4 d) 5 e) 6 f) 7 g) 8
- T32. Počet valenčních elektronů v křemíku je a) 5 b) 8 c) 4 d) všechny elektrony ve vodivostní zóně
- T33. Jaká je minimální šířka zakázaného pásu u izolantů
a) < 1 eV b) 10 eV c) 3 eV d) 1 eV e) 5 eV
- T34. Jakou šířku zakázaného pásu lze předpokládat pro korund (Al₂O₃)
a) menší než 3 eV b) větší než 3 eV c) žádnou, zakázaný pás neexistuje
- T35. Mezi tranzitivní (přechodové) kovy nepatří a) Hg b) Sb c) Pt d) W e) Be
- T36. Mezi kovy hlavní skupiny nepatří a) Hg b) Sb c) Pt d) W e) Be
- T37. Konduktivita (el. vodivost) mědi s teplotou
a) se mění nepatrně b) lineárně stoupá c) lineárně klesá d) exponenciálně stoupá e) exponenciálně klesá
- T38. Co je příčinou snížení vodivosti kovů s rostoucí teplotou?
a) nižší počet valenčních elektronů b) menší pohyblivost elektronů a děr c) zvětšení atomového poloměru
d) interakce vodivostních elektronů s mřížkou e) zvýšení rychlosti elektronu
- T39. Teplotní závislost elektrické vodivosti u kovů nad 100 K je:
a) lineární b) logaritmická c) hyperbolická d) exponenciální e) nemá monotónní charakter
- T40. Elektrická vodivost u polovodičů s teplotou
a) lineárně klesá b) lineárně stoupá c) exponenciálně klesá d) exponenciálně stoupá e) nemá monotónní charakter

2. STRUKTURA MATERIÁLŮ



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

definovat krystalickou stavbu pevných látek, monokrystal a polykrystal, základní typy poruch v krystalech, tvorbu dislokací pomocí teorie Frank-Reada
popsat základní typy mřížek, vlastnosti bodových, čárových, plošných a objemových poruch v krystalu, vliv nedokonalostí krystalu na fyzikální vlastnosti materiálu
vyřešit a určit požadovanou krystalografickou rovinu a směr pomocí Millerových indexů, určit základní parametry krystalické mřížky
aplikovat Braggovu rovnici



Výklad

2.1 KRYSTALICKÁ STAVBA KOVŮ

Kovy se ve většině případů za normálních podmínek (298 K) nacházejí v **krystalické formě** (mimo rtuť). Mají pravidelné **uspořádání atomů na větší vzdálenost**. Krystalizují v některém typu **mřížek**.

Amorfní stav – je důsledkem rychlého ochlazování taveniny \Rightarrow zachování rozložení atomů, které odpovídá stavu taveniny. Pravidelné **uspořádání atomů existuje zde pouze na menší vzdálenosti**.

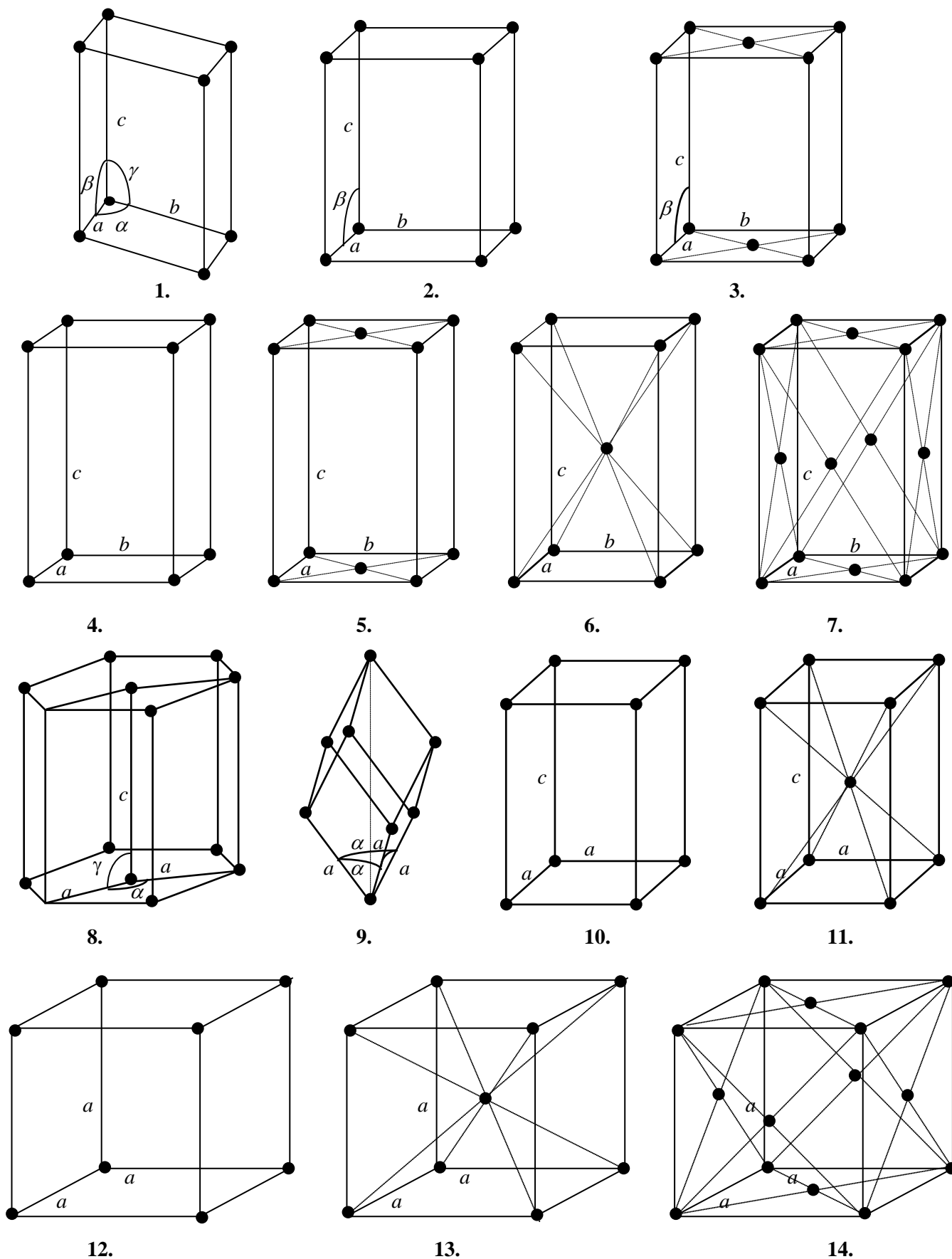
Krystalické látky mohou krystalizovat pouze v jedné ze sedmi krystalografických soustav. Zvolme si počátek „O“ souřadného systému v prostoru. Do tohoto bodu umístíme výchozí atom. Budeme sledovat pozici nejbližších atomů vůči zvolenému atomu. Dále zvolíme osy x , y a z , které procházejí počátkem „O“. Na každé z os se nachází posloupnost (řada) atomů. Nejbližší atom na ose x se nachází ve vzdálenosti a od počátku, na ose y ve vzdálenosti b od počátku, na ose z ve vzdálenosti c od „O“. Příslušné úhly mezi osami jsou: α mezi osami x a y , β mezi osami x a z , γ mezi osami y a z (viz obr. 2.1). Vlastnosti sedmi typů krystalografických soustav jsou v tab. 2.1.

2.1.1 Základní typy mřížek

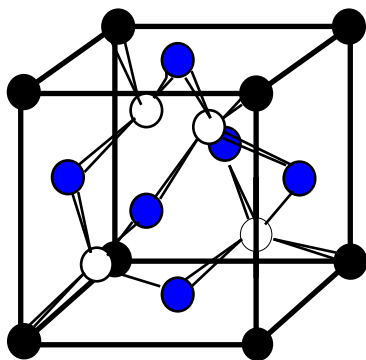
Tab. 2.1 Krystalografické soustavy

Soustava	Osy a mezosní úhly	Příklady
triklinická (trojklonná)	tři osy, které nejsou navzájem kolmé a mají různé délky $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$K_2Cr_2O_7$
monoklinická (jednoklonná)	tři osy, z nichž jeden pár os nesevřává pravý úhel a všechny mají různé délky $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	β -S $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (sádrovec)
ortorombická (kosočtverečná)	tři osy navzájem kolmé a různě dlouhé $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S Ga Fe_3C (cementit)
tetragonální (čtverečná)	tři osy navzájem kolmé, dvě osy stejně dlouhé $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn (bílý) TiO_2
kubická (krychlová)	tři osy navzájem kolmé a všechny stejně dlouhé $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cu, Ag, Au, Fe NaCl
hexagonální (šesterečná)	tři osy v jedné rovině, svírají navzájem úhly 120° a stejně dlouhé; čtvrtá osa je k nim kolmá $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ (nebo $a_1 = b \neq c$)	Zn, Cd NiAs
romboedrická (klencová)	tři osy se stejným vzájemným náklonem, nesevřávají pravé úhly a jsou stejně dlouhé $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi kalcit

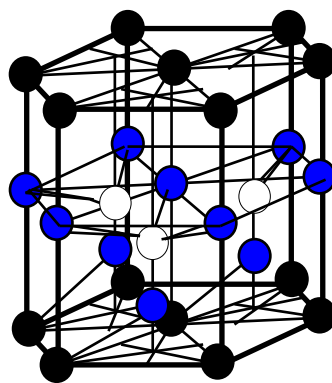
Na obr. 2.1 jsou uvedeny elementární buňky Bravaisových mřížek s umístěním atomů.



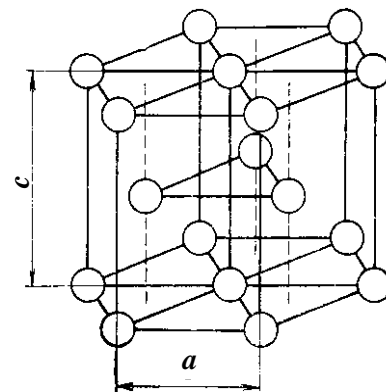
Obr. 2.1 Elementární buňky Bravaisových mřížek: 1 – jednoduchá triklinická, 2 – jednoduchá monoklinická, 3 – monoklinická bazálně centrovaná, 4 – jednoduchá ortorombická, 5 – ortorombická bazálně centrovaná, 6 – ortorombická prostorově centrovaná, 7 – ortorombická plošně centrovaná, 8 – jednoduchá hexagonální, 9 – romboedrická, 10 – jednoduchá tetragonální, 11 – tetragonální prostorově centrovaná, 12 – jednoduchá kubická, 13 – kubická prostorově centrovaná (KSC), 14 – kubická plošně centrovaná (KPC)



Obr. 2.2 Kubická mřížka diamantového typu (křemík)



a) Hexagonální mřížka s částečně kovalentní vazbou



b) Hexagonální mřížka (HTU) s těsným uspořádáním

Obr. 2.3 Složitější typy hexagonálních mřížek

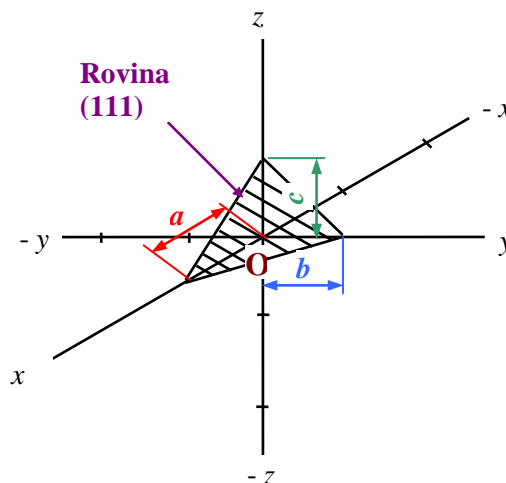
2.1.2 Určení krystalografických směrů a rovin – Millerovy indexy

Je nezbytné mít takový systém značení vnějších ploch krystalu a rovin v krystalu nebo v prostorové mřížce, aby určoval jejich orientaci bez udání polohy v prostoru. K tomuto účelu se obecně používá **Millerovy indexy**. Tyto indexy jsou odvozeny z délek úseků, které vytíná sledovaná rovina na třech krystalových osách (třech hranách základní buňky). Délky úseků se neměří v centimetrech, nýbrž v násobcích rozměrů základní buňky, které považujeme za jednotkové vzdálenosti ve směrech tří souřadných os x , y a z . Např. o rovině, která protíná osu x ve vzdálenosti od počátku rovné polovině rozměru a základní buňky, se říká, že její úsek x má délku $1/2$, a protíná-li osu y ve vzdálenosti $1/3 b$, má její úsek y délku rovnou $1/3$ bez ohledu na relativní délku a a b . Je-li rovina rovnoběžná s osou, protíná ji v nekonečno. Abychom stanovili **Millerovy indexy rovin**, můžeme postupovat takto (viz obr. 3.1):

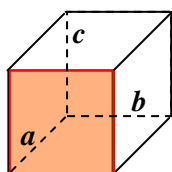
1. Zvolíme si uzlový bod O se souřadnicemi $0; 0; 0$, kterým procházejí osy x , y a z .
2. Nalezneme délky úseků na třech osách v násobcích či zlomech jednotkových vzdáleností na každé ose.
3. Určíme reciproké hodnoty těchto čísel.
4. Redukujeme je na tři nesoudělitelná čísla o stejném vzájemném poměru.
5. Dáme je do závorek (hkl) .

PŘÍKLADY:

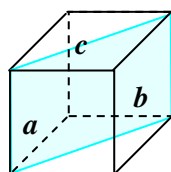
Rovina, která protíná na obr. 3.1 souřadné osy x , y a z , má úseky $1, 1, 1$ a tím indexy (111) . Rovina s úseky $1, 1$ a ∞ má reciproké délky úseku $1, 1, 0$ a Millerovy indexy (110) – viz obr. 2.4b). Obr. 2.4 ukazuje některé nejdůležitější roviny v kubické mřížce a jejich vztah k základní buňce. Je nutno mít na paměti, že roviny, které jsou rovnoběžné s rovinami vyšrafovanými, mají tytéž indexy. Protíná-li rovina některou osu (např. osu x) na záporné straně od počátku, je odpovídající **index záporný** a označí se zapsáním záporného znaménka nad příslušným indexem: $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Kulaté závorky (hkl) , do nichž se píší Millerovy indexy, označují jednu rovinu nebo soustavu rovnoběžných rovin. Složené závorky $\{hkl\}$ označují roviny určitého „typu“, které jsou pro daný krystal krystalograficky ekvivalentní, jak je tomu např. u stěn krychle.



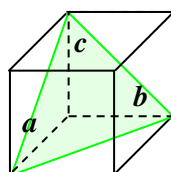
Obr. 3.1 Určení roviny Millerovými indexy



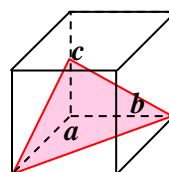
a) (100)



b) (110)



c) (111)

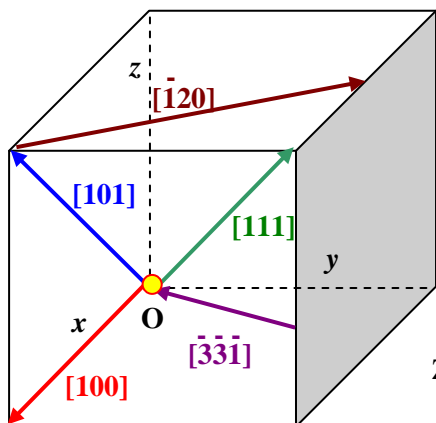


d) (112)

Obr. 2.4 Millerovy indexy významných krystalografických rovin



Pro určení **Millerových indexů směru**, tj. určení vektoru, spojujícího dva body v krystalu předpokládáme, že je možno požadovaného pohybu dosáhnout tak, že posuneme bod ve směru osy x o délku u -krát (jednotková vzdálenost a), poté ve směru osy y o délku v -krát (jednotková vzdálenost b) a konečně ve směru osy z o délku rovnou w -krát (jednotková vzdálenost c). Jsou-li u , v a w nejmenší celá čísla, jimiž je možno dosáhnout požadovaného pohybu, potom představují tato čísla směrové indexy a píšou se do hranatých závorek $[uvw]$. Při určení můžeme v praxi postupovat takto (viz obr. 2.5):



1. Vektor je zakreslen v elementární buňce o jednotkové délce hrany a
2. Výchozím bodem bude počátek vektoru označujícího hledaný směr
3. Ke koncovému bodu vektoru (šipka) se dostaneme postupnou translací při posloupnosti ve směry osy x , dále osy y a nakonec osy z .
4. Délky dílčích úseků zapíšeme jako zlomky vztahované k délce hrany a
5. Všechny tři zlomky dáme na společný jmenovatel
6. Čísla v čitateli určují příslušný krystalografický směr

Příklad dle obr. 2.5 – vektor $[\bar{1}20]$. Délka úseku na ose x : $1/2 a$ v záporném směru, délka úseku na ose y : $1 a$ v kladném směru, délka úseku na ose z : 0.

$$\text{Zapíšeme: } \left[\frac{\bar{1}}{2} a \ 1 a \ 0 a \right] \Rightarrow \left[\frac{\bar{1}}{2} \ 2 \ 0 \right] \Rightarrow [\bar{1} \ 2 \ 0]$$

Obr. 2.5 Millerovy indexy významných krystalografických směrů

Poznámka: Dodržujeme zásadně kladný a záporný směr translace v jednotlivých krystalografických směrech x , y , z .

Úhel mezi dvěma krystalografickými rovinami nebo směry určené indexy a_1, b_1, c_1 a a_2, b_2, c_2 lze vypočítat

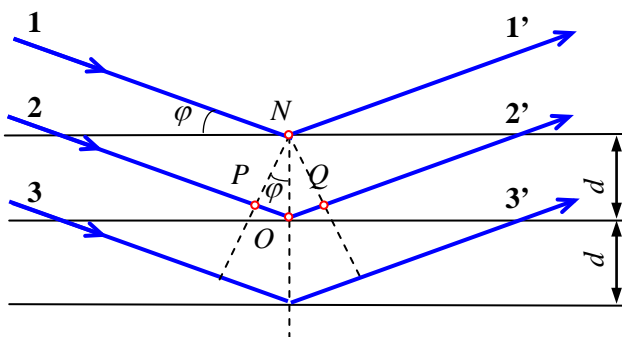
z rovnice
$$\cos \varphi = \frac{a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2}{\sqrt{a_1^2 + b_1^2 + c_1^2} \sqrt{a_2^2 + b_2^2 + c_2^2}}$$

Rentgenografické difrakční metody se používají k identifikaci krystalických mřížek, pro kvantitativní stanovení obsahu různých krystalických podílů, stanovení mřížkových parametrů, stanovení orientace monokrystalů a pro určování velikosti vnitřních pnutí. Vlnové délky rtg. záření jsou řádově též velikosti jako meziatomové vzdálenosti. **Rentgenové záření** je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách 10^{-12} až 10^{-8} m a obsahuje dva druhy záření: spojité polychromatické záření v celé škále vlnových délek a charakteristické monochromatické záření o konstantní vlnové délce.

Odraz rentgenových paprsků od soustavy mřížkových rovin

Dopadne-li na roviny mřížky vzdálené od sebe o vzdálenost d paprsek monochromatického rtg. záření, odráží se jen tehdy, jestliže úhel dopadu φ má určitou charakteristickou hodnotu – viz obr. 2.6. Odražený paprsek bude pozorovatelný tehdy, když se paprsky odražené od dalších mřížkových rovin budou vzájemně zesilovat. Podmínkou vzájemného zesílení je, že dráhové rozdíly jednotlivých paprsků jsou rovny celistvým násobkům vlnové délky λ rtg. záření. Podle obr. 2.6. musí paprsek 2 proběhnout vzdálenost o $\overline{PO} + \overline{OQ}$ delší než paprsek 1. Matematickou podmínkou pro odraz je **Braggova rovnice**:

$$n \lambda = \overline{PO} + \overline{OQ} = 2 \overline{ON} \sin \varphi = 2 d \sin \varphi,$$



kde n je řád spektra, vyjádřený celým kladným číslem (obvykle uvažujeme za rovný 1), λ – vlnová délka rentgenového záření, d – meziorovinná vzdálenost krystalové mřížky, φ – Braggův úhel.

Z Braggovy rovnice můžeme vypočítat hodnoty meziorovinné vzdálenosti d pro daný typ roviny $\{hkl\}$ kubické mřížky, známe-li řád spektra n , vlnovou délku λ , parametr mřížky a a Braggův úhel φ , který změříme:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Obr. 2.6 Odraz rtg. paprsků od soustavy atomových rovin (1,2,3 – dopadající paprsky, 1',2',3' – odražené paprsky)

2.2 NEDOKONALOSTI KOVOVÝCH KRYSTALŮ

Kovové krystaly

Anizotropie – závislost některých fyzikálně-chemických a mechanických vlastností na krystalografické orientaci, tj. na směrech nebo rovinách v monokrystalu. Látky mají v různých směrech odlišné vlastnosti, např. optické, elektrické, dilatační, tepelné, emisní, korozní, pevnostní. Anizotropní jsou všechny krystalické látky kromě kubické soustavy. U látek izotropických lze anizotropii vyvolat jejich přetvářením (válcování transformátorových plechů Fe-Si), působením elektrického nebo magnetického pole.

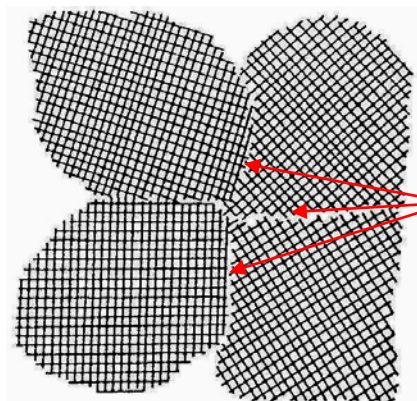
Monokrystaly

Ideální monokrystal – těleso s regulárním uspořádáním atomů v celém objemu bez strukturních defektů. Uvažovaný objem kovu je tvořen jediným krystalem.

Aplikace - průmyslová výroba monokrystalického Si, GaAs apod. => strukturní dokonalost garantuje požadované vlastnosti polovodičů !

Reálné monokrystaly: vnitřní stavba není ideálně pravidelná, monokrystal sestává z bloků (subzrn) $\sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ cm, bloky jsou různě orientovány ~ odchylka několik obloukových vteřin až minut, bloky tvoří mozaikovou strukturu, sestavují z jednotlivých subzrn, která mají pravidelnou mřížku, na hranicích bloků se objevují nepravidelnosti (vakance, dislokace, póry...) – viz text dále !

Polykrystaly



Polykrystalická látka se skládá z velkého počtu drobných krystalků (zrn) ~ krystalitů.

Zrna mají různou velikost a orientaci => vyrůstají z různých zárodků a mají různou orientaci v prostoru.

Přechodová vrstva mezi sousedními zrny ~ porucha krystalové mřížky
Náhodná orientace zrn může být usměrněna tvářením, tepelným zpracováním => vznik tzv. textury.

Hanice mezi zrny

Velikost zrna - významná charakteristika polykrystalické látky, ovlivňuje řadu vlastností: menší zrno -> vyšší tvrdost, pevnost, houževnatost

Obr. 2.7 Orientace krystalových mřížek v polykrystalické látce

2.2.1 Klasifikace poruch v krystalech

- 1. Strukturní** – odchylky od přísně geometrického uspořádání částic v uzlových bodech krystalové mřížky.
- 2. Chemické** – periodičnost krystalové struktury je porušena vlastními nebo cizími částicemi v uzlových bodech nebo cizími částicemi v intersticiálních polohách.
- 3. Elektrické** – odchylky od přísně periodického průběhu elektrického potenciálu. Připadají v úvahu především u kovových krystalů. Pomocí nich se vyvolává např. luminiscence apod.

2.2.2 Základní typy strukturních poruch v krystalografické mřížce

1. Bodové poruchy:

- **Vakance:** uzlový bod není obsazen částicí (obr. 2.8).
- **Intersticiály:** částice se vyskytují v intersticiálních polohách (obr. 2.8).
- **Frenkelovy:** částice přešla z uzlového bodu do blízké intersticiální polohy, takže vznikly obě výše uvedené poruchy.

2. Čárové poruchy:

- **Dislokace:** atomy jsou poněkud vysunuty v krystalové mřížce z pravidelných poloh.

Rozdělení dislokací: **Hranové**
Šroubové

Dle hodnot Burgersova vektoru:

Úplné
Disociované (neúplné)

3. Plošné poruchy:

- **Vrstevné chyby**
- **Rozhraní**
 - koherentní
 - semikoherentní
 - nekoherentní
- **Hranice**
 - maloúhlová
 - skloněná nebo stočená
 - středně úhlová
 - velkoúhlová

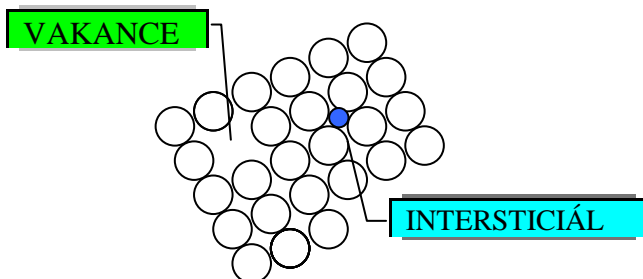
4. Objemové poruchy:

- **Póry, dutiny, řediny, lunkry, mirko- a makrotrhliny**

Všechny tyto typy poruch ovlivňují:

elektrické vlastnosti
mechanické vlastnosti

1. BODOVÉ PORUCHY KRYSALOVÉ MŘÍŽKY

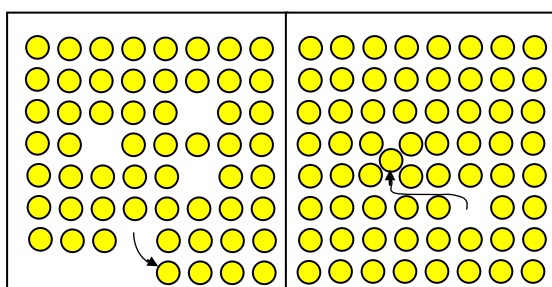


Bodové poruchy jsou bezrozměrné poruchy mřížky. Jsou to buď vakantní místa (vakance) nebo intersticiální atomy.

Vakantní místa (vakance) jsou uzly mřížky neobsazené atomy (obr. 2.8). Snadno se pohybují, tj. mění polohu následkem pohybů (přeskoků) atomů v mřížce. Počet vakancí se zvyšuje s rostoucí teplotou.

Intersticiální atomy jsou atomy umístěné mimo uzly mřížky a značně deformují okolní mřížku.

Obr. 2.8 Vakantní místo a intersticiální atom znázorněné v dané rovině



a) Schottkyho porucha b) Frenkelova porucha

Obr. 2.9 Vznik bodových poruch

Schottkyho porucha - částice může po získání dostatečné energie obsadit místo na povrchu krystalu. Uvolněný uzlový atom zůstává neobsazen. Vzniklá vakance se může v objemu krystalu pohybovat výměnou s jiným atomem v mřížce (viz obr. 2.9a).

Frenkelova porucha - atom umístěný v uzlovém bodu mřížky přejde do meziuzlové polohy, čímž dojde ke vzniku vakance a intersticiálu, nacházející se v sousední poloze. Obě složky Frenkelovy poruchy se mohou pohybovat samostatně (viz obr. 2.9b).

Vakance a intersticiální částice jsou základními typy bodových poruch.

Energie tvorby vakance: 1 eV. Tuto energii může krystal dodat sám z energie tepelných kmitů svých částic. Frenkelova porucha – energie cca 25 eV – nutný vnější zdroj energie.

Počet vakancí n v mřížce s N částicemi při teplotě T lze vypočítat ze vztahu:

$$n = N \exp(-E_V / k T)$$

k – Boltzmannova konstanta [$8,6171 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$]

E_V – aktivační energie vzniku vakance [eV] ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

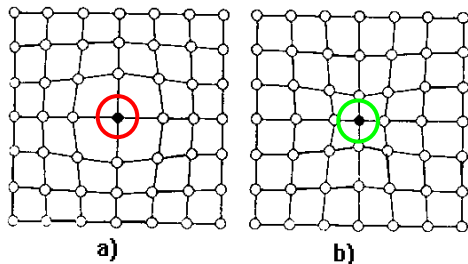
Koncentrace vakancí s rostoucí teplotou vzrůstá.

Pohyb vakancí: Difuzní pohyb krystalem
Aktivační energie pohybu vakance: $\sim 1 \text{ eV}$
Aktivační energie pohybu interstice: $\sim 0,1 \text{ eV}$

Vliv cizích atomů (chemické nehomogenity)

Atomy jiného druhu (nečistoty, příměsi, legující prvky) se v krystalu zabudovávají buď do
- **uzlové pozice** (obsazení vakance nebo nahrazení původního atomu matrice jiným chemickým prvkem)
- **meziuzlové pozice** (vznikne intersticiální atom) – viz kap. 2.3.

V obou případech působí atomy na své okolí mechanickým napětím tlakovým nebo tahovým – obr. 2.10.



Obr. 2.10 Rovinná mřížka porušená atomem rozpuštěným v základním kovu substitučně

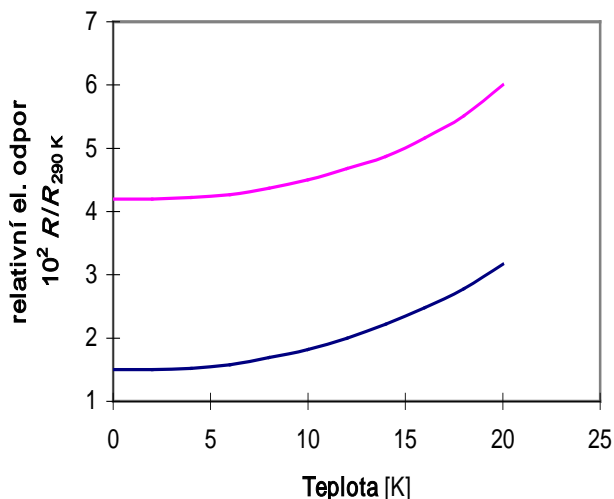
- a) Atom s větším atomovým poloměrem než má základní kov
- b) Atom s menším atomovým poloměrem než má základní kov

Vliv bodových poruch na elektrické vlastnosti materiálů (viz obr. 2.11)

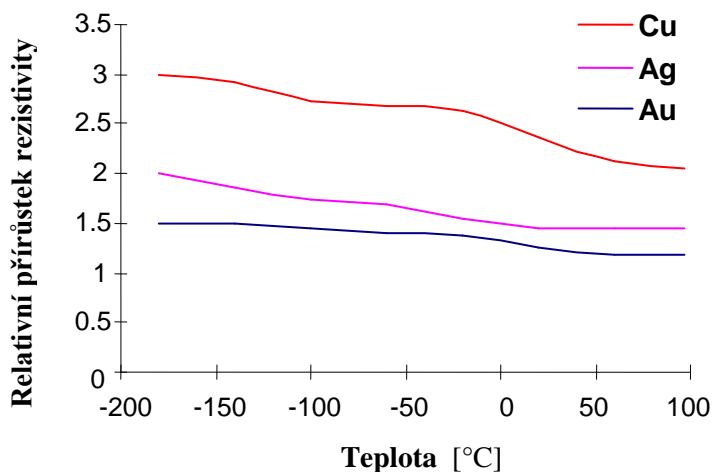
Rezistivita ρ (měrný elektrický odpor) většiny kovů je při pokojové teplotě 300 K určena převážně srážkami vodivostních elektronů s fonony mřížky, při teplotě pod 4 K srážkami s atomy nečistot a mechanickými nedokonalostmi mřížky.

Poznámka: Energie mřížkových kmitů je kvantována. Kvantum energie nazýváme **fonon** (analogie s fotonem u elektromagnetického vlnění).

Rezistivita ρ je tedy určena dvěma složkami: $\rho = \rho_L + \rho_i$, kde
 ρ_L je rezistivita způsobená tepelnými fonony. Často nezávisí na počtu poruch, pokud je jejich koncentrace nízká,
 ρ_i je rezistivita způsobená rozptylem elektronových vln na statických poruchách, porušujících periodicitu mřížky a často na teplotě nezávisí.



Obr. 2.11a) Výsledky měření el. odporu na dvou vzorcích mědi při teplotách pod 20 K (globální vliv nečistot a strukturních nedokonalostí v krystalech)



Obr. 2.11b) Tepelné zotavení ušlechtilých kovů při ohřevu (vliv snížení počtu bodových poruch na el. odpor)

Vakance, nečistoty a fonony ovlivňují významně elektrický odpor kovových krystalů.

Zbytkový měrný el. odpor (**zbytková rezistivita**)

$\rho_{i(0K)}$ - měrný el. odpor extrapolovaný k teplotě 0 K $\rho_{0K} \rightarrow \rho_L = 0.$

Poměr měrných el. odporů: $\Gamma = \frac{\rho_{298K}}{\rho_{0K}} \sim \frac{\rho_{298K}}{\rho_{4,2K}}$: **zbytková rezistivita**

HLAVNÍ ZDROJE BODOVÝCH PORUCH

1. Ozařování kovu částicemi s vysokými energiemi, např. neutrony.
2. Ohřevem vzorku na vysokou teplotu: ~ o 100 °C nižší než je teplota tání + prudké ochlazení na velmi nízkou teplotu.
3. Plastická deformace: koncentrace vzniklých vakancí je úměrná deformaci ϵ .

Bodové poruchy:

- mají vliv na řadu fyzikálních vlastností, např. elektrický odpor, ten je zpětně velice citlivým indikátorem poruch krystalové mřížky,
- interakcí s dislokacemi působí bodové poruchy na mechanické vlastnosti, např. tvrdost,
- jsou rozhodující pro průběh difuze.

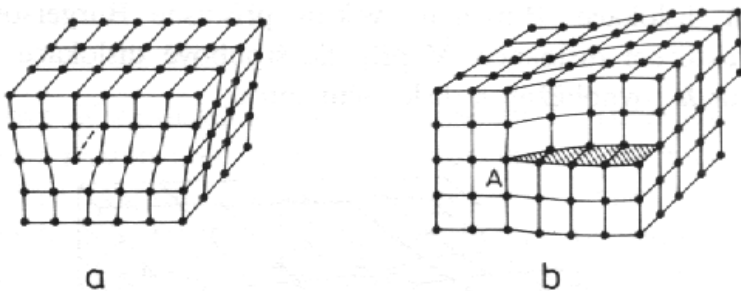
2. ČÁROVÉ PORUCHY KRYSALOVÉ MŘÍŽKY

Plastická deformace mřížky se šíří krystalem postupně; neposouvají se celé bloky, ale skluz se krystalem šíří postupně → je to méně energeticky náročné,
→ deformace se uskutečňuje při nižším mechanickém napětí.

Dislokace je zvláštní druh čárových poruch krystalové struktury.

Na obr. 2.12a je znázorněna **hranová dislokace**. Její vznik si můžeme představit tak, že krystal byl rozříznut podél roviny procházející shora dolů a do vzniklého řezu byla vložena jedna polorovina. Podobnou situaci bychom obdrželi, kdybychom v dolní části krystalu jednu atomovou polorovinu odstranili. Okraj vložené poloroviny tvoří čárová porucha.

Šroubová dislokace je znázorněna na obr. 2.12b. Její vznik si můžeme představit tak, že krystal byl rozříznut v rovině, která je na obr. 2.12b vyšrafovaná až k přímce procházející bodem A kolmo na čelní stěnu. Horní část krystalu byla zasunuta dozadu o jednu meziatomovou vzdálenost a pak byl krystal opět spojen. Maximální porušení je podél přímky procházející bodem A, kolem dislokační čáry.



Obr. 2.12 Charakter vzniku dislokace

- a) hranová dislokace
- b) šroubová dislokace

Dislokace je porušení krystalové struktury podél určité čáry, a proto se často označuje jako čárová porucha. Délka dislokace (dislokační čáry) může být rovna až rozměru krystalu.

Pro definici dislokace zavádíme soustavu tzv. **t -vektorů**, které

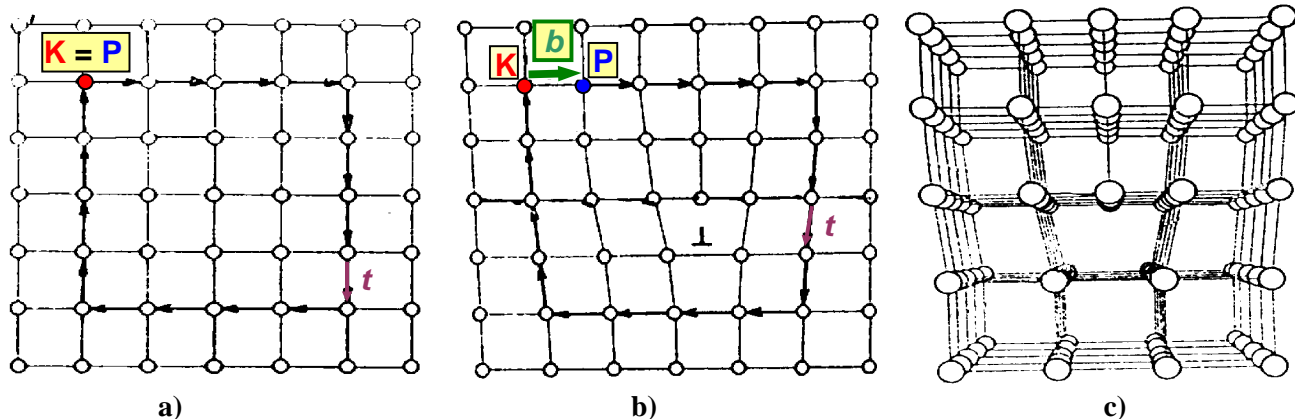
- a) spojují středy atomů se svým okolím,
- b) nemohou být vytvořeny kombinací kratších vektorů se stejnými vlastnostmi.

Reálný krystal můžeme rozdělit na dvě oblasti: "neporušenou oblast" a "porušenou oblast". Vektory t příslušející "neporušeným oblastem" reálného krystalu, tj. takovým oblastem, které nevykazují deformaci krystalové struktury, se neliší od příslušných vektorů t ideálního (dokonalého) krystalu.

Př.: kubická mřížka - 3 vektory ve směru hran krychle

KSC - 4 vektory ve směrech tělesné úhlopříčky

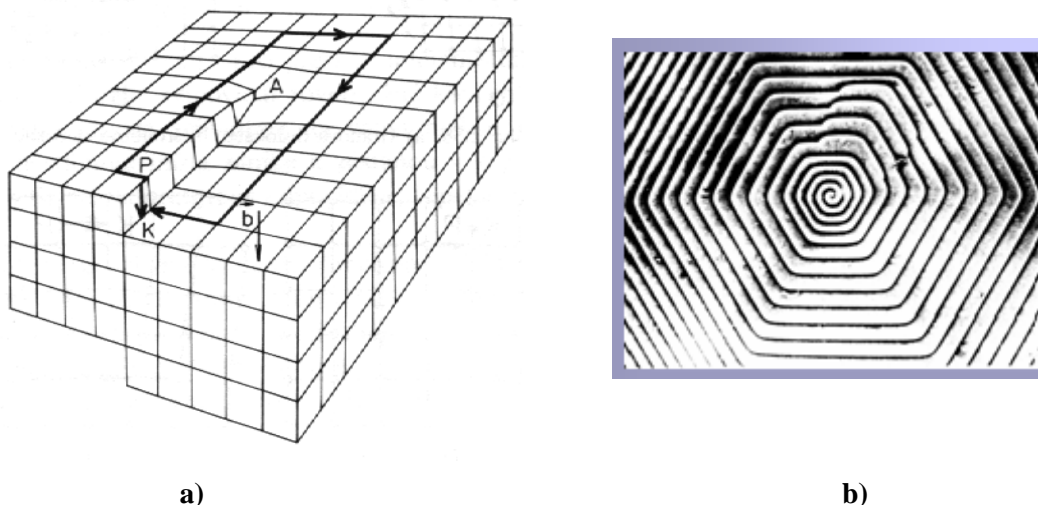
KPC - 6 vektorů ve směrech plošných úhlopříček



Obr. 2.13 Burgersova smyčka ve struktuře s primitivní mřížkou: **a)** v neporušené oblasti, **b)** v porušené oblasti - případ hranové dislokace, **c)** prostorové zobrazení hranové dislokace v kubické mřížce
P – počátek a **K** - konec Burgersovy smyčky, **b** – Burgersův vektor, **t** – vektor translace

Pod **Burgersovou smyčkou** budeme rozumět orientovanou křivku složenou z určitého počtu vektorů **t**. Povedeme Burgersovu smyčku v reálném krystalu v strukturně dokonalé oblasti tak, aby byla uzavřena. Přitom může být posloupnost vektorů **t** (jejich směr) libovolná (obr. 2.13a). V dokonalém krystalu je koncový **K** a počáteční bod **P** Burgersovy smyčky totožný.

Vedeme-li stejnou křivku v reálném krystalu porušenou oblastí, tj. za přítomnosti dislokace (přičemž posloupnost vektorů **t** musí být stejná), pak je Burgersova smyčka neuzavřena. Vektor, kterým je nutno tuto smyčku uzavřít, tj. vektor spojující počáteční **P** a koncový bod **K** (obr. 2.13b), se nazývá Burgersův vektor **b**. Na obr. 2.13b je znázorněna hranová dislokace v rovině (100) kubického krystalu, na obr. 2.13c v 3D projekci. Vidíme, že v případě hranové dislokace je **Burgersův vektor b** kolmý na dislokační čáru, která je přímá.



Obr. 2.14 a) Burgersova smyčka (ve struktuře s primitivní mřížkou) - případ šroubové dislokace

Obr. 2.14 b) Jediná šroubová dislokace nacházející se v krystalu SiC

Šroubová dislokace (obr. 2.14) vznikne tak, že rozříznutý krystal podrobíme stříhové deformaci.

Burgersův vektor b této dislokace je rovnoběžný s dislokační čarou a existuje tedy velký počet skluzových rovin, v nichž se dislokace mohou pohybovat (dislokační čára je osou svazku všech těchto skluzových rovin).

Z definice dislokace (čárové poruchy) plyne, že dislokační čára musí být buď uzavřená (dislokační smyčka) nebo začínat a končit na povrchu krystalu nebo začínat (končit) na povrchu a končit (začínat) na jiné dislokaci. Smysl Burgersova vektoru je určen směrem dislokační čáry, tj. čáry vedené přibližně středem porušené oblasti, a smyslem oběhu Burgersovy smyčky. Pokud je Burgersův vektor dislokace translačním vektorem **t** mřížky, nazýváme tuto **dislokaci úplnou**. Burgersův vektor nabývá v každém typu krystalové mřížce jen určitých hodnot. V kubické plošně centrované mřížce jsou nejkratší Burgersovy vektory typu $b = 1/2 \langle 110 \rangle$ o délce $a\sqrt{2}$. Nejkratší Burgersovy vektory v kubické prostorově centrované mřížce jsou typu $b = 1/2 \langle 111 \rangle$ o délce $a\sqrt{2/3}$. V krystalech s kubickou

primitivní mřížkou jsou nejkratší Burgersovy vektory typu $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle$ o délce a . Nejstabilnější dislokace v hexagonální struktuře s nejtěsnějším uspořádáním (HTU) mají Burgersův vektor typu $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ o délce a , kde a je parametr mřížky (mřížková konstanta), tj. délka hrany krychle nebo šestiúhelníku u HTU – obr. 2.3b).

V reálném krystalu neexistuje pouze jedna dislokace, nýbrž pozorujeme dislokační substrukturu. Jako charakteristika dislokační substruktury se zavádí hustota dislokací ρ_D udávající celkovou délku dislokačních čar Σl obsažených v jednotce objemu V . **Hustota dislokací** je tedy definována vztahem

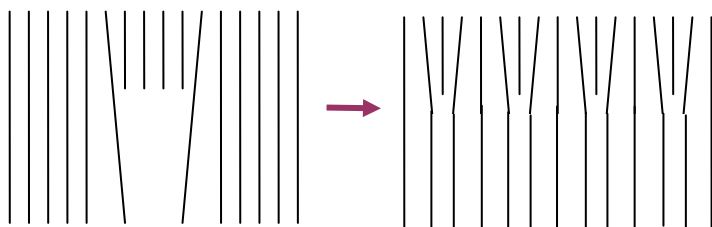
$$\rho_D = \Sigma l / V [\text{cm}^{-2}].$$

Hustotu dislokací je možno určit jako počet průsečíků dislokačních čar s povrchem krystalu v jednotkové ploše. Dislokace mohou podstatně ovlivnit fyzikální vlastnosti krystalických materiálů. U kovových krystalů hustota dislokací roste s rostoucí deformací. Příprava kvalitních polovodičových součástek vyžaduje takový technologický postup krystalizace, aby hustota dislokací byla co nejnižší.

Rozdělení dislokací dle Burgesova vektoru :

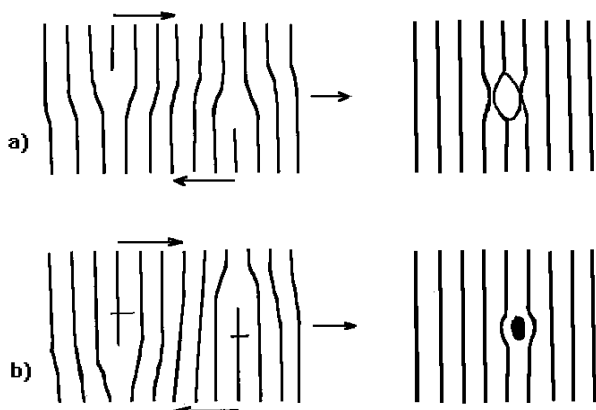
\mathbf{b}	má velikost jednotkové translace \mathbf{t} krystalové mřížky	→	<u>dislokace jednoduchá</u>
$x \mathbf{b}$	celistvý násobek jednotkové translace \mathbf{t}	→	<u>dislokace násobná</u>
\mathbf{b}/x	\mathbf{b} je menší než jednotková translace \mathbf{t}	→	<u>dislokace neúplná</u>

<u>Energie dislokace:</u>	hranová	9 eV/atomová rovina
	šroubová	6 eV/atomová rovina



Obr. 2.15 Rozklad čtyřnásobné dislokace na čtyři dislokace jednoduché

Interakce mezi dislokacemi při smykovém namáhání (obr. 2.16)



Obr. 2.16 Vzájemná interakce hranových dislokací při účinku vnějších mechanických napětí

- a) nepřekrývající se dislokace vytvoří řadu vakancí
- b) překrývající se dislokace vytvoří řadu intersticiálních atomů

V reálných kovových krystalech se pohybuje hustota dislokací v řádu 10^8 cm^{-2} .

POHYB DISLOKACÍ

Pohyb skluzový

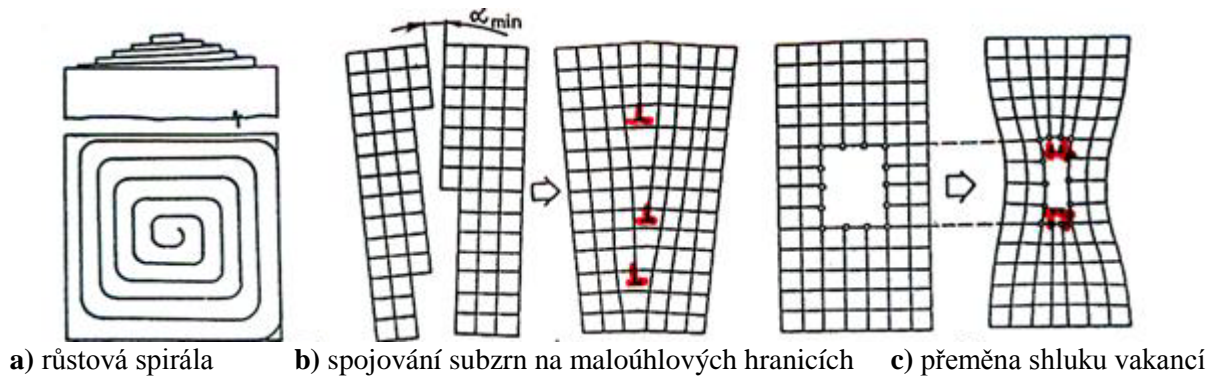
Dislokace se pohybuje v rovině skluzu za působení napětí. Rychlost pohybu závisí na typu krystalové mřížky a na množství poruch.

Pohyb difuzní

je spojen s difuzí vakancí nebo intersticiálních atomů k dislokacím nebo také „šplháním“ dislokací, což je naopak pomalý pohyb spojený s vakancemi a intersticiálními atomy, závislý na teplotě a mechanickém napětí.

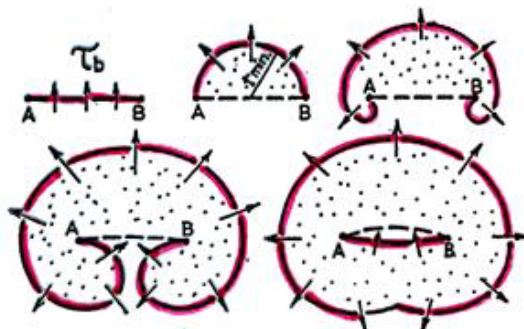
VZNIK DISLOKACÍ - základní mechanismy (obr. 2.17)

- při tváření kovů (plastická deformace)
- při krystalizaci kovů vzniká růstová spirála a dochází k tvorbě šroubových dislokací (obr. 2.14b),
- růstem zrn do bloků mohou vznikat hranové i šroubové dislokace,
- změnou shluku vakancí na dislokace,

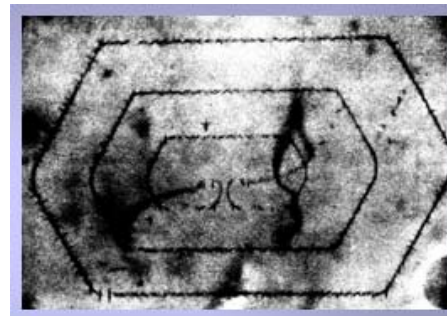


Obr. 2.17 Mechanismy vzniku dislokací

- **Frank-Readovým** zdrojem dislokací za působení smykového namáhání, kdy dochází k rozdělení dislokační čáry na **dvě dislokace**.



a) Vznik a rozvoj dislokací



b) Frank-Readův zdroj dislokací v křemíku - dvě úplné dislokační smyčky, jedna (nejvnitřnější) těsně před uzavřením

Obr. 2.18 Frank-Readův zdroj vzniku dislokací

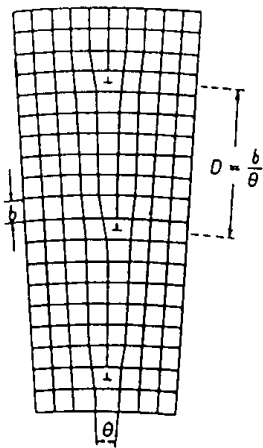
Zvláštní případ nastává, když dislokace při svém pohybu narazí na neprůchodné překážky bodového charakteru, jakými jsou precipitáty, např. částičky karbidů. Postupující dislokační čára, která se chová jako pružné vlákno, se zachytí o dvě sousední částičky a začne se zakřivovat a prodlužovat do laloku, až se oba laloky dotknou – viz obr. 2.18. Vznikne uzavřená dislokační smyčka, která se pak dále samostatně šíří k hranici zrna. Zbylá část dislokační čáry mezi dvěma body se začne znovu zakřivovat a celý děj se opakuje. Tak vzniká v průběhu plastické deformace z jedné dislokace až několik stovek dislokačních smyček. Popsaný mechanismus se podle původců nazývá **Frank-Readův zdroj** dislokací.

Čím více dislokací plastickou deformací vznikne, tím větší bude jejich vzájemné odpuzování. To je příčinou **zpevnění materiálu** v průběhu plastické deformace (tzv. deformační zpevnění). Zpevňovací účinek dislokací vlivem částic (příměsových atomů, precipitátů) lze popsat rovnicí

$$\tau = \frac{G b}{r},$$

kde τ – skluzové napětí potřebné k zakřivení dislokace, r – poloměr zakřivení dislokace, b – Burgersův vektor, G – modul pružnosti ve smyku.

3. ROVINNÉ PORUCHY KRYSTALOVÉ MŘÍŽKY



Plošné poruchy - vrstevné chyby; poruchy v řazení atomových rovin, např. v diamantové mřížce, hlavně v rovinách {111}. Jedná se o složité poruchy mřížky, které lze odvodit ze vzájemného vztahu krystalografických rovin reálných krystalů a polykrystalických shluků.

HRANICE SUBZRN (viz obr. 2.19)

hranice mezi jednotlivými bloky => nakupení hranových dislokací

θ - úhel natočení mřížky

D - vzdálenost dislokací

$$D = b / \theta$$

Vzdálenost mezi dislokacemi D se zmenšuje, čím více se liší orientace mřížek.

Obr. 2.19 Nakupení dislokací na hranici dvou subzrn v monokrystalu

TYPY ROZHRAŇÍ MEZI KRYSTALICKÝMI FÁZEMI

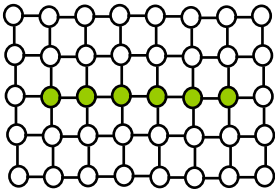
Rozhraní - hranice v pevných látkách (krystalech):

- Malouhlová (semikoherentní až koherentní)
- Středněuhlová (semikoherentní) $10^\circ < \theta < 15^\circ$
- Velkouhlová (nekoherentní) $\theta > 15^\circ$

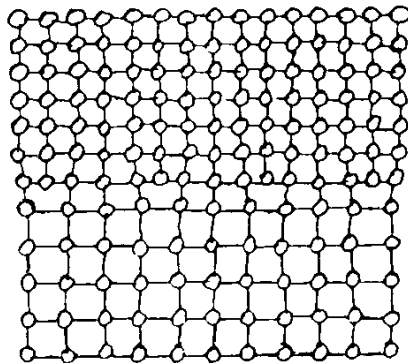
Semikoherentní :

- skloněná (tilt) - hranové dislokace
- zkrutová (twist) - šroubové dislokace

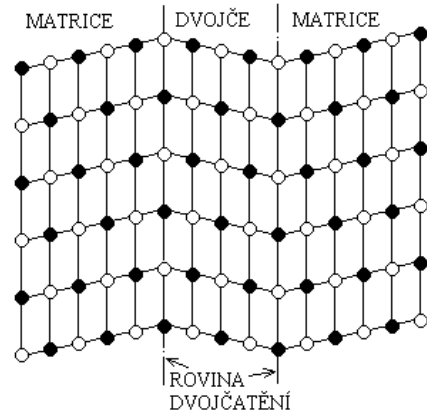
U nekoherentní hranice neexistují krystalické návaznosti rovin nebo směrů mezi dvěma zrny, oddělenými nekoherentní hranicí.



a) koherentní hranice



b) semikoherentní hranice



c) Vznik dvojčete

Obr. 2.20 Příklady plošných poruch v krystalech

Středněuhlové hranice - seskupení dislokací do stěn, které oddělují relativně dokonalé bloky krystalů – vznik tzv. mozaikové struktury, natočení hranic zrn do 15°

Velkouhlové hranice

- úhel $> 15^\circ$

- vyšší koncentrace dislokací, větší tloušťka hranic zrn
- vznik polykrystalické struktury
- u polovodičů mají většinou charakter poruch akceptorového typu
- zrna vodivosti typu N, hranice typu P → na rozhraní vzniká potenciálová bariéra
- vznik přechodu NIPIN → vznik parazitního tranzistorového jevu
- působením tečných napětí v rovinách a směrech dvojčatění
- mřížka dvojčete je zrcadlovým obrazem mřížky matrice
- v diamantové mřížce je nejpravděpodobnější rovina dvojčatění (111)

Dvojčatění

4. OBJEMOVÉ PORUCHY KRYSTALOVÉ MŘÍŽKY

Dutiny, póry, shluky cizích atomů nacházející se v objemu krystalu, mikro- a makrotrhliny...



Shrnutí pojmů – kap. 2

Krystalický a amorfní stav pevných látek

Základní typy krystalických mřížek – krystalografické soustavy, elementární buňka

Kubická mřížka – jednoduchá, stereocentrická (KSC), planicentrická (KPC), diamantového typu

Hexagonální mřížka – jednoduchá, těsně uspořádaná (HTU)

Krystalografické směry a roviny – Millerovy indexy

Rentgenografické difrakční metody – Braggova rovnice

Kovové krystaly – anizotropie a izotropie vlastností

Monokrystal a polykrystal – hranice zrn, velikost zrn

Klasifikace poruch v krystalech – strukturní, chemické, fyzikální

Strukturní poruchy: Bodové – vakance, intersticiály, Frenkelovy poruchy, Schotkyho poruchy

Čárové – dislokace hranová, šroubová

Plošné – vrstevné chyby, dvojčatění, rozhraní koherentní, semikoherentní, nekoherentní
– hranice zrn malouhlové, středně úhlové, velkouhlové

Objemové – dutiny, póry, shluky cizích atomů

Dislokace – definice, Burgersův vektor a jeho vztah k dislokacím, dislokace úplná, násobná, neúplná

Pohyb dislokací – skluzový, difuzní

Vznik a šíření dislokací – Frank-Readův zdroj, zpevnění materiálu

Rezistivita materiálu – vliv strukturních poruch, zbytková rezistivita



Otázky – kap. 2

1. Definujte zásadní rozdíly mezi krystalickým a amorfním stavem v pevných látkách
2. Jaké jsou zásadní rozdíly mezi monokrystalem a polykrystalem
3. Vysvětlete rozdíl mezi anizotropií a izotropií v krystalických útvarech
4. Co jsou to subzrna a kde se vyskytují?
5. Charakterizujte sedm typů krystalických soustav z hlediska délek os a úhlů mezi nimi
6. Které polohy v mřížce jsou obvykle obsazovány atomy?
7. Co je to elementární buňka krystalické mřížky?
8. Definujte parametr mřížky, vzdálenost nejbližších atomů, koordinační číslo (počet nejbližších sousedních atomů)
9. Jaké jsou zásadní rozdíly mezi kubickou mřížkou jednoduchého typu, KSC, KPC a diamantového typu?
10. Zásadní rozdíly u hexagonální mřížky jednoduchého typu a HTU
11. Jaký je význam Millerových indexů?
12. Jak lze určit orientaci osy monokrystalu křemíku válcového tvaru?
13. Vysvětlete Braggovu rovnici a jaký je její význam?
14. Vyjmenujte základní typy strukturních poruch v krystalech
15. Jaké jsou zásadní rozdíly mezi vakancemi a intersticiály?
16. Jakou energii vzniku má vakance a intersticiál?
17. Jak ovlivňuje teplota množení vakancí?
18. Jaké jsou zásadní rozdíly mezi Frenkelovými a Schotkyho poruchami?
19. Definujte hranovou dislokaci
20. Definujte šroubovou dislokaci
21. Co je to Burgersův vektor?
22. Jaký je vztah Burgersova vektoru k dislokacím?
23. Jaké znáte způsoby pohybu dislokací?
24. Zásadní rozdíly mezi dislokací úplnou, násobnou a neúplnou
25. Popište funkci Frank-Readova zdroje tvorby a šíření dislokací a důsledky
26. Jak lze určit velikost hranice mezi subzrny?
27. Definujte hranice zrn malouhlové, středně úhlové a velkouhlové
28. Definujte rozdíly mezi koherentním, semikoherentním a nekoherentním rozhraním
29. Objasněte vznik a důsledky dvojčatění
30. Co to je zbytková rezistivita a jak ji zjistíme?



1. Krystalografie

Elementární (primitivní) buňka je reprezentována rovnoběžnostěnem sestavených ze tří základních vektorů a , b , c . Pro naše účely se budeme zabývat pro kovy nejčastěji se vyskytující soustavou kubickou, kde všechny 3 vektory jsou stejně dlouhé a jsou na sebe kolmé. Vektor a bude tedy představovat délku hrany krychle (tzv. parametr mřížky). Podle umístění atomů v kubické mřížce mohou nastat 4 případy (viz obr. 2.1 – typy 12, 13, 14 a obr. 2.2).

Koordinací číslo z udává počet nejbližších sousedních atomů ve vzdálenosti d , vzhledem k jednomu zvolenému atomu. V tab. 2.2 jsou uvedeny základní parametry kubické mřížky - koordinací číslo z , vzdálenost nejbližších sousedů d , počet atomů elementární buňky n_1 a součinitel zaplnění f .

Tab. 2.2 Parametr kubické mřížky ($a = a_1 = a_2 = a_3$)

Mřížka	z	d	n_1	f	Anglická zkratka
Jednoduchá	6	a	1	π	c
Prostorově centrovaná (KSC)	8	$\sqrt{3}/2 a$	2	$\sqrt{3}/8 \pi$	bcc
Plošně centrovaná (KPC)	12	$\sqrt{2}/2 a$	4	$\sqrt{2}/6 \pi$	fcc
Diamantová	4	$\sqrt{3}/4 a$	8	$\sqrt{3}/16 \pi$	diamond

Součinitel zaplnění f je určen podílem objemu atomů a celkového objemu elementární buňky:

$$f = \frac{n_1 V_1}{V_o}, \quad (2.a)$$

kde V_o je objem elementární buňky, V_1 je objem jednoho atomu krystalové mřížky.

Počet atomů n v jednotce objemu [cm^{-2}] určíme pomocí počtu molů v jednotce objemu ze vztahu

$$n = N_o \frac{\rho}{A_r}, \quad (2.b)$$

kde ρ je hustota [$\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3} = \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], A_r je relativní hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1} = \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] a N_o je Avogadrovo číslo $6,022\cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Hodnoty ρ a A_r lze vyčíst přímo z Mendělejevovy tabulky prvků, která je přiložena k programu e-learningu i v kap. 4 – úvod.

Zadání úlohy:

S použitím pouhé Mendělejevovy tabulky určete pro měď následující parametry:

- a) počet atomů n v jednotce objemu
- b) počet atomů n_1 v elementární buňce
- c) počet elementárních buněk n_b v jednotce objemu
- d) objem V_o elementární buňky
- e) mřížkovou konstantu a
- f) vzdálenost d nejbližších sousedů
- g) atomový poloměr r
- h) koordinací číslo z
- i) Součinitel zaplnění f

Řešení:

- a) počet atomů n v jednotce objemu určíme podle vztahu (2.b) $[8,421\cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} = 8,421\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}]$
- b) počet atomů n_1 v elementární buňce mědi určíme z typu mřížky KPC (viz obr. 2.1 – typ 14), kde všechny vrcholové atomy přispívají pouze svou jednou osminou, takže celkový příspěvek vrcholových atomů do elementární buňky je jeden atom. Středové atomy na stěnách elementární buňky Cu mohou každý přispívat pouze svojí polovinou, protože na stěnách se dotýkají dvě sousední elementární buňky. Proto celkový počet atomů elementární buňky plošně centrované kubické mřížky je $n_1 = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$
- c) počet elementárních buněk (krychliček) v jednotce objemu je určen poměrem $n_b = n / n_1 = 2,105\cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} = 2,105\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- d) objem elementární buňky bude $V_o = 1 / n_b = n_1 / n = 47,50\cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 47,50\cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.
- e) mřížková konstanta $a = \sqrt[3]{V_o} = 3,622\cdot 10^{-10} \text{ m} = 3,622\cdot 10^{-8} \text{ cm}$.
- f) z obr. 2.1 – typ 14 je zřejmé, že vzdálenost nejbližších sousedů je dána jednou polovinou stěnové úhlopříčky (použijeme Pythagorovu větu): $d = 1/2 a \sqrt{2} = 2,561\cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,561\cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

- g) při určení atomového poloměru vycházíme z představy, že se atomy dotýkají v polovině nejbližších sousedů, tedy $r = \frac{1}{2}d = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.
- h) pro určení koordinačního čísla z vycházíme opět z poloh atomů v daném typu mřížky, v tomto případě KPC. V rovině (111) jsou atomy nejtěsněji uspořádány tak, že každý atom se dotýká se **šesti** sousedními atomy (atomu tvoří šestiúhelník). V prohlubních v rovině nad a pod naší rovinou (111) jsou tři „jamky“, kam se umístí vždy **tři** další atomy. Proto má KPC mřížka koordinační číslo $z = 12$.

h) Součinitel zaplnění f odvodíme z rovnice (2.a)

$$f = \frac{n_1 V_1}{V_o} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{16 \pi \left(\frac{1}{4} a \sqrt{2}\right)^3}{3 a^3} = \frac{16 \pi a^3 (2\sqrt{2})}{192 a^3} = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} = 0,74, \text{ tj. } 74 \%$$

2. Rentgenografie

Pro rentgenografii krystalů je nutná Braggova rovnice, která vychází z obr. 2.6.

$$n \lambda = 2d \sin \varphi \quad (2.c)$$

Z Braggovy rovnice můžeme vypočítat hodnoty mezirovinné vzdálenosti d pro daný typ roviny $\{hkl\}$ kubické mřížky, známe-li řád spektra n , vlnovou délku λ , parametr mřížky a a Braggův úhel φ , který změříme:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.d)$$

Dále používáme pro výpočet úhlu mezi dvěma rovinami nebo směry označených indexy h, k, l rovnici

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (2.e)$$

Zadání úlohy:

Vlnová délka hlavní X čáry Cu terčíku je $\lambda = 1,537 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Toto záření dopadá na hliníkový krystal, který toto záření difraktuje rovinou (111) pod Braggovým úhlem $\varphi = 19,2^\circ$. Hliník má KPC mřížku, hustotu $\rho = 2,70 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a relativní hmotnost $A_r = 26,98 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$. Z těchto experimentálních výsledků určete Avogadrovo číslo N_o , $6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Řešení:

- Z rovnice (2.c) určíme mezirovinné vzdálenosti d pro daný typ roviny (111): $\sin \varphi = 0,32887$, pro $n = 1$ bude $d_{111} = 2,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- Z rovnice (2.d) určíme mřížkový parametr: $a = 4,0475 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- Vypočteme objem elementární buňky: $V_o = a^3 = 6,63 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.
- Pro KPC mřížku platí $n_1 = 4$. Z rovnice n_1 / V_o vypočteme počet atomů Al v jednotce objemu: $n = 6,0326 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$.
- Na konec určíme z rovnice (2.b) Avogadrovo konstantu $N_o = 6,028 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$. Pro srovnání má Avogadrovo číslo hodnotu $N_o = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$.



Úlohy k řešení – kap. 2

- Určete počet atomů n_1 elementární buňky železa, které krystalizuje v kubické struktuře, znáte-li mřížkovou konstantu Fe $a = 2,866 \text{ \AA}$. Dále znáte jeho relativní atomovou hmotnost $A_r = 55,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hustotu $\rho = 7,8 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zjistěte, jestli se jedná o modifikaci α -Fe nebo γ -Fe.
- Mřížková konstanta u diamantu je $a = 3,568 \text{ \AA}$ a jeho relativní atomová hmotnost $A_r = 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z těchto údajů určete: 1) vzdálenost nejbližších sousedů, 2) poloměr jednoho atomu, 3) počet atomů v jednotce objemu [cm^{-3}], 4) hustotu diamantu.
- Dokažte, že součinitel zaplnění f pro prostorově centrovanou mřížku má tvar $f = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi$
- Hliník krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce. Jaká je jeho mřížková konstanta a , je-li koncentrace atomů v Al krystalu $n = 6,026 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$?
- Vypočtete úhel $[\circ]$ mezi rovinami (321) a (311) a mezi směry $\langle 110 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$.
- Určete počet atomů v krystalu chromu na rovině (110) o jednotkové ploše 1 m^2 . Chrom krystalizuje v KSC soustavě a jeho mřížková konstanta $a = 2,885 \text{ \AA}$.

- 2.7 Určete mřížkovou konstantu sloučeniny LiI, víte-li že při difrakci rovinou (100) nastává odraz rentgenových paprsků prvního řádu o vlnové délce $\lambda = 2,1 \cdot 10^{-10}$ m pod Braggovým úhlem $\varphi = 10^\circ 5'$.
- 2.8 Vypočtěte hodnotu Braggova úhlu, dopadá-li rtg. záření $\lambda = 6,2 \cdot 10^{-10}$ m na dvě rovnoběžné roviny vzdálené o $d = 4,0 \cdot 10^{-10}$ m.
- 2.9 Vypočtěte mřížkovou konstantu hliníku, znáte-li atomový poloměr $r = 0,1432$ nm.
- 2.10 Vypočtěte úhel mezi nejhustěji obsazenými směry v mřížce zlata.
- 2.11 Vypočtěte úhel mezi 2 nejhustěji obsazenými rovinami u mřížky stříbra.
- 2.12 Mřížková konstanta diamantu je $a = 3,568 \cdot 10^{-10}$ m. Matematicky odvoďte rovnici a vypočtěte vzdálenost nejbližších sousedů.
- 2.13 Matematicky odvoďte rovnici a určete, který typ kubické mřížky (KSC, KPC a diamantová) bude mít nejkratší vzdálenost mezi atomy, je-li mřížková konstanta ve všech případech shodná a rovná se $a = 4 \cdot 10^{-10}$ m.
- 2.14 Po prostudování animace KRYSTALOGRAFIE zakreslete do elementární buňky kubické mřížky:
- a) roviny dané Millerovými indexy: $(\bar{1}22)$, (225) , $(\bar{1}10)$, $(23\bar{1})$
- b) k uvedeným rovinám nakreslete směry: $(\bar{1}22)$, (225) , $(\bar{1}10)$, $(23\bar{1})$.
- 2.15 Určete Millerovými indexy a zakreslete nejhustěji obsazené směry a roviny v KSC mřížce.
- 2.16 Matematicky odvoďte rovnici a vypočtěte počet atomů křemíku v 1 cm^3 , má-li mřížkovou konstantu $a = 5,43 \cdot 10^{-10}$ m.
- 2.17 Uveďte rozdíly mezi hexagonální těsně uspořádanou a kubickou plošně centrovanou mřížkou, zakreslete obě mřížky.
- 2.18 Zakreslete mřížku Cu a do ní nejhustěji atomy obsazené směry a roviny a popište je Millerovými indexy.
- 2.19 Zakreslete mřížku křemíku.
- 2.20 Nakreslete vakantní místo a intersticiální atom v KPC mřížce.



Test znalostí – kap. 2

- T41. Germanium krystalizuje v mřížce: a) HTU b) KPC c) KSC d) BCC e) diamantové
- T42. Umístění atomů v kubické mřížce nemůže být:
- a) plošně centrované b) prostorově centrované c) bazálně centrované
d) primitivní e) kombinací KPC a KSC mřížky s 18 atomy tvořící buňku
- T43. Anizotropie vlastností se vyskytuje u:
- a) nanomateriálů b) amorfních látek c) polykrystalů d) monokrystalů e) skla
- T44. Mezi prvky se strukturou kubickou diamantového typu patří: a) Cu b) Cd c) Al d) Si e) Ni
- T45. Úhel mezi rovinami (100) a (111) je cca: a) 35° b) 45° c) 55° d) 60° e) 90°
- T46. Úhel mezi směry $\langle 100 \rangle$ a $\langle 110 \rangle$ je cca: a) 35° b) 45° c) 55° d) 60° e) 90°
- T47. Určete krystalovou soustavu, pro kterou platí $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:
- a) triklinická b) monoklinická c) ortorombická d) tetragonální e) tetragonální
- T48. Koordinační číslo pro germanium je: a) 4 b) 6 c) 8 d) 10 e) 12
- T49. Elementární buňku Bravaisovy mřížky u germania tvoří: a) 8 b) 12 c) 16 d) 18 e) 52 atomů
- T50. Počet atomů v elementární buňce germania je: a) 1 b) 2 c) 4 d) 6 e) 8
- T51. Millerovy indexy určují:
- a) meziatomovou vzdálenost b) koordinační číslo c) mřížkový parametr krystalu
d) úhel mezi směrem a rovinou e) krystalografický směr nebo rovinu
- T52. Braggova rovnice umožňuje vypočíst přímo:
- a) mřížkovou konstantu b) mezirovinnou vzdálenost c) mřížkový parametr
d) orientaci roviny v krystalu e) typ krystalické mřížky
- T53. Které veličiny musíme znát v Braggově rovnici, abychom určili hodnotu mezirovinné vzdálenosti:
- a) vlnovou délku rtg. záření b) průměr dopadajícího rtg. paprsku c) úhel dopadu rtg. záření
d) rychlost dopadu rtg. záření na vzorek e) vzdálenost vzorku od registračního filmu
- T54. Energie vzniku intersticiálu je: a) 0,1 eV b) 0,5 eV c) 1 eV d) 5 eV e) 10 eV
- T55. Energie tvorby vakance je: a) 0,1 eV b) 0,5 eV c) 1 eV d) 5 eV e) 10 eV
- T56. Klasifikace poruch v krystalech nezahrnuje poruchy:
- a) strukturní b) chemické c) fyzikální d) mechanické e) teplotní
- T57. Mezi bodové poruchy v mřížce materiálu nepatří porucha:
- a) Frank-Readova b) Frenkelova c) vakance d) intersticiál e) Schottkyho
- T58. Mezi čárové poruchy patří: a) interstice b) hranice zrn c) dislokace d) dvojčata e) hranice subzrn

- T59. Mezi základní typy poruch mřížky nepatří: a) vakance b) hranice zrn c) póry d) intersticiály
- T60. Dislokace je porucha a) čárová b) vrstevná c) bodová d) objemová e) dvojčatová
- T61. Burgersův vektor je u hranové dislokaci vůči dislokační čáře:
a) rovnoběžný b) kolmý c) má libovolný úhel d) odpovídá vlnové délce e) pootočen o 45°
- T62. Burgersův vektor je u šroubové dislokaci vůči dislokační čáře:
a) rovnoběžný b) kolmý c) má libovolný úhel d) odpovídá vlnové délce e) pootočen o 45°
- T63. Frank - Readův zdroj je spojen:
a) s přechodem do supravodivosti b) se vznikem dislokací c) se zánikem dislokací
d) s tvorbou a množением vakancí e) s interakcí vakancí s intersticiály
- T64. Mezi čárové poruchy patří:
a) dislokace hranová b) dislokace Frank-Readova c) dislokace Frenkelova d) hranice subzrn
e) malouhlová hranice mezi zrny
- T65. Dislokace vznikají v krystalické mřížce:
a) při krystalizaci b) při zvyšování teploty c) při deformaci materiálu
d) reakcí mezi kladnou a zápornou dislokací e) při překonávání precipitátů
- T66. Mechanismus plastické deformace se uskutečňuje:
a) skluzem b) dvojčatěním c) díky Frank-Readovu zdroji d) pohybem vakancí e) difuzí
- T67. Mezi plošné poruchy patří: a) interstice b) hranice zrn c) dislokace d) dvojčata e) hranice subzrn
- T68. Hranice mezi zrny mohou být:
a) koherentní b) nekoherentní c) semikoherentní d) polykoherentní e) monokoherentní
- T69. Počet vakancí v reálných krystalech se vzrůstající teplotou se zvyšuje
a) lineárně b) exponenciálně c) logaritmicky d) bilogaritmicky e) integrálně
- T70. Zbytkovou rezistivitu můžeme určit z poměru rezistivit při teplotách T_1/T_2 [K]:
a) 0 / 298 b) 5 / 298 c) 298 / 0 d) 298 / 5 e) 298 / 75

3. FÁZOVÉ DIAGRAMY A KRYSTALIZACE SLITIN



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

definovat termodynamické a kinetické podmínky fázové transformace, rozdělení soustav podle počtu složek, typy tuhých roztoků, základní pojmy z oblasti fázových diagramů, základní typy reakcí v binárních systémech, substituční a adiční (intersticiální) tuhé roztoky

popsat základní typy fázových diagramů binárních soustav, vliv chemického složení na fyzikální vlastnosti slitin

vyřešit pomocí pákového pravidla podíl fází při dané termodynamické rovnováze, určit typ elektronové sloučeniny na základě znalosti elektronové koncentrace

klasifikovat typy fází kovových soustav na základě Lavesových a Hume-Rotheryho faktorů, intermetalické sloučeniny (elektrochemické, elektronové a sloučeniny určené velikostním faktorem)



Výklad

3.1 KRYSTALIZACE KOVŮ A SLITIN Z TAVENIN

a) Krystalizace čistých látek (kovů)

Základní pojmy:

Izotropní látka – má ve všech krystalografických směrech stejné vlastnosti (plyn, kapalina).

Anizotropní látka – má v různých krystalografických směrech různé vlastnosti (monokrystal).

Jednosložková soustava – je tvořena atomy (ionty, molekulami) jednoho druhu (elementární čistý křemík).

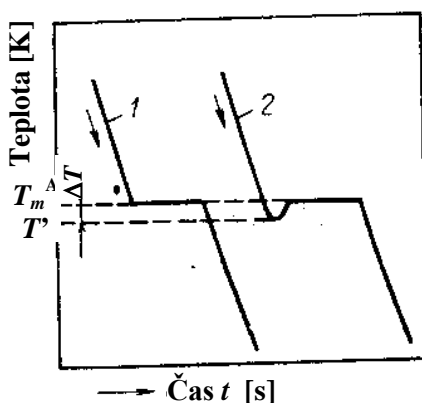
Fázová transformace – změna skupenství (kapalné → pevné, plynné → kapalné, plynné → pevné a naopak)

Alotropická transformace (polymorfni přeměna) – změna mřížky v pevném stavu (na příklad přeměna železa γFe [KPC] → αFe [KSC] při teplotě 912 °C).

Curieova teplota T_C – teplota, při níž se feromagnetické látky stávají látkami paramagnetickými ($T_C^{\text{Fe}} = 768$ °C) nebo fázová transformace para-fero feroelektrik na bázi BaTiO_3 -kondenzátorová keramika

Krystalizace v jednosložkové soustavě – za standardních podmínek (tlak 0,1 MPa) probíhají všechny fázové přeměny při konstantní teplotě.

Časová prodleva vzniká při všech fázových přeměnách čistých látek, která se projeví na křivkách chladnutí a ohřevu – obr. 3.1



Obr. 3.1 Křivky chladnutí čistého kovu

- 1 – rovnovážné chladnutí
- 2 – chladnutí s přechlazením
- T_m^A – teplota tání kovu A [K]
- T' – teplota přechlazení [K]

Termodynamické aspekty fázové transformace:

Teplota fázové přeměny prvku A (teplota tání T_m^A , teplota varu T_v^A ...)

Molární entalpie fázové přeměny (molární entalpie tání ΔH_m^A , molární entalpie varu ΔH_v^A [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], resp. skupenské teplo fázové přeměny L_i^A [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$])

Kinetické aspekty fázové transformace:

ΔT – **teplotní přechlazení** - podkročení rovnovážné teploty tání čistého kovu ($\Delta T = T_m^A - T'$), resp. teploty likvidu pro slitiny ($\Delta T = T_L - T'$)

Δc – **koncentrační přesycení** - odchylka složení c' taveniny od rovnovážné koncentrace c_L ($\Delta c = c_L - c'$).

Krystalizace z taveniny je **proces přechodu látek ze stavu kapalného** – likvidu L (z angl. liquid – tavenina) **do stavu pevného** – solidu S (z angl. solid – pevný, tuhý). Krystalizace patří často k finálním technologickým operacím, kdy získáváme krystal s požadovanými strukturními, chemickými, fyzikálními, mechanickými a užitnými vlastnostmi. Pro oblasti polovodičové techniky, mikroelektroniky, optoelektroniky, vakuové techniky atd. jsou často požadovány materiály s **velmi vysokou chemickou čistotou a strukturní dokonalostí** v celém objemu krystalu.

Při fázových přeměnách dochází u čisté jednodokomponentní látky k **skokové změně termodynamických veličin** - molární entalpie fázové transformace ΔH a molární entropie fázové transformace ΔS při konstantní teplotě transformace T , které jsou materiálovými parametry pro každou individuální látku. Pro změnu skupenství likvidus - solidus (resp. solidus - likvidus) látky A lze určit entropii tání ΔS_m^A ze vztahu

$$\Delta S_m^A = \Delta H_m^A / T_m^A \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}].$$

Podle Richardsonova pravidla má většina kovů přibližnou hodnotu $\Delta S_m^A \approx 9,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a pro typické elementární polovodiče Si a Ge i další polovodičové sloučeniny $\Delta S_m^A \approx 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Hodnoty entropie tání jsou významné při začleňování atomů na fázovém rozhraní krystal – tavenina. U polovodičů se přednostně vytváří díky vysoké hodnotě ΔS_m^A rovinné rozhraní, kdežto u kovů vzhledem k nižší energetické bariéře (ΔS_m^A) vzniká přednostně zvrásněné rozhraní, což dále souvisí s vysokou koncentrací poruch v krystalech kovů a slitin.

b) Krystalizace slitin

Základní pojmy:

α) Soustava a fáze

Soustava – oddělená část hmoty, v níž mohou probíhat různé změny a reakce. Soustavu tvoří makroskopické objemy atomů nebo molekul.

Složka (komponenta) – část soustavy, zahrnující atomy nebo molekuly jednoho druhu. Složka se účastní reakcí probíhajících v soustavě, přičemž se sama při reakcích nemění, nevzniká, ani nezaniká.

Rozdělení soustav podle počtu složek:

- **Jednosložkové**
- **Dvosložkové** (binární)
- **Třísložkové** (ternární)
- **Čtyřsložkové** (kvaternární)
- **Vícesložkové** (polykomponentní)

Fáze – část soustavy, která má ve všech svých místech stejnou strukturu, je homogenní a může při rozličných pochodech měnit své složení, může vznikat a zanikat (led – voda – vodní pára).

Rozložení atomů ve struktuře:

- **homogenní** (stejnorodé)
- **heterogenní** (různorodé)

β) Roztoky

Roztok - každá fáze, která obsahuje alespoň dvě složky. Existují roztoky plynné, kapalně i pevné.

Ideální roztok – je pro něj charakteristická uniformita kohezivních sil. Při dvou složkách v systému A a B jsou všechny mezimolekulové síly typu A-A, B-B a A-B stejné.

Reálný roztok – uplatňují se zde aktivity přítomných složek.

Aktivita – míra rozdílu chemických potenciálů složky v uvažovaném a standardním stavu; v ideálním roztoku se aktivita rovná molárnímu zlomku.

Aktivitní koeficient – míra odchylky v chování složky v reálném a ideálním roztoku.

Složení roztoků – vyjadřuje se pomocí molárních zlomků, hmotnostních zlomků, molality (počtu molů složky A na 1 kg rozpouštědla). Obvykle se molární a hmotnostní zlomky vyjadřují v procentech jako at. %, hm. %

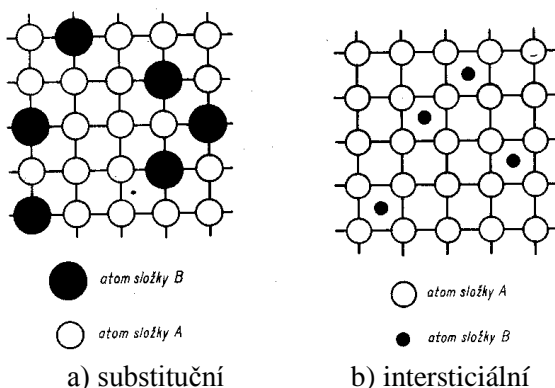
Tuhý roztok – homogenní krystalická fáze, obsahující atomy rozpouštědla a rozpuštěné látky. Má vlastní krystalickou mřížku totožnou s krystalickou mřížkou rozpouštědla. Označujeme je jako primární.

Rozdělení tuhých roztoků: (obr. 3.2)

Substituční tuhý roztok – atomy (ionty) přítomných složek jsou umístěny v uzlových bodech krystalické mřížky.

Intersticiální tuhý roztok – atomy jedné složky jsou umístěny v meziuzlových bodech krystalické mřížky (ve volných prostorech).

Pevné (tuhé) roztoky jsou homogenní krystalické fáze, jejichž krystalová struktura se shoduje se strukturou jedné ze složek. Tuhý roztok obsahuje atomy rozpouštědla a rozpuštěné látky. Nejčastěji tuhý roztok označujeme písmeny malé řecké abecedy (α , β , γ , ...). Atomy rozpouštědla jsou umístěny vždy v uzlových bodech krystalické mřížky. Podle umístění atomů v krystalické mřížce rozlišujeme tři základní typy tuhých roztoků: Substituční, intersticiální a subtrakční.



Obr. 3.2 Schéma tuhého roztoku

Substituční pevné roztoky vznikají tak, že některé atomy v mřížce jedné složky jsou nahrazeny atomy druhé složky – obr. 3.2a). Jsou tvořeny složkami, které krystalizují se stejnou strukturou a u prvků se atomové rozměry složek nesmějí lišit o více než **10 ÷ 15 %**. Elektrochemické potenciály v tuhém substitučním roztoku jsou u obou složek blízké.

Intersticiální pevné roztoky – atomy jedné složky jsou umístěny v prostorech mezi uzlovými body mřížky (tj. v intersticiálních polohách mřížky rozpouštědla) – viz obr. 3.2b). Atomy rozpuštěného prvku musí být co nejmenší, aby se „vešly“ do meziuzlových bodů. Aby vznikl intersticiální tuhý roztok, musí být poměr mezi průměrem atomu rozpuštěné látky a průměrem atomu rozpouštědla **menší než 0,59**. Železo a kovy

tvoří intersticiální tuhý roztok jen se čtyřmi prvky. Říkáme jim metaloidy (intersticiální prvky) a jsou to: **uhlík, dusík, vodík a bor**. Technicky nejdůležitější intersticiální prvek je uhlík, který tvoří se železem karbidy. Poměr

velikosti jejich atomů je 0,63 (více než je spodní mez), a proto je rozpustnost uhlíku v železe omezená. Při přítomnosti intersticiálních prvků v mřížce se může základní buňka roztáhnout.

Subtrakční pevné roztoky tvoří sloučeniny s porušenou stechiometrií. Jedná se o defektní krystalickou fázi, která vzniká odejmutím (subtrakcí) deficitní složky ze sloučeniny.

3.2 FÁZOVÉ DIAGRAMY

Základní pojmy:

Fázový, stavový diagram – grafické vyjádření vztahů mezi plynným, kapalným a pevným stavem složek a jejich koncentrací, počtem na sobě nezávislých fází, teplotou, tlakem a objemem.

Kondenzovaná soustava – soustava, ve které není přítomna plynná fáze. Vliv tlaku na rovnováhu kapalných a pevných fází je velmi malý a lze ho zanedbat.

Figurativní bod – bod ve fázovém diagramu (např. eutektický bod), který určuje typ systému.

Pravidlo přímky – figurativní bod systému a figurativní body z něho vzniklých fází musí ve fázovém diagramu ležet na jedné přímce. Slouží k určení složení vzniklých fází.

Pákové pravidlo – slouží k určení poměru látkového množství (hmotnosti) vzniklých fází.

Eutektikum (eutektická směs) – směs dvou nebo více látek, která utuhne při tzv. eutektické teplotě. Látky jsou úplně mísitelné v kapalném stavu a nemísitelné v pevném stavu (ztuhlá směs sestává z více fází).

Eutektická teplota – nejnižší teplota, při níž eutektická směs může být v kapalném stavu.

Eutektikála – přímka ve fázovém diagramu systému dvou navzájem nemísitelných složek v pevném stavu. Odpovídá teplotě, při které probíhá eutektická reakce.

Kongruentní teplota tání – bod, v němž při daném tlaku a teplotě probíhá fázová přeměna $S \rightarrow L$ bez rozpadu sloučeniny.

Inkongruentní teplota tání – teplota, při které se sloučenina rozkládá a vzniká tavenina jiného složení než odpovídá stechiometrickému poměru ve sloučenině.

Inkongruentně tající sloučenina – rozkládá se při peritektické teplotě na jinou pevnou látku a taveninu, které jsou v termodynamické rovnováze.

Tavenina – kapalná fáze, která vzniká ohřevem látky nebo směsi látek nad jejich teplotou tání (tavení).

Likvidus (L) – křivka, nad kterou se systém nachází v kapalně fázi (tavenina)

Křivka likvidu – závislost teploty krystalizace na chemickém složení kapalně fáze. Odpovídá teplotám, při kterých začne tuhnout dvousložková kapalně fáze za vzniku pevného roztoku (u složek neomezeně mísitelných v pevně fázi) nebo se bude vylučovat pevná fáze z roztoku (u složek nemísitelných v pevně fázi).

Solidus (S) – křivka, pod kterou se systém nachází v pevně fázi (krystal)

Křivka solidu – závislost teploty tání na složení pevně fáze (pevného roztoku). Odpovídá teplotám, při kterých začne při ohřevu tát pevný roztok.

Rosný bod – teplota, při které za daného tlaku a daného složení právě začíná kondenzace plynně fáze.

Kritická teplota – nejvyšší teplota, při které lze zkapalnit plyn zvýšením tlaku (kritický tlak, kritický objem).

Eutektikum, eutektický bod (E).

Peritektikum, peritektický bod (P).

Složení soustavy (koncentrace) se většinou udává v atomových (molárních) procentech [at. %], v molárním zlomku nebo v hmotnostním zlomku, resp. v hmotnostních procentech [hm. %].

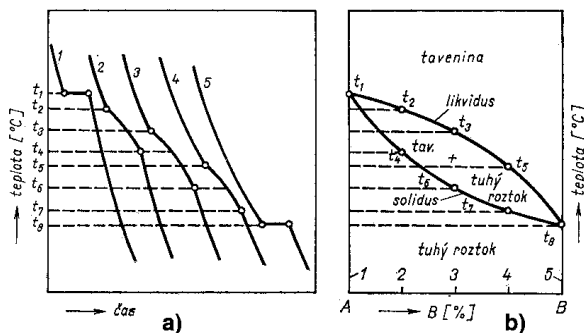
Metody konstrukce stavových fázových diagramů

- Termická analýza – křivky ochlazování slitiny
- DTA (diferenciální termická analýza) – stanovení teplot a entalpie fázových transformací při porovnání křivek ochlazování standardu (např. zlato) a neznámého vzorku.
- Chemická makro- a mikroanalýza – EDX (energieově disperzní rtg. analýza fází), WDX (vlnově disperzní rtg. analýza)
- Metalografie – mikrostrukturní analýza
- Rtg. strukturní analýza (difraktometrie) – typ a parametry mřížky
- Mikrotvrdost – mechanické vlastnosti fází
- Dilatometrie – délkové a objemové změny fází
- Reziometrie – elektrické vlastnosti fází
- Magnetometrie – magnetické vlastnosti fází atd.

Rovnovážné fázové diagramy binárních systémů

Zákonitosti ve fázových diagramech jsou vyjádřeny v teplotních T , tlakových p a koncentračních X závislostech všech přítomných složek a fází, kde koncentrace X přítomných prvků je zásadně udávána v at. %. Fázová data, charakterizující rovnovážné složení koexistujících fází, jsou obvykle prezentována v grafické formě jako diagramy, tj. soubor křivek $T(X)$ ve funkční závislosti teploty a složení fází daného systému za konstantního tlaku nebo nezávadka numerickými hodnotami souřadnic bodů (T, X) , pro něž je soustava v rovnováze. V případě, že některá ze složek vykazuje značnou tenzi par (vypařování) při vysokých teplotách, používá se 3-D znázornění pomocí $p - T - X$ diagramu. Stavový diagram tedy určuje koexistenci fází ve slitině dané koncentrace při konkrétní teplotě a tlaku. Binární soustavy obsahují dvě složky (chemické prvky). Nejdříve vysvětlíme, jakým způsobem znázorňujeme složení soustavy v binárním systému – viz obr. 3.3. Mějme dvě složky A a B, které mohou tvořit různé slitiny. Označujeme je běžně tak, že vyjádříme v procentech hmotnost obou složek vzhledem k celkové hmotnosti slitiny. Závislosti různých vlastností na složení slitiny se vyjadřují v binárních soustavách pomocí diagramů, v nichž je na ose x vyjádřeno složení slitin. V případě, že složka A nebo B mají 100 %-ní zastoupení ve slitině, nejedná se o slitinu, ale o čistý kov.

Teplotní a koncentrační poměry při procesech tuhnutí tavenin lze hodnotit pomocí příslušných křivek solidu a likvidu binárních diagramů či ploch u polykomponentních diagramů. Sestavování diagramů se provádí prostřednictvím křivek chladnutí studované slitiny termickou analýzou v závislosti teplota - čas (obr. 3.3a). Na obr. 3.3b vznikla horní křivka spojením bodů odpovídajících teplotám, při nichž začala kapalná fáze tuhnout. Křivka se nazývá **likvidus** (L). Spodní křivka vznikla spojením bodů odpovídajících teplotám, při nichž ztuhla poslední část kapalně fáze. Křivka se nazývá **solidus** (S). V tomto diagramu existuje nad likvidem kapalná fáze (tavenina), v oblasti pod solidem je tuhý roztok α . Mezi křivkami likvidu a solidu se nachází směs taveniny a tuhého roztoku.



Obr. 3.3 Princip sestavení binárního diagramu A - B s dokonalou rozpustností v kapalně i pevné fázi

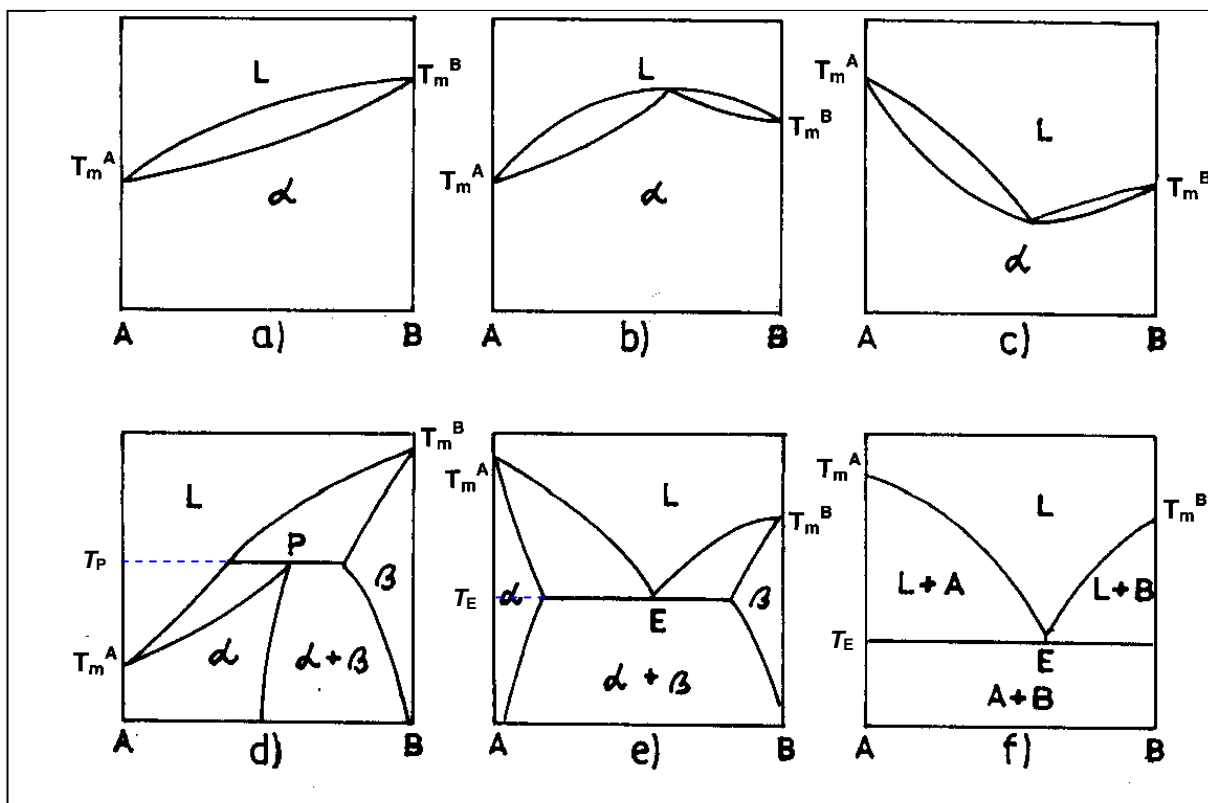
- Křivky ochlazování čistých látek 1, 5 a slitin 2, 3, 4 v závislosti teplota – čas.
- Binární diagram systému A - B v závislosti teplota – složení.

Všechny úvahy o poměrech v binárních systémech vycházejí z povahy **vzájemné rozpustnosti** složek A a B v závislosti na teplotě, tlaku a složení. Složky A a B jsou navzájem buď zcela rozpustné (obr. 3.3b), omezeně rozpustné v kapalně fázi nebo téměř nerozpustné v pevné fázi. Omezená rozpustnost se může vyskytovat i v pevné fázi jako tuhé roztoky α a β složek A a B. Pod pojmem složky A, B rozumíme obecně jak chemické prvky, tak chemické sloučeniny anorganické či organické, které jsou definovány svou teplotou tání, entalpií tání, složením a mají své singulární vlastnosti (uhlík ve formě grafitu nebo diamantu, cementit Fe_3C).

Holandský chemik H.W. Bakhuis Roozeboom rozřídil binární diagramy do pěti základních typů - obr. 3.4. V obr. 3.4a), 3.4b), 3.4c) se jedná o dokonalou rozpustnost složek A a B v kapalně i pevné fázi za tvorby tuhého roztoku α , přičemž v obr. 3.4a) jde o tzv. **ideální typ** diagramu - typ I. V obr. 3.4b) jde o typ II s **maximem na křivkách likvidu a solidu**, jehož teplota fázové přeměny je vyšší než teploty tání T_m^A a T_m^B obou složek. V obr. 3.4c) se jedná o typ III s **minimem na křivkách likvidu a solidu**, jehož teplota je nižší než teploty tání T_m^A a T_m^B obou složek A i B.

Na obr. 3.4d) je prezentován diagram typu IV s tzv. **peritektickou reakcí** $\alpha \leftrightarrow L + \beta$ [P] izotermní teplotě T_P dochází k reakci mezi kapalnou fází L a tuhým roztokem β za vzniku zcela nového tuhého roztoku α , jehož složení odpovídá koncentraci bodu P. Teplota peritektické reakce T_P leží vždy mezi teplotami tání T_m^A a T_m^B obou základních složek. V tomto peritektickém diagramu prvek B zvyšuje teplotu tání základní složky A.

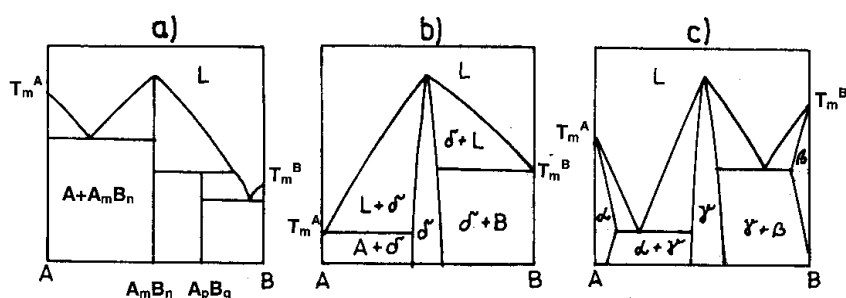
Rovnovážný binární diagram typu V je charakteristický významnou **eutektickou reakcí** $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ - viz obr. 3.4e). Při teplotě T_E končí existence kapalně fáze L o koncentraci bodu E za vzniku dvou tuhých roztoků α a β . Tyto tuhé roztoky mají při eutektické teplotě maximální rozpustnost druhých složek. Teplota eutektické reakce T_E je vždy nižší než teploty tání T_m^A a T_m^B obou základních složek. V tomto eutektickém systému prvek (příměs) B vždy snižuje teplotu tání základní složky A a rovněž prvek A (coby příměs) snižuje teplotu tání složky B.



Obr. 3.4 Základní typy binárních diagramů složek A - B podle Roozebooma

- a) typ I - dokonalá rozpustnost složek v kapalně i pevné fázi,
 - b) typ II - dtto s maximem na křivkách likvidu a solidu,
 - c) typ III - dtto s minimem na křivkách likvidu a solidu,
 - d) typ IV - diagram s peritektickou reakcí: t.r. $\alpha \leftrightarrow$ tav. L + t.r. β ,
 - e) typ V - diagram s eutektickou reakcí: tav. L \leftrightarrow t.r. α + t.r. β ,
 - f) typ Va - diagram s eutektickou reakcí tav. L \leftrightarrow kryst. A + kryst. B a úplnou nerozpustností složek v pevném stavu,
- t.r. – tuhý roztok, tav. L – kapalná fáze (tavenina), kryst. – krystalická fáze.

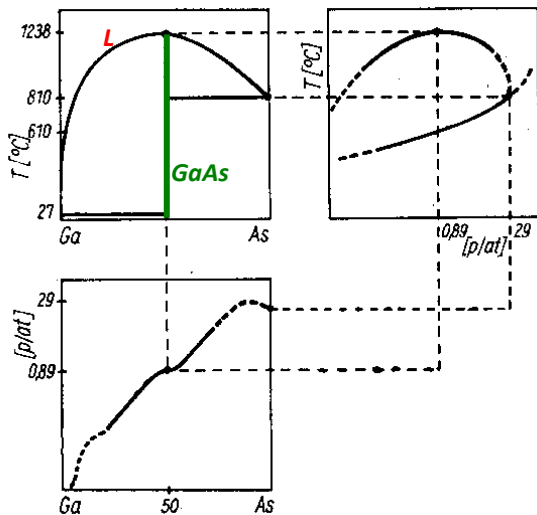
Na obr. 3.4f) je znázorněn diagram typ Va s eutektickou reakcí $L \leftrightarrow A + B$, tj. s úplnou nerozpustností složek v pevném stavu. Dvoufázová struktura takového eutektika je tvořena čistými složkami A a B, nikoli jejich tuhými roztoky. V praxi však existují složitější systémy, v nichž se vyskytují **stechiometrické chemické sloučeniny** typů A_mB_n , A_pB_q se singulárními vlastnostmi - teplota tání, stechiometrická koncentrace - obr. 3.5a) nebo jejich omezené tuhé roztoky a různé fáze - obr. 3.5b), 3.5c), intersticiální a substituční tuhé roztoky, Hume-Rotheryho elektronové sloučeniny s poměrem valenčních elektronů k zúčastněným atomům v poměrech 3:2 (CuZn), 21:13 (Cu₅Zn₈), 7:4 (CuZn₃), Lavesovy fáze typu AB_2 , σ - fáze, metaloidy (Fe₃C, ZrH₄), intermetalické sloučeniny (Ni₃Al). Stechiometrické chemické sloučeniny se vyskytují buď jako kongruentní sloučeniny A_mB_n vznikající z kapalně fáze přímo při singulární teplotě nebo jako inkongruentní sloučeniny A_pB_q vznikající izotermickým rozpadem podle reakce $kryst. A_mB_n + L \leftrightarrow kryst. A_pB_q$ při peritektické teplotě – obr. 3.5a).



Obr. 3.5 a) Diagram se stechiometrickou kongruentní sloučeninou A_mB_n vznikající z kapalně fáze a inkongruentní sloučeninou A_pB_q vznikající izotermickým rozpadem $A_mB_n + L$

- b) Diagram s intermetalickou fází δ s proměnlivým složením a tzv. monotektiky u obou základních složek A, B
- c) Diagram s tuhými roztoky α , β a fází γ

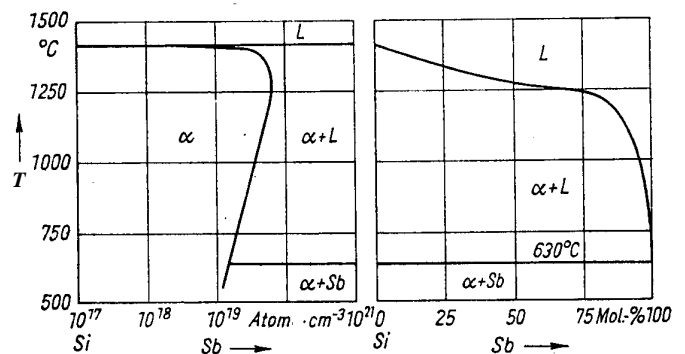
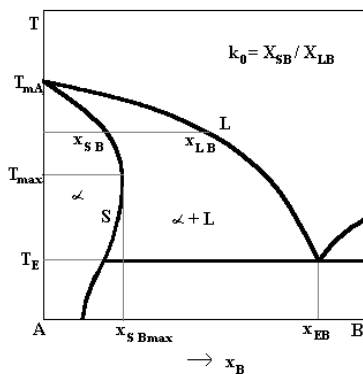
Zvláštním typem jsou binární diagramy s tzv. **monotektikem**, které se vyskytují na straně přilehlé čisté složce a teplota jeho vzniku je prakticky téměř identická s teplotou tání této složky - viz obr. 3.5b).



U polovodičových sloučenin typu $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ bývají často jedna nebo obě základní složky těžké (prchavé). Syntéza a výroba monokrystalů GaP, GaAs, CdTe o přesné stechiometrickém složení je mnohem obtížnější, protože se musí pracovat s přetlakem prchavé složky. V obr. 3.6 je znázorněn binární diagram Ga - As v projekcích $T - X$, $p - X$ a $T - p$. Sloučenina arsenidu galia je tvořena 50 at. % Ga a 50 at. % As a krystalizuje při teplotě 1238 °C za tlaku arsenu 0,09 MPa (0,89 at). Za normálních tlakových poměrů by docházelo při této teplotě a tlaku k disociaci sloučeniny GaAs a k úbytku As v tavenině. Proto je pro přípravu kvalitních krystalů nutný přetlak par arsenu, který zabrání odpařování arsenu z taveniny (viz $T - p$ diagram na obr. 3.6).

Obr. 3.6 Fázový diagram $p - T - X$ systému Ga - As

Retrográdní rozpustnost lze nejlépe pozorovat na charakteristickém průběhu křivky solidu v binárním systému A - B na obr. 3.7a). Retrográdní rozpustnost je jev, kdy maximum koncentrace $X_{SB \max}$ příměsi B v základní látce A při teplotě T_{\max} je vyšší než koncentrace při eutektické teplotě T_E . Tento jev zpětné rozpustnosti se projevuje v takových systémech A - B, kdy teplota tání T_m^A rozpouštědla A značně převyšuje teplotu eutektické přeměny T_E . Retrográdní rozpustnost příměsi se vyskytuje jak u elementárních polovodičů Si a Ge, tak u polovodičových sloučenin typu $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$... Na obr. 3.7b) je uveden konkrétní příklad retrográdní rozpustnosti Sb v křemíku.

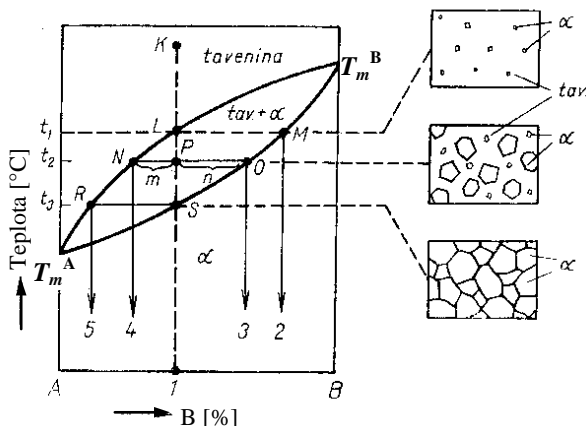


a) Retrográdní rozpustnost příměsi B v základní látce A

b) Část binárního diagramu systému Si - Sb

Obr. 3.7 Charakter retrográdní rozpustnosti v solidu

Ideální typ binárního diagramu (obr. 3.3, 3.4a, 3.8)



ANIMACE
č. 2
FÁZOVÉ DIAGRAMY
[EXE]

Obr. 3.8 Binární diagram I. typu dle Roozebooma se schematickým znázorněním struktury slitiny 1 při třech různých teplotách

Na obr. 3.8 je binární diagram soustavy tvořené dvěma složkami A a B s dokonalou mísitelností v kapalném stavu i v tuhém stavu. Budeme sledovat, jakým způsobem probíhá přeměna taveniny slitiny na tuhý roztok. Tuhý roztok označíme α . Zvolme slitinu 1, která obsahuje 40 % složky B. Slitina 1 je v bodě K v tekutém stavu. Necháme ji pomalu ochlazovat. Z bodu K do bodu L probíhá pouze ochlazování taveniny. Při teplotě taveniny t_1 se začnou v tavenině objevovat a růst první krystalky tuhého roztoku α . Jejich složení však nebude shodné se složením slitiny 1, tj. 40 % B. Složení prvních krystalů tuhého roztoku α při teplotě t_1 najdeme na křivce solidu a je určeno bodem M. Podle obr. 3.8 je odečteme na ose složení jako slitinu o složení 2. Stav struktury v objemu slitiny těsně pod teplotou t_1 je na obr. 3.8 vpravo. Měla-li tavenina těsně nad bodem L složení 1, pak po vzniku prvních krystalů tuhého roztoku 2, které jsou bohatší na složku B, se tavenina ochudila o složku B. Další krystaly tuhého roztoku, které vznikají po ochlazení taveniny, mají obsah složky B nižší ve srovnání s krystaly, které vznikly při teplotě t_1 . Rozdílnost složení tuhého roztoku se neprojevuje jen v různém složení krystalů rostoucích při odstupňovaných teplotách. Složení se mění i uvnitř jednotlivých krystalů.

Ochlazováním taveniny rostou již dříve vzniklé krystaly, další krystaly vznikají nově. Krystaly tuhého roztoku budou mít při teplotě t_2 složení 3, což podle obr. 3.8, odpovídá bodu O na křivce solidu. Tavenina při teplotě t_2 bude mít složení odpovídající bodu N na křivce likvidu (bod 4). **Složení taveniny se mění podle křivky likvidu, složení krystalické fáze podle křivky solidu.** Při teplotě t_2 je stav struktury v objemu slitiny znázorněn opět vpravo na obr. 3.8: v tavenině je určité množství různě velkých krystalů tuhého roztoku α . Nyní určíme množství tuhého roztoku α , který vznikl z taveniny během jejího tuhnutí v teplotním intervalu $t_1 - t_2$.

Množství tuhé fáze i taveniny určíme pomocí pákového pravidla. Celkové množství slitiny bude úměrné (budeme používat znaménka rovnosti) úsečku NO. Složení slitiny 1, vyznačené na obrázku obr. 3.8 čárkovanou čarou, rozděluje úsečku NO na dva úseky: $NP = m$ a $PO = n$. Množství krystalů tuhého roztoku α a množství taveniny je dáno poměrem

$$\frac{m}{n} = \frac{NP}{PO} = \frac{\text{množství krystalů tuhého roztoku } \alpha}{\text{množství taveniny } L}$$

Poměr množství krystalů tuhého roztoku k množství taveniny je dán obráceným poměrem úseků na úsečce rovnoběžné s osou složení, omezené body na likvidu a solidu při příslušné teplotě. Množství tuhého roztoku vyjadřuje úsek m , dotýkající se likvidu a množství taveniny vyjadřuje úsek dotýkající se solidu, tj. úsek n .

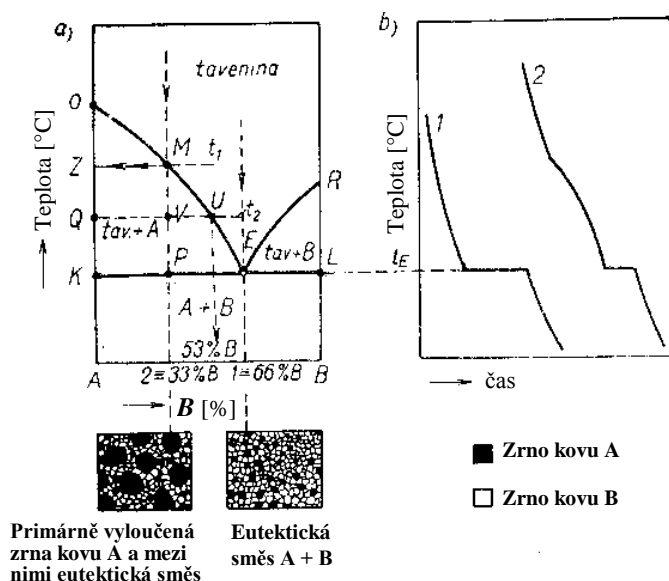
Celkové množství (objem) vzniklých krystalů při teplotě t_2 určíme ze vztahu $m_s [\%] = 100 NP/NO$.

Celkové množství (objem) zbývajících taveniny při teplotě t_2 určíme ze vztahu $m_L [\%] = 100 PO/NO$.

Při teplotě t_3 ztuhnou poslední zbytky taveniny. Úsečka RS představuje 100 % tuhého roztoku α . Tvar a velikost zrn tuhého roztoku se při ochlazování slitiny od teploty t_3 do normální teploty nemění. I. typ binárního systému podle Roozebooma tvoří např. dvojice Ni – Cu, W – Mo, Pd – Ag, Ag – Au, Pt – Au, Pd – Au a další.

Eutektický typ binárního diagramu s úplnou nerozpustností složek v pevném stavu – typ Va

(obr. 3.4f a 3.9).



Obr. 3.9 Binární diagram Va typu podle Roozebooma s úplnou nerozpustností složek v pevném stavu

- a) binární diagram spolu se strukturami slitin 1 a 2
- b) křivky chladnutí slitin 1 a 2

Ze dvou kovů A a B, které jsou v tuhém stavu vzájemně dokonale nerozpustné, můžeme připravit řadu slitin různého složení. Termickou analýzou je možno získat křivky chladnutí – obr. 3.9b) každé z připravených slitin a

sestrojit binární diagram. Představujeme **diagram Va typu podle Roozebooma**. Likvidus tvoří spojnice bodů *OMUER*, solidus úsečka *KL* a dále úsečky *OA* a *RB*. Nad likvidem je oblast taveniny. Charakteristickým místem diagramu je bod, v němž se stýkají likvidus a solidus: bod *E*. Slitina 1 se složením bodu *E* se nazývá **eutektická slitina** a bod *E* – **eutektický bod**. Eutektický bod je společný likvidu i solidu. Z toho plyne, že nad eutektickým bodem existuje ve slitině tavenina, pod ním tuhá krystalická látka. Tuhnutí taveniny eutektického složení probíhá při konstantní teplotě t_E , které říkáme **eutektická teplota**.

Křivka ochlazování eutektické slitiny má podobný charakter jako křivka tuhnutí čistého kovu, vykazuje časovou prodlevu. Při eutektické teplotě probíhá reakce



Tavenina eutektického složení se rozpadá na zrnka kovu A a zrnka kovu B. Jemnozrné směsi A + B říkáme **eutektická směs** nebo **eutektikum**. Na obr. 3.9a) je znázorněna struktura eutektické směsi. Zrnka kovu A v eutektiku jsou černá, zrnka kovu B bílá. Množství kovu B v eutektické směsi těsně po proběhnutí eutektické reakce při teplotě t_E můžeme ověřit pákovým pravidlem. Úsečka *KL* vyjadřuje 100 % slitiny. Úsek vyjadřující množství kovu B je podle pákového pravidla na odvrácené straně od kovu B a je jím tedy úsek *KE*. Vztáhneme-li úsek *KE* k celkovému množství slitiny a vynásobíme-li vzniklý poměr 100, dostaneme hledané množství kovu B v eutektiku v %:

$$100 \text{ KE} / \text{KL} = 100 \cdot 66/100 = 66 \% \text{ B}.$$

Úsečky *KE* a *KL* jsme vyjádřili v procentech složky B.

Nyní popíšeme chladnutí slitiny 2, obsahující 33 % složky B. Při ochlazování taveniny se v ní v okamžiku odpovídajícímu bodu *M* na likvidu začnou vylučovat krystaly čistého kovu A. Při teplotě počátku tuhnutí t_1 vyjadřuje úsečka *ZM* celkové množství taveniny. Klesá-li pomalu teplota z t_1 na t_2 , přibývá v tavenině množství vyloučeného kovu A. Při teplotě t_2 vypočteme množství vyloučeného kovu A podle pákového pravidla: celkové množství slitiny je dáno při teplotě t_2 úsečkou *QU*, množství taveniny je úměrné úseku *QV*. Hledanému množství vyloučeného kovu A při teplotě t_2 odpovídá úsek *VU*. Složení odpovídající bodu *U* je 53 % B. Množství vyloučeného kovu A je při teplotě t_2

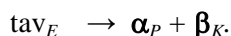
$$100 \text{ VU}/\text{QU} = 100 (53 - 33) / 53 = 38 \% \text{ A}.$$

Během tuhnutí se mezi teplotami t_1 a t_2 změnilo složení taveniny z původních 33 % B na 53 % B. Obsah složky B v tavenině vzrostl. Je tomu tak proto, že se tavenina ochudila o vyloučenou složku A. Při eutektické teplotě bude mít tavenina složení bodu *E*, tj. eutektické složení v našem případě rovné 66 % B. Těsně nad eutektickou teplotou t_E bude úsečka *PE* vyjadřovat množství vyloučené složky A, úsečka *KP* množství taveniny. Protože má zbylá tavenina eutektické složení, přemění se eutektickou reakcí na eutektikum. Jelikož v našem případě se úsečky *KP* a *PE* sobě rovnají, je ve struktuře 50 % eutektika a 50 % primárně vyloučených zrn kovu A. Struktura slitiny 2 po úplném ztuhnutí je na obr. 3.9a). Primárně vyloučená zrna kovu A z taveniny jsou v obrázku vyznačena černě, mezi nimi je eutektická směs tvořená zrnky kovu A a kovu B. V diagramu na obr. 3.9 je v oblasti pod eutektickou teplotou t_E dvoufázová struktura tvořená kovem A a kovem B. V oblasti nalevo od eutektického bodu budou ve struktuře pod eutektickou teplotou primárně vyloučená zrna kovu A a eutektikum *E*, v oblasti napravo od eutektického bodu bude struktura tvořena primárními zrny kovu B a eutektikem *E*.

Eutektický typ binárního diagramu s omezenou rozpustností složek v pevném stavu – typ V

(obr. 3.4e a 3.10).

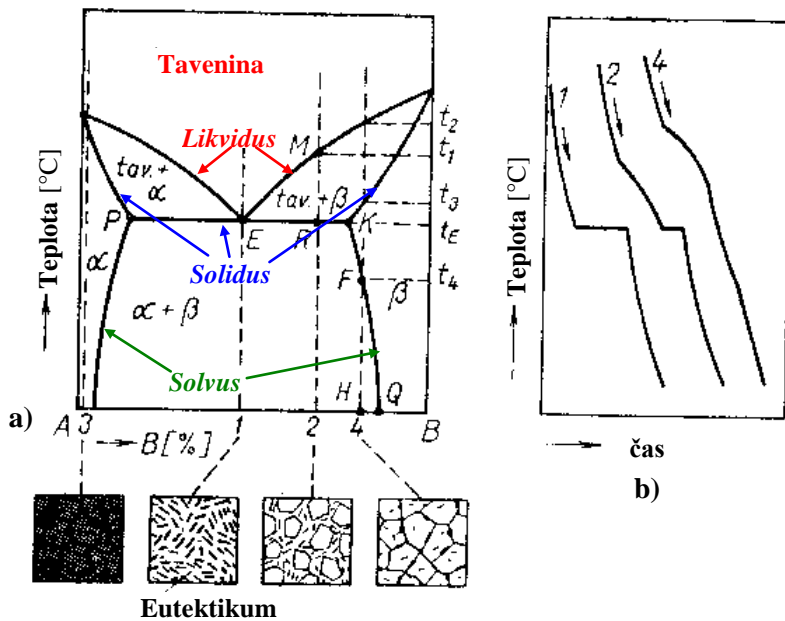
Diagram je velmi podobný diagramu Va typu. Liší se od něho pouze oblastmi tuhých roztoků α a β – viz obr. 3.10a). Má rovněž eutektický bod *E*. Ochlazujeme-li taveninu eutektické slitiny 1, pak se při teplotě t_E tavenina přemění na eutektikum, které je tvořeno tuhým roztokem α o složení bodu *P* a tuhým roztokem β o složení bodu *K*. Eutektickou reakci v tomto typu diagramu zapíšeme:



Množství tuhých roztoků v eutektiku vypočteme podle pákového pravidla: úsečka *PK* představuje 100 % slitiny, úsek *EK* množství tuhého roztoku α , úsek *PE* množství tuhého roztoku β . Platí

$$\alpha / \beta = \text{EK} / \text{PE}.$$

Při dalším chladnutí slitiny se pod teplotou t_E mění rozpustnost odpovídajících složek v tuhých roztocích α i β . Přebytečné atomy složek opouštějí krystaly tuhých roztoků, takže složení tuhých roztoků se mění podle křivek rozpustnosti (křivky solvu). Uskutečňuje se to přechodem části atomů B z tuhého roztoku α do existujících částic tuhého roztoku β a podobným přechodem atomů A z tuhého roztoku β do existujících částic α . Ve struktuře eutektické slitiny na obr. 3.10a) je tuhý roztok α zakreslen černě, tuhý roztok β bíle.



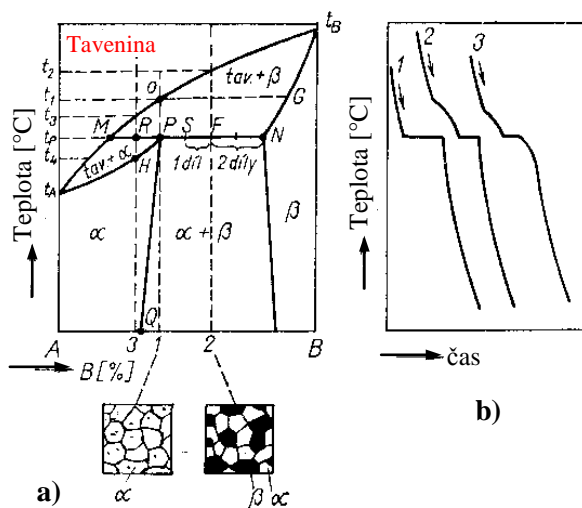
Obr. 3.10 Binární diagram V typu podle Roozebooma s omezenou rozpustností složek v pevném stavu

- a) binární diagram spolu se strukturami slitin 1, 2, 3, 4
- b) křivky chladnutí slitin 1, 2, 4

Popíšeme ochlazování slitiny 2. Mezi teplotami t_1 a t_E se z taveniny vylučuje tuhý roztok β . Jeho zrna jsou zakreslena schematicky ve struktuře na obr. 3.10a) bíle. Složení taveniny při eutektické teplotě odpovídá opět bodu E. Množství taveniny, která se po vyloučení zrn tuhého roztoku β přemění na eutektikum, je RK/EK 100 %. Tuhnutí eutektika v tomto diagramu bylo popsáno výše. Struktura slitiny 2 je uvedena na obr. 3.10a). Primárně vyloučené větší částice tuhého roztoku β jsou na obrázku bílé, eutektikum je zakresleno stejně jako v předešlém případě. Křivky chladnutí slitin 1, 2 a 4 jsou na obr. 3.10b).

Ochlazování slitiny 3 probíhá stejným způsobem jako ochlazování slitiny 2 v diagramu na obr. 3.8. Výslednou strukturou je homogenní tuhý roztok α . Podobným způsobem chladne slitina 4: až do teploty t_4 bodu F v diagramu na obr. 3.10 je chladnutí slitiny 4 shodné s chladnutím slitiny 3. Křivka omezené rozpustnosti KFQ ohraničuje oblast existence tuhého roztoku β . Překročí-li teplota slitiny t_4 , začnou se v tuhém roztoku β vytvářet částice tuhého roztoku α . Ve struktuře slitiny 4 na obr. 3.10 jsou tyto částice zakresleny jako malé černé útvary jak uvnitř zrn tuhého roztoku β , tak i na jejich hranicích. Podle diagramu V typu krystalizují systémy jako např. Bi – Sn, Ni – Au...

Peritektický typ binárního diagramu – typ IV (obr. 3.4d a 3.11).



Obr. 3.11 Binární diagram IV typu podle Roozebooma

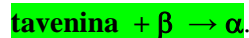
- a) binární diagram spolu se strukturami slitin 1 a 2
- b) křivky chladnutí slitin 1, 2, 3

Podobnou reakcí, jako je eutektická reakce, je **reakce peritektická**. Její princip vysvětlíme v diagramu na obr. 3.11, který představuje **diagram IV typu podle Roozebooma**. Rozdíl mezi diagramy IV a V typu je v tom, že v diagramu IV typu leží teplota tání jedné složky, v našem případě složky A, níže než je eutektická teplota. Této teplotě v diagramu IV typu odpovídá **peritektická teplota t_P** .

Ochlazujeme slitinu 1 v digramu na obr. 3.11. Dosáhne-li tavenina při ochlazování teploty t_1 v bodě O , začnou se v ní tvořit krystaly tuhého roztoku β o složení bodu G . Těsně nad peritektickou teplotou t_p je celkové množství slitiny úměrné úsečce MP . Poměr množství tuhého roztoku β k množství taveniny je

$$\beta / \text{tavenina} = MP / PN.$$

Při peritektické teplotě odpovídá složení taveniny bodu M , složení tuhého roztoku β bodu N . Při peritektické teplotě reagují spolu tavenina a tuhý roztok β tak, že vznikne jediný tuhý roztok α o složení bodu P . Tato reakce se nazývá **peritektická** a zapisujeme ji ve tvaru:



Peritektická reakce probíhá v každém konkrétním binárním systému podle stálých hmotnostních poměrů. V binárním systému na obr. 3.11a) reagují při peritektické reakci dva díly taveniny PN s jedním dílem tuhého roztoku MP . Výsledkem reakce je **vznik tuhého roztoku α** . Struktura slitiny 1 je tvořena zrnny tuhého roztoku α . Křivka ochlazování slitiny 1 je na obr. 3.11b). Peritektická reakce, stejně jako eutektická reakce, vyvolá na křivce chladnutí prodlevu. Při dalším ochlazování slitiny 1 pod peritektickou teplotou se z tuhého roztoku α vyloučí krystaly tuhého roztoku β následkem omezené rozpustnosti podle čáry PQ .

Ochlazování slitiny 2 z oblasti taveniny probíhá tak, že mezi teplotami t_2 a t_p se z taveniny primárně vyloučí tuhý roztok β , jehož množství těsně před dosažením t_p

$$\beta_N = 100 MF / MN [\%].$$

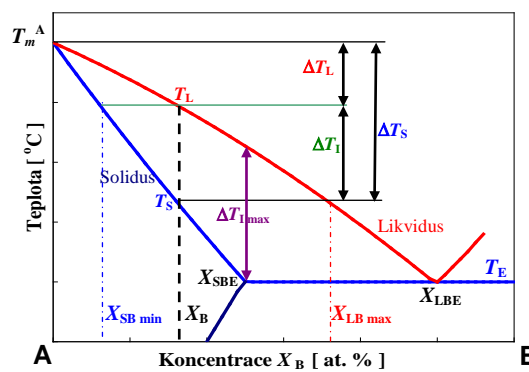
Pro peritektickou reakci je těsně nad teplotou t_p k dispozici tavenina v množství

$$tav_M = 100 FN / MN [\%].$$

Ve struktuře slitiny 2 na obr. 3.11a) jsou zrna primárně vyloučeného tuhého roztoku β znázorněna černě, zrna tuhého roztoku α bíle.

Ochlazování slitiny 3 probíhá takto: Mezi teplotami t_3 a t_p se tuhý roztok β vyloučí z taveniny jen v malém množství ve srovnání s předchozími dvěma případy. Při peritektické teplotě t_p se z celkového množství taveniny zúčastní peritektické reakce jen její část. Vyloučený tuhý roztok β se peritektické reakce ve slitině 3 zúčastní všech. Zbytek taveniny se pod peritektickou teplotou mezi teplotami bodů R a H přemění na tuhý roztok α . Ve struktuře slitiny 3 není nutné rozlišovat zrna tuhého roztoku α vzniklá peritektickou reakcí od zrn tuhého roztoku α vzniklých z taveniny pod peritektickou teplotou. Křivka ochlazování slitiny 3 je na obr. 3.11b).

Krystalizace slitin se od krystalizace čistých kovů příliš neliší. U většiny reálných slitin probíhají při jejich ochlazování v tuhém stavu pochody, zejména fázové přeměny, vyvolané obvykle změnou modifikace jedné nebo dvou složek.



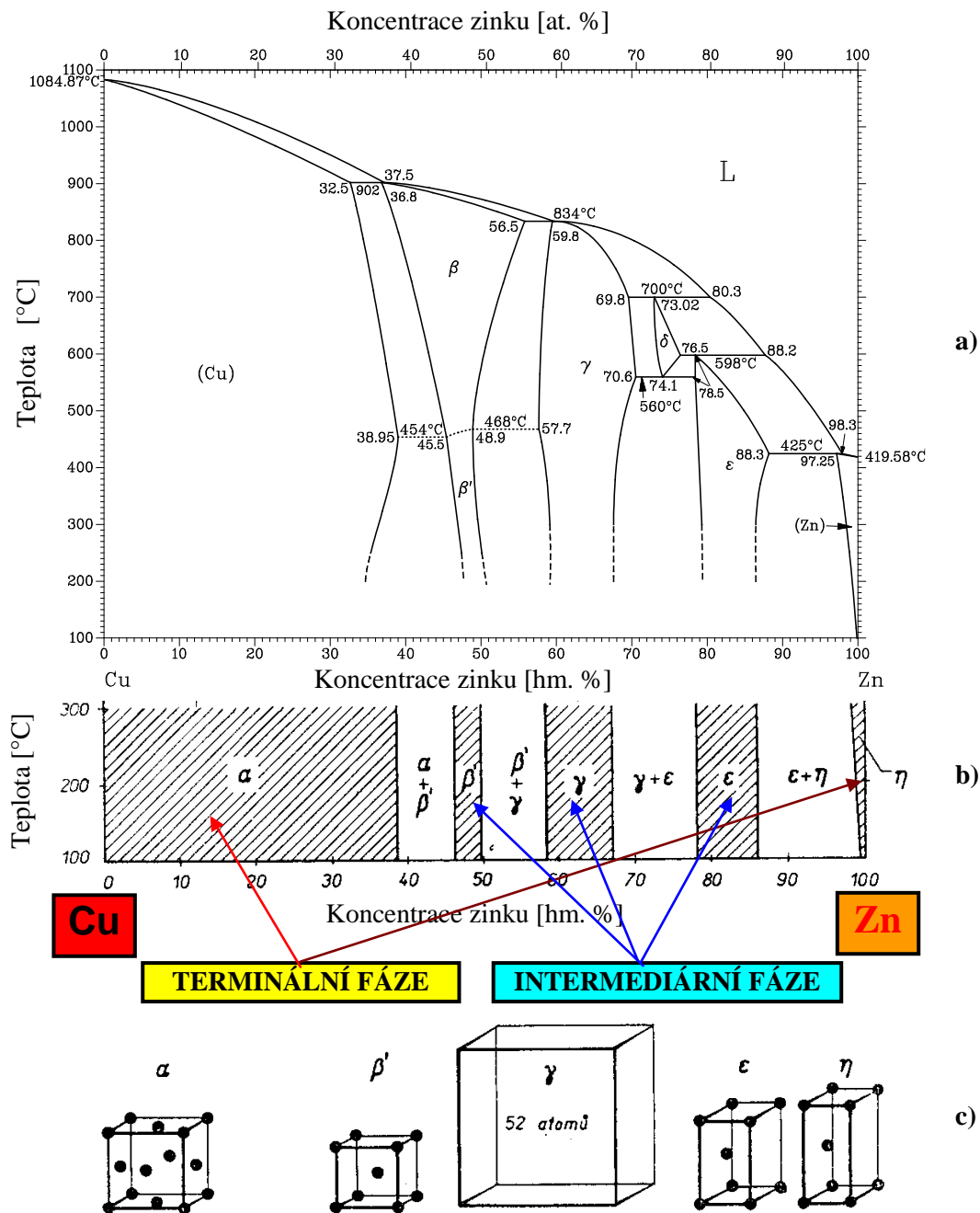
Obr. 3.12 Definice šířky intervalu tuhnutí

Šířka intervalu tuhnutí $\Delta T_I = T_L - T_S$, tj. teplotní rozdíl mezi likvidem T_L a solidem T_S pro dané složení X_B tuhého roztoku α svědčí o tom, že při každé teplotě v tomto intervalu existuje dvoufázová krystalizační oblast v termodynamické rovnováze s odlišným složením v rozsahu $X_{SB \min}$ až $X_{LB \max}$ (obr. 3.12). Čím širší je tento interval tuhnutí, tím větší bude chemická i strukturní nehomogenita v daném tuhém roztoku. V intervalu tuhnutí se v závislosti na kinetice procesu formují zvláštní morfologické útvary zvané dendrity – viz kap. 8.2. V průběhu krystalizace dochází i k změnám v objemu krystalů (vznik smršťovací poréznosti u většiny kovů nebo zvětšení objemu - např. fázová transformace v systému voda \rightarrow led, krystaly polovodičů).

3.3 KRYSTALICKÁ STAVBA FÁZÍ V KOVOVÝCH SOUSTAVÁCH

Slitiny

- vznikají z několika kovů, v některých případech se jedná o slitiny kovů a nekovů,
- mají kovové vlastnosti, splňují požadavky na kovové materiály,
- technická praxe využívá přednostně slitiny kovů,
- mají krystalický charakter,
- v téže kovové soustavě se vyskytuje obvykle několik fází, které se liší krystalovou strukturou.



Obr. 3.13 Přehled fází a typů struktur v systému měď – zinek

- a) Rovnovážný diagram binárního systému Cu – Zn
 b) Koncentrační oblasti výskytu jednotlivých fází v rozmezí teplot 100 až 300 °C
 c) Krystalografické struktury jednotlivých fází v systému Cu – Zn

Binární diagram soustavy měď - zinek

Na obr. 3.13 je zobrazen binární diagram systému Cu – Zn. Slitiny tohoto systému se nazývají **mosazi**. Z grafu na obr. 3.13a) je patrné, že diagram je poměrně komplikovaný s výskytem oblastí tuhých roztoků mědi (terminální

fáze α Cu) s maximální rozpustností zinku 39 hm. % Zn při teplotě okolo 450 °C. Měď se v zinku rozpouští mnohem méně a tuhý roztok η Zn obsahuje maximálně 2,75 hm. % Cu při teplotě 425 °C. S poklesem teploty se rozpustnosti obou kovů v matricích snižují, zejména v případě zinku. α mosaz má značný význam v elektrotechnice tím, že snižuje cenu součástek za současného zlepšení některých mechanických vlastností, přičemž slitina si zachovává poměrně dobrou elektrickou i tepelnou vodivost. V případě tuhého roztoku α v systému Cu – Zn mluvíme o částečné rozpustnosti zinku v mědi.

Při vyšších koncentracích Zn v Cu vznikají v systému Cu - Zn **intermediární** neboli **sekundární fáze** ve formě tuhých roztoků β' , γ , δ a ϵ . Tuhé roztoky se širokými intervaly homogenity (jako jsou třeba směsné fáze α a γ na obr. 3.13a) nazýváme někdy **bertolidy**, zatímco tuhé roztoky s úzkými intervaly homogenity (jako je třeba slitina δ) označujeme jako **daltonidy** či **intermetalické sloučeniny**.

Na obr. 3.13c) jsou zakresleny strukturální mřížky jednotlivých fází v systému měď – zinek. Všechny slitiny dané homogenní oblasti mají stejnou krystalovou strukturu (mřížku). Každá z fází existuje ve vymezeném intervalu koncentrací a teplot. Struktura fáze γ je složitá a je složena z 27 mřížek β' , mřížka fáze γ má 52 atomů a trojnásobnou délku hrany oproti β' .

Obdobný sled fází je také v soustavách Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Sn, Ag-Zn, Ag-Cd, Au-Zn.

3.3.1 Klasifikace fází kovových soustav

Krystalovou strukturu kovů ovlivňují tzv. **Lavesovy faktory**. Jedná se o tři geometrické podmínky:

- princip nejmenšího objemu,
- princip nejvyšší souměrnosti,
- princip nejmenších spojnic.

Tyto principy platí nejen u kovů, ale také u kovových soustav. Vlastní podstata těchto pravidel vychází z **vazebných sil mezi částicemi v krystalové struktuře**.

Krystalovou strukturu fází určují tzv. **Hume - Rotheryho faktory**. Jedná se o tyto charakteristiky:

- velikostní faktor,**
- koncentrace elektronů,**
- elektrochemický faktor.**

Všechny faktory působí současně.

Má-li jeden dominující postavení → jednoduchá struktura, jsou-li rovnocenné → složitá struktura.

1. Velikostní faktor

Toto pravidlo určuje, za jakých podmínek se mohou ukládat do krystalové mřížky cizí atomy s rozdílnou velikostí. Ve vrstvách i mezi vrstvami existují dutiny; velikost závisí na poloměru atomů a typu mřížky. Bez porušení mřížky lze provést dvě úpravy – viz obr. 3.2:

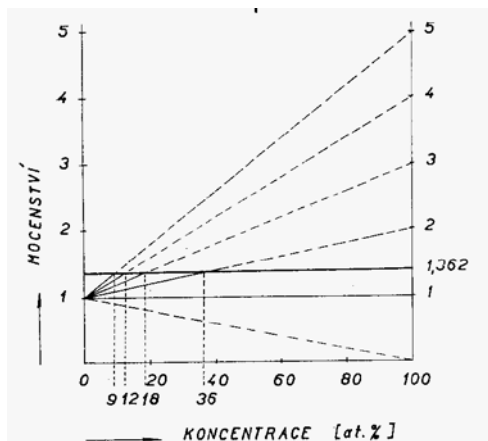
Náhrada částice částicí jiného druhu - **substituční fáze** (velikostní faktor $\pm 15\%$)

Obsazení prostoru mezi atomy (částicemi) v mřížce - **intersticiální fáze** (velikostní faktor **0,59**).

Oblast **příznivých velikostních faktorů** je typická pro slitiny mědi.

Vliv **elektrochemické afinity** (příbuznosti) prvků: Čím bližší jsou elektrochemické vlastnosti kovů, tím roste i jejich vzájemná rozpustnost a naopak.

Se zvětšujícím se rozdílem elektrochemických vlastností roste sklon k tvorbě chemických sloučenin.



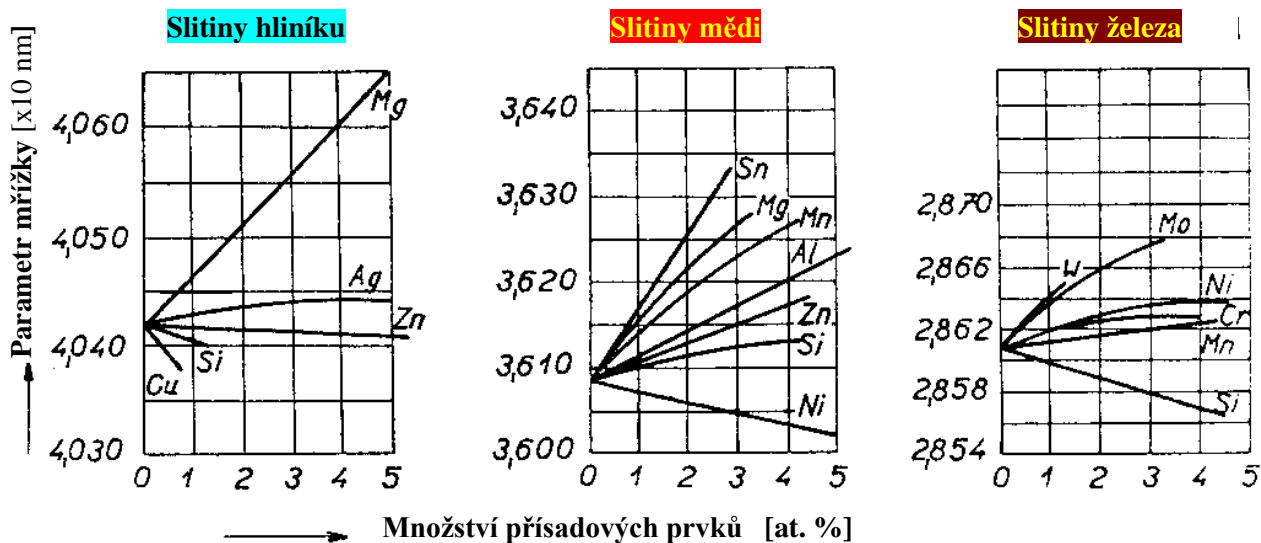
Vliv poměru valenčních elektronů - za jinak příznivých poměrů (velikostní faktor, elektrochemické vlastnosti):

Valence kovu základního a přídavného jsou **stejně** - vznik tuhých roztoků s větším rozmezím koncentrací.

Se **vzrůstající valencí** přídavného kovu se rozmezí **rozpustnosti** v tuhém stavu **zmenšuje** - viz obr. 3.14.

Obr. 3.14 Vliv mocenství přídavného prvku v matici jednomocného základního kovu s KPC mřížkou a elektronovou koncentrací 1,362. Pro pětímocný prvek je max. rozpustnost 9 at. %, pro čtyřmocný max. 12 at. %, pro trojmocný 18 at. %, dvojmocný 36 at. % a jednomocný má rozpustnost v uvedeném kovu úplnou (neomezenou).

Substituční atomy příměsí mívají obvykle rozdílné atomové poloměry oproti základnímu kovu. Při jejich zabudování dochází k distorzi mřížky kovu tlakovými či tahovými napětími, jak vyplývá z obr. 2.10. Vliv přísadových prvků na změnu parametrů krystalové mřížky ve slitinách hliníku, mědi a železa dokumentuje obr. 3.15.

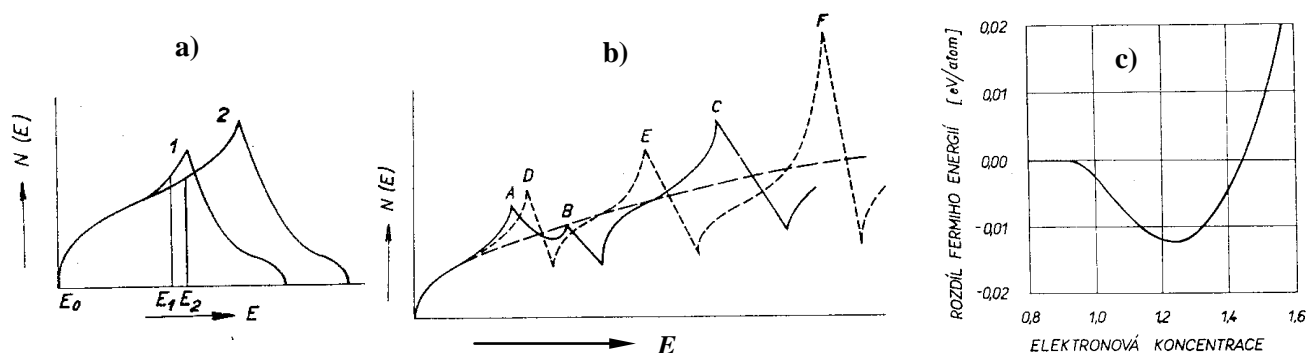


Obr. 3.15 Vliv přísadových prvků na změnu parametrů krystalové mřížky ve slitinách hliníku, mědi a železa

2. Elektronová koncentrace - počet valenčních elektronů připadajících ve strukturní mřížce na 1 atom.

Čisté kovy - odpovídá mocenství prvku: Cu - 1, Zn - 2, apod.

Slitiny - koncentrace vyjádřena i zlomky, např. 50 at.% Cu + 50 at.% Zn odpovídá 3/2 elektronu na atom.



Obr. 3.16 Hustota energetických stavů v závislosti na energii

Na obr. 3.16 je zobrazena hustota energetických stavů v závislosti na energii

- Pro 2 zóny o rozdílném počtu elektronů. Protože $E_1 < E_2$, má slitina sklon krystalizovat ve struktuře, která přísluší zóně 1.
- Pro KPC mřížku /plná čára/, pro KSC /čárkovaná čára/ a podle teorie volných elektronů /parabolická křivka/.
- Rozdíl Fermiho energií struktur A1 a A2 se mění s elektronovou koncentrací. Jsou uvedeny energetické poměry, tj. rozdíl Fermiho energie obou struktur pro různé hodnoty elektronové koncentrace.

3. Elektrochemický faktor

- zahrnuje elektrochemické vlastnosti prvků,
- je projevem vazebních sil mezi jednotlivými částicemi,
- hlavní klasifikační kritérium fází kovových soustav.

Strukturní hledisko - podle povahy chemických sil působících mezi atomy v kovových soustavách, můžeme kovové fáze rozdělit na:

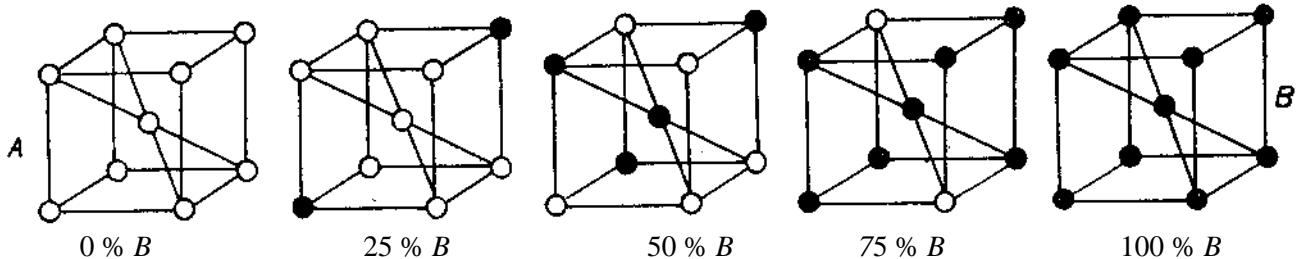
1. **Tuhé roztoky** se strukturou základního kovu,
2. **Intermediární fáze** s vlastní strukturou.

Vnitřní stavba tuhých roztoků - krystalová mřížka je stejná jako u základního kovu

Podle způsobu rozmístění atomů přísady v mřížce dělíme tuhé roztoky na dvě základní skupiny:

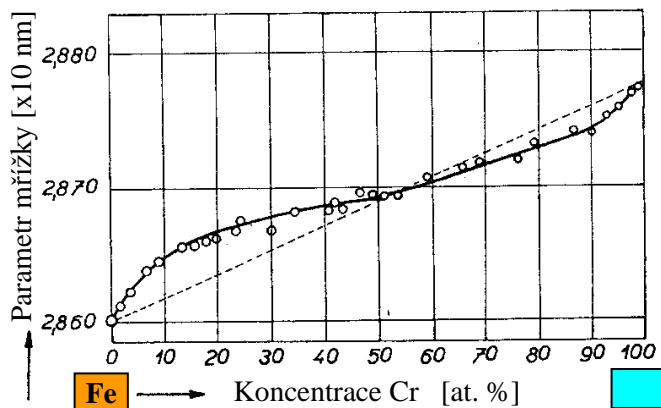
1. Tuhé roztoky substituční
2. Tuhé roztoky adiční (intersticiální)

1. Substituční tuhé roztoky



Obr. 3.17 Schéma elementární buňky při tvorbě nepřetržité řady tuhých roztoků (koncentrace v at. %)

Na obr. 3.17 je znázorněno umístění atomů v kubické prostorově centrované (KSC) mřížce binárního systému A - B ideálního typu – viz obr. 3.3, 3.4a) v závislosti na koncentraci prvku B.



Obr. 3.18 Změna velikosti parametru krystalové mřížky slitin Fe-Cr v závislosti na chemickém složení

Podmínky vzniku nepřetržité řady tuhých roztoků :

- stejná krystalická stavba (mřížka),
- nepřilíš odlišné velikosti atomů,
- elektrochemická podobnost.

Omezená vzájemná rozpustnost (častější případ) - slitiny jsou homogenní pouze v určité oblasti koncentrací.

2. Adiční tuhé roztoky

Prísadové atomy zaplňují prázdné prostory mezi atomy základními. Nejdůležitější prvky, které tvoří adiční (intersticiální) tuhé roztoky jsou : **H, B, C, N**.

Musí splňovat **velikostní faktor** (0,59) a jejich rozpustnost je značně nižší než rozpustnost v substitučních roztocích.

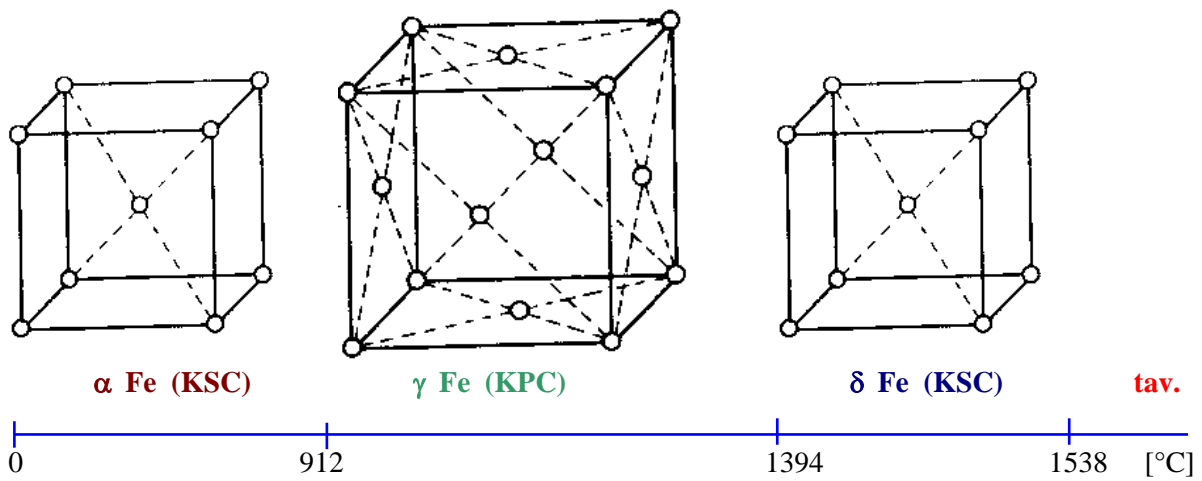
Tento typ tuhých roztoků má velký význam u **slitin železa**, u slitin neželezných kovů je méně významný.

Čisté železo v závislosti na teplotě krystalizuje v KSC nebo v KPC mřížce – viz obr. 3.19.

Mezi technicky významné přísadové prvky v železe patří **uhlík** (vznik tzv. **austenitu**: slitina γ Fe + C). Velikostní faktor Fe/C ~ 0,63.

γ Fe rozpouští více uhlíku než α Fe (v modifikaci γ Fe - KPC existují větší prostory mezi atomy).

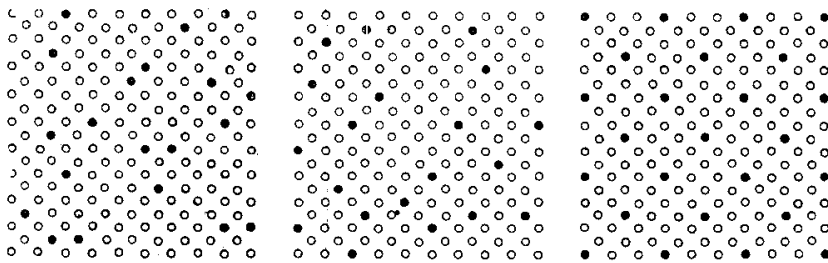
Ve slitinách mohou být některé prvky rozpuštěny substitučně, některé intersticiálně. Např. ve slitinách železa: Mn – substitučně, C – intersticiálně.



Obr. 3.19 Fázové transformace v čistém železe

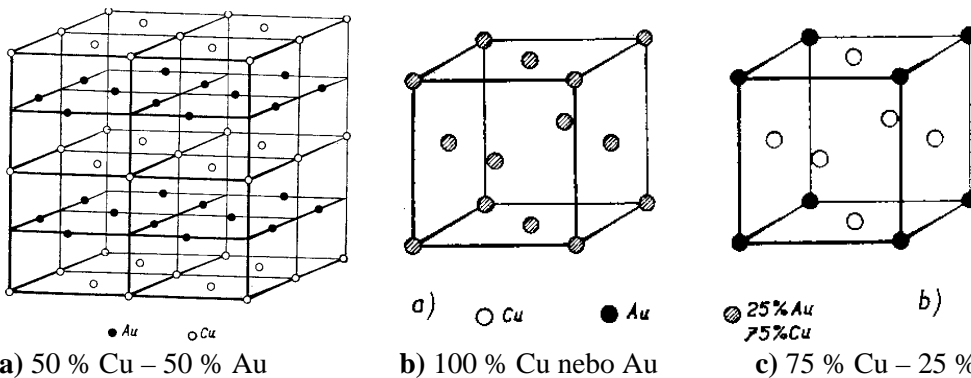
3. Uspořádané tuhé roztoky - příklady

V tuhých substitučních roztocích mohou atomy příměsi zaujímat libovolná místa v mřížce. Tyto atomy však mohou být také uspořádány pravidelně v prostoru, a to částečně nebo úplně - pak hovoříme o tzv. **nadmřížce (supermřížce)** – obr. 3.20.



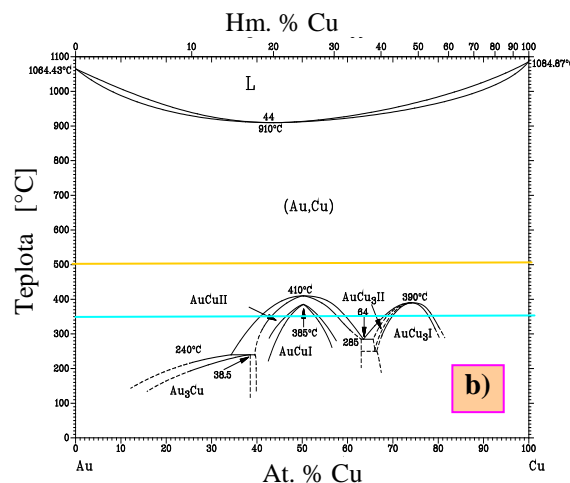
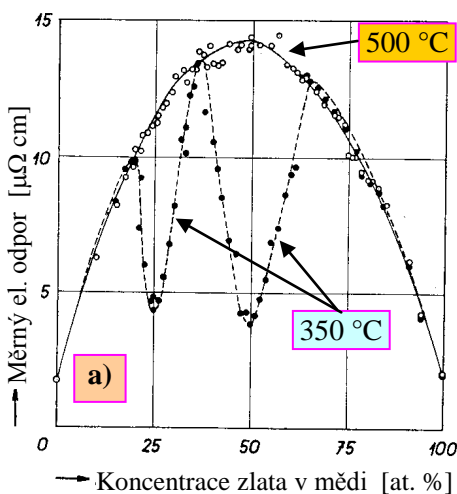
Obr. 3.20 Schéma rozložení částic v tuhém roztoku (t.r.)

a) neuspořádaný t.r. b) částečně uspořádaný t.r. c) uspořádaný stav t.r.

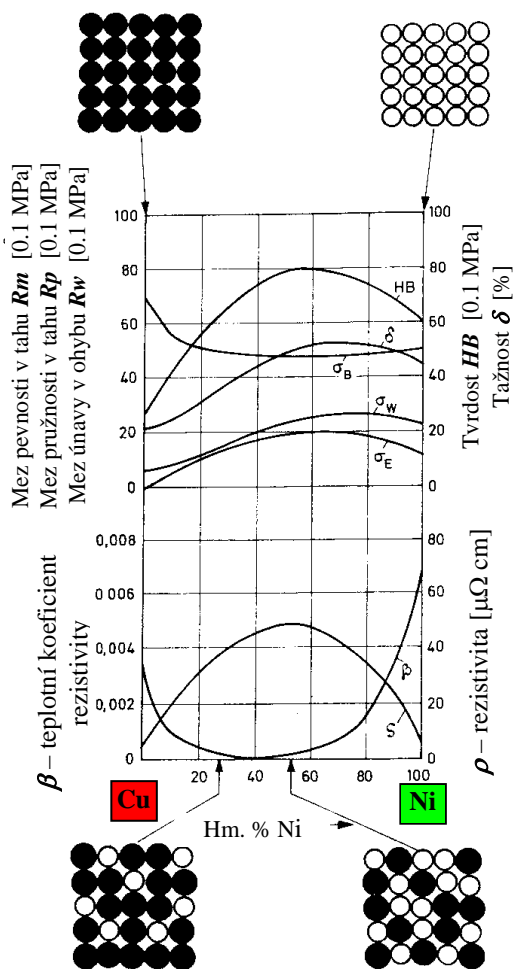


V případě a) vzniká uspořádaný tuhý roztok – nadmřížka.

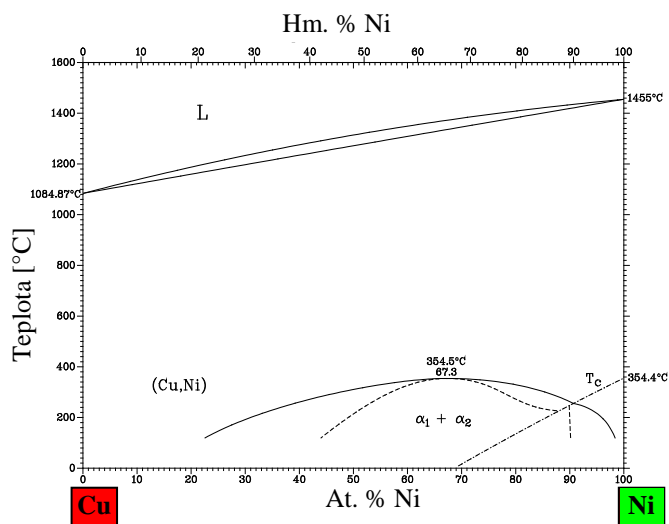
Obr. 3.21 Schéma rozložení atomů v tuhém roztoku binárního systému měď – zlato (koncentrace v at. %)



Obr. 3.22 a) Závislost rezistivity na koncentraci Au v systému měď – zlato při dvou teplotách 500 °C (oblast uspořádaných tuhých roztoků) a 350 °C (oblast existence fází AuCu, AuCu₃, příp. Au₃Cu) b) Rovnovážený fázový diagram binárního systému zlato – měď dle Massalského



Na obr. 3.22 je dokumentováno, jak se mění charakter uspořádanosti atomů dvou druhů v krystalické mřížce. V oblasti diagramu, kde se vyskytuje oblast úplné mísitelnosti obou atomů v tuhém roztoku je charakter změny rezistivity na složení systému parabolický s maximem při složení 50 at.% Cu + 50 at.% Au. Zde se projevuje negativně vliv zlata, které způsobuje vnitřní napětí v mřížce (značný rozdíl v atomových poloměrech atomů Au a Cu). Při vzniku uspořádané sloučeniny o přibližně stechiometrickém poměru A:B = 1:1 (fáze AuCu) nebo 1:3 (fáze AuCu₃ nebo Au₃Cu) je pozorován výskyt minima rezistivity. Podobně působí uspořádanost atomů v krystalu na mechanické vlastnosti – viz např. v systému měď – nikl (obr. 3.23).



Obr. 3.23 Vliv uspořádanosti atomů v krystalické mřížce na vlastnosti slitin Cu – Ni.
 a) Vliv složení slitin Cu-Ni na jejich elektrické a mechanické vlastnosti
 b) Rovnovážný fázový diagram binárního systému měď – nikl podle Massalského

3.4 VNITŘNÍ STAVBA INTERMEDIÁRNÍCH FÁZÍ

Intermediární fáze mají charakter chemických sloučenin - mluvíme o intermetalických sloučeninách (IMC – Intermetallic Compounds)

Charakteristika IMC:

- tvrdé, křehké, mají přesnou teplotu tání, mohou být feromagnetické nebo silně paramagnetické,
- mají vlastní krystalickou mřížku, odlišnou od mřížky jednotlivých složek; důsledek velikostního faktoru, elektronové koncentrace a elektrochemického faktoru, výskyt nadmřížky,
- chemické složení IMC neodpovídá vždy stechiometrii, existence fáze v určitém intervalu koncentrací.

Význam mají hlavně ty, o jejichž krystalové struktuře rozhoduje jediný Hume - Rotheryho faktor.

Rozdělení intermediárních fází, intermetalických sloučenin (IMC) dle Cottrella:

1. Elektrochemické sloučeniny (valenční sloučeniny)

2. Elektronové sloučeniny

3. Intersticiální sloučeniny

1. Intermetalické valenční sloučeniny

Složení je dáno chemickým vzorcem, ve kterém je množství obou prvků dáno poměrem valencí. Tyto látky odpovídají iontovým sloučeninám.

Kombinace prvků

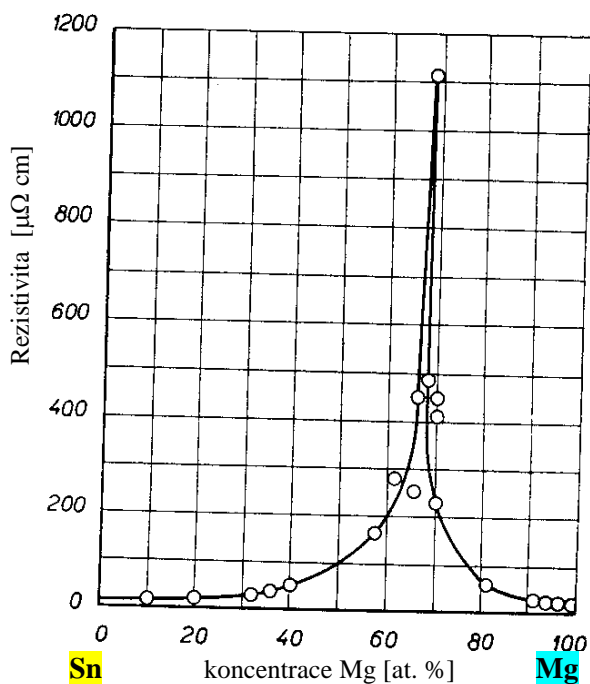
silně elektropozitivní prvky (levá strana periodické tabulky prvků – PTP) + elektronegativní prvky nekovového charakteru (pravá strana PTP) např. **VIb ~ S, Se, Te; Vb ~ P, As, Sb, Bi, IVb ~ C, Si, Ge, Sn, Pb**

Krystalická struktura IMC - obecný vzorec AB, A₃B₂, A₂B - je obdobná krystalickým strukturám iontových sloučenin téhož vzorce

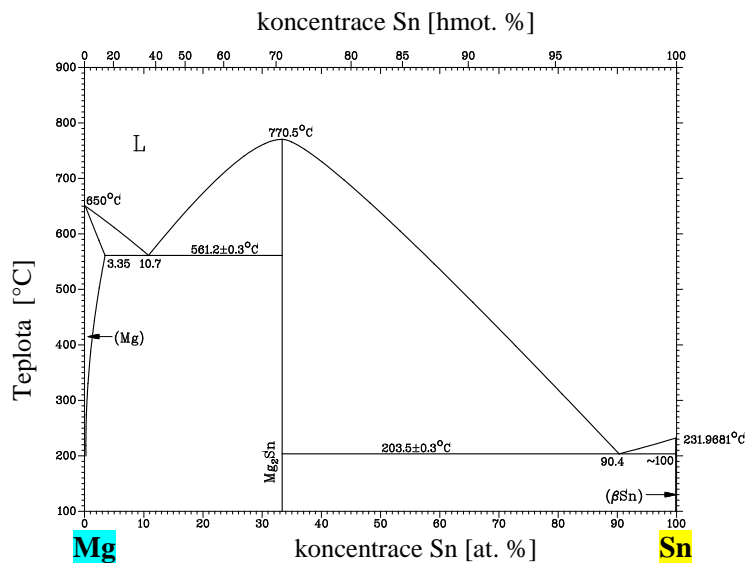
IVb	Vb	VIb
Mg ₂ Si	Mg ₃ P ₂	MgS
Mg ₂ Ge	Mg ₃ As ₂	MgSe
Mg ₂ Sn	Mg ₃ Sb ₂	MgTe
Mg ₂ Pb	Mg ₃ Bi ₂	

Vlastnosti valenčních sloučenin:

- vysoká teplota tání,
- velký měrný elektrický odpor (rezistivita),
- značná tvrdost, křehkost,
- křivky závislosti vlastností na chemickém složení vykazují v oblasti chemické sloučeniny výrazný singulární bod – viz obr. 3.24.



a)



b)

Obr. 3.24 a) Závislost měrného elektrického odporu na složení v soustavě Mg - Sn při teplotě 25°C
b) Rovnovážný fázový diagram binárního systému hořčík – cín podle Massalského

Charakteristické vlastnosti:

Maximum rezistivity je velmi ostré - přísluší sloučenině Mg₂Sn.

Valenční sloučeniny ztrácejí ve značné míře kovové vlastnosti proto, že ionty jsou vázány heteropolárně a že zde není dostatek volných elektronů.

2. Elektronové sloučeniny

Jsou to intermetalické fáze charakterizované určitým poměrem počtu valenčních elektronů, **elektronovou koncentrací**, zvané také **Hume – Rotheryho fáze**.

Fáze se vyskytují v různých soustavách při rozdílných koncentracích obou složek. Zůstávají zachovány **elektronové koncentrace** **3/2, 21/13, 7/4**

Elektronové sloučeniny mohou existovat ve formě

neuspořádané, označované např. β, γ ... nebo **uspořádané** - označované β', γ''...

Příklady elektronových sloučenin:

Poměr 3/2: β fáze odpovídá v soustavě Cu - Zn vzorci CuZn (atom mědi přináší 1 valenční elektron a atom zinku 2 valenční elektrony: $1+2=3/2$ atomy).

Poměr 21/13: γ fáze Cu₅Zn₈ ($5 \times 1 + 8 \times 2 = 21/13$ atomů).

Poměr 7/4: ϵ fáze CuZn₃ ($1 \times 1 + 3 \times 2 = 7/4$ atomů).

Tabulka 2.2 Přehled elektronových sloučenin

Fáze	β	γ	ϵ
Poměr elektronů k atomům	3 / 2	21 / 13	7 / 4
Druh strukturální mřížky	KPC	kubická s 20 částicemi (typ β - Mn)	kubická s 52 částicemi (typ γ - mosaz) HTU
Slitiny:			
Cu-Zn	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
Ag-Zn	AgZn	Ag ₅ Zn ₈	AgZn ₃
Au-Zn	AuZn	Au ₅ Zn ₈	AuZn ₃
Ag-Cd	AgCd	Ag ₅ Cd ₈	AgCd ₃
Cu-Al	Cu ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	
Ag-Al		Ag ₃ Al	Ag ₅ Al ₃
Cu-Sn	Cu ₅ Sn		Cu ₃ Sn
Cu-Si		Cu ₅ Si	Cu ₃ Si
Co-Al	CoAl		
Co-Zn		CoZn ₃	Co ₅ Zn ₂₁
Ni-Zn			Ni ₅ Zn ₂₁
Pt-Zn			Pt ₅ Zn ₂₁
Fe-Al	FeAl		
Ni-Al	NiAl		
Na-Pb			Na ₃₁ Pb ₈

Mocnosti prvků v elektronových sloučeninách:

Cu, Ag, Au	1
Be, Mg, Zn, Cd, Hg	2
In, Ga	3
Si, Ge, Sn, Pb	4
P, As, Sb, Bi	5
Fe, Co, Ni	0
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	0
La, Ce, Pr, Nd	0

Poznámka:

Přechodové prvky 8. skupiny nepřispívají žádným elektronem k volným elektronům. Doplnují své nezaplňené sféry.

Vlastnosti elektronových sloučenin:

- jsou zpravidla méně stábe než sloučeniny valenční,
- mají nižší teplotu tání,
- jsou stabilní pouze v určitém intervalu teplot,
- mají proměnlivé složení,
- jsou tvrdé a křehké,
- na křivkách vlastností se neprojevuje výrazný singulární bod.

3. Intersticiální sloučeniny

Vznikají mezi přechodovými (tranzitními) prvky a nekovy, příp. některými nekovy, jejichž velikostní faktor je dostatečně malý.

Prvky: **H, B, C, N**, (někdy se zde také řadí **O, S, Si, P**)

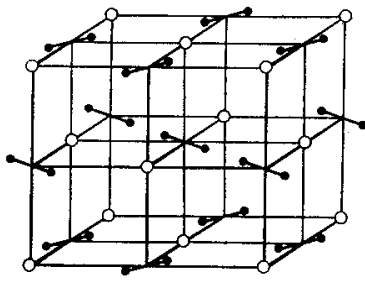
Charakteristické rysy:

- křehkost,
- vysoká tvrdost
- vysoká teplota tání,
- jednoduchá struktura KPC, KSC, HTU při malých hodnotách velikostního faktoru. Při vyšších hodnotách vznik složitých struktur.

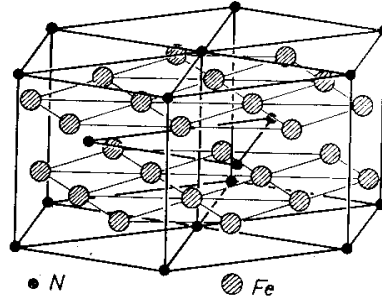
Typy intersticiálních sloučenin:

M₄X, M₂X, M₃X, MX, MX₂... **M ... kov, X ... metaloid**

Struktury intersticiálních sloučenin:



Obr. 2. 46 Mřížka ZrH₂



Krystalová struktura Fe₃N

Důležité intersticiální sloučeniny:

Fe₃C - cementit s ortorombickou mřížkou, důležitá složka slitin Fe s vyšším obsahem uhlíku.

Karbidy přechodových kovů 6. - 8. skupiny PTP (TiC, ZrC, VC, NbC, Mo₂C, WC, W₂C).

Mřížka - liší se od krystalové mřížky základního kovu.

Charakter - v důsledku nedostatku vazebních elektronů vzniká kovová vazba, karbidy mají kovový charakter, vedou elektrický proud.

Srovnání elektrické vodivosti: kov >> karbid > nitrid > borid

Částečně kovalentní vazba přispívá k vysoké tvrdosti a vysoké teplotě tání sloučenin (až 3000 ÷ 4000 °C).



Shrnutí pojmů – kap. 3

Izotropní a anizotropní látka

Fázová a alotropická transformace

Slitina, sloučenina

Curieova teplota

Termodynamické a kinetické aspekty fázové transformace

Teplota, molární entalpie a entropie fázové přeměny

Soustava, složka, fáze

Soustava – jednosložková, binární, ternární a polykomponentní

Pevný (tuhý) roztok – ideální, reálný, substituční, intersticiální, uspořádaný, částečně uspořádaný, neuspořádaný

Fázový (stavový) diagram

Pákové pravidlo

Teplota tání – kongruentní, inkongruentní

Likvidus, kapalná fáze (tavenina), solidus, pevná fáze (krystal), solvus

Eutektický bod (eutektikum), eutektická reakce

Peritektický bod (peritektikum), peritektická reakce

Křivky ochlazování

Rozpustnost prvků – úplná, neúplná (částečná), nerozpustnost, retrográdní rozpustnost

Typy binárních diagramů dle Roozebooma – ideální, s maximem, s minimem, eutektický, peritektický

Diagramy p – T – X

Stechiometrické sloučeniny, intermetalické sloučeniny

Interval krystalizace slitiny

Daltonidy, bertolidy

Lavesovy faktory – princip nejmenšího objemu, princip nejvyšší symetrie, princip nejmenších spojnic

Hume-Rotheryho faktory – velikostní faktor, koncentrace elektronů, elektrochemický faktor

Typy intermediárních fází – sloučeniny elektrochemické (valenční), elektronové, intersticiální

Hume-Rotheryho fáze – elektronové koncentrace: 3/2, 7/4, 21/13 (příklad mosazí)

Příklady intersticiálních sloučenin – M₄X, M₂X, M₃X, MX, MX₂

Příklady valenčních sloučenin – AB, A₃B₂, A₂B



Otázky – kap. 3

1. Jaký je rozdíl mezi izotropní a anizotropní látkou?
2. Jaký je rozdíl mezi fázovou a alotropickou transformací?
3. Jaký je rozdíl mezi slitinou a intermetalickou sloučeninou?
4. Co to je Curieova teplota?
5. Jaké znáte termodynamické a kinetické aspekty fázové transformace?
6. Definujte termodynamické veličiny při fázové transformaci.
7. Jaké jednotky mají termodynamická teplota, molární entalpie a molární entropie?
8. Jaký je rozdíl mezi soustavou, složkou a fází?
9. Co je koncentrace složky v soustavě?
10. Jaký je rozdíl mezi soustavami jednosložkovou, binární, ternární a polykomponentní?
11. Co je pevný neboli tuhý roztok?
12. Jaký je rozdíl mezi pevným roztokem ideálním a reálným?
13. Jaký je rozdíl mezi pevným roztokem substitučním a intersticiálním?
14. Definujte pevný roztok uspořádaný, částečně uspořádaný, neuspořádaný.
15. Proč může v jediné kovové soustavě existovat v tuhém stavu i několik fází?
16. K čemu slouží fázový (stavový) diagram? Co popisuje?
17. V jakých souřadnicích sestavujeme stavové diagramy binárních soustav?
18. Které nezávisle proměnné veličiny mají vliv na rovnováhu soustavy?
19. Kdy je vhodné používat diagram $T - X$ a kdy $p - T - X$?
20. Co je to pákové pravidlo?
21. Jaký je rozdíl mezi teplotou tání kongruentní a inkongruentní? Uveďte příklady.
22. Jaký je rozdíl mezi likvidem, solidem a solvem?
23. Kde se ve fázovém diagramu nachází kapalná fáze (tavenina) a kde pevná fáze (krystal)?
24. Jaký je rozdíl mezi eutektickým a peritektickým typem digramu?
25. Jaký je rozdíl mezi ideálním diagramem, diagramem s maximem anebo minimem?
26. Definujte eutektickou reakci. Co je to eutektický bod, eutektická teplota, struktura eutektika?
27. Definujte eutektickou slitinu. Z čeho se skládá?
28. Čím se liší Va typ od V typu diagramu podle Roozebooma?
29. Definujte peritektickou reakci. Co je to peritektický bod, peritektická teplota, struktura peritektika?
30. Co si představujete po pojmem peritektikum?
31. Kdy bude platit rovnice $\alpha + \beta \rightarrow \text{tav}_E$?
32. K čemu jsou dobré křivky ochlazování a jak je lze experimentálně zjistit?
33. Jaké znáte druhy rozpustnosti prvků v základním kovu (matrici)?
34. Co je to retrogradní rozpustnost a kde se vyskytuje?
35. Co je to stechiometrické složení intermetalické sloučeniny?
36. K čemu je dobré znát interval krystalizace slitiny?
37. Vyjmenujte tři Lavesovy faktory určující stabilitu intermetalické sloučeniny.
38. Vyjmenujte tři Hume-Rotheryho faktory určující stabilitu intermetalické sloučeniny.
39. Jaké omezení mají substituční fáze z hlediska velikostního faktoru?
40. Jaké omezení mají intersticiální prvky z hlediska velikostního faktoru?
41. Co jsou to Hume-Rotheryho fáze? Jaké elektronové koncentrace se mohou vyskytovat?
42. Uveďte příklady elektronových sloučenin tří různých typů.
43. Co jsou to elektrochemické (valenční) sloučeniny? Jaké mají vlastnosti?
44. Uveďte tři příklady valenčních sloučenin.
45. Co jsou to intersticiální sloučeniny? Jaké mají vlastnosti?
46. Jaké podmínky musí být splněny pro vznik intersticiálního tuhého roztoku?
47. Vyjmenujte čtyři prvky, které tvoří intersticiální sloučeniny.
48. Uveďte tři příklady intersticiálních sloučenin.
49. Jaké alotropické přeměny má čisté železo?
50. Jak ovlivňuje uspořádanost atomů v slitině s úplnou rozpustností v pevné fázi elektrické vlastnosti?
51. Co je to cementit a jaký má význam?



Řešený příklad – kap. 3

1. Kolik gramů obsahuje 1 mol (grammolekula) sloučeniny Fe_3C ? Určete obsah C a Fe v hmotnostních a atomových %?

Řešení: 1 grammolekula (1 mol) sloučeniny Fe_3C obsahuje $3 \cdot 55,8 = 167,4$ g Fe + $1 \cdot 12$ g C, což je celkem 179,4 g. Z tohoto množství odpovídá železu $100 \cdot 167,4 / 179,4 = 93,32$ hmotnostních (hm.) % a uhlíku, zbytek do 100 %, tj. 6,68 hm. % C. Molekula Fe_3C obsahuje 3 atomy Fe a 1 atom C. Proto Fe_3C obsahuje 1 / 4, tj. 25 atomových (at. %) uhlíku.

2. Jaký je vzájemný přepočítání atomových a hmotnostních % v polykomponentní slitině?

Řešení: Označíme si písmenem X_i údaje pro at. % složky i a písmenem W_i údaje pro hm. % složky i . Pro relativní atomové hmotnosti jednotlivých prvků i použijeme symbol M_i . Slitina obsahuje n prvků.

$$\text{Převod hm. \% na at. \% : } X_i = \frac{100 \frac{W_i}{M_i}}{\sum_1^n \frac{W_i}{M_i}} ; \quad \text{Převod at. \% na hm. \% : } W_i = \frac{100 X_i M_i}{\sum_1^n X_i M_i} \quad (3.a)$$

Převod At. % ⇒ Hm. %			
Prvek i	M_i	W_i [hm. %]	X_i [at. %]
Ag	107,87	3,611	3,9
Al	26,98	0	0
Zn	65,37	1,683	3
Sn	118,69	94,542	92,8
Sb	121,75	0	0
Bi	208,98	0	0
Mg	24,312	0	0
Cu	63,55	0,164	0,3
In	114,82	0	0
Suma		100	100

Převod Hm. % ⇒ At. %			
Prvek i	M_i	X_i [at. %]	W_i [hm. %]
Ag	107,87	0,171	0,2
Al	26,98	6,872	2,01
Zn	65,37	37,830	26,81
Sn	118,69	54,540	70,18
Sb	121,75	0,076	0,1
Bi	208,98	0,221	0,5
Mg	24,312	0	0
Cu	63,55	0,290	0,2
In	114,82	0	0
Suma		100	100

3. Popis fázového diagramu (viz obr. 3.5)

Řešení: a) Označíme křivky likvidu, solidu a jednotlivé významné body v diagramu.

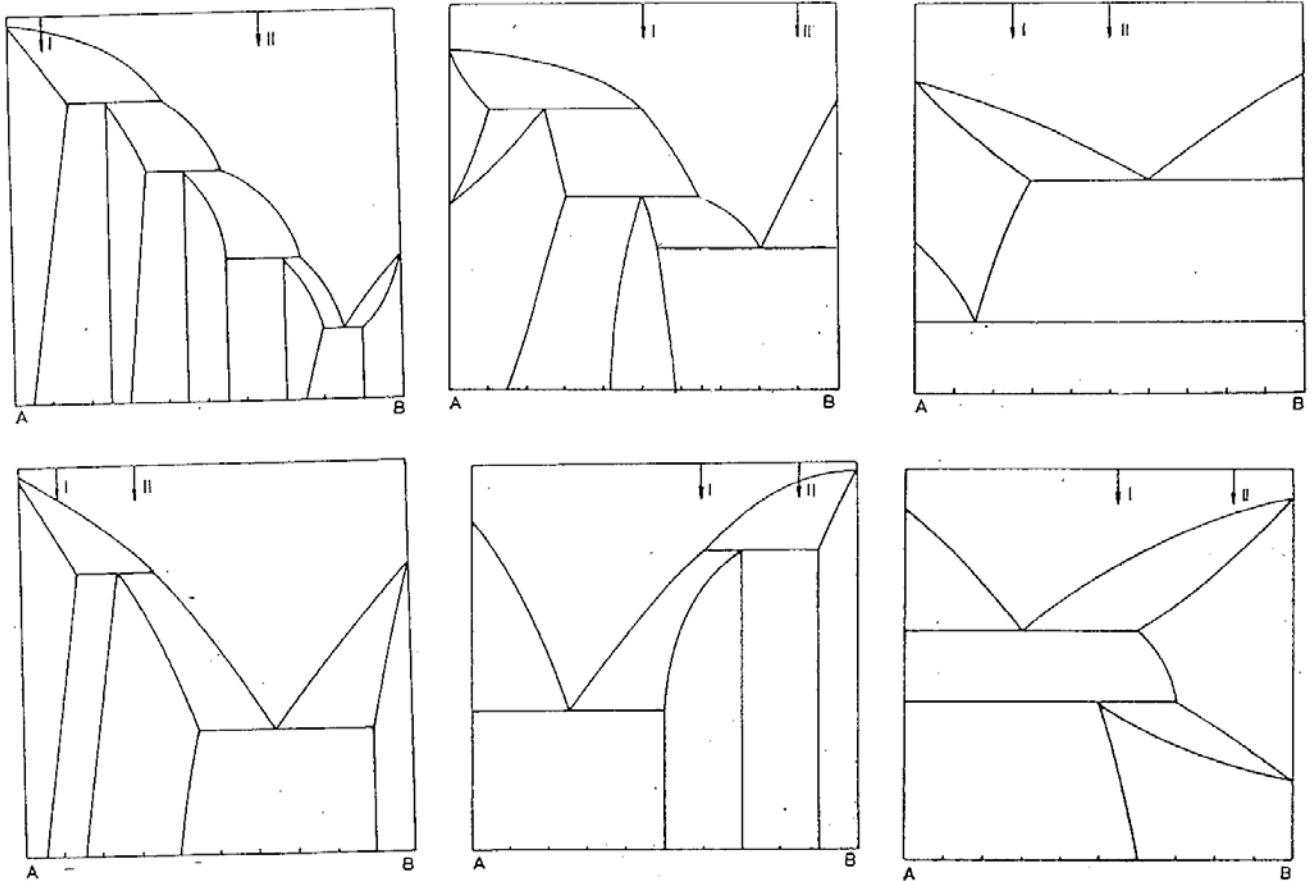
- b) Označíme jednotlivé modifikace složky nebo složek (tuhé roztoky řeckými písmeny, čisté složky velkými písmeny).
- c) Zapišeme rovnicemi reakce, které probíhají při konstantních teplotách (horizontály): reakce eutektické, peritektické, eutektoidní, peritektoidní.
- d) Svislá čára představuje výskyt intermediární sloučeniny o přesně stechiometrickém složení A_mB_n nebo mezi dvěma svislými čarami se vyskytuje intermetalická fáze s proměnlivým složením, kterou označíme řeckým písmenem (tuhý roztok).
- e) Označíme zbývající pole diagramu. Platí pravidlo, že vždy mezi dvěma jednofázovými oblastmi se může vyskytovat pouze jedna dvoufázová oblast.
- f) Znázorníme křivky chladnutí daných slitin. Ochlazování dané slitiny popíšeme slovy nebo reakcemi.
- g) Nakreslíme strukturu dané slitiny za normální (nebo určené) teploty
- h) Poměr fází ve struktuře určíme pomocí pákového pravidla pro danou teplotu.



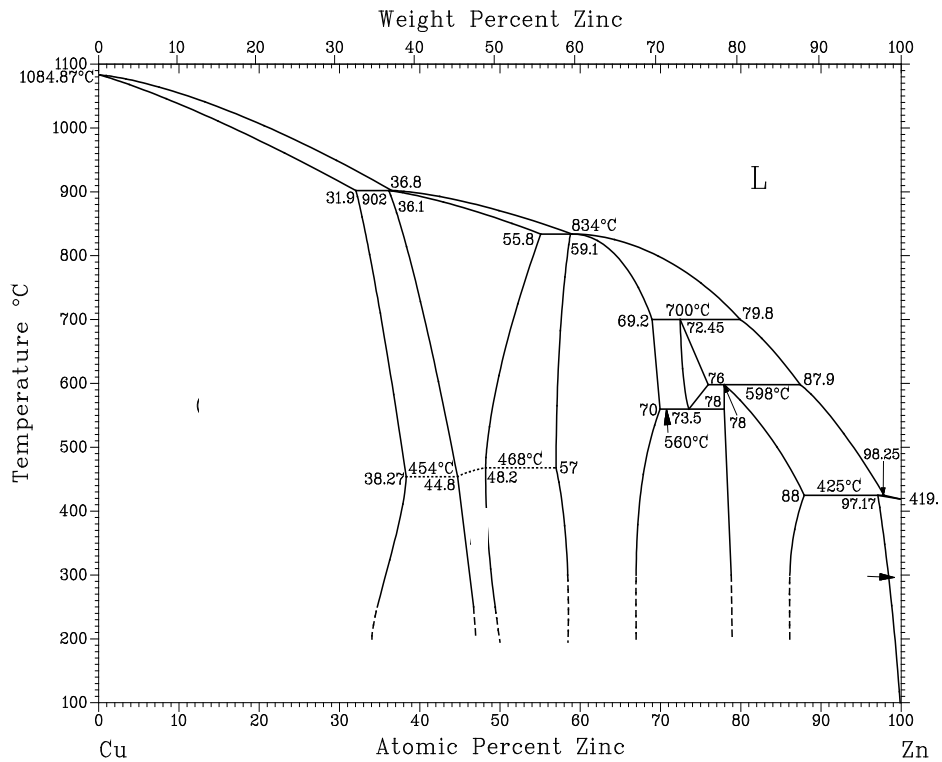
Úlohy k řešení – kap. 3

- 3.1 Vypočítejte, kolik atomových a hmotnostních procent prvků obsahují látky: SiO_2 , MnO , Cr_7C_3 a $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$
- 3.2 Jak by se změnila struktura slitiny 2 na obr. 3.9, kdybychom zvýšili teplotu z T_E na teplotu T_2 ?
- 3.3 Vypočítejte množství eutektika ve slitině 2 na obr. 3.10, je-li složení eutektického bodu 45 % B, složení bodu P je 15 % B, složení bodu K je 80 % B a složení dané slitiny je 75 % B.
- 3.4 Nakreslete křivku ochlazování slitiny dle obr. 3.5a, jejíž složení se nachází přesně uprostřed mezi levým eutektikem a stechiometrickou sloučeninou A_mB_n a křivku ohřevu eutektické slitiny, jejíž složení odpovídá straně s vysokým obsahem prvku B (pravá eutektická reakce).
- 3.5 Zakreslete eutektický typ diagramu binárního systému A – B s omezenou rozpustností tuhého roztoku α a úplnou nerozpustností prvku B. Popište jednotlivé oblasti fázového diagramu binárního systému A-B, tedy výskyt fází a reakcí, které v systému probíhají. U slitiny s 30 at. % B vypočítejte procentuální zastoupení fází ve struktuře při pokojové teplotě a zakreslete (vpravo vedle diagramu) křivku ochlazování.

3.6 Popište jednotlivé oblasti fázového diagramu binárního systému A-B, tedy výskyt fází a reakcí, které v systému probíhají. U slitiny I vypočtete procentuální zastoupení fází ve struktuře za normální teploty a pro slitinu II zakreslete křivku ochlazování.



3.7 Popište jednotlivé oblasti fázového diagramu binárního systému Cu-Zn, tedy výskyt fází a reakcí, které v systému probíhají. U slitiny s 55 at.% Zn určete procentuálního zastoupení fází ve struktuře při teplotě 300°C a zakreslete do diagramu křivku ochlazování.





Test znalostí – kap. 3

- T71. Mezi intermediární fáze nepatří: a) Nb₃Sn b) TiC c) SiO₂ d) GaAs e) SiCl₄
- T72. Správná SI jednotka pro molární entropii tání je: a) cal·mol⁻¹·deg⁻¹ b) cal·mol⁻¹·K⁻¹ c) J d) J·mol⁻¹·K⁻¹ e) J·mol⁻¹
- T73. Správná SI jednotka pro molární entalpii tání je: a) cal·mol⁻¹·deg⁻¹ b) cal·mol⁻¹·K⁻¹ c) J d) J·mol⁻¹·K⁻¹ e) J·mol⁻¹
- T74. Alotropickou přeměnu vykazuje: a) Si b) Ni c) Fe d) Ti e) Mo
- T75. Homogenní krystalická fáze, obsahující atomy rozpouštědla a rozpuštěné látky se nazývá roztok:
a) ideální b) kvazideální c) reálný d) tuhý e) amorfní
- T76. Roztok, v němž jsou atomy jedné složky umístěny v meziuzlových bodech krystalické mřížky se nazývá:
a) ideální b) iontový c) substituční d) intersticiální e) regulární
- T77. K určení poměru látkového množství (hmotnosti) vzniklých fází slouží pravidlo:
a) přímkový b) pákový c) konod d) Hume-Rotheryho e) Lavesovo
- T78. Peritektická reakce je: a) $\alpha + \beta \leftrightarrow \delta$ b) $\alpha + \beta \leftrightarrow L$ c) $\alpha + L \leftrightarrow \delta$ d) $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ e) $\alpha \leftrightarrow \delta + \beta$
- T79. Eutektická reakce je: a) $\alpha + \beta \leftrightarrow \delta$ b) $\alpha + \beta \leftrightarrow L$ c) $\alpha + L \leftrightarrow \delta$ d) $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ e) $\alpha \leftrightarrow \delta + \beta$
- T80. Germanium s křemíkem tvoří diagram s neomezenou rozpustností v pevném stavu. Určete typ mřížky
a) kubická prostá b) kubická prostorově centrovaná c) kubická plošně centrovaná
d) kubická diamantového typu e) kubická tetragonálního typu
- T81. Křivka solidu vyjadřuje rovnováhu mezi dvoufázovou oblastí:
a) $L + \alpha / \alpha$ b) $L + \alpha / \beta$ c) $L / \alpha + \beta$ d) $\alpha + \beta / \alpha$ e) $\alpha + \beta / \beta$
- T82. Důsledkem eutektické reakce při ochlazení je vznik fází:
a) $L + \alpha$ b) $\alpha + \beta$ c) α d) β e) Lavesových fází
- T83. Důsledkem peritektické reakce při ohřevu je vznik fází:
a) $L + \alpha$ b) $\alpha + \beta$ c) α d) β e) Lavesových fází
- T84. Fázový diagram p – T – X je důležitý pro syntézu sloučeniny:
a) GeSi b) GaAs c) NiTi d) CdTe e) Ni₃Al
- T85. Diagram IV typu podle Roozebooma je:
a) ideální b) s maximem c) s minimem d) eutektický e) peritektický
- T86. Tuhý roztok prvku B se obvykle označuje symbolem
a) B b) (B) c) β d) $\beta(B)$ e) β_B
- T87. Šířka intervalu krystalizace pro slitinu v eutektickém diagramu o složení X je definována:
a) $T_E - T_S$ b) $T_L - T_S$ c) $T_M - T_S$ d) $T_M - T_L$ e) $T_M - T_E$
kde T_M – teplota tání základního kovu, T_L – teplota likvidu, T_S – teplota solidu, T_E – eutektická teplota
- T88. Pomocí pákového pravidla lze při dané teplotě ve struktuře určit:
a) složení prvního utuženého krystalu b) aktuální složení taveniny c) množství tuhého roztoku
d) množství taveniny i tuhé fáze e) poměr krystalů fáze α a fáze β
- T89. Mezi podmínky vzniku fází kovových soustav podle Lavesovy teorie nepatří:
a) velikostní faktor b) minimální objem c) maximální symetrie d) elektrochemický faktor
- T90. Mezi podmínky vzniku fází kovových soustav podle Hume-Rotheryho teorie nepatří:
a) velikostní faktor b) minimální objem c) maximální symetrie d) elektrochemický faktor
- T91. Omezující podmínkou existence substitučních tuhých roztoků je velikostní faktor. Jaká hodnota je přípustná?
a) $\pm 59\%$ b) $\pm 20\%$ c) $\pm 15\%$ d) $\pm 10\%$ e) $\pm 5\%$
- T92. Cu₃Al patří mezi sloučeniny:
a) elektrochemické (valenční) b) elektronové c) intersticiální d) tuhé roztoky e) iontové
- T93. Zařadte správně do jedné ze čtyř skupin tyto sloučeniny: Cu₅Zn₈, Fe₃C, GaSb
a) tuhé roztoky b) intermetalické fáze c) supravodiče d) elektronové e) intersticiální
- T94. Mezi intermetalické valenční sloučeniny nepatří: a) MgS b) Mg₂Sb₃ c) Mg₃Sb₂ d) Mg₂Sn e) Mg₂Sb₅
- T95. Mezi elektronové sloučeniny patří: a) Cu₃₁Sn₈ b) Cu₅Sn₈ c) Cu₁₁Sn₂ d) CuSn e) Mg₂Sb₃
- T96. Mezi elektronové sloučeniny nepatří: a) Cu₃Al b) Cu₅Si c) Cu₉Al₄ d) CuSn e) Cu₃Sn
- T97. V intersticiálních polohách v železe se nemůže vyskytovat: a) Ni b) Si c) Al d) C e) N
- T98. Cementit je sloučenina, která má vzorec: a) FeO b) Fe₃N₄ c) Fe₃C d) Fe₂O₃ e) FeH₃
- T99. Slitina CuZn₃ patří mezi:
a) elektronové sloučeniny b) Lavesovy fáze c) tuhé roztoky mědi d) polovodiče e) iontové slouč.
- T100. Sloučenina ZnSe se chová jako:
a) intermetalická fáze b) iontová sloučenina c) elektronová sloučenina d) Lavesova fáze

4. VODIVÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

definovat jednotlivé skupiny chemických prvků, požadavky na vysoce vodivé elektrotechnické materiály, požadavky na kontaktní materiály
popsat základní vlastnosti vysoce vodivých materiálů: elementárních kovů a jejich slitin, vliv prvků na vlastnosti vodivých materiálů,
charakterizovat vlastnosti kovů: měď, hliník, zlat, stříbro, kovy platinové skupiny a jejich slitin (mosazi, bronz, pseudoslitiny)
navrhnout vhodné slitiny pro speciální aplikace vysoce vodivých materiálů
















Výklad

TECHNICKÉ ROZTRŽIDĚNÍ PRVKŮ

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B						1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	0
<u>H</u> 1																			<u>He</u> 2	
<u>Li</u> 3	<u>Be</u> 4											<u>B</u> 5	<u>C</u> 6	<u>N</u> 7	<u>O</u> 8	<u>F</u> 9		<u>Ne</u> 10		
<u>Na</u> 11	<u>Mg</u> 12											<u>Al</u> 13	<u>Si</u> 14	<u>P</u> 15	<u>S</u> 16	<u>Cl</u> 17		<u>Ar</u> 18		
<u>K</u> 19	<u>Ca</u> 20	<u>Sc</u> 21	<u>Ti</u> 22	<u>V</u> 23	<u>Cr</u> 24	<u>Mn</u> 25	<u>Fe</u> 26	<u>Co</u> 27	<u>Ni</u> 28	<u>Cu</u> 29	<u>Zn</u> 30	<u>Ga</u> 31	<u>Ge</u> 32	<u>As</u> 33	<u>Se</u> 34	<u>Br</u> 35		<u>Kr</u> 36		
<u>Rb</u> 37	<u>Sr</u> 38	<u>Y</u> 39	<u>Zr</u> 40	<u>Nb</u> 41	<u>Mo</u> 42	<u>Tc</u> 43	<u>Ru</u> 44	<u>Rh</u> 45	<u>Pd</u> 46	<u>Ag</u> 47	<u>Cd</u> 48	<u>In</u> 49	<u>Sn</u> 50	<u>Sb</u> 51	<u>Te</u> 52	<u>I</u> 53		<u>Xe</u> 54		
<u>Cs</u> 55	<u>Ba</u> 56	<u>La</u> 57	<u>Hf</u> 72	<u>Ta</u> 73	<u>W</u> 74	<u>Re</u> 75	<u>Os</u> 76	<u>Ir</u> 77	<u>Pt</u> 78	<u>Au</u> 79	<u>Hg</u> 80	<u>Tl</u> 81	<u>Pb</u> 82	<u>Bi</u> 83	<u>Po</u> 84	<u>At</u> 85		<u>Rn</u> 86		
<u>Fr</u> 87	<u>Ra</u> 88	<u>Ac</u> 89	<u>Rf</u> 104	<u>Db</u> 105	<u>Sg</u> 106	<u>Bh</u> 107	<u>Hs</u> 108	<u>Mt</u> 109	<u>Ds</u> 110											

Lantanioidy	<u>Ce</u> 58	<u>Pr</u> 59	<u>Nd</u> 60	<u>Pm</u> 61	<u>Sm</u> 62	<u>Eu</u> 63	<u>Gd</u> 64	<u>Tb</u> 65	<u>Dy</u> 66	<u>Ho</u> 67	<u>Er</u> 68	<u>Tm</u> 69	<u>Yb</u> 70	<u>Lu</u> 71
Aktinoidy	<u>Th</u> 90	<u>Pa</u> 91	<u>U</u> 92	<u>Np</u> 93	<u>Pu</u> 94	<u>Am</u> 95	<u>Cm</u> 96	<u>Bk</u> 97	<u>Cf</u> 98	<u>Es</u> 99	<u>Fm</u> 100	<u>Md</u> 101	<u>No</u> 102	<u>Lr</u> 103

	Železo a těžké neželezné kovy se střední teplotou tání
	Těžké neželezné kovy s nízkou teplotou tání
	Lehké kovy se střední teplotou tání
	Lehké (alkalické) kovy s nízkou teplotou tání
	Ušlechtilé kovy
	Kovy s vysokou teplotou tání
	Rozptýlené kovy a lantanioidy (kovy vzácných zemin – KVZ)
	Radioaktivní kovy, transurany a aktinoidy, transaktinoidy
	Polovodiče a polokovy
	Metaloidy
	Nekovy
	Halové prvky (halogeny)
	Vzácné (inertní) plyny

n	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	n						
	A		B														A						
1	1,008 0,09 -259 -253 H																2 4,003 0,18 -272,2 -268,9 He	1					
2	6,941 0,53 180,6 1342 Li	4 9,012 1,85 1289 2470 Be															5 10,811 2,34 2092 2550 B	6 12,011 2,25 3550 4830 C	7 14,007 1,25 -210 -195,8 N	8 15,999 1,43 -218,8 -183 O	9 18,998 1,7 -219,7 -188,2 F	10 20,179 0,899 -248,6 -246 Ne	2
3	11 22,989 0,97 97,8 883 Na	12 24,305 1,74 650 1090 Mg															13 26,981 2,699 660,45 2520 Al	14 28,085 2,33 1414 3270 Si	15 30,974 1,82 44,1 280 P	16 32,06 2,07 113 444,6 S	17 35,453 3,21 -101 -34,7 Cl	18 39,948 1,78 -189,4 -185,8 Ar	3
4	19 39,098 0,86 63,71 760 K	20 40,08 1,55 842 1484 Ca	21 44,956 2,99 1541 2832 Sc		22 47,9 4,51 1670 3285 Ti	23 50,941 6,1 1910 3400 V	24 51,996 7,19 1863 2670 Cr	25 54,938 7,43 1246 2060 Mn	26 55,847 7,87 1538 2860 Fe	27 58,933 8,9 1495 2930 Co	28 58,69 8,9 1455 2910 Ni	29 63,546 8,96 1084,9 906 Cu	30 65,38 7,13 419,58 906 Zn	31 69,72 5,91 29,77 2205 Ga	32 72,59 5,32 938,3 2830 Ge	33 74,922 5,73 817 613 As	34 78,96 4,79 221 685 Se	35 79,904 3,12 -7,2 58 Br	36 83,8 3,73 -157 -152 Kr	4			
5	37 85,467 1,532 39,48 688 Rb	38 87,62 2,627 769 1360 Sr	39 88,905 4,47 1522 3337 Y		40 91,22 6,49 1855 4400 Zr	41 92,906 8,57 2469 4740 Nb	42 95,94 10,22 2623 4651 Mo	43 97 11,5 2200 4877 Tc	44 101,07 12,2 2334 4120 Ru	45 102,91 12,4 1963 3700 Rh	46 106,42 12,02 1555 2927 Pd	47 107,87 10,5 961,93 2212 Ag	48 112,41 8,65 321,11 765 Cd	49 114,82 7,31 156,63 2270 In	50 118,69 7,3 232 1750 Sn	51 121,75 6,68 630,75 1750 Sb	52 127,6 6,24 449,57 990 Te	53 126,9 4,93 114 183 I	54 131,3 5,887 -112 -108 Xe	5			
6	55 132,91 1,9 28,59 678 Cs	56 137,33 3,5 729 1640 Ba	57 138,91 6,162 918 3470 La	58-71 LANTANOIDY	72 178,49 13,1 2231 5400 Hf	73 180,95 16,65 3020 5425 Ta	74 183,85 19,32 3422 5660 W	75 186,21 21,02 3186 5630 Re	76 190,23 22,5 3033 5027 Os	77 192,22 22,4 2447 4527 Ir	78 195,08 21,45 1769 3827 Pt	79 196,97 19,32 1064,4 2807 Au	80 200,59 13,56 -38,84 356,9 Hg	81 204,38 11,85 304 1460 Tl	82 207,2 11,34 327,5 1740 Pb	83 208,98 9,75 271,44 1560 Bi	84 (209) 9,32 254 962 Po	85 210 302 337 At	86 222 4,4 -71 -61,8 Rn	6			
7	87 223 27 677 Fr	88 226,05 5,5 700 1140 Ra	89 227 10,05 1050 3200 Ac	90-103 AKTINOIDY	104 (261) Rf	105 (262) Db	106 (266) Sg	107 (264) Bh	108 (269) Hs	109 (268) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Uuu	112 (277) Uub	113 Uuq	114 (289) Uuq							7	
I	1	2	1	1-14	2	3	4	5	6	7	8	10	10	1	2	3	4	5	6	I			
	s		d		f														p		I		
6	LANTANOIDY		58 140,12 6,77 798 3468 Ce	59 140,91 6,77 935 3127 Pr	60 144,24 7,01 1021 3127 Nd	61 145 7,3 1100 2460 Pm	62 150,35 7,54 1074 1900 Sm	63 151,96 5,26 822 1597 Eu	64 157,25 7,89 1313 3233 Gd	65 158,92 8,25 1356 3041 Tb	66 162,5 8,55 1412 2562 Dy	67 164,93 8,8 1474 2620 Ho	68 167,26 9,05 1529 2863 Er	69 168,93 9,32 1545 1727 Tm	70 173,04 6,96 824 1466 Yb	71 174,97 9,84 1652 3315 Lu						6	
7	AKTINOIDY		90 232,04 11,72 1755 3850 Th	91 231,04 15,37 1571,8 Pa	92 238,03 19,08 1135 3818 U	93 237,05 20,2 643,84 3902 Np	94 244 19,84 640 3235 Pu	95 243 13,67 1176 2607 Am	96 (247) 13,5 1340 Cm	97 (247) 14,78 986 Bk	98 (251) 15,1 900 Cf	99 (252) Es	100 (257) Fm	101 (258) Md	102 (259) No	103 (262) Lr						7	

AT. ČÍSLO ZNAČKA
AT. HMOTNOST
HUSTOTA při 20 °C [kg.dm⁻³]
pro plyny [g.l⁻¹]
TEPLOTA TÁNÍ [°C]
TEPLOTA VARU [°C]

TYP MŘÍŽKY (při teplotě 20 °C):

□ KOSOÚTVEREČNÁ
ORTOROMBICKÁ (ort)

⬡ ŠESTEREČNÁ -
HEXAGONÁLNÍ (hex)

⬠ ŠESTEREČNÁ
TĚSNĚ USPOŘÁDANÁ
(HTU, HCP)

□ KUBICKÁ - prostá

⬤ KUBICKÁ - TYP
DIAMANT (DC, dia)

□ KUBICKÁ
PLANICENTRICKÁ (KPC, FCC)

⊠ KUBICKÁ
STEREOCENTRICKÁ (KSC, BCC)

⬠ TRIGONÁLNÍ -
ROMBICKÁ (rho)

⬠ ČTVEREČNÁ -
TETRAGONÁLNÍ (tet)

* ALotropická
PŘEMĚNA nebo
MODIFIKACE

TECHNICKÉ ROZTRÍDĚNÍ PRVKŮ

Skup.	Typ	Prvky
1.	Železo a slitiny železa	Fe
2.	Obecné (těžké) neželezné kovy a) se střední teplotou tání b) s nízkou teplotou tání	Cu, Ni, Co, Mn Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sn, Sb, Ga, In, Tl
3.	Lehké kovy a) se střední teplotou tání b) s nízkou teplotou tání (alkalické kovy)	Al, Mg, Be, Ca, Sr, Ba Li, Na, K, Rb, Cs
4.	Ušlechtilé (drahé) kovy a) se střední teplotou tání b) s vysokou teplotou tání	Ag, Au Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh
5.	Vysokotavitelné kovy a) s KSC mřížkou b) s hexagonální (HTU) mřížkou	W, Ta, Mo, Nb, V, Cr Ti, Zr, Hf, Tc, Re
6.	Rozptýlené kovy a lantanoidy a) rozptýlené (stopové) kovy b) lantanoidy	Sc, Y, La Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
7.	Radioaktivní kovy a transurany a) radioaktivní kovy (přírodní) b) transurany	U, Th, Ra, Pa, Ac, Fr Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku
8.	Polovodiče, (polokovy)	Si, Ge, (Se, Te)
9.	Nekovy a plyny a) metaloidy b) nekovy c) halové prvky (halogeny) d) vzácné (inertní) plyny	H, B, C, N, O P, S, At F, Cl, Br, I He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Rozdělení vodivých materiálů:

- 4.1 Vysoce vodivé elektrotechnické materiály (elektrovodné kovy)
- 4.2 Materiály s vysokou rezistivitou (odporové materiály)
- 4.3 Materiály pro kontakty (kontaktní materiály)
- 4.4 Materiály pro termoměniče (termočlánky)
- 4.5 Materiály pro pájky
- 4.6 Materiály pro pojistky a bimetaly (ohybové dvojkovy)
- 4.7 Ostatní (zátavové kovy pro vakuovou techniku ...)

4.1 VYSOCE VODIVÉ ELEKTROTECHNICKÉ MATERIÁLY

Vlastnosti materiálů jsou určovány strukturou vnější sféry elektronového obalu atomů prvků, z nichž je materiál tvořen. Při dostatečně těsném přiblížení se atomů k sobě dochází k vzájemné interakci elektronů z vnější sféry a produktem této interakce je vazba mezi atomy. Charakter a intenzita této vazby je určena rozložením atomů v prostoru a jsou jí dány i charakteristické vlastnosti materiálů. **Kovové materiály se vyznačují vazbou kovovou** (elektronovou) – viz kap. 1. Kov je možno si představit jako soustavu kladných iontů, uspořádaných v krystalové mřížce a obklopených valenčními elektrony, které se od atomů lehce oddělují. Přečhod těchto valenčních elektronů od atomu k atomu pak vytváří vazbu mezi jednotlivými atomy, kladně nabitě ionty jsou tak obklopeny elektronovým plynem, který drží rovnováhu jejich odpudivých sil. Přítomnost volných elektronů způsobuje **vysokou tepelnou a elektrickou vodivost.**

Přiblížení dvou atomů na určitou vzdálenost způsobí rozštěpení (zdvojení) dovolených hladin, což je vysvětleno vzájemným působením atomů. V krystalové mřížce jsou vzdálenosti mezi jednotlivými atomy velmi

malé, takže se všechny navzájem ovlivňují. Jednotlivé dovolené energetické hladiny se rozštěpí na velké množství dovolených energetických hladin, které se střídají s pásy zakázaných energetických hladin. Nejdříve dochází k rozštěpení horních hladin a postupně pak hladin nižších. Je to způsobeno odstíněním nižších hladin hladinami vyššími. Elektrony na nižších hladinách jsou silněji vázány s jádrem, a proto jejich hladiny se štěpí minimálně a vytvářejí tzv. zaplněné pásy. Elektrony valenčních pásů jsou jen velmi slabě vázány s jádrem atomů a zúčastňují se jak elektrických tak i chemických procesů.

Elektrony, pohybující se krystalovou mřížkou mají korpuskulární i vlnový charakter a dochází k rozptylu energie elektronů vlivem kmitajících iontů krystalové mřížky, takže se zmenšuje střední volná dráha elektronů. Rostoucí počet interakcí elektronů s krystalovou mřížkou při vzrůstající amplitudě kmitů mřížky způsobuje narušování usměrněného pohybu elektronů při působení vnějšího elektrického pole, a proto **elektrický odpor kovů se zvětšující se teplotou roste**. Na elektrickou vodivost kovu má vliv kromě teploty také charakter a dokonalost krystalové mřížky (mřížkové poruchy a příměsi), které taky ovlivňují velikost střední volné dráhy elektronů.

Základní rozdělení vodičů:

pevné látky: kovy a jejich slitiny

kapaliny: rtuť, roztavené kovy, elektrolyty

plyny: ionizované plyny

Vodiče mají **rezistivitu (měrný elektrický odpor) $\rho = 10^{-6}$ až $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$** . Elektrická vodivost těchto látek je dvojí: elektronová nebo iontová. V první skupině (**vodiče I. třídy**) vzniká elektrický proud pohybem elektronů, jak je tomu u kovů a jejich slitin. U vodičů druhé skupiny (**vodiče II. třídy**) je průchod elektrického proudu provázen přenosem iontů látky, která vytváří vodič. Sem patří elektrolyty.

Pro přenos elektrické energie i k realizaci elektrických obvodů, se téměř výhradně používají vodiče I. třídy. Základními aktivními materiály, které se v elektrotechnice používají k vedení elektrického proudu, jsou určité neželezné kovy a jejich slitiny. K tomu mají tyto materiály řadu vlastností, které vyplývají z jejich struktury a jimiž je v pevném stavu charakterizována jejich odlišnost od nekovů.

Základní vlastnosti vodivých materiálů:

- dobrá elektrická vodivost, vyjádřená malou hodnotou rezistivity
- dobrá tepelná vodivost
- dobré mechanické vlastnosti spolu se značnou pružností a plastickou tvárností
- termoelektrické vlastnosti

Podle účelu použití vodivých materiálů se zpravidla rozeznávají dvě velké skupiny, a to:

- **materiály s velkou elektrickou vodivostí**, které se používají jako elektrovedné materiály na vodiče pro vinutí elektrických strojů, pro venkovní a kabelová elektrická vedení apod. Nejmenší rezistivitu má stříbro Ag, avšak běžné typy vodičů jsou nejčastěji vyráběny z mědi Cu nebo hliníku Al. Měď je vodivější, k jejím nevýhodám patří značná hustota, poměrně malá pevnost a obtížnější dostupnost.
- **materiály s velkým elektrickým odporem**, používané jako odporové materiály na měřicí přístroje, odporové normály, topná tělesa, vlákna žárovek apod. Nejlépe požadavkům na odporové materiály vyhovují slitiny určitých kovů, především mědi, jako konstantan, manganin, nikelin nebo i jiných kovů, jako např. chromnikl. Kromě již zmíněného velké rezistivity musí odporové materiály vykazovat i malý teplotní součinitel rezistence (el. odporu), malý součinitel teplotní roztažnosti a dostatečnou pevnost při vysokých pracovních teplotách.

Kromě uvedených dvou základních skupin vodivých materiálů vyžaduje často účel použití různých součástí nebo zvláštní podmínky jejich provozu použití takových kovových materiálů, jejichž vlastnosti musí splňovat extrémní požadavky. Jde např. o materiály k výrobě elektrických kontaktů a termočlánků, o materiály pro vakuovou elektrotechniku, o velmi čisté kovy pro supravodiče, o dvojkovy a jiné.

Základní elektrovedné kovy jsou

- měď a slitiny mědi
- hliník a slitiny hliníku
- ušlechtilé (drahé) kovy

4.1.1 MĚĎ - Cu

Vlastnosti mědi

Měď je načervenalý kov **dobře tvářitelný za studena i za tepla**. Má **vynikající elektrickou a tepelnou vodivost**. – viz tab. 4.1. Tyto vlastnosti ale značně klesají s obsahem nečistot. Příměsi Fe, Si, P, O₂ (ve formě Cu₂O) výrazně ovlivňující konduktivitu mědi – viz obr. 4.1. Měď je značně odolná vůči atmosférické korozi, je **dobře pájitelná** na měkko i na tvrdo a je součástí řady pájek. Relativně **dobře se svařuje**, na obtíž je pouze velká tepelná vodivost. Tyto vlastnosti propůjčuje i svým slitinám. Měď **se snadno odplyňuje** a je proto z tohoto hlediska výhodným materiálem pro konstrukci elektro-vakuových zařízení. Má příznivé mechanické vlastnosti, je dobře opracovatelná (tvářením, třískovým obráběním). Na újmu je nízká teplota tání. Nad teplotami 300 °C (nízký práh rekrystalizace) měď měkne a ztrácí mechanickou pevnost. Pro svou velkou tepelnou roztažnost se měď nehodí pro zátavy se skly.

Další nevýhodnou vlastností mědi je křehnutí způsobené jejím žháním ve vodíkové atmosféře. Tato operace je ale nutná, protože použije-li se měď při výrobě elektrovakuových součástek, musí se odplynit. Toto křehnutí mědi se obecně nazývá **vodíková nemoc** ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$).

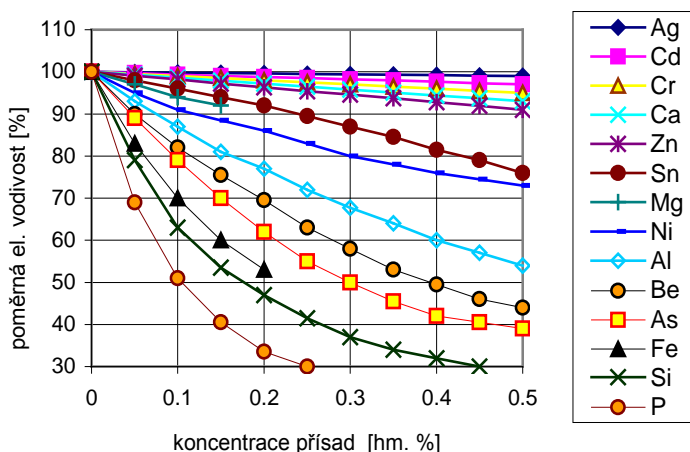
Vlastnost	měď	hliník
Relativní atomová hmotnost	63,546	26,981
Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	8890	2699
Elektronová konfigurace	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Teplota tání [°C]	1084,87	660,452
Teplota varu [°C]	2595	2520
Molární entalpie tání [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]	13437	10800
Molární entalpie varu [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]	338000	329500
Struktura - mřížka	KPC	KPC
Měrné teplo (20°C) [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	0,3855	0,900
Součinitel tepelné roztažnosti (20°C) [K^{-1}]	$16,3\cdot 10^{-6}$	$23,8\cdot 10^{-6}$
Tepelná vodivost (25°C) [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	394	247
Rezistivita (měrný elektrický odpor) [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	1,72	2,655
Měrná elektrická vodivost [$\text{MS}\cdot\text{m}^{-1}$]	58	37,6
Teplotní součinitel rezistance [K^{-1}]	0,00383	0,0043

Přednosti mědi - výborná elektrická a tepelná vodivost !

Standard ~ 58 MS/m (megasiemensů) tj. rezistivita 0,0172 $\mu\Omega\cdot\text{m}$

Tab. 4.1 Poměrná elektrická a tepelná vodivost technicky čisté mědi (20 °C)

Kov	Poměrná el.vodivost (Cu = 100%)	Poměrná tep.vodivost (Cu = 100%)
Ag	106	108
Cu	100	100
Au	72	76
Al	65	56
Mg	39	41
Zn	29	29
Fe	17	19
Pt	16	18
Sn	15	17
Pb	8	9
Ti	4	4



Obr. 4.1 Vliv příměsí na poměrnou elektrickou vodivost γ mědi (γ čisté Cu = 100 %).

Vliv příměsových prvků na vlastnosti Cu

Vliv kyslíku

- O₂ se dostává do Cu při výrobě
- O₂ se nerozpouští v Cu ⇒ tvoří eutektikum Cu + Cu₂O, které vytváří síťoví po hranicích zrn
- eutektická teplota (1066°C) je vyšší než teploty ohřevu pro zpracování za tepla ⇒ nedochází ke zkřehnutí za tepla (jako u Bi, Pb)
- křehkost za studena, obsahuje-li Cu > než 0,06 % O₂
- přípustné obsahy O₂ v Cu ~ 0,03 ÷ 0,05 % O₂
- omezuje škodlivý vliv Bi ⇒ tvorba Bi₂O₃, který je méně škodlivý
- omezuje rozpustnost ostatních plynů, hlavně H₂

Dezoxidace Cu

- přísadou fosforu
- po dezoxidaci může být v Cu max. 0,04 % P ⇒ Cu je měkká a má vyšší houževnatost
↑ % P - ↑ tvrdost, ↓ houževnatost, ↓ el.vodivost, ↓ tepl.vodivost

Vliv síry

- působí obdobně jako O₂, avšak mírněji
- přípustný obsah síry – max. 0,1 %
- vyšší obsahy S ⇒ potíže při odlévání
- při odlévání se na hranicích zrn vyskytují vměstky Cu₂S

Vliv bizmutu

- Bi se v tuhém roztoku (Cu) prakticky nerozpouští
- při eutektické teplotě tvoří taveninu prakticky čistý Bi (99,8 % Bi), který při tavení obaluje krystaly
- na hranicích zrn se vylučuje nízkotavitelné eutektikum Cu – Bi (obsahuje 99,8 % Bi)
- při tváření za tepla Bi se nataví ⇒ Cu praská
- max. přípustný obsah ≈ 0,01 % Bi.

Vliv olova

- olovo působí v Cu podobně jako Bi, vliv je však méně výrazný (asi 10 krát)
- Pb se v (Cu) nerozpouští, proto se při krystalizaci vylučuje na hranicích zrn
- Pb má výrazný vliv na mechanické vlastnosti Cu
- Přípustné obsahy ≈ 0,01 % Pb.

Nečistoty i příměsi ovlivňují nejen elektrickou, nýbrž i tepelnou vodivost mědi. Měrná vodivost mědi je tedy ukazatelem její chemické čistoty. Obsah nečistot, resp. příměsí se projevuje poklesem elektrické vodivosti Cu. Dokonce i **stříbro**, které jako elementární kov je elektricky i tepelně vodivější, má stejnou tendenci jako všechny ostatní prvky rozpuštěné v mědi – viz obr. 4.1. Kromě **zhoršení vodivosti** působí všechny příměsi na **zvýšení tvrdosti a pevnostních charakteristik** mědi. Analogický účinek má i **plastická deformace mědi**.

Tab. 4.2 Druhy elektrovodné a hutní mědi

Označení (stupeň čistoty mědi)	Polotovar:
Druhy elektrovodné mědi:	
měď 99,97 bezkyslíkatá	pásky, pruhy, tyče, trubky; použití: pro vakuové účely
měď 99,9 - měď E Cu (elektrovodná)	drát, trolejový drát, plechy, pásky, pruhy, anody, dynamopásky, tyče, profily, trubky
měď 99,95 - měď E Cu (elektrovodná) pro náročnější použití	drát
měď E Cu - Ag 0,1 (elektrovodná) obsahuje až 0,13 % Ag	dynamové plechy, lamelové tyče
měď E Cu - 99,85 - loupaná	drát
měděné katody Cu 99,95	katody pro vakuové účely
měděné katody Cu 99,90	katody, na odlévání polotovarů z mědi a pro speciální slitiny
měď elektrovodná E Cu	odlitky, jako např. sběrné kroužky, kontaktní segmenty
Druhy hutní mědi:	
měď 99,85 - zvlášť vhodná pro svařování	plechy, pásky, pruhy, tyče, trubky
měď 99,75 vhodná pro svařování	plechy, pásky, pruhy, tyče, trubky
měď 99,5	plechy, pásky, kotouče, dráty, použití ve strojírenství
měď Cu 99,2 As (s arsenem)	použití na součásti lokomotivních topenišť

V tab. 4.2 jsou uvedeny základní typy mědi pro aplikace v elektrotechnice (vodivé materiály), tepelné technice, strojírenství, vakuové technice aj.

Měď ECu (elektrovodná)

Je základním druhem mědi pro [výrobu vodičů a kabelů](#).

Rozdělení mědi podle mechanických vlastností:

- 1) **měkká:** (mez pevnosti v tahu R_m – min. 200 MPa avšak méně než 300 MPa, tažnost 10 až 35 %), měď je tvárná, nepruží.
použití: vodiče na vinutí elektrických strojů, instalační vodiče, silové a sdělovací kabely.
- 2) **polotvrdá:** (R_m - 290 až 370 MPa, tažnost 3 %), mírně pruží.
použití: sekundární sítě, rotorové vinutí turboalternátorů.
- 3) **tvrdá:** (R_m - minimálně 370 MPa, tažnost 0,8 až 1,8 %), značně pruží.
použití: ve tvaru lan pro venkovní vedení, ve tvaru pásů na nože a kontakty spínačů.

Měď s potlačeným obsahem kyslíku - označení Cu OFHC (Oxygen Free High Conductivity)

Snížení obsahu kyslíku se dosahuje tavením a odléváním ve vakuu nebo v ochranné atmosféře. Obsah kyslíku se uvádí pod 0,003 %. Měď tohoto typu netrpí vodíkovou nemocí a používá se pro výrobu [magnetronů a rentgenek](#).

Měď vysoce čistá (99,999 % Cu)

Hlavní doprovodnou příměsí je stříbro. Používá se pro [propojování hybridních integrovaných obvodů](#), [pro výrobu targetů a pro naprašovací slitiny](#).

POUŽITÍ MĚDI V ELEKTROTECHNICE

V elektrotechnice se měď používá pro [rozvod elektrické energie](#) vzdušným vedením a jako [vodivé jádro vodičů a kabelů](#). S ohledem na velký růst cen je nahrazována hliníkem. V elektrotechnice je měď téměř výhradně používaným drátovým a [fóliovým vodičem](#) (desky plošných spojů). V mikroelektronice se ale jako vodiče používají převážně zlaté mikrodráty nebo mikrodráty ze slitiny AlSi. Měď se hojně používá [ve formě slitin pro výrobu kontaktů](#).

Měděné polotovary určené pro elektroniku se vyrábějí vesměs z katod elektrolyticky rafinované mědi. Pro [výrobu vodičů](#) se používá **elektrovodná měď** (ECu), přičemž významnou vlastností je **výborná elektrická vodivost a snadnost zpracování**. Díly používané v elektrovakuovém průmyslu se vyrábějí z mědi s potlačeným obsahem kyslíku. Získává se tavením a odléváním ve vakuu nebo v ochranné atmosféře. Tato měď nekřehne ve vodíkové atmosféře, netrpí tzv. vodíkovou nemocí.

Měděné dráty určené pro [drátové vodiče a kabely s kaučukovou izolací](#) se pokrývají povlakem cínu, který zabraňuje korozi mědi sírou, která je v kaučuku obsažena jako vulkanizační přísada. Pro kontaktování výkonových hybridních integrovaných obvodů se používají měděné [mikrodráty plátované hliníkem](#). Měděné jádro zastává funkci tepelného a elektrického vodiče a hliníkový plášť funkci spojovacího prostředku.

Způsoby provedení

Lakované dráty

Používají se převážně jako vodiče pro vinutí. Vyrábějí se z elektrovodné mědi nebo elektrovodného hliníku. Požaduje se kvalitní materiál s pravidelnou jemnozrnnou strukturou. Zvětšením tloušťky lakovaného povlaku roste elektrická pevnost.

Měděné dráty s povlakem cínu nebo jeho slitin

Používají se pro dva odlišné účely, a to pro výrobu vodičů s kaučukovou izolací a pro výrobu pasivních elektronických součástek. V prvním případě má cín za úkol zabránit korozi, v druhém případě slouží cín jako klimaticky odolný povlak přívodů.

Měděné fólie pro plošné spoje

Vyrábí se dvěma postupy, a to klasicky válcováním z ingotů nebo galvanickým vylučováním. Hlavní rozdíl je v tom, že válcováním se snadněji vyrábějí tlustší fólie, zatímco galvanicky se snadněji vyrábějí tenčí fólie. Galvanická fólie má jednu stranu hladkou, druhá strana je drsná. Má proto větší adhezi k podkladu, tuto rozhodující vlastnost lze ještě úpravami fólie zlepšit. Válcovaná fólie je chemicky čistší, má vyšší pevnost v tahu a je hutnější. Rozhodujícím požadavkem na měděnou fólii je soudržnost s podkladovým laminátem nejen trvale za studena, ale krátkodobě i za pájecích teplot. Zvlášť náročné požadavky jsou na fólie používané pro vícevrstvé spoje a tenké

fólie pro ohebné plošné spoje. Desky plošných spojů určené pro povrchovou montáž se vyrábějí galvanickým nanesením na vyleštěné desky z nerezové oceli.

Výroba měděných drátů pro rozvod elektrické energie metodou Deep Forming

Při tavení mědi, odlévání do kokil a žháním polotovarů se její povrch oxiduje a obohacuje plyny. Výsledkem je pokles elektrické vodivosti a náchylnost mědi k vodíkové nemoci. Rozhodujícím polotovarem pro výrobu elektrovodných drátů, trolejových drátů, kabelových drátů a plošných vodičů jsou výchozí dráty, z kterých se tažením získává drát vhodné tloušťky. Byla zavedena metoda výroby těchto drátů krystalizací měděných katod z taveniny na nosném měděném drátě (metoda DF). Další metodou je tažení drátů z taveniny. Celý proces tavení mědi probíhá pod ochrannou atmosférou, takže výrobek má dokonce nižší obsah kyslíku než měď OFHC.

Příprava nejjemnějších měděných drátů se skleněnou izolací technologií bez průvlaků

Klasickým postupem je možné táhnout měděné dráty až na průměr asi 25 μm . Technologií bezprůvlakového tažení mikrodrátů lze připravit dráty o průměru pod 10 μm , přičemž jejich povrch je pokryt skleněnou izolací. Drát se používá pro navíjení **mikrocívek** magnetických pamětí apod. Postup je použitelný i pro přípravu mikrodrátů ze slitin. Postup dovolí kontinuální výrobu nejjemnějších drátů se skleněnou izolací o průměru okolo 1 μm .

4.1.2 Slitiny mědi

Měď tvoří neomezenou řadu slitin s ušlechtilými kovy, dále s niklem, kobaltem a manganem. S jinými kovy vznikají při určitých poměrech křehké sloučeniny. Jedná se o zinek, cín, křemík, hořčík, kadmium, antimon atd. Slitiny mají řadu výhodnějších vlastností než měď. Mají lepší mechanické vlastnosti, jsou odolnější vůči koroznímu prostředí a některé jsou vytvrditelné za tepla. V elektrotechnice se tyto slitiny používají jako materiály pro **kontakty, pružiny, podložky pro tranzistory a integrované obvody a jako nemagnetické slitiny**.

Tab. 4.3 Vlastnosti měděných slitin používaných v elektrotechnice

Vlastnost	Slitina					
	ECu	Cu-Co	Cu-Be3	Cu-Sn3	Cu-Sn8	Cu-Ni9-Sn2
Pevnost v tahu [MPa]:						
Stav – měkký	196	280÷380	420	≈ 300	≈ 400	< 400
– polotvrký	294÷373	350÷440	600÷700	> 400	> 450	490÷550
– tvrdý	373	440÷520	700÷840	> 450	> 550	630÷670
– pružinově tvrdý		460÷540	1220÷1330	> 600	> 700	670
Tažnost [%]:						
Stav - měkký	10÷35	28÷44	35÷60	≅ 60	35	35
- polotvrký	3	10÷18	5÷25	> 15	> 25	8
- tvrdý	0,8÷1,8	4÷7	2÷8	> 10	> 8	1
Rezistivita [$\Omega\cdot\text{m}$] $\cdot 10^9$	17,24	19	103	90	150	156
Souč. tepel. vod. [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	393	391	84	96	54	47

4.1.2.1 Slitiny mědi se zinkem

Mosazi obsahují jako základní kovy **měď a zinek**, přičemž obsah zinku se pohybuje od 5 do 44 hm. %. Pokud obsahují mosazi jenom měď a zinek, hovoříme o mosazích binárních. V praxi se však ve velké míře používají přísady dalších kovů (mosazi legované), které zlepšují nebo mění vlastnosti mosazí. Jednou z nejvíce používaných přísad je olovo, které při obsahu do tří procent zlepšuje obrobiteľnost (mosazi automatové) a zlepšuje tvářitelnost za tepla. Další přidávané kovy jsou **hliník** (korozivzdornost), **křemík** (zatékavost pájek), **mangan** (otěruvzdornost) atd. Mosazi jsou nejrozšířenější slitiny pro dobrou tvářitelnost, obrobiteľnost, odolnost vůči korozi, barevnost, možnost úprav povrchu broušením, leštěním a pískováním, pro dobrou zatékavost při pájení a poměrně příznivou cenu. Pro výrobu mosazí, slitin mědi se zinkem spolu s dalšími přísadami, se spotřebovává asi 25 % veškeré produkce mědi. Základem mosazí je binární soustava Cu - Zn patřící k poměrně složitým fázovým diagramům – viz obr. 3.13, kap. 3.

V kapalném stavu jsou Cu a Zn dokonale rozpustné, likvidus se skládá ze 6 větvi.

Hodnocení jednotlivých fází

- α (Cu) - do 32,5 hm. % Zn (při pokojové teplotě) – tuhý roztok Zn v Cu
- β - elektronová sloučenina CuZn ($^{3/2}$)
- β' - uspořádaná fáze
- γ - elektronová sloučenina Cu₅Zn₈ ($^{21/13}$)
- ϵ - elektronová sloučenina CuZn₃ ($^{7/4}$)
- δ - tuhý roztok - stabilní jen v malé oblasti
- η (Zn) - tuhý roztok Cu v Zn

Slitiny tvořené tuhým roztokem mědi α , mohou obsahovat maximálně asi 38 hm. % Zn (při teplotě cca 454°C), a toto množství zinku lze při rychlém ochlazení mosazi udržet v metastabilním tuhém roztoku až do teploty pokojové. Mosazi α vykazují v rozmezí teplot 300 až 700 °C pokles tvárnosti. Proto obvykle bývají tvářeny za studena.

Slitiny s vyšším obsahem zinku bývají heterogenní, mají ve struktuře kromě α zrn i fázi β' (uspořádaný tuhý roztok). Při ohřevu heterogenní mosazi se tato tvrdá a křehká fáze mění ve fázi β (neuspořádaný tuhý roztok) s lepší tvárností, takže heterogenní mosazi lze tvářet za teplot asi 700 °C. Tažnost dosahuje maxima při mezní rozpustnosti Zn v tuhém roztoku α s mědí, tj. při 32 hm. % Zn. Při vyšších koncentracích se ve struktuře objevuje fáze β' a tvárnost klesá. Pevnost roste až do obsahu asi 45 hm. % Zn, kdy fáze β' již převládá. Mosazi obsahující více než 45 hm. % Zn nemají praktické využití.

Rozdělení mosazí:

a) Mosazi pro tváření

b) Mosazi pro odlévání

a) Mosazi pro tváření obsahují od 5 do 42 hm. % Zn a mohou tedy být homogenní i heterogenní. Kromě označení číslem materiálového listu (ČSN 42 32XX) se označují také **značkou Ms** doplněnou číslicí, která **udává obsah mědi**. Jejich přehled je uveden v tab. 4.4 a 4.5. Vyrábějí se ve formě polotovarů (pásky, plechy, tyče, dráty, trubky). Stav měkký (vyžiháný), polotvrdý, tvrdý, pružinově tvrdý.

Tombaky jsou slitiny Cu-Zn s **obsahem mědi větším než 80 hm. % Cu** (Ms 96 až Ms 80). Mají dobrou odolnost proti korozi v atmosféře a velmi dobrou tvárnost za studena. Vyrábějí se převážně jako pásy a plechy k výrobě součástek lisováním, tlacením, tažením a ražením. Jsou to součásti pro **elektrotechniku**, u přístrojů k měření tlaku, vlnovce, membrány, síta. Další použití: mince, plakety.

Tab. 4.4 Složení jednoduchých mosazí

Typ mosazi	Základní prvky [hm. %]		Maximální obsah příměsí [hm. %]				Typické mechanické vlastnosti ve vyžiháném stavu					
	Cu	Zn	Pb	Fe	Sb	Bi	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]	Z [%]	R [J.cm ⁻²]	HB
Ms96	95÷97	zbytek	0,03	0,1	0,005	0,002	240	63	52	82	280	40
Ms90	88÷91	zbytek	0,03	0,1	0,005	0,002	260	130	44	80	180	53
Ms85	84÷86	zbytek	0,03	0,1	0,005	0,002	260	100	43	80	-	55
Ms80	79÷81	zbytek	0,03	0,1	0,005	0,002	310	120	52	69	160	53
Ms70	69÷72	zbytek	0,03	0,07	0,002	0,002	358	108	49	77	-	-
Ms68	67÷70	zbytek	0,03	0,1	0,005	0,002	330	100	56	70	170	59
Ms62	60,5÷63,5	zbytek	0,08	0,15	0,005	0,002	360	110	49	66	140	59
Ms59	57÷60	zbytek	0,5	0,3	0,01	0,003	390	150	44	62	-	-

Jednofázové mosazi α se používají převážně ve formě plechů, pásů nebo drátů. S rostoucím obsahem zinku se jejich pevnost a současně i tažnost zvyšuje, takže mosazi Ms 70 a Ms 67 mají optimální vlastnosti pro zpracování za studena.

Dvoufázové mosazi $\alpha+\beta'$ vznikají překročením mezní rozpustnosti zinku v tuhém roztoku s mědí. Nejpoužívanější jsou Ms 63, Ms 60 a Ms 58 pro výkovky. Přísada 1 ÷ 2 hm. % Pb zlepšuje jejich obrobiteľnost. Nedostatkem dvoufázových mosazí je náchylnost ke korozi za napětí, označovaná jako sezónní praskání. Výrobky s vnitřním pnutím, vystavené koroznímu prostředí, zejména čpavku, mohou samovolně praskat bez zatížení i během skladování. K odstranění praskavosti je nutno vnitřní pnutí snížit vyžiháním součásti za teploty 250 až 350 °C.

Tabulka 4.5 Mosazi pro tváření

Typ	Chemické složení	Označení	ČSN	R_m [MPa]
Cu-Zn Mosazi	Cu-Zn4	Ms 96	423200	240-300
	Cu-Zn10	Ms 90	423201	240-430
	Cu-Zn15	Ms 85	423202	266-470
	Cu-Zn20	Ms 80	423203	270-490
	Cu-Zn30	Ms 70	423210	340-550
	Cu-Zn32	Ms 68	423212	350-550
	Cu-Zn37	Ms 63	423213	350-620
	Cu-Zn36-Pb	Ms 63Pb	423214	350-480
	Cu-Zn40	Ms 60	423220	370-600
	Cu-Zn38-Pb	Ms 62Pb	423221	360-520
	Cu-Zn39-Pb1	Ms 60Pb	423222	360-510
	Cu-Zn40-Pb2	Ms 58Pb	423223	350-420
	Cu-Zn45-Pb3-Mn3-Fe	Ms 48-Pb-Mn-Fe	423226	440-490
	zvláštní mosazi	Cu-Zn40-Mn3-Al1	Ms 57-Mn3Al1	423231
Cu-Zn40-Mn		Ms 58-Mn	423224	300-600
Cu-Zn38-Sn		Ms 62-Sn	423237	400-440
Cu-Zn38-Sn-Mn-As		Ms 62-Sn-Mn-As	423238	400-500
Cu-Zn28-Al-Sn-Mn		Ms 70-Al-Sn-Mn	423239	350-430
Cu-Ni15-Zn21		Ms Ni14-Zn21	423256	350-680

Vliv příměsí na vlastnosti mosazí:

Škodlivé: S, Bi, Sb, As, P

S proměnlivým vlivem: Pb, Si, Fe, Sn, Al, Mn

S, Bi - viz Cu (zhoršení tvárnosti za vysokých teplot)

Mosazi $\alpha+\beta'$:

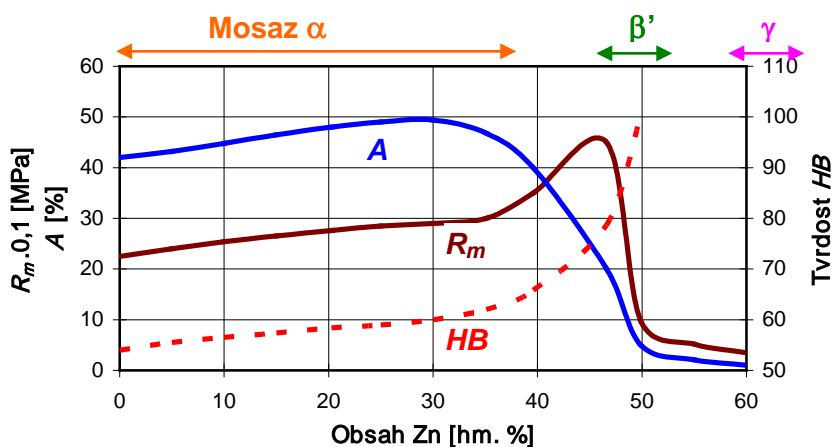
As - do 0,1 hm. % se rozpouští v tuhém roztoku, vyšší koncentrace \Rightarrow vznik Cu_3As \Rightarrow pokles tvářitelnosti

P - tvorba Cu_3P \Rightarrow pokles tvářitelnosti (od 0,05 hm. %)

Sb - segreguje z tuhého roztoku \Rightarrow vylučuje se na hranicích zrn \Rightarrow snižování tvářitelnosti

Vliv obsahu Zn a příměsí na vlastnosti mosazí

- vliv obsahu Zn - viz obr. 4.2.



Obr. 4.2 Změna mechanických vlastností mosazí v závislosti na obsahu fází α , β' , γ

b) Mosazi pro odlitky mají obvyklý obsah mědi 58 až 63 hm. %. Jsou to tedy mosazi heterogenní $\alpha+\beta'$. Vyznačují se dobrou zabíhavostí a malým sklonem k odměšování (segregaci). Mají však velké smrštění (1,5 ÷ 1,9 %), jsou proto náchylné k tvoření dutin a staženin a k praskání za tepla. Některé v roztaveném stavu pohlcují značné množství vzdušných plynů. Jejich obrobitelnost zlepšuje olovo (1 ÷ 3 %). Jsou používány pro méně namáhané lité součásti čerpadel, armatury plynovodů a vodovodů, stavební a nábytková kování, ozubená kola, šneky, ventily, ložisková pouzdra - tab. 4.6.

Tabulka 4.6 Mosazi pro odlitky

Typ	Chemické složení	Označení	ČSN	R_m [MPa]
Cu-Zn mosazi	Cu-Zn36-Pb1	Ms 63-Pb1	423313	150÷250
	Cu-Zn40	Ms 60	423319	150÷250
zvláštní mosazi	Cu-Zn17-Si3	Ms 80-Si3	423303	300÷330
	Cu-Zn35-Al5-Fe3-Mn2	Ms 55-Al5-Fe3-Mn2	423311	600÷650
	Cu-Zn38-Fe1-Al1-Mn1	Ms 59-Mn-Al	423320	300÷400
	Cu-Zn38-Al	Ms 60-Al	423321	250÷300
	Cu-Zn31-Mn-Al1	Ms 68-Mn-Al	423322	250÷350
	Cu-Zn45-Mn4-Pb3-Fe1	Ms 47-Mn-Pb-Fe	423326	400÷500
	Cu-Zn39-Ni14-Fe2-Mn1,5	Ms 43-Ni-14Fe-Mn	423356	500÷600

Zvláštní mosazi obsahují kromě zinku přísady dalších kovů (Al, Sn, Ni, Mn, Fe, Si), zlepšující vlastnosti. Jsou to mosazi pro tváření nebo pro odlitky (viz tab. 4.5 a 4.6).

Mosazi s cínem, mající výborné akustické vlastnosti, se používají pro výrobu hudebních nástrojů.

Mosazi s přísadou niklu mají vysokou pevnost a odolnost proti korozi. Používají se například pro lékařské nástroje a pro pružiny. Postříbřené jsou vhodné pro jídelní přístroje.

Mosazi s hliníkem jsou vhodné pro armatury, ventilová sedla a kondenzátorové trubky.

Mosazi manganové rozšiřují oblast tuhého roztoku α Cu. Mangan zvyšuje pevnost, tvrdost a odolnost proti korozi. Na druhé straně však snižuje tvárnost α slitin. Mn je legován do heterogenních slitin (3 ÷ 4 hm. % Mn pro tváření, 4 ÷ 5 hm. % Mn pro odlévání).

Mosazi křemíkové obsahují max. 4 hm. % Si při 79 ÷ 81 hm. % Cu. Křemík silně zužuje oblast homogenního tuhého roztoku α Cu. Pb se v α nerozpouští, bývá přítomen ve formě kapiček, což zlepšuje třecí vlastnosti.

Mosazi olovnaté – Pb se v α Cu nerozpouští, ale vylučuje se v podobě částic na hranicích zrn tuhého roztoku. Olovo zlepšuje opracovatelnost třískovým obráběním.

Některé zvláštní mosazi s tavicí teplotou vyšší než 500 °C patří k tak zvaným **tvrdým pájkám**, používaným pro spojování kovových dílců (tab. 4.7).

Dražší jsou **mosazné tvrdé pájky se stříbrem** pro nižší teploty pájení, které se při obsazích stříbra větších než 50 hm. % stávají slitinami stříbra, stříbrnými pájkami (tab. 4.8).

Tabulka 4.7 Mosazné tvrdé pájky

Označení	Teploty tavení [°C]
B-Cu50-Zn-Ni	920/890
B-Cu60-Zn-Ag	900/880
B-Cu60-Zn-Si	900/880

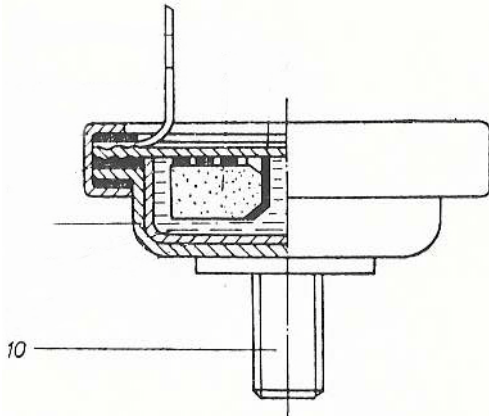
Tabulka 4.8 Mosazné tvrdé pájky se stříbrem

Označení	Teploty tavení [°C]	Označení	Teploty tavení [°C]
B-Ag15-CuP	700/635	B-Ag45-Cu-Zn	740/680
B-Ag25-Cu-Zn	840/680	B-Ag50-Cu-Zn-Cd	740/630
B-Ag28-Cu-Zn-Mn-Ni	860/680	B-Ag60-Cu-Zn	760/700
B-Ag30-Cu-Zn-Cd	760/620	B-Ag66-Cu-Zn	790/735
B-Ag40-Cu-Zn-Cd	630/595		

Některé příklady použití mosazí v elektrotechnice:

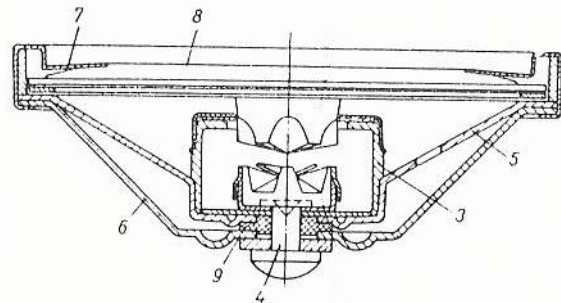
Tantalový elektrolytický kondenzátor s tekutým elektrolytem:

10 – šroub, mosaz Ms 63 (63 % Cu + zbytek Zn)



Mikrofonová vložka:

- 3 - objímka
- 4 - kolík – kontakt, mosaz Ms 58-Pb, (58 % Cu + 2Pb + zbytek Zn)
- 5, 6 - pouzdro
- 7 - objímka
- 8 - přitlačná deska, mosaz Ms 63



Kontakty pro nízké napětí:

3 - kontakty pro reostaty apod., mosaz Ms 63 tvrdá (63 % Cu + zbytek Zn)

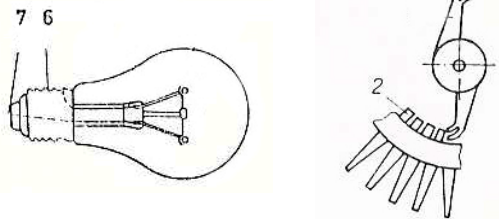
Kontakty pro slaboproud:

2 - třecí kontakt – nepohyblivý člen, mosaz Ms 63 (63 % Cu + zbytek Zn)

Žárovka:

6 - patice – dutinka, mosaz Ms 63

7 - dotyk 0,3 mm pás, mosaz Ms 63



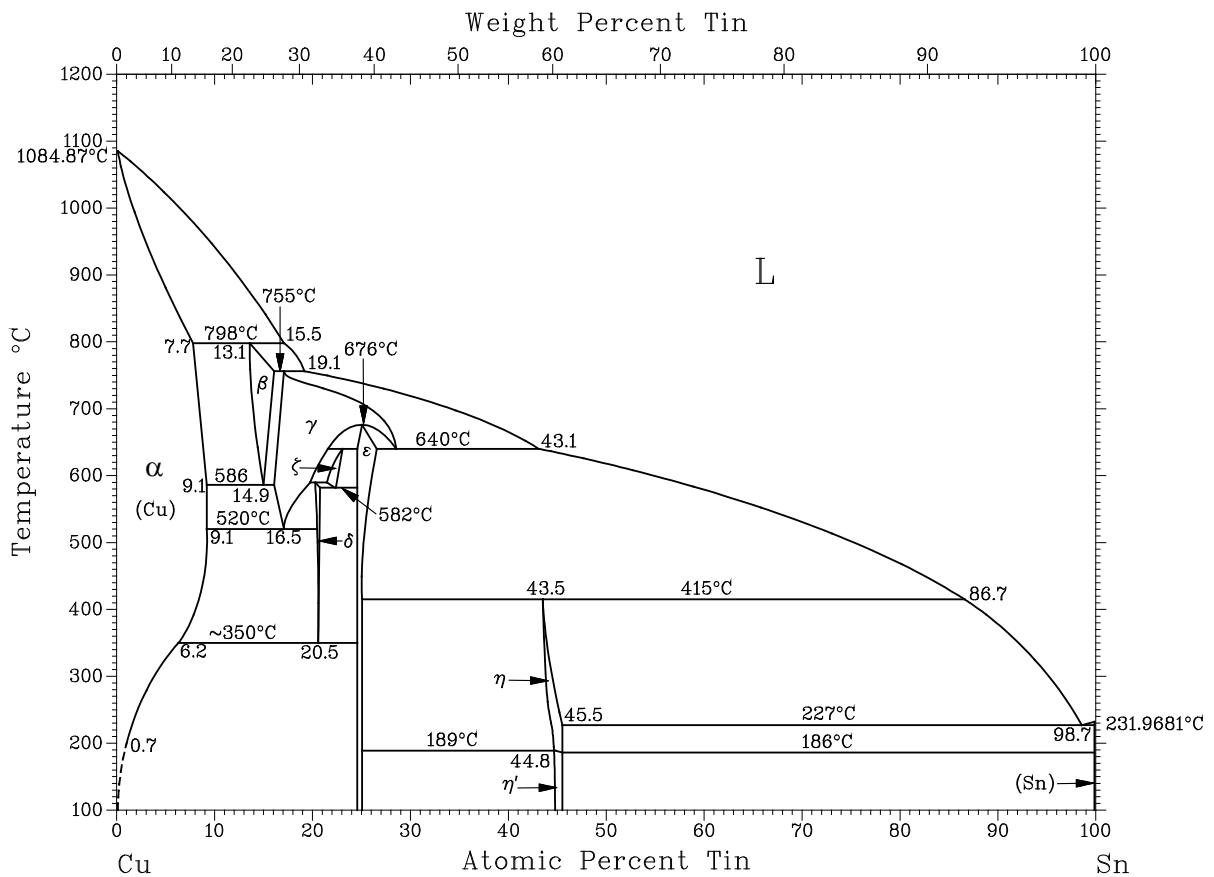
4.1.2.2 Slitiny mědi s cínem

Bronzy obsahují jako základní kovy **měď a cín nebo jiný prvek**. Jako bronzy označujeme všechny slitiny mědi s výjimkou mosazí. Proto se musí druh bronzu určovat hlavním přísadovým prvkem (např. **bronz cínový, hliníkový, bronz olověný, niklový a bronz manganový**). Bronzy se používají tam, kde je ve srovnání s mosazí potřeba **vyšší pevnost v tahu R_m a odolnost proti korozi**.

Nejstarším druhem bronzů jsou bronzy cínové. Na obr. 4.3 je zobrazen rovnovážný binární diagram systému měď – cín, který je charakteristický existencí řady fází. Za pokojových teplot může být stabilní fáze ϵ (36,5 ÷ 38 hm. % Sn) a η' (~ 61 hm. % Sn). Za vyšších teplot jsou stabilní fáze η , ζ , δ , γ a β . Při běžných podmínkách chladnutí se ve slitinách Cu-Sn nedosahuje rovnovážného strukturního stavu. Příčinou je silné odměšování cínu při tuhnutí bronzu a velmi nízká rychlost difúze cínu při nižších teplotách.

Cínové bronzy pro tváření jsou většinou bronzy homogenní s obsahem cínu do 9 hm. %, tvořené tuhým roztokem. Cín má na vlastnosti bronzů podobný vliv jako zinek v mosazích, tedy zvyšuje hodnoty charakteristik jejich mechanických vlastností – viz tab. 4.9. Cín **zlepšuje chemickou odolnost mědi, její tvrdost a pevnost, ale zhoršuje elektrickou a tepelnou vodivost**. Pro potřeby elektroniky se dodávají především ve stavu měkkém. Pevnost dosahuje maxima při asi 20 hm. % Sn, tažnost při asi 5 hm. % Sn. Tváření cínové bronzy mají vyšší pevnost a odolnost proti korozi než mosazi. Při vyšším obsahu cínu (do 9 hm. %) mají dobré kluzné vlastnosti, využitelné pro značně zatížená kluzná ložiska. Ve stavu tvrdém jsou vhodné pro **pružiny** pracující v korozním prostředí. Dodávají se ve formě polotovarů jako plechy, pásy, dráty, tyče, trubky. Provedení: stav měkký žíhaný, polotvrký, tvrdý, pružinově tvrdý.

Použití: elektrotechnický průmysl, chemický průmysl, papírenský průmysl (síta), ložiskový materiál, výroba pružin.



Obr. 4.3 Rovnovážný binární diagram systému měď – cín [Massalski]

Tab. 4.9 Chemické složení a mechanické vlastnosti cínových bronzů pro tváření

Slitina bronz	ČSN norma	Chemické složení [hm. %]				Mechanické vlastnosti ve vyžáhaném stavu			
		Sn	Pb max.	P max.	ostatní max	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]	HB
Cu-Sn1	42 3011	0,8÷2,0	-	-	0,7	240	80	35	60÷80
Cu-Sn3	42 3013	2,5÷4,0	-	0,3	0,7	280	100	40	60÷90
Cu-Sn6	42 3016	5 ÷ 7	0,05	0,255	0,4	350	150	40	70÷90
Cu-Sn8	42 3018	7 ÷ 9	0,05	0,25	0,4	380	200	50	80÷100

Cínové bronzы pro tváření jsou mnohem citlivější na čistotu než bronzы pro odlévání.

Škodlivé příměsi: **Bi, S, Pb, Al**

Bi, S – Stejný vliv jako na Cu, Bi ↓ tvárnost za tepla, S ↑ křehkost za tepla

Pb – v některých případech se leguje ~ 1,5 hm. % Pb; vyplňuje mikrostaženiny

Al – při obsazích nad 0,1 hm. % - ↓ houževnatost

Fe – škodlivé nad 0,25 hm. %

P – přidává se jako dezoxidací přísada ve formě předslitiny Cu + 8,15 hm. % P, u slitin pro tváření zhoršuje tvárnost za tepla.

Zn a Pb zlepšují obrobiteľnost - tzv. “červené bronzы”. Použití: odlitky pro armatury vyšší třídy, ventily

Příznivý vliv Zn, Ni, P, Mn, Si

Zn - zlepšuje slévateľnost (do 0,5 hm. %), zhoršuje kluzné vlastnosti

Ni - ↑ slévateľnost, ↑ mechanické vlastnosti, ↑ korozní odolnost

Cínové bronzы pro odlitky jsou používány častěji než bronzы pro tváření. Většinou obsahují 10 až 12 hm. % Sn, jsou to tedy bronzы heterogenní, tvořené směsí zrn fáze α a eutektoidu ($\alpha+\delta$). Mají dobrou pevnost a houževnatost, značnou odolnost proti korozi a výborné třecí vlastnosti dané tvrdým eutektoidem ($\alpha+\delta$) a měkkou fází α ve struktuře. Mají malé smrštění ~1 % (mosazi 1,5 %), avšak zabíhají méně než mosazi. Mají sklon k dendritickému odmišení a k tvorbě mikropórovitosti (problém se získáním bezporéznych odlitků). Drahé cínové bronzы s vyšším obsahem cínu jsou dnes používány většinou jen pro specifický druh odlitků.

V tabulce 4.10 jsou uvedeny charakteristiky běžných typů cínových bronzů pro odlévání.

Tab. 4.10 Chemické složení a mechanické vlastnosti cínových bronzů pro odlitky

Slitina bronz	ČSN norma	Chemické složení [hm. %]					Mechanické vlastnosti			
		Sn	Cu + Sn + Ni	P	Pb	Ni	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]	HB
Cu-Sn1	42 3111	0,5÷1,0	99,3	-	-	-	-	-	-	-
Cu-Sn5	42 3115	4 ÷ 6	99,0	max. 0,1	max. 0,2	0,2	180	-	15	50
Cu-Sn10	42 3119	9,5 ÷ 11	99,0	max. 0,3	max. 0,5	1,5	220	160	15	60
Cu-Sn12	42 3123	11,5 ÷ 13	-	max. 0,05	0,5	1,5	240	-	8	80
Cu-Sn10-P1	42 3120	9,5 ÷ 11	-	0,4÷1,0	max. 0,3	-	220	-	3	80
Cu-Sn10-Pb5	42 3121	9,5 ÷ 11	-	max. 0,07	4 ÷ 6	0,5÷1,5	200	160	12	65
Cu-Sn10-Pb10	42 3122	9,5 ÷ 11	-	0,05	9 ÷ 11	0,3÷1,0	170	-	6	60

Zvláštní bronz

Zvláštní bronz mají cín částečně nebo zcela nahrazen jinými přísadovými prvky, podle kterých se pak označují. Podle struktury a jí odpovídajících vlastností, a tedy i způsobu zpracování, se dělí na zvláštní bronz pro tváření a pro odlitky.

Červené bronz

jsou ternární slitiny Cu-Sn-Zn. Některé obsahují menší množství olova. Dobře se obrábějí a leští. Vzhledem k nižšímu obsahu cínu než v binárních bronzích Cu-Sn je jejich cena nižší. Používají se pro odlitky armatur, součástí čerpadel apod. Podobné složení mají umělecké bronz, sochařské bronz, ve kterých obsah zinku často podstatně převyšuje obsah cínu.

Hliníkové bronz

jsou slitiny soustavy Cu-Al, případně s přísadou dalšího kovu. Obsahují až 12 hm. % Al. Ještě vyšší obsah hliníku by znamenal neúměrně vysokou křehkost. Charakteristickou vlastností hliníkových bronzů je dobrá žáruvzdornost do 800 °C a vysoká odolnost proti korozi a únavovému namáhání (i za koroze). Jsou to tvrdé slitiny, mající výbornou odolnost proti otěru a dobré kluzné vlastnosti. Jsou vhodné pro plakety, mince, čelisti odporových svářeček, svorky elektrických přívodů k pecím, šneková kola, armatury, ventilová sedla, ložiska pro velké tlaky a malé rychlosti.

Křemíkové bronz

Používají se jako náhrada za drahé bronz cínové. Slitiny **Cu + Si** (obvykle **3 až 4 % Si**) mají lepší mechanické vlastnosti než cínové bronz, mají dobrou tekutost. Primární krystalizace probíhá v širokém intervalu teplot \Rightarrow sklon k odměšování, krystalizace probíhá nerovnovážně (při rychlém ochlazení) \Rightarrow struktura - heterogenní. Mají značnou tvářitelnost za studena i za tepla \Rightarrow použití k tažení a ražení. Mají větší pevnost a širší teplotní rozsah použití (od -180 až do +200 °C). Jejich tvrdost a pevnost se zvyšuje přísadami manganu, niklu a zinku. Poměrně špatná obrobitelnost se zlepšuje přísadou olova (0,5 % Pb). Tvářené obsahují až 3,5 hm. % Si, slévárenské až 5 hm. % Si.

Ternární přísady:

- Mn** \uparrow pevnost a korozní odolnost
- Zn** \uparrow slévárenské vlastnosti
- Pb** \uparrow kluzné vlastnosti
- Ni** \uparrow žárupevnost, slitiny jsou vytvrditelné

Fosforový bronz

CuP8 se používá k tvrdému pájení. Je to slitina eutektická, proto má výbornou tekutost a zabíhavost. Pájený spoj je však křehký, nevhodný pro spoje ocelí, nesmí být namáhán mechanicky, zejména dynamicky působícími silami.

Beryliové bronzы

Patří do skupiny tepelně vytvrditelných slitin mědi, jsou nejpevnější slitiny na bázi mědi. Přídavek berylia činí **1 až 2 %**. Optimální obsah berylia je asi 2 hm. %, kdy slitina po vytvrzení dosahuje pevnosti v tahu až 1400 MPa a tvrdosti až 400 HV. Beryliové bronzы se vyznačují **vynikajícími pružinovými vlastnostmi**, nejlepšími ze všech neželezných slitin. Mají vysokou pevnost v tahu, kterou si uchovávají i při dlouhodobé expozici při značně vysokých teplotách.

Fólie z beryliového bronzu Beryliový bronz je možné vyválcovat na extrémně tenkou fólii o tloušťce do 1,4 μm, která má ještě dostatečnou pevnost. Používá se jako nemagnetická vložka do magnetických hlav pro záznam zvuku a obrazu.

Beryliové bronzы s přísadou Ni, Co, Mn, Ti mají kromě výborných mechanických vlastností dobrou odolnost proti korozi. Používají se k výrobě **pružin s dobrou elektrickou vodivostí, na nejiskřící nástroje** pro doly a chemický průmysl, **zápustky pro tvářeni a ložiska pro velké zatížení a vysoké obvodové rychlosti** (výborné třecí vlastnosti).

Olověné bronzы

jsou směsi krystalů mědi a olova (příp. také Sn), protože tyto dva kovy se v tuhém stavu vzájemně prakticky nerozpouštějí, v tekutém stavu jen částečně. Obsah olova bývá 10 až 30 hm. %. Jsou-li obě fáze jemně a rovnoměrně rozptýleny rychlým ochlazením nebo cestou práškové metalurgie, pak má olověný bronz dobré **kluzné vlastnosti** a dobrou **tepelnou vodivost**, což je vhodné pro výstelky ocelových pánví kluzných ložisek, určených pro vysoké měrné tlaky, značné obvodové rychlosti a poměrně vysoké provozní teploty (300÷320 °C), např. namáhaná ložiska automobilových motorů, kompresorů, železničních vozů ternární přísady Ni, Zn, Mn, Ag snižují segregaci a zjemňují zrno.

4.1.2.3 Speciální slitiny mědi

Slitiny s vysokou třískovou obrobiteľností

Nazývají se běžně automatové bronzы nebo mosazi, neboť se obrábějí na automatických obráběcích strojích. Požadavkem je, aby vznikající tříska nebyla plynulá, ale rozpadala se na drobné úlomky. Této drobnosti se dosahuje příměsí olova. Používají se pro výrobu kovových kontaktů, pro konektory apod.

Slitina Cu-Co

Jedná se o měď legovanou přísadami Co a P. Takto legovaná měď si zachovává velkou elektrickou a zvláště tepelnou vodivost. Slitina si po tepelném namáhání zachová ještě potřebnou tvrdost. Používá se v elektrotechnice ve formě pásů na výrobu podložek pro tranzistory a integrované obvody, na výrobu tlačítek, vidlic atd.

Slitiny Cu-Fe

Při vhodném zpracování se podstatně zlepší mechanické vlastnosti výchozí mědi. Slitina se označuje jako *Olin*. Používá se jako levná náhrada za cínový bronz.

Slitina Cu-Ni-Sn

Tato slitina je speciálně vyvinuta pro přívody pasivních elektronických součástek. Slitina se vyznačuje velkou odolností vůči oxidaci. Používá se u vývodů součástek, kde není na závadu menší elektrická vodivost, dále u zásuvek, kontaktů atd.

Niklové a manganové bronzы

mají nejčastěji ternární bázi Cu-Ni-Mn, která je legována menším množstvím Si, Al, Fe. Bronzы s 15 až 20 hm. % Ni jsou za studena dobře tvárné, s malým zpevněním, vhodné pro těžké korozní podmínky a práci za zvýšených teplot. Bronzы s 25 hm. % Ni jsou materiály pro mince. Bronzы s obsahem 30 hm. % Ni s vysokou odolností proti korozi jsou používány pro zařízení chemického a farmaceutického průmyslu a pro lékařské nástroje a přístroje. Bronz s obsahem 44 hm. % Ni je vhodný pro termočlánky do 600 °C. K nikl-manganovým bronzům patří korozivzdorné slitiny pro rezistory měřicích a regulačních přístrojů. Je to slitina Cu-Ni30-Mn2 zvaná **nikelín** (do 400 °C), slitina Cu-Ni45-Mn, tzv. **konstantan** (do 500 °C), a odporová slitina Cu-Ni3-Mn13 známá jako **manganin** (do 200 °C).

Magneticky tvrdými materiály pro trvalé magnety jsou slitiny **Cu-Ni-Fe** a **Cu-Ni-Co**. Lze je tvářet i za studena.

Slitiny **Cu-Ni-Fe-Mn** jsou určeny pro nejtěžší korozní podmínky, například kondenzátorové trubky pro námořní lodě.

Slitiny **Cu-Ni-Al** (např. Cu + 6 % Ni + 1 % Al) dobře odolné proti korozi a oxidaci za vyšších teplot jsou vhodné zejména pro pružiny.

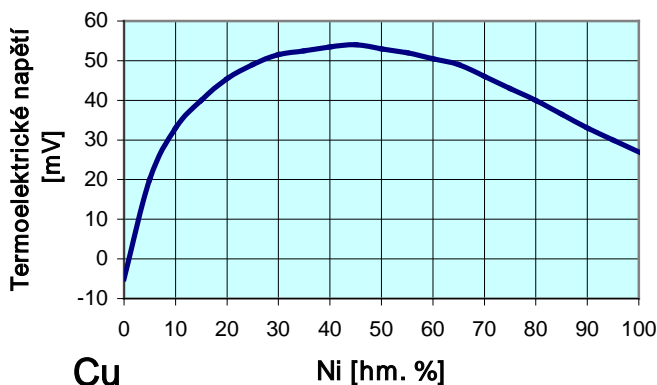
A. Niklové bronzy

Cu + Ni vykazují dokonalou rozpustnost v likvidu a solidu – viz obr. 3.23 b) v kap. 3 (shodná krystalická mřížka KPC, obdobná velikost atomů a charakter). Slitiny s vyšším obsahem Ni vykazují feromagnetické vlastnosti. Slitiny **Cu + Ni** mají dobrou pevnost za normální i zvýšené teploty, jsou odolné proti korozi pod el. napětím, mají **vysoký elektrický odpor málo závislý na teplotě**.

Ternární příměsi: Mn, Fe, Al. Ternární slitiny jsou vytvrditelné.

Vliv Ni na vlastnosti:

- do 10 % Ni - malé změny, slitina se příliš neliší od Cu.
- ~ 15 % Ni - světlá barva, značná tvárnost
- ~ 20 % Ni - největší tvárnost, dobrá korozní odolnost
- ~ 25 % Ni - výroba mincí
- ~ 30 % Ni - potravinářský průmysl
- ~ 44 % Ni + 1,5 % Mn – termočlánekový materiál „**konstantan**“ – vhodný do teplot 600 °C.



Obr. 4.4 Vliv obsahu Ni na termoelektrické napětí slitiny Cu–Ni proti Fe za teploty 916 °C

Konstantan (54 % Cu, 45 % Ni, 1 % Mn). Tato slitina vykazuje **vysoký elektrický odpor** a **nízký teplotní součinitel el. odporu**, tzn. rezistivita slitiny je málo závislá na teplotě, má dobrou pevnost a je odolná proti korozi při napětí. Obsahem manganu do 1% můžeme měnit teplotní součinitel el. odporu, který je obvykle záporný a málo se mění s teplotou. Slitina Cu + 44 % Ni má vysoké termoelektrické napětí oproti Fe a Pt ⇒ termočlánekový materiál železo – konstantan. Pevnost v tahu 400 ÷ 500 MPa. Konstantan jako **odporový materiál** nachází uplatnění pro výrobu **teplotně stálých rezistorů**, na **termoelektrické články**, **odporové snímače** a **vinutí spotřebních rezistorů**.

Nikelin (67 % Cu, 30 % Ni, 3 % Mn). Žháním nikelinu můžeme na povrchu vytvořit oxidační vrstvu s izolačními vlastnostmi pro běžné použití. Pevnost v tahu 350 ÷ 400 MPa. Používá se k výrobě **technických reostatů**, **regulačních rezistorů**, tedy tam, kde se nevyžaduje **stabilní rezistance**.

Isotan (55 % Cu, 44 % Ni, 2 % Mn). Pevnost v tahu 450 ÷ 550 MPa. Hlavní použití pro výrobu **rezistorů**.

B. Manganové bronzy

Manganin (86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni). Vlastnosti slitiny jsou časově nestabilní, a proto se nechává uměle stárnout při vyšší teplotě v několika cyklech. Pevnost v tahu 500 ÷ 550 MPa. Maximální pracovní teplota slitiny je 140 °C. Manganin, jako **odporový materiál** se využívá k výrobě **stabilních a přesných rezistorů**, vinutých z drátu nebo plošných rezistorů (fólie z manganinu se lepí na tvrzený papír z obou stran a pak se leptá). Další použití je ve výrobě odporových manometrů, kde se s tlakem mění el. odpor tohoto bronzu.

Zerandin (87 % Cu, 7 % Mn). Vlastnostmi je podobný manganinu, může obsahovat příměsi germania. Pevnost v tahu 350 ÷ 400 MPa. Využití k výrobě velmi **přesných rezistorů**.

Lité a tvářené slitiny – komplexní slitiny s malými přísadami Ni, Si, Be, Al, Cr, Zr, Co, V, Fe – tab. 4.11. Použití: **svařovací elektrody**, **teplně namáhané součásti** letadel apod.

Tabulka 4.11 Přehled běžných typů bronzů určených pro odlévání a tváření.

Bronzy pro odlitky		Bronzy pro tváření	
Typ	Označení	Typ	Označení
Cínový	Cu-Sn5	Cínový	Cu-Sn
	Cu-Sn10		Cu-Sn4
	Cu-Sn10-P1		Cu-Sn6
	Cu-Sn12		Cu-Sn8
Cínoolověný	Cu-Sn10-Pb5	Křemíkový	Cu-Si3-Mn
	Cu-Sn10-Pb10	Beryliový	Cu-Be2
Červený	Cu-Sn5-Zn5-Pb5	Hliníkový	Cu-Al5
	Cu-Sn8-Zn6-Pb3		Cu-Al19-Fe3
	Cu-Sn10-Zn2		Cu-Al9-Fe3
Hliníkový	Cu-Al9-Mn2		Cu-Al10-Fe3-Mn1,5
	Cu-Al9-Fe3		Cu-Al10-Fe4-Ni4
	Cu-Al10-Fe3-Mn1,5		Cu-Al9-Ni5-Fe1-Mn1
	Cu-Al10-Fe4-Ni4	Nikl-křemíkový	Cu-Ni2-Si
	Cu-Al10-Ni2-Mn1	Nikl-manganový	Cu-Ni3-Mn13
Fosforový	B-Cu-P10-770/710		Cu-Ni30-Fe-Mn
	Cu-Pb20		Cu-Ni30-Mn
Olověný	Cu-Pb22-Sn3		Cu-Ni45-Mn
	Cu-Pb30-Fe		
	Cu-Pb30-Ag1,5-Sn		
	Cu-Pb30-Ag3		

Tepelné zpracování mědi a slitin mědi

Tepelné zpracování mědi je nejčastěji prováděno jako **rekrytalizační žihání** při teplotě 370 až 450 °C po dobu 1 hodiny s ochlazováním na vzduchu. Je-li měď znečištěna kyslíkem, může při jejím žihání za teplot nad 400 °C v atmosféře obsahující vodík dojít k jejímu zkřehnutí, příp. k tvorbě bublin na jejím povrchu, což se označuje jako **vodíková nemoc mědi**. Snadno difundující vodík tvoří s kyslíkem vodní páru, jejíž molekuly v mědi difundovat nemohou, takže přehřátá vodní pára způsobuje svým tlakem vznik trhlin.

Rekrytalizační žihání slitin mědi se používá pro změkčení konečného polotovaru nebo pro změkčení mezi operacemi tváření. Teplota žihání závisí na druhu slitiny a na stupni deformace. Bývá v rozmezí 425 až 600 °C.

Žihání pro snížení vnitřních pnutí se provádí u mosazí za teploty 250 až 300 °C, kde tato pnutí bývají příčinou korozního praskání.

Vytvrzování se používá pro bronzы hliníkové, nikl-křemíkové, nikl-cínové, a zejména pro bronzы beryliové. Sestává z rozpouštěcího ohřevu za teplot 700 až 900 °C po dobu 2 až 5 h dle druhu slitiny, z ochlazení ve vodě a umělého stárnutí při 270 až 450 °C po dobu 1 až 2 h, při kterém se z tuhého roztoku vylučují jemné precipitáty intermetalických sloučenin, zvyšující tvrdost a pevnost těchto slitin.

Použití některých Cu slitin v oblastech silnoproudé elektrotechniky – shrnutí:

Beryliové bronzы (2 ÷ 2,5 % Be), zpracování kalením do vody z 800 °C, popouštění 250 až 350 °C, 2 až 3 hod. Vykazují ~ 55 % vodivosti Cu. ↑ R_m , ↑ el. vodivost. **Aplikace: silně namáhané pružiny, jimiž protéká el. proud.**

Bronzы elektrovodné: ~ 1.2 ÷ 1,5 % Sn ⇒ 40 ÷ 50 % el. vodivosti Cu. R_m ~ 600 ÷ 700 MPa.

Cu + 0.5 ÷ 1,5 % Cd. **Aplikace: dálkové vedení značných rozpětí, trolejové dráty, svařovací elektrody.**

Cu + ~ 0.1 % Ag. Pokles el. vodivosti o 0,7 % vůči čistému Cu, teplota rekrytalizace (300 °C). **Aplikace: rotorové vinutí turboalternátorů.**

Cu + 0.5 ÷ 1 % Cr. **Aplikace: elektrody v odporových svařecích zařízeních.**

Cu + 0.3 ÷ 1 % Te. Dobrá obrobiteľnosť, ↑ el. vodivost.

4.1.3 HLINÍK - Al

Nejrozšířenější kov na Zemi (7,5 % zemské kůry). Hliník díky své nízké hustotě se zprvu využíval ve vojenské technice, později v letectví. S rozvojem výroby hliníku vyšších čistot bylo možno využít jeho dobrou **elektrickou vodivost**, která je asi **65 % vodivosti mědi**. Hliník je tedy **čtvrtý nejlepší vodič** elektrického proudu za stříbrem, mědí a zlatem. Významné místo zaujímá hliník v elektronickém a mikroelektronickém průmyslu. Využívá se na výrobu **drátů** (vodiče pro venkovní sítě a rozvody, vinutí, kabely) a **mikrodrátů**, pro snadnou tvářitelnost za studena na výrobu různých součástí a krytů (kaloty) a díky dielektrickým vlastnostem jeho oxidů vytvořených na hliníkové fólii na výrobu **elektrolytických kondenzátorů**. Hliník se snadno napařuje a naprašuje a ve formě povlaků se hojně používá jako **reflektor** záření při výrobě černobílých a barevných obrazovek a jako vodivé cesty při výrobě **mikroelektronických součástek**, pro odlitky – **chladiče** atd.

Výhody – Al je ~ 3 krát lehčí než Cu, Al vodič se stejným el. odporem jako Cu má poloviční hmotnost, dobrá korozní odolnost

Nevýhody – malá pevnost (vodiče venkovního vedení je nutno kombinovat s nosnými ocelovými lany)

Legování a tváření s cílem zpevnění není možné => klesá el. vodivost, nízké krystalizační teploty

Hliník se dnes vyrábí převážně z bauxitů, které se chemicky rafinují za vzniku oxidu hlinitého (cca 70 % Al_2O_3). Bayerovým postupem získáme produkt s potlačeným obsahem křemíku pod 0,3 %. Tím se zabezpečí rezistivita okolo $27,8 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$. Elektrolýzou taveniny oxidu hlinitého s kryolitem, kdy elektrodami jsou grafitové bloky, získáme hliník o čistotě 2N5. Hliník o čistotě 3N5 až 4N se získá opětovnou elektrolýzou. Způsoby výroby jednotlivých druhů hliníku a jejich aplikace jsou uvedeny v tab. 4.12.

Tab. 4.12 Způsoby výroby a použití hliníku různé čistoty

	Al 2N5	Al 4N	Al 5N	Al 6N
Způsob výroby	Elektrolýza taveniny Al_2O_3	Opakovaná elektrolýza, tavení ve vakuu	Tavení ve vakuu, zonální rafinace v atmosféře ochranného plynu	
Použití	Elektrické vodiče, plošné vodiče, kabely lana AlFe	Odlitky s velkou jakostí povrchu (eloxování), kondenzátorové fólie	Výroba vodivých cest napařováním v mikroelektronice, výroba targetů pro napařování	

Vlastnosti hliníku – viz také tabulku v kap. 4.1.1.

Hliník je bílý, stříbrolesklý, měkký, kujný a tažný kov, který se na vzduchu na svém povrchu pokrývá tenkým šedobílým povlakem Al_2O_3 . Tato vrstva je stabilní a chrání hliník před další korozi. Hliník má velmi malou hustotu (2,64 až 2,7 $kg \cdot dm^{-3}$ podle stupně tváření). Je značně měkký, takže ho lze dobře zpracovávat mechanickým beztláskovým tvářením. Nevýhodou hliníku je nízká mez tečení – dochází k deformacím. Hliníkové součásti mají malou mechanickou pevnost. Lze ji zvýšit legováním nebo mikrolegováním. Jako mikrolegovací příměs se používá berylium, které se do hliníku vnáší slitinou AlBe5, nebo bor. Jako legující příměsi se používají Cu, Mg, Zn, Si, které zlepšují jeho mechanické vlastnosti, ovšem vždy na úkor chemické odolnosti. Svařování hliníku a jeho pájení je obtížné pro houževnatou oxidickou vrstvu. Elektrická vodivost je silně závislá na nečistotách.

Velkou nevýhodou hliníkových vodičů je malá mechanická pevnost.

Vodiče z měkkého hliníku $R_m = 70$ až 90 MPa

Vodiče z polotvrdeho hliníku $R_m = 90$ až 130 MPa

Vodiče s větší pevností mohou dosáhnout R_m až 170 MPa. Tento materiál je tvrdý a většinou se nepoužívá.

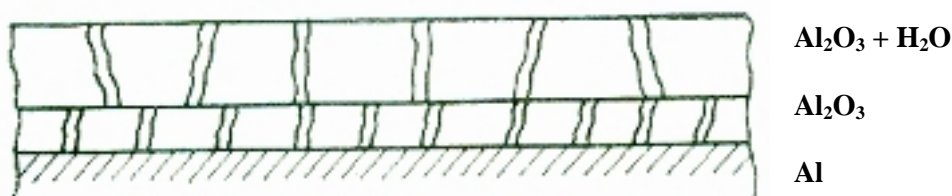
Pevnost a ostatní mechanické vlastnosti jsou závislé na čistotě hliníku. Zvětšuje-li se obsah doprovodných prvků, zvětšuje se pevnost hliníku. Hliník 2N je pevnější než hliník 3N. Při tváření se méně čistý hliník intenzivněji zpevňuje. Vlastnosti polotovarů a výrobků z hliníku jsou závislé nejen na čistotě hliníku, ale i na způsobu výroby a rozměrech. Při nízkých teplotách hliník nekřehne, naopak mez pevnosti i tažnost roste a zvětšuje se i pružnost. Při vyšších teplotách ztrácí tvářený hliník brzy svou pevnost (snadno polygonizuje). Slitiny hliníku s dalšími kovy jsou často pevné, ale lehké, díky tomu mají široké použití.

Hliník se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách, koncentrovanou kyselinou dusičnou se však pasivuje. Za normálních podmínek je kov napadán alkalickými hydroxidy za horka, halogeny a různými nekovy. Vysoce čistý hliník je vůči běžným anorganickým kyselinám zcela resistantní. Rozpouští se však v kyselině chlorovodíkové, obsahující chlorid měďnatý nebo při dotyku s platinou, někdy se během rozpouštění přidává H_2O_2 . Hliník je amfoterní prvek. Slučuje se nejen s volným kyslíkem, ale i s kyslíkem vázaným v oxidech jiných kovů,

kteře vyredukuje. Při této reakci se uvolní velké množství tepla. Tato reakce je základem **aluminotermie**. Používá se při přípravě některých reaktivních kovů (Cr, Mg aj.).

Korozní odolnost – Al je poměrně stálý na vzduchu díky vysoké afinitě Al k O₂ → tvorba tenké vrstvy Al₂O₃, která je kompaktní a chrání kov před další oxidací → objem Al₂O₃ = 1,28 krát větší než Al ⇒ vysoký ochranný účinek. **Hliník** je stálý v neutrálních, slabě kyselých nebo zásaditých prostředích, odolává neutrálním a oxidačním roztokům solí.

Povrch Al vodičů se pokrývá nevodivou oxidickou vrstvičkou, která znemožňuje dobrý kontakt při styku dvou hliníkových částí a brání i snadnému spájení a svařování. Zato chrání kov před další korozí. Chceme-li tedy hliník chránit před účinkem klimatu, stačí tenkou vrstvičku oxidu uměle zesílit (eloxování). Odolnost vodičů proti korozi je dána převážně ochrannou vrstvou Al₂O₃ (viz obr. 4.5). Zesílením tloušťky této vrstvy je možno zvětšit odolnost hliníku proti korozi. Normální ani průmyslové atmosféry nenarušují podstatně povrch hliníku. V případě trvalé vlhkosti (styk s navlhavými látkami) se nevytváří oxid, ale hydroxid, který nezabraňuje další oxidaci. Proto je nutné pláště kabelů izolovat. Při styku s jinými kovy dochází v přítomnosti vlhkosti k elektrolytické korozi. Nebezpečí koroze vzrůstá při větším rozdílu elektrochemických potenciálů. Potenciální rozdíl je tím větší, čím jsou kovy od sebe vzdálenější z hlediska elektrochemické řady napětí. Elektrolytickou korozi jsou napadány převážně spoje hliníku a ostatních kovů. Zplodiny koroze mají větší objem než kov. To způsobuje ztenčování, pozdější potrhání a rozpadávání spojů, což v konečném důsledku může mít za následek vznik zkratu.



Obr. 4.5 Uspořádání oxidické vrstvy na hliníkovém vodiči

Provedení hliníkových polotovarů

Deformace za studena

stav:	měkký;	čtvrťtvrdý;	polotvrký;	tvrdý;	zvlášť tvrdý
dráty R_m [MPa]:	70 ÷ 90;	90 ÷ 110;	110 ÷ 130;	130 ÷ 170;	>170 MPa
plechy - rozměry:	(400 ÷ 1000) x 2000 x 0,2 ÷ 6,0 mm				
plechy - tloušťka:	0,1 ÷ 3 mm, šířka 4 ÷ 200 mm				
fólie - tloušťka	< 0,1 mm (min. 0,001 mm)				
použití	polepy kondenzátorů, obaly v potravinářském průmyslu, tepelná izolace - odraz paprsků (tepelné záření)				
profily a tyče:	6 ÷ 60 mm; tvary T, I, L				
dráty:	průměr 0,05 ÷ 10 mm; izolované vodiče Al - vyžíhaný Al 99,5 %; $\rho = 2,94 \mu\Omega \cdot \text{cm}$				
bezešvé trubky:	průměr 1 ÷ 120 mm; tloušťka stěny od 0,3 mm				

Vliv čistoty a způsobu mechanicko-tepelného zpracování hliníku na mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 4.13.

Tab. 4.13 Mechanické vlastnosti elektrovedného hliníku čistoty **2N5** (EAl 99,5 %) a **4N6** (99,996 podle ASTM)

Stav	Měkký		Polotvrký	Tvrký
	2N5	4N6		
Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	15	12	70	110
Mez pevnosti R_m [MPa]	70	48	100	130
Tažnost A_{10} [%]	22	A ₅ 48,8	6	3
Tvrдость HB	18÷22	17	25÷30	35÷40

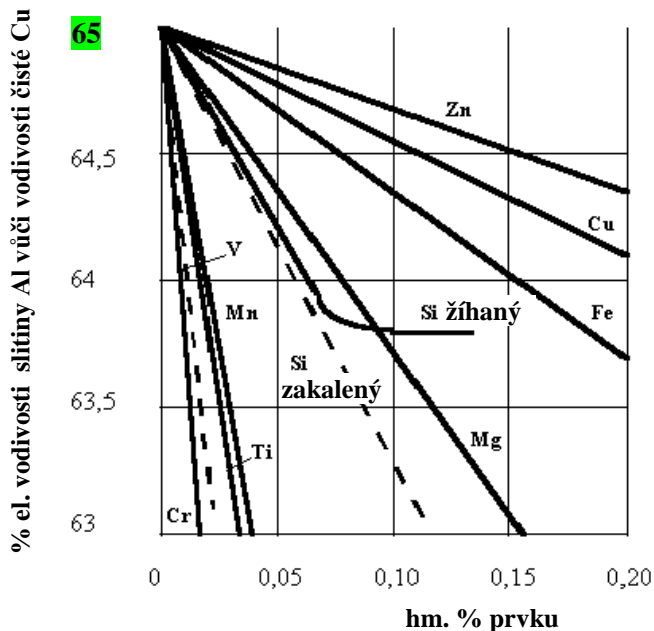
Stupeň čistoty výrazně ovlivňuje: fyzikální vlastnosti i mechanické vlastnosti (viz obr. 4.6).

Mechanické vlastnosti jsou dále ovlivněny způsobem zpracování (různá velikost zrna).

Jemnozrnný Al ⇒ vyšší R_m , HB .

Vliv teploty: pevnostní charakteristiky rychle klesají s rostoucí teplotou.

Rekrystalizační teplota: 300 ÷ 400 °C, je ovlivněna čistotou a stupněm deformace.



Obr. 4.6 Vliv příměsových a legujících prvků na elektrickou vodivost hliníku ve vztahu k vodivosti Cu (vodivost čistého Al odpovídá 65 % vodivosti Cu).

Většina starších budov včetně bytů v panelové zástavbě má elektrické rozvody z hliníkových vodičů. Důvodem jejich použití byla finanční záležitost. Obecně je životnost instalací z hliníku odhadována na 35 let. Staré hliníkové rozvody již nevyhovují dnešním energetickým nárokům domácností a často jsou přetěžovány. S hliníkovými vodiči je nutné zacházet opatrně, zejména při výměně přístrojů, a to hlavně z důvodů křehnutí vodičů. Vodič vystavený tlaku šroubu se ve svorce časem zdeformuje (zploští), čímž se elektrická vodivost spoje výrazně zhorší. Mezi svorkou a vodičem vzniká přechodový odpor, dochází k úbytku napětí, což značí problém především z bezpečnostního hlediska. Spoj musí vyzářit výkon, který je násobkem úbytku napětí a procházejícího proudu. Zahřátí spoje i celé krabice, pokud je namontována na hořlavém podkladu, pak může snadno přivodit **požár**. Zejména v starších panelových domech je takovýchto svorek několik desítek (v každé instalační krabici čtyři, další v zásuvkách, vypínačích, svítidlech...). Dalším problémem je fakt, že **hliníkový a měděný drát nesmí nikdy přijít do kontaktu** pod jeden šroub. Přímým spojením hliníku a mědi vzniká elektrochemický, korozní článek. Hliníkový vodič pak začne ubývat. Vytvoří se nedokonalý spoj, ve kterém vzniká teplo.

Elektrovodný hliník - EAl

- 1) Vodiče na venkovní vedení nízkého, vysokého a velmi vysokého napětí – vodiče se rychleji ochlazují a jsou lehčí než vodiče z mědi. Špatné mechanické vlastnosti se v lanech kompenzují ocelovými dráty.
- 2) Jádra silových kabelů a vodičů.
- 3) Vlnutí elektrických strojů – transformátorů, klece rotorů asynchronních motorů.
- 4) Fólie – tloušťka 0,02 až 0,005 mm k výrobě svitkových kondenzátorů (EAl 99,5) a elektrolytických kondenzátorů (EAl 99,85).
- 5) Konstrukční materiál – desky otočných kondenzátorů, chladiče polovodičových součástek atd.

Silové vodiče a kabely

Vodiče a kabely slouží k rozvodu elektrické energie. Dráty se vyrábějí od průměru 1,6 ÷ 13 mm, ve stavu měkkém a polotvrdém do průměru 4,5 mm, v tvrdém stavu v celém rozměrovém sortimentu. Dráty jsou dodávány na vratných ocelových bubnech, u průměru do 4,5 mm i v kruzích o hmotnosti 30 ÷ 50 kg. Jednotlivé druhy izolovaných vodičů se označují zkratkami, tvořícími značku vodiče. Jednotlivé vodiče jsou značeny barevně dle ČSN 33 0165. Vodiče s hliníkovým jádrem se značí A. Značka vodiče obsahuje písmena i číslice, které znamenají následující údaje (nemusí je obsahovat všechny):

- písmeno – jmenovité napětí (uvádí se v kV)
- písmeno – materiál jádra (A – hliník, C – měď)
- písmeno – materiál izolace jádra (např. Y – měkčené PVC, E – polyetylen, S – silikonový kaučuk, G – etylen-vinyl-acetát, J – opletená skelná vata, M – minerální atd.)
- písmeno – provedení kabelu (K-jde-li o kabel, u vodiče se toto písmeno vynechává)
- písmeno – materiál pláště (podobně jako materiál izolace jádra)
- písmeno – konstrukční prvky a zvláštní provedení (bez symbolu – kruhová konstrukce)

- číslice za písmennou skupinou – počet žil \times (krát) průřez jádra prvku v mm^2 (za číslici udávající počet žil se udává písmeno určující určení vodičů: A – fázové vodiče, B – fázové a ochranný vodič, C – fázové, ochranný a střední vodič).

Vodiče pro pevné uložení mohou být např. typu 1-AY, 1-AYY, kabely 1-AYKY 3C \times 1,5.

Výrobce vodičů a kabelů v technické dokumentaci může uvést další doplňující údaje jako např. nejmenší dovolený poloměr ohybu, požárně technické charakteristiky, zejména stupně hořlavosti izolace, vliv na životní prostředí, pokyny pro užívání.

ROZDĚLENÍ VODIČŮ:

Silové vodiče obyčejné

- jednotlivé vodiče (např. AY)
- jednožilové vodiče s polyvinylchloridovou izolací
- několikažilové vodiče (AYKY)
- silové vodiče tepluvzdorné (As, AsO, AsXKO).

Silové kabely

- silové kabely celoplastové - jsou kabely s hliníkovými jádry, s izolací PVC a pláštěm.
- počet žil:

do průřezu 6 mm^2	3 až 12 žil,
do průřezu 16 mm^2	3 až 14 žil,
od průřezu 25 mm^2	1 až 4 žíly.
- jmenovité napětí: do 1kV (AYKY)
- jmenovité napětí: nad 1kV (AYKCY, AXEKVCEY).

Pletence s hliníkových drátů - používané pro nadzemní přenosy VN.

Hliníkové pásoviny - používané na propojení polí rozvaděčů.

Konkrétní využití:

- v kabelovém průmyslu
- při výrobě kabelových plášťů
- ocelohliníkové vodiče určené pro venkovní vedení velmi vysokého napětí mají kolem ocelové duše hliníkový obal. Ocel s pevností 1200 MPa zabezpečuje mechanickou pevnost, hliník dobrou vodivost.

Tenké dráty a mikrodráty

Pro propojování mikroelektronických součástek čistota elektrovedného hliníku 2N5 nestačí, používá se proto drát o čistotě 4N. Vzhledem k jeho nízké pevnosti lze získat pouze dráty od průměru 0,2 mm. Dráty s menším průměrem je možné vyrábět pouze ze slitiny hliníku s křemíkem nebo hořčíkem či mědí.

Hliníkové fólie pro elektrolytické kondenzátory

Používají se při výrobě elektrolytických kondenzátorů jako anodové a katodové fólie. Aby se jejich povrch zvětšil a tím se zvýšila kapacita kondenzátoru, leptají se chemicky nebo elektrochemicky dnes vesměs v roztoku kuchyňské soli a dalších činidlech. Dielektrikum je složeno z oxidu hlinitého, který se vytváří na vyleptané anodové fólii anodickou oxidací (formováním). Kvalita dielektrické vrstvy je závislá na čistotě výchozí fólie. Škodí zejména stopy Fe, Cu, Mn, B, Si. Katodová fólie se pro některé druhy kondenzátorů leptá, většinou se však používá fólie hladká, neleptaná.

4.1.4 Slitiny hliníku

Podle způsobu použití lze rozdělit hliníkové slitiny na slévárenské a slitiny určené pro výrobu tvářených polotovarů. Z metalurgického hlediska je možno slitiny Al rozdělit na vytvrditelné a nevytvrditelné. Mezi slitinami tvářenými a slévárenskými není možno vést ostré dělítko, neboť některé slitiny tvářené lze velmi dobře odlévat a naopak, některé slitiny slévárenské lze tvářet.

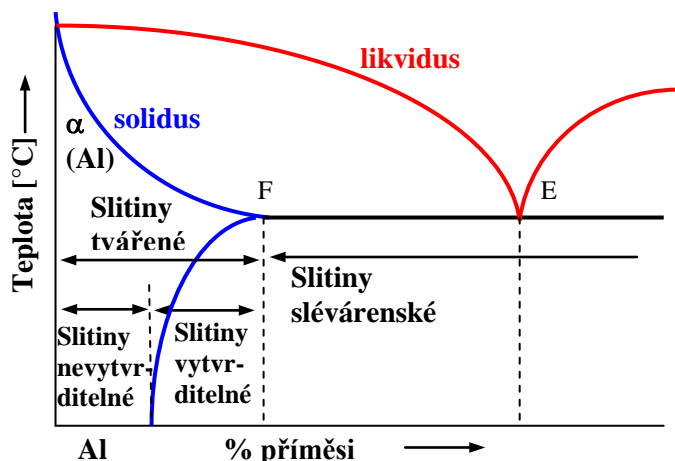
Mezi základní typy slévárenských slitin je možno zařadit tyto slitiny: Al-Si, Al-Si-Mg, Al-Cu, Al-Mg, Al-Si-Cu, méně používané jsou Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, zvláštní skupinou jsou pístové slitiny.

Základní typy slitin pro tváření jsou slitiny Al-Mg, Al-Mn (slitiny nevytvrditelné), Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg (slitiny vytvrditelné).

Charakteristika: Slitiny v oblasti nižších koncentrací jsou eutektického typu, tvorba substitučního tuhého roztoku α (Al) s $\uparrow R_m$ a dobrou tvárností (ve srovnání s Al), rozpustnost legujícího prvku klesá s teplotou.

a) Slitiny pro tváření – slitiny, které jsou alespoň za vyšších teplot tvořeny homogenním tuhým roztokem, za nižší teploty se v důsledku změny rozpustnosti objevuje ve struktuře další fáze vzniklé segregací – viz obr. 4.7.

b) Slitiny pro odlitky – slitiny s vyšším obsahem přísad, jsou heterogenní, ve struktuře se objevuje eutektikum, slitiny mají ↑ obsah eutektika, ↓ tvářitelnost (hlavně za vyšších teplot), slitiny mají výborné slévárenské vlastnosti a ↑ zabíhavost.



Obr. 4.7 Základní rozdělení slitin hliníku z hlediska zpracovatelnosti.

1. Slitiny hliník – křemík (siluminy)

Slitina silumin - nejrozšířenější slitina hliníku s křemíkem určená pro odlévání. Obsahuje kolem 12 hm. % Si, někdy se přidává malé množství Cu (1 %). Lze s ní snadno odlévat složité i tenkostěnné součásti bez obavy ze vzniku trhlin. Hustota je $2,65 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, odlitky jsou lehké, dají se snadno opracovávat, svařovat a jsou dostatečně odolné proti korozi. Odlévat lze do písku, kokil nebo i pod tlakem. V elektrotechnice se odlévá velké množství **konstrukčních dílů** – **kostry a ložiskové štíty motorů, skříně a kostry elektromagnetických a měřících přístrojů, kryty kabelových spojek** atd. Na obr. 4.8 je uveden binární diagram Al – Si včetně typických struktur slitin.

2. Slitiny hliník – nikl

Používají se hlavně pro zvýšené teploty v polykomponentních systémech.

Ni (obsahy do ~ 2,5 %) v některých slitinách zvyšuje mechanické vlastnosti za normálních a zvýšených teplot, zlepšuje odolnost proti korozi.

3. Slitiny hliník – zinek

mají výbornou pevnost, menší houževnatost, nižší korozní odolnost, lepší tvářitelnost za zvýšených teplot.

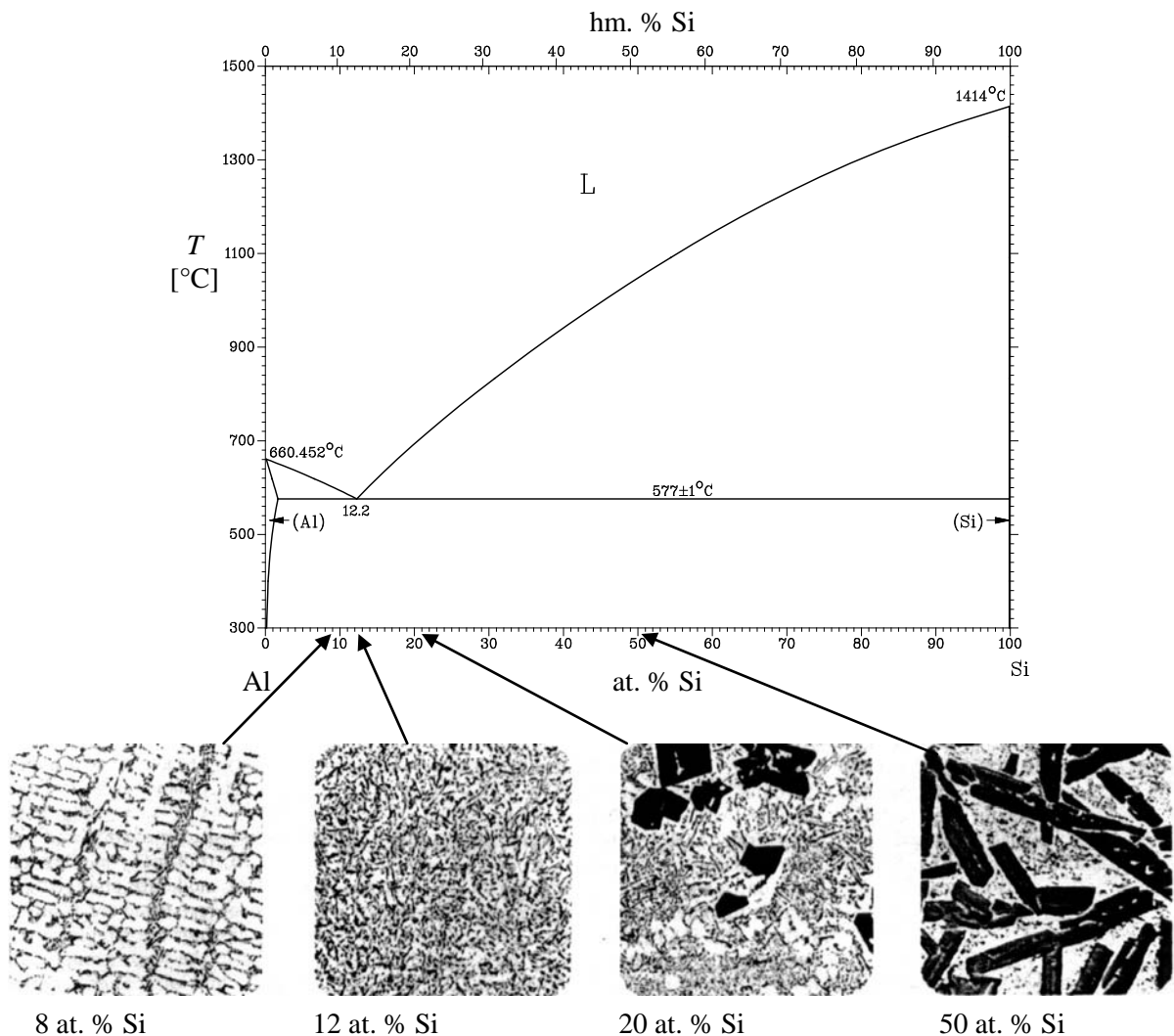
4. Slitiny hliník – hořčík

Mg je v malém množství téměř ve všech slitinách Al, zlepšuje podmínky pro tepelné zpracování, zlepšuje odolnost proti korozi. Obsah Mg: slitiny pro tváření ~ do 8 %; slitiny pro slévání ~ do 11 %.

5. Slitiny hliník – hořčík - mangan

jsou pevné, plastické, hlubokotažné, korozní odolnost, Mn zlepšuje zpevnění a nemá podstatný vliv na strukturní složky slitin.

6. Slitina duralumin (dural) – tepelně vytvrditelná hliníková slitina typu Al-Cu-Mg-Mn s obsahem asi 4 % **Cu**, 0,6 % **Mg** a 0,6 % **Mn**. Ve vytvrzeném stavu má pevnost v tahu $R_m = 450$ až 550 MPa . Používá se k výrobě tvářených polotovarů. Slitina s vyšším obsahem hořčíku (asi 1,2 ÷ 1,6 %) a manganu (asi 1 %) – **superdural** – má ještě vyšší pevnost (nad 550 MPa). Dodává se zpravidla ve vytvrzeném stavu ve formě plechu, trubek, drátů nebo různě tvarovaných profilů. Dural je lehký (měrná hmotnost $2,800 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$), je dostatečně pevný a snadno se obrábí. Nedá se dobře svařovat, proto se konstrukční části, které se z něho vyrábějí, zpravidla spojují mechanicky, nýtováním, šroubováním. Protože dural není tak odolný proti korozi jako čistý hliník, vyrábějí se duralové plechy, pásy nebo tyče plátované po obou stranách hliníkem. Duraluminových hutních výrobků se využívá pro nejrůznější **konstrukční účely**.



Obr. 4.8 Fázový diagram systému hliník – křemík a charakteristiky mikrostruktur slitin Al – Si s různým obsahem křemíku.

7. Slitina Aldrey – hliníková slitina využívaná pro elektrovodné účely. Skládá se z Al, 0,5 % **Si** a 0,5 % **Mg**. Při dobré el. vodivosti má zhruba dvakrát větší pevnost než čistý hliník. Tepelným zpracováním a tvářením za studena lze pevnost v tahu zvětšit až na 300 MPa a to je již dostatečná pevnost pro výrobu drátů a lan pro **vedení vysokého napětí**.

8. Slitina Jereal – obsahuje ještě navíc o 0,15 % Zn. Tepelným zpracováním se získávají dráty s mezi pevnosti dosahující až 360 MPa. Jereal lze použít na **vodiče venkovního vedení** a tam, kde teplota nepřekročí 80 °C – při vyšších teplotách se zhoršují mechanické vlastnosti v důsledku rekrystalizace.

9. Slitina Condal se skládá z hliníku, 0,4 % **Mg** a 0,4 % **Fe**. Je vhodná pro **vinutí transformátorů**, elektrických **točivých strojů** a všude tam, kde samotný hliník svými mechanickými vlastnostmi nestačí.

10. Slitina Al-Ni byla velkým pokrokem ve vývoji **magneticky tvrdých materiálů**. Je to slitina, která obsahuje **Fe, Al, Ni** a má neobyčejně příhodné magnetické vlastnosti. Při složení 12 až 14 % Al, 24 až 28 % Ni, zbytek Fe dosahuje energetického součinu $(BH)_{\max} = 5300 \text{ J/m}^3$ při $B_r = 0,55$ až 0,65 T a $H_c = 40000$ až 51000 A/m. Aby se však takové hodnoty získaly, je třeba slitinu tepelně zpracovat, rychle ochladit z teploty 1200 °C na 600 °C, při ní několik hodin vytvrzovat a potom pozvolna ochlazovat. Přidávkou kobaltu, mědi popř. titanu a ochlazením materiálu v silném magnetickém poli můžeme kvalitu slitiny Al-Ni ještě dále zlepšit. V tomto případě mluvíme o slitinách **Al-Ni-Co** (obsahují kromě **Fe** hlavně **Al, Ni, Co**, které jsou v praxi nejpoužívanějším magneticky tvrdým materiálem). Optimálních výsledků se dosahuje při 8 % Al, 14 % Ni, 24 % Co, 3 % Cu a zbytku Fe. Tepelné zpracování pozůstává z rychlého ochlazení (kalení) počínající u teploty 1300 °C (od 900 °C v silném magnetickém poli) a vytvrzování opět asi při 600 °C. Takto zpracované slitiny uvedeného složení mají $B_r = 1$ až 1,4 T, $H_c = 40000$ až 52000 A/m a $(BH)_{\max} = 15000$ až 22000 J/m^3 . Nevýhodou magnetů Alnico je značná mechanická tvrdost a křehkost, takže se velmi obtížně opracovávají. Touto nevýhodou trpí i slitiny AlNi. Obtížná oborobitelnost, malá rozměrová přesnost, křehkost odlévaných magnetů přimělo výrobce hledat vhodnější technologii, kterou by se uvedené nedostatky odstranily. Proto se přešlo k práškové metalurgii kovů. Kovy rozemleté na prášek se slisují do

požadovaného tvaru a tyto se žhají při teplotě kolem 1300 °C. Tím získané magnety AlNi a Alnico jsou z magnetického hlediska téměř stejně kvalitní jako lité, a co se týče mechanických vlastností, mají větší pevnost, nejsou křehké a drobné a dají se snadněji obrábět. Použití je velmi široké, 80 % všech vyráběných magneticky tvrdých materiálu tvoří právě tyto **permanентní magnety**.

Mikrodráty

mikrodrát ze slitiny AlSi1 – vyrábí se v masovém měřítku a je po zlatém mikrodrátu nejhojněji používaným mikrodrátem v mikroelektronice. Spojování s ostatními kovy se provádí ultrazvukovým pájením, při kterém se odstraní oxidická vrstva při zvýšené teplotě. Tím dojde k metalurgickému spojení jednotlivých kovů.

mikrodrát ze slitiny AlCu4 – jeho elektrická vodivost je asi o 15 % větší než AlSi1. Používá se jako propojovací drát pro výkonové tranzistory a mikroelektronické obvody.

měděný drát a mikrodrát plátovaný hliníkem – vyrábí se v průměrech 25 μm do 2 až 3 mm. Měděné jádro zabezpečuje dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, hliníkový plášť funkci spojovacího prostředku. Používá se pro podobné účely jako drát AlCu4.

Prášková metalurgie Al

Mezi zvláštní hliníkové produkty patří i **slinutý hliníkový prášek SAP** (Sintered Aluminium Powder), používaný jak ve formě čistého hliníku, tak i u hliníkových slitin k výrobě lisovaných, válcovaných, kovaných, tažených a dalších slinutých polotovarů. Výrobky obsahují kromě hliníku a legujících přísad také určité množství Al_2O_3 (4 až 14%).

Charakteristika práškové metalurgie: zpracování práškových kovů (jejich slitin, sloučenin) působením tlaku (zpravidla lisováním) a následným slinováním (teplým zpracováním, sintrací) za teplot 40 až 80 % teploty tání na kompaktní materiál.

SAP - výroba práškového Al mletím, rozstříkáváním → velikost zrna 50 ÷ 150 μm, → obsah Al_2O_3 v důsledku oxidace ~ 6 ÷ 14 %, lisování, slinování (sintrace) při cca 500 °C.

SAP: ↑ R_m , ↑ HB , ↓ A , roste odolnost proti tečení za zvýšených teplot, pokles R_m s rostoucí teplotou je menší než u klasických Al materiálů.

Spojování hliníku a jeho slitin

Vzhledem k povrchové oxidaci hliníku způsobující nevodivé vrstvičky oxidu hlinitého Al_2O_3 je spojování hliníkových součástí nesnadné.

Svařování: je nejspolehlivější hliníkové spojení. Svařovat lze:

- plamenem
- elektrickým obloukem
- elektricky odporově, tj. teplem, vznikajícím průchodem el. proudu při styku hliníkových částí na tupo
- tlakem za studena

Svařováním vytváříme pevné a nerozebíratelné spojení vodičů. Výhodou tohoto spojení je těsnost, trvanlivost a velká pevnost. Nevýhodou je nerozebíratelnost spojů, změna struktury i mechanických vlastností svarového spoje a vznik vnitřních pnutí a deformací. Je jedním z nejlepších způsobů spojování hliníkových vodičů. Svařovat lze **působením tepla (tavné), působením tepla a tlaku nebo tlaku**.

Pájení: Při pájení se spojované části neroztaví, ale mezera mezi nimi se vyplní roztavenou pájkou. Pájení je výhodné při spojování nejtenčích drátků, hliníkových částí velmi rozdílných rozměrů, vytvrzených částí, hliníku s jinými kovy a je-li nebezpečí, že se při svařování zdeformují. Podle teploty, při které se pájka taví, rozeznáváme **pájení tvrdé a měkké** (způsob pokovovací, ultrazvukový a reakční). Pájené spoje jsou náchylné ke korozi a je vhodné je na vlhkých místech chránit barvou, lakem, apod. Velmi citlivé jsou na chemické vlivy. Pájením lze také spojovat hliníkové vodiče. Zde je největší potíž v tom, jak ze spájeného místa odstranit nevodivý Al_2O_3 který má teplotu tání 2050 °C. Nevýhodou je také sklon ke korozi, proto je třeba chránit spoje nátěrem. Odstranit oxidový film lze chemicky pomocí tavidel nebo ultrazvukem. Při pájení ultrazvukem se svařované dílce rozkmitají vysokou frekvencí (20 kHz), což způsobí rozpad oxidu na malé částičky, jež se pájkou odplaví.

Spojování mechanické: V tomto případě dbáme, aby svorky, podložky, šrouby a jiné části, s nimiž se hliníkový vodič stýká, byly **zinkové** nebo **kadmiové**, nikdy **ne měděné, mosazné, bronzové** a dále styčná plocha i tlak dostatečně velké. Při styku hliníku s mědí za přítomnosti vzdušné vlhkosti vzniká mezi oběma kovy galvanický článek, jehož proudem hliník rychle koroduje. Tam, kde nemůžeme vyloučit spojení hliníku s mědí používáme **cupal**, což je hliník plátovaný mědí (Cupalové podložky)

- a) **Svorkováním** - je nutné, aby svorka vyhovovala požadavkům na spojování hliníkových vodičů.
- b) **Stažením** - jde v podstatě o spojování nýtové (v elektrotechnice se nejčastěji užívá plných nýtů) a šroubové.
- c) **Cupalovými částmi** - spojování a připojování hliníkového rozvodu na rozvod měděný.

Hliníkové vodiče

Pod pojmem hliníkové vodiče určené pro použití v elektrotechnice rozumíme vodiče s hliníkovými jádry, které musí splňovat předem dané požadavky, a to jak normami, tak požadavkem provozu. Sem patří zejména izolace proti elektrickému napětí, odolnost proti mechanickému poškození, odolnost proti vlhkosti a teplotě. Požadované zaručené vlastnosti hliníkových drátů jsou tyto: vnější rozměry, pevnost v tahu, tažnost, nelámavost při střídavém ohybu, elektrický odpor.

Kromě těchto základních požadavků se vyžaduje informativně měkkost drátu. Na holých drátech se pro ověření výše uvedených požadavků provádějí tyto zkoušky: kontrola rozměrů, popř. zjištění průřezů, zkouška pevnosti v tahu a zjištění tažnosti, zjištění měkkosti drátu (informativně), zkouška nelámavosti při střídavém ohybu, měření elektrického odporu, zkouška jakosti povrchu. Jádra mohou mít kulatý nebo profilový tvar. Tam, kde se kladou požadavky na tepelnou odolnost nad 200 °C, používá se drátu dvojkovového nebo trojkovového, tj. složeného z jednotlivých kovů plátovaných na sebe. Izolace jader vodičů je různá podle požadavků, jaké se kladou na hotový výrobek.

Tváření: Hliník je velmi tvárný. Lze jej dobře tvářet za tepla i za studena. Za tepla se válcují tlusté desky a plechy, také drát, popř. i tyče. Nejrůznější profily, tyče i tvarové výlisky se lisují. Za studena se válcují plechy, nejtenčí fólie, táhne se drát, razí se nejrůznější duté předměty. Opracování různými nástroji je dosti obtížné, neboť se hliník dosti snadno nalepuje a povrch se trhá.

Žihání: Materiál zpevněný za studena lze změkčit vyžiháním při teplotě 350 až 400 °C. Při vyšších teplotách může zhrubnout zrno. Žihání se provádí v normální atmosféře. Oxidace nepostupuje dovnitř průřezu.

Spojování: Metalurgické spoje jsou pro přenos elektrického proudu nejvýhodnější. Zaručují spolehlivou elektrickou vodivost i pevnost. Svařování hliníku a jeho pájení je obtížné pro houževnatou oxidovou vrstvu. Při svařování je účelné povrchy odmastit a mořit. Silnější kusy se předehtávají. Při svařování plamenem je dobrá kvalita svaru zaručena při použití tavidla. Obloukové svařování uhlíkovou elektrodou vyžaduje též tavidlo. **Al lze také svařovat el. obloukem metodou WIG střídavým proudem 40 - 250 Hz v Ar nebo Ar +25-75 % He, přídatný materiál AlMg5, případně metodou MIG.** Pájení hliníku tvrdými pájkami vyžaduje tavidla. Při pájení měkkými pájkami se doporučuje mechanické porušení oxidové vrstvy na hliníku.

Materiál:

Pro výrobu hliníkových vodičů se používá hliník čistoty 99,5 %. (označení je EA1 99,5). Hlavní nečistoty tvoří Fe, Si, Cu, Mn, Mg, Zn.

Technologie výroby Al drátů:

V zásadě existují tyto možnosti výroby hliníkových drátů:

- a) válcování
- b) lisování
- c) kontinuální formování válcovaného drátu za tepla. Jedná se kombinovaný pochod kontinuálního lití, po němž následuje válcování; roztavený hliník se odlévá na chladicí kolo, kde se formuje do lichoběžníkového tvaru, pak ve spojeném procesu postupuje do válcovací stolice, kde se formuje do kulata na příslušný průměr. Tento způsob zpracování drátu poskytuje možnost výroby válcovaného drátu v neomezených délkách.

Tažení drátu z hliníku a jeho slitin za studena

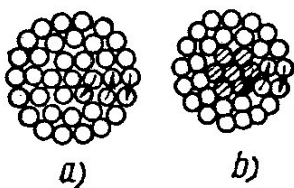
Tažením nazýváme způsob tváření kovů, při kterém se polotovar dále tváří protahováním otvorem tažného průvlatku, jehož průměr je menší než průměr výchozího materiálu. Jelikož se objem materiálu při tváření nemění, dochází během tažení při zmenšování příčného průřezu polotovaru k současnému zvětšování jeho délky. Stupeň deformace při tažení je charakterizován změnou průřezu nebo změnou délky. Požadovaného tvaru může být dosaženo buď jediným protažením nebo několikerým protažením řadou za sebou uspořádaných průvlatků se stále se zmenšujícím otvorem. Na produktivitu tažení má vliv kromě tažné rychlosti i velikost stupně redukce průřezu na jeden tah. Tažné nástroje neboli průvlatky rozlišujeme jednak podle tvaru a druhu tažného materiálu, jednak podle způsobu tažení. Podle druhu materiálu jsou průvlatky k tažení drátu, k tažení tyčí a k tažení trubek. Dále existují průvlatky čtvercové, šestihranné i různě tvarované.

Hliníkové dráty tažené za studena se podle způsobu jejich použití vyrábějí jak z čistého hliníku, tak i z jeho slitin. Podle ČSN se zhotovují dráty kruhové s běžnou přesností, dráty kruhové přesné, dráty kruhové pro výrobu nýtů, dráty čtvercové a dráty šestihranné. Výchozím materiálem pro výrobu drátů z hliníku a jeho slitin tažením za studena je drát válcovaný za tepla nebo lisovaný protlačováním. Průměr válcovaného drátu určeného pro další zpracování tažením bývá v rozmezí 8 až 12 mm, přičemž u některých slitin, vyžadujících velkou deformaci za studena pro získání optimálních vlastností, dosahuje až 15 mm.

Výroba hliníkových lan

Pro silnoproudé venkovní vzdušné rozvody se používají AlFe lana. AlFe lano je konstruováno tak, že duši lana tvoří ocelový drát nebo lano a po obvodu jsou 1 až 4 vrstvy hliníkových drátů. Například venkovní vedení vvn 220 kV používá jako fázové vodiče lano AlFe 450/52 (tj. přibližné průřezy: Al = 450 mm², Fe = 52 mm²).

Hliníková lana pro elektrická vedení zařazujeme do dvou skupin, a to hliníková lana prostá a hliníková lana s ocelovou duší – obr. 4.9. U hliníkového lana s ocelovou duší je střední část vytvořena z oceli. Hliníková lana prostá jsou zhotovována z drátu průměru 1,70 až 3,55 mm v jedné až třech vrstvách, čemuž odpovídá celkový počet drátů 7, 9 a 37. Hliníková lana s ocelovou duší jsou vyráběna v poměru Al:Fe jako 3:1, 4:1, 6:1 a 8:1. Ocelová duše je jednodrátová, třídrátová, sedmidrátová, dvanáctidrátová a devatenáctidrátová. Počet hliníkových drátů bývá od šesti do padesáti dvou. Dráty se stáčíjí v jedné až čtyřech vrstvách kolem středního drátu – duše pramene. U ocelohliníkových lan může ocelová duše sama tvořit pramen.



a) prosté b) s ocelovou duší

Obr. 4.9 Hliníkové lano

V elektrotechnice se hliník používá zejména na vodiče pro vysoká napětí. Hliníkový vodič s elektrickým odporem stejně velkým, jako má vodič měděný, má 1,3krát větší průměr, ale o polovinu menší hmotnost.

Dimenzování vodičů má velký vliv na vodivost i nosnost. Srovnání parametrů rozvodu je důležité ve vedení.

Pevnost hliníkových vodičů souvisí s jejich creepem - „tečením“, tj. časovým rozvojem plastické deformace. Pro zvětšení jejich mechanické pevnosti je proto u větších průřezů lan zavedena dovnitř lana ocelová duše. Menší pevnost je nepříznivá při zkratových prouděch zejména u transformátorů a přípojnic.

Měkkost hliníku je oproti Cu poměrně značná, u spojů se vyžadují takové tvary a velikosti spojovaných vodičů, aby se vodič nepoškodil. U tenkých vodičů je nebezpečí, že se mechanickým poškozením úplně znehodnotí, např. naříznutím dojde ke zmenšení průřezu, takže se zhorší vodivost i mechanická pevnost. Hliníkové vodiče je vhodné obalit, jakékoliv mechanické poškození povrchu může způsobit korozi.

Tečení - hliníkové vodiče se musí dobře utahovat a zabezpečit tak, aby nedocházelo k pozdějšímu nežádoucímu uvolňování vodičů. Toto uvolňování je způsobeno tečením hliníku.

Roztažnost hliníku je odlišná od jiných kovů a má příznivý vliv na kontakty. Při vzájemném pohybu dvou stýkajících se kovů se odírá oxid hliníku a tím se zmenšuje přechodný odpor na styku.

Vliv korozního prostředí

Koroze se definuje jako rozrušování kovů následkem jejich chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Může probíhat v atmosféře nebo v jiných plynech, ve vodě i v jiných kapalinách, zeminách a různých chemických látkách. Má nejrůznější formy a rozlišuje se podle různých hledisek.

Vnitřní mechanismus:

Chemická koroze - působením prostředí na vodič, probíhá pod vlivem suchých plynů nebo kapalin nevodících elektrický proud, jde nejčastěji o *oxidaci*, kdy se vodič pokrývá velmi tenkou vrstvou oxidů.

Elektrochemická koroze - nastává tehdy, stýkají-li se vodiče s vodnými roztoky solí (elektrolyty) vodivými elektrický proud. Nejznámějším příkladem je galvanický článek

Korozní prostředí:

Atmosférická koroze - při větší vlhkosti vzduchu jsou hliníkové vodiče méně odolné a podléhají rezavění

Půdní koroze - půda obsahuje soli, kyseliny a plyny, které působí na vodič

Koroze v kapalinách

Koroze různými chemickými látkami

Kombinace s vnějšími činiteli

za mechanického napětí materiálu
za únavy materiálu (korozní únava)
vibrační

bludnými proudy - zdrojem bludných proudů může být jakékoliv zařízení, které vyrábí nebo používá elektrické energie, na vodičích jsou potom patrná místa, kde do nich bludný proud vnikl a místa, kudy vystoupil, toto narušení způsobuje velmi vážná poškození

Korozní napadení:

rovnoměrná např. bodová, důlková, místní, mezikrystalická - postupuje po rozhraní mezi krystaly do hloubky, při čemž povrch zůstává neporušen

nerovnoměrná

Základní chemickou vlastností vodičů je **reaktivita**, nízkou reaktivitu označujeme jako **odolnost proti korozi**. Velikost koroze se obvykle udává úbytkem hmotnosti v gramech na 1 cm² plochy za určitý čas.

Jinou chemickou vlastností je **oxidace za vyšších teplot**, nazývá se **žáruvzdornost**.

Povrchová úprava:

Vhodná povrchová úprava chrání vodiče před korozi. Vodič před povrchovou úpravou nejdříve očistíme mechanicky, chemicky (moření) nebo odmastíme. Do jisté míry lze korozi bránit broušením, leštěním, mořením apod., podstatněji však oxidací, inhibitory, nátěry, obložení, atd.

Oxidace: hliník se snadno slučuje s kyslíkem a velmi rychle se na vzduchu potahuje oxidem, Al₂O₃ je dobrou ochranou před chemickým působením, nevýhodou je, že špatně vede teplo a elektřinu, někdy lze tuto vrstvu využít jako elektrické izolace.

Chemická úprava povrchu:

Oxidace Chromování Fosfátování

Eloxování - nejčastější povrchová úprava: povrch se elektrickým proudem rozpustí a působením elektrolytu se přemění na oxid hlinitý, tento povrch je pórovitý, tvrdý a nevodivý

Pokovování: ochranná vrstva musí být bez pórů a trhlin, musí na vodiči dobře lpět, mít dostatečnou tloušťku a dobré mechanické vlastnosti

Pokovování termické - ponořováním do roztavených kovů, difuzí, parami kovů nebo plynnými sloučeninami kovů, amalgámem

Pokovování elektrochemické - bez přívodu elektrického proudu, elektrickým proudem (galvanicky) - podstatou je elektrolýza a elektrický rozklad vodných roztoků solí toho kovu, který chceme nanášet. Kov, kterým se pokovuje je anoda

Katodickým rozprašováním kovů

Pokovování mechanické - stříkáním kovů, plátováním

Povlaky barev a laků: nanáší se v několika vrstvách natíráním nebo stříkáním

Smaltování: nanášení tenké vrstvy bor-silikátového skla, výhodou smaltu je dobrá chemická stálost proti kyselinám, nesnáší však nárazy a rychlé změny teplot

Povlaky asfaltu, dehtu a kaučuku: jsou dobrou a levnou ochranou proti atmosférickým vlivům, neodolávají však světlu, nanáší se v několika vrstvách, které se prokládají tkaninou, papírem apod. nanášením, máčením, postřikem

Povlaky plasty: používají se nejvíce v chemickém průmyslu. Způsob nanášení lepením, nátěrem, lisováním

4.1.5 UŠLECHTILÉ KOVY – Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

Název ušlechtilé kovy je výstižnější než starší název drahé kovy, zejména v elektronice, kde se často používají kovy podstatně dražší než je zlato. Skupinu ušlechtilých kovů tvoří zlato, stříbro a platinové kovy nazývané také platinoidy a jejich slitiny. Elektronický a elektrotechnický průmysl se podílí na celkové spotřebě ušlechtilých kovů asi 40 %. Existují mikroelektronické součástky označované jako součástky prosté drahých kovů. Obsahují většinou přesto zlato ve formě spojovacího mikrodrátu, i když zlatá pájka a povlak drahého kovu na přívodech byly nahrazeny jinými látkami. Ušlechtilé kovy jsou v elektronických přístrojích a zařízeních dnes rozptýleny do tak tenkých povlaků, že sběr není proveditelný.

Hmotnostní jednotky užívané v oblasti drahých kovů jsou: trojská unce [1 tr.oz. = 31,103 g] a karát [1 crt = 205 mg]. Zlato s obsahem 24 karátů je ryzí.

Výraz ušlechtilý vyjadřuje odolnost těchto kovů vůči okolní atmosféře a stálost za zvýšených teplot. Velkou odolnost vůči atmosférickým vlivům má zlato. Se vzdušným kyslíkem se neslučuje. Z tohoto důvodu se ve elektronice používá jako ochranný povlak kovů. Protože neoxiduje ani v tavenině, smáčí výborně kovy, je proto ve slitinách ideální pájkou. Smáčí dobře i křemík. Pro náročná užití se zlaté pájky daří pouze obtížně nahrazovat. Při výrobě kontaktů se nepříznivě uplatňuje relativně nízká tavní teplota zlata, a proto mají kontakty sklon k lepení při vyšším zatížení. Z tohoto důvodu je vhodnější platina, která ale zase katalyzuje syntézu organických nečistot na nevodivé povlaky, které ruší funkci kontaktu.

Oproti jiným kovům se ušlechtilé kovy vyznačují stálostí na vzduchu a odolností proti chemickým vlivům. Každý z nich má své specifické vlastnosti, které se využívají i v elektrotechnických součástkách.

Velmi širokého rozšíření doznalo v elektrotechnice stříbro a jeho slitiny. Využívá se jeho vysoké elektrické a tepelné vodivosti a zvládl se u něho i problém tvorby sulfidů. S ohledem na nízkou cenu se rozšiřuje používání paládia.

Povlaky ušlechtilých kovů na přívodech reagují často při pájení s podkladovými kovy za vzniku intermetalických sloučenin, které mají nevýhodné vlastnosti. Některé ušlechtilé kovy se ve formě prášků používají pro výrobu vodivých past pro tlustovrstvou techniku.

V tabulce 4.14 jsou uvedeny vybrané fyzikální veličiny ušlechtilých kovů.

Tabulka 4.14 Vybrané fyzikální vlastnosti ušlechtilých kovů

Vlastnost	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os
Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	19300	10500	21450	12000	12400	12200	22400	22500
λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	312	419	74	75	88	105	59	-
α [K^{-1}]	$15,3\cdot 10^{-6}$	$20,5\cdot 10^{-6}$	$9,3\cdot 10^{-6}$	$11,5\cdot 10^{-6}$	$9,1\cdot 10^{-6}$	-	$7,1\cdot 10^{-6}$	-
ρ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	2,35	1,59	10,6	10,8	4,51	7,6	5,3	9,5
α_R [K^{-1}]	$4,0\cdot 10^{-3}$	$4,1\cdot 10^{-3}$	$3,92\cdot 10^{-3}$	$4,2\cdot 10^{-3}$	$4,4\cdot 10^{-3}$	$4,1\cdot 10^{-3}$	$43\cdot 10^{-4}$	$4,1\cdot 10^{-3}$
γ [%]	64,0	108	16,1	17,4	40	23,6	35,2	18,4
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	1064,4	961,9	1769	1555	1963	2334	2447	3003

λ - koeficient tepelné vodivosti při 20 °C, α - teplotní součinitel délkové roztažnosti při 20 až 300 °C, ρ - rezistivita při 20 °C, α_R - teplotní součinitel el. odporu při 0 až 100 °C, γ - poměrná konduktivita (IACS) při 20°C. Poměrná konduktivita γ se vztahuje ke konduktivitě mědi, pro kterou organizace IACS (International Annealed Copper Standard) stanovila hodnotu $58 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$. Udává se v procentech.

4.1.5.1 ZLATO, Au

Vlastnosti zlata

Zlato (latinský název Aurum) je chemický prvek I.B skupiny periodického systému. Zlato je ušlechtilý kov žluté barvy, elektricky i tepelně dobře vodivý. V přírodě se zlato vyskytuje převážně v ryzí formě, ale může se nacházet v menší míře i ve sloučeninách. Zlato se odlišuje od ostatních ušlechtilých kovů zlatožlutou barvou. Protonové číslo 79, relativní atomová hmotnost 196,9665, hustota $19,32\cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, teplota tání 1064 °C, teplota varu 2807 °C. I přes vysokou teplotu varu se zlato silně odpařuje již za teplot těsně nad teplotou tání a odpařovací rychlost není konstantní, ale závisí na množství a druhu nečistot a legujících prvků. Silně působí zejména měď a olovo. Měrné teplo zlata při 20 °C je $130 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, měrná tepelná vodivost je $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a rezistivita při 20 °C je $2,35 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, tvrdost podle Mohse je 2,5. Má velkou a téměř stejnou hustotu jako wolfram a platina.

Ryzí zlato je velmi měkké (99,99 % Au), proto se nejčastěji používá ve slitinách s Ag, Cu, Pd, Pt, Ni. Tím se zvětšuje jeho tvrdost, pevnost a rezistivita, zmenšuje se však jeho chemická odolnost.

Zlato je kujný a tažný kov. Je dobře slévatelné, mimořádně tvárné, dá se za normální teploty velmi dobře zpracovat tažením, válcováním, tepáním. Tepáním lze získat fólie tloušťky dokonce 0,1 μm a tažením dráty s průměrem např. 5 μm . Zlaté elektrody lze za studena svařovat (tj. bez použití tepla navzájem spojit tlakem nebo tepáním). Dá se též připájet tvrdou stříbrnou pájkou, např. pájkou Ag-Cu, a to v plameni a bez tavidla. Nepatrnou přísadou stříbra, mědi, niklu, platiny, paládia se zlato zpevní, aniž ztratí svojí tvárnost.

Zlato je velmi málo reaktivní. Po platině je zlato chemicky nejodolnějším. Na vzduchu je stálé a neoxiduje ani v žáru, nereaguje ani s kyslíkem, ani s sírou. Rtuť a její páry již za studena tvoří amalgámy, tj. rozpouštějí zlato. Zlato je také odolné vůči hydroxidům i kyselinám. Rozpouští se pouze v lučavce královské (1 díl koncentrované HNO_3 + 3 díly koncentrované HCl) a v roztocích kyanidů draselného nebo sodného za přítomnosti kyslíku. Této vlastnosti se využívá při dělení zlata od jiných kovů a k jeho rafinaci. Oxidy zlata jsou málo stálé, snadno se rozkládají teplem.

Řada výhodných vlastností zlata je odvozena od jeho vysoké korozivzdornosti za studena a v žáru. Protože se na jeho povrchu netvoří oxidy, je výborně pájitelné. Kontaktní plochy zhotovené ze zlata nebo opatřené povlakem zlata si udržují konstantní elektrický odpor, čehož se využívá při výrobě náročných kontaktů. Zlato má vysoký výstupní potenciál elektronů, a proto se používá k potlačení sekundární emise elektronů z mřížek elektronek.

Zlato tvoří s řadou kovů slitiny. Dobře se slévá se všemi ostatními ušlechtilými kovy. Zlato difunduje do mědi s velkou rychlostí. Této vlastnosti se široce využívá při difuzním spojování mědi nebo měděných dílů. Při teplotě okolo 360 $^{\circ}\text{C}$ difunduje zlato do stříbra a hliníku, čehož se využívá při termokompresním spojování zlatých mikrodrátů při výrobě mikroelektronických součástek.

Použití zlata

Spotřeba zlata je především v klenotnictví, v menším množství se používá v elektronice na elektrické kontakty a v dalším průmyslu a při aplikacích dekorace. Zlato se přepracovává do specifických slitin pro zlatnictví nebo k dentálním účelům, aby se zlepšila jeho odolnost vůči opotřebování nebo barva. Další využití zlata v mikroelektronice a výpočetní technice: vodiče k propojování polovodičových čipů s vnějšími přívody integrovaných obvodů, k napařování spojů v polovodičových součástkách. Přidává se do slitin pro nekorodující kontakty (malé proudy, sirné prostředí) a pájky a plátují se jím kontakty. Pozlacené vodivé plošky jsou odolné proti atmosférickým vlivům a snadno se pájejí. Ve vakuové technice se používají pozlacené mřížky výkonových elektronek. V elektronickém průmyslu se největší množství zlata zpracuje na přípravu galvanických povlaků zlata. Spotřeba zlata neklesá, ačkoliv byla realizována řada rozsáhlých opatření pro jeho snížení (zmenšování tloušťky povlaků), snižování ryzosti povlaku, místní (lokální) zlacení, náhrada obecnými kovy, pečlivé zachycování odpadů.

Co se týká hutního zlata, koncentruje se použití na výrobu mikrodrátů a na výrobu fólií. Slitiny zlata se používají jako dotykový materiál pro výrobu kontaktů a zlatých pájek. V elektronice se používá vysoce čisté zlato, zejména jako výchozí surovina pro výrobu mikrodrátů a fólií určených pro elektronické účely a jako dotující příměs k výrobě barevných luminoforů. V téže čistotě se připravuje i zlatý prášek. Nežádoucí nečistotou je zejména železo a měď.

Fólie ze zlata a jeho slitin se připravuje válcováním za studena s výjimkou slitiny AuSn₂₀, která se musí válcovat za tepla. Stříhání na podélné pásy na přesných nůžkách je možné od šířky větší než 1 μm , fólie s menší šířkou se vyrábějí ploštěním z drátů. Zlaté fólie se legují antimonem anebo křemíkem a pak slouží jako pájecí slitina na křemík. Lze ji legovat i cínem, vzniklá slitina slouží jako pájka pro hermetizaci keramických pouzder.

Zlaté mikrodráty jsou nejhojněji používaným materiálem při výrobě mikroelektronických součástek. Slouží k propojování polovodičových čipů s vnějšími přívody. Jsou velmi oblíbeny pro své výborné antikorozi vlastnosti a pro snadné připojování k ostatním kovům. Na straně čipu jde o hliníkový povlak, na straně souboru přívodů o zlatý nebo stříbrný povlak. Se všemi těmito kovy se zlato snadno spojuje termokompresí. Tento spoj se obejde bez použití tavidel, provádí se pouze působením síly a zvýšené teploty. Síla je okolo 0,9 N a teplota 360 $^{\circ}\text{C}$. Zlato je nepostradatelné, použije-li se plast jako pouzdricí materiál. V případech, kdy je mikroelektronická součástka pouzdrěna do kovového nebo keramického obalu, není zlato bezpodmínečně nutné. Používá se i mikrodrát ze slitiny Al-Si, ale zlatu se dává přednost, když je požadována větší spolehlivost výrobku.

Výchozí surovinou pro výrobu zlatých mikrodrátů je zlato čistoty 5N. Aby se zvýšila pevnost drátů za zvýšených teplot a zmenšil rozptyl v tažnosti, dotují se záměrným přídatkem legur. Jde o mikrolegování Be, Pd a dokonce i Y. Mikrodráty se vyrábějí od průměru 10 μm (firma Heraeus od 7 μm). Nejčastěji používaným průměrem je 25 μm . Postupné zmenšování průměrů používaných drátů se významně projevuje na úsporách zlata.

- Z 1 g zlata se zhotoví
 - 26 m drátu o průměru 50 μm
 - 114 m drátu o průměru 25 μm
 - 222 m drátu o průměru 18 μm.

Zlaté mikrodráty použité v mikroelektronických součástkách jako mikrokontakty vykazují za určitých podmínek na rozhraní zlata a hliníku závadu označovanou jako purpurový mor (vznik intermetalické fáze Au_2Al). Vyznačuje se zkřehnutím zlata v místě spoje. Pod zvětšením se dá identifikovat jako červeně zbarvené místo. Dnes je spolehlivě prokázáno, že jde o křehké sloučeniny zlata a hliníku. Závada vzniká při teplotách nad 310 °C a souvisí s vlastnostmi zlatého drátu. Je vyvolána menší čistotou hliníku a dá se potlačit jeho hrubozrnnou strukturou. Je znám také bílý mor (vznik Au_5Al_2 a Au_4Al). Za určitých teplotních podmínek dochází k tvorbě tzv. Kirkendallových dutin a tím k degradaci kontaktu, což je významný problém mikroelektroniky.

Slitiny zlata

Základní legující prvky: stříbro (Ag), měď (Cu), paládium (Pd), platina (Pt), nikl (Ni)

Typy slitin: pro klenotnictví, dentální, kontaktní a speciální slitiny

Slitiny Au-Cu měď barví zlato do červena, zvyšuje pevnost, snižuje teplotu tání, dokonalá rozpustnost v tuhém i tekutém stavu, tvorba tzv. uspořádaných tuhých roztoků (vhodným tepelným režimem je možno jejich vliv potlačit), tvrdá slitina,

$Au + 20\%Cu \Rightarrow$ prudké ochlazení - $HB=120$, \Rightarrow pomalé ochlazení - $HB=185$

Slitina Au-Rh přísada rhodia vede k zjemnění zrna, tvrdá slitina

Slitina Au-Ni nikl odbarvuje zlato a vzniká tzv. **bílé zlato**: $Au + (7 \div 15\%)Ni + (2 \div 6\%)Pb$, tvrdá slitina, použití - kontakty, pájka

Slitina Au-Pd vyšší pevnost a tvrdost (bílá barva)

Slitina Au-Ag Ag snižuje teplotu solidu a likvidu, obarvuje Au, nádech do zelena, použití - mince, klenoty

Slitiny dentální: Au - Cu, Au - Pb, Au - Cu - Ag

Slitiny pro kontakty: čisté Au je měkké!, proto se používají Au - Cu, Au - Ni.

4.1.5.2 STŘÍBRO, Ag

Vlastnosti stříbra

Stříbro (latinský název Argentum) se těží z četných druhů stříbrných rud a doprovází zejména olovené rudy. Významným zdrojem stříbra je sběr fotografických lázní a demontáž vyřazených elektrotechnických zařízení.

Stříbro má ze všech kovů **největší elektrickou a tepelnou vodivost a nejmenší součinitel tepelné vodivosti**. Jeho konduktivita je ve vyžáhaném stavu o 8 % větší než u mědi. Je to ušlechtilý, bílý, lesklý, tažný a kujný kov. Stříbro je chemický prvek I.B skupiny periodického systému, protonové číslo 47, relativní atomová hmotnost 107,868, teplota tání 962 °C, teplota varu 2212 °C, hustota $10500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, součinitel tepelné roztažnosti (20 až 100°C) je $19 \div 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, měrná tepelná vodivost při 20 °C je $419 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a měrný elektrický odpor (rezistivita) při 20 °C je $1,64 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Pevnost v tahu je 180 MPa a tažnost 40 až 50 %. Stříbro je velmi měkké (tvrdost podle Mohsovy stupnice 2,5 až 3), ale je tvrdší než zlato. Stříbro je duktilní (tvárný) kov, který lze snadno zpracovat na mikrodráty a fólie. Cizí příměsi zhoršují podstatně jeho tažnost (stopa 0,01 % Te způsobuje již jeho úplné zkřehnutí).

Je ušlechtilejší než měď, a proto i méně reaktivnější. Ačkoliv je stříbro ušlechtilý kov, vykazuje značnou reaktivitu k iontům síry a chlóru. Se sulfanem (sirovodíkem) se slučuje za přítomnosti kyslíku již za teploty okolí na černý sulfid stříbrný (černání stříbrných předmětů), což se dá odstranit vyvařením v sodě. S chlorovodíkem reaguje silně až za teploty nad 350 °C. Na vzduchu je stříbro značně stálé až na černání vyvolané sirnými sloučeninami.

Stříbro má výborné chemické vlastnosti. Je na vzduchu naprosto stálé, též vůči slabším oxidovadlům a solným roztokům. Z kyselin rozpouští stříbro kyselina dusičná a horká kyselina sírová. Lučavka královská a kyselina solná působí na stříbro jen slabě. Zato silně korodují stříbro chlorečnany, peroxidy, persulfáty, kyselina chromová aj., za tepla čpavek, salmiak, acetylén, sirovodík, rtuť apod. Stříbro odolává působení roztoků alkalických hydroxidů, ale rozpouští se v roztocích kyanidů za přítomnosti kyslíku. Se rtutí tvoří amalgamy již za pokojové teploty.

Uvedené nevýhodné vlastnosti stříbra se potlačují zejména použitím stříbrných slitin. Zvětšené odolnosti vůči teplotám se dosahuje legováním 0,1 % Ni, větší odolnosti vůči otěru přidávkem 3 % Cu. Tvorba sulfidických povlaků se potlačuje legováním s ušlechtilými kovy.

Význačnou vlastností stříbra je jeho schopnost rozpouštět v tekutém stavu plyny, až dvacetinásobek svého objemu, zejména kyslík. Při tuhnutí taveniny se kyslík při teplotě asi 938 °C začne náhle uvolňovat a způsobuje vznik kráterů, zdrsnění povrchu odlitku, praskání a pórovitost odlitků. Takové chování nevykazují slitiny stříbra. Čisté stříbro se musí proto tavit ve vakuu. Stříbro se při odlévání chrání vrstvou dřevěného uhlí a odlitky se dezoxidují fosforem nebo lithiem. U stříbra se vyskytuje tak jako u mědi vodíková nemoc, kterou lze odstranit přidáním 0,5 až 1 % zinku.

Použití stříbra

Stříbro se používá k výrobě ozdobných předmětů, chemického a chirurgického nářadí, v elektrotechnice a elektronice. Skoro jedna třetina vyrobeného stříbra se používá na výrobu fotografických materiálů. Dále se stříbro používá pro výrobu slitin k tvrdému pájení a pájek, ke galvanickému postříbřování předmětů, k výrobě zrcadel. Stříbro má další užití při výrobě baterií a speciálních odrazných povrchů (získávání solární energie) a v jaderné energetice pro výrobu regulačních tyčí pro vodní reaktory (slitina 80 % Ag, 15 % In a 5 % Cd).

Oblast použití Ag

– fotoprůmysl	30÷35 %
– elektrotechnický průmysl	30÷35 %
– klenotnictví	10÷15 %
– pájky	10÷15 %
– ostatní	5 %

Oblasti použití vyplývají z následujících skutečností :

1. Fotocitlivost sloučenin Ag (AgCl, AgBr, AgI)
2. Nejvyšší elektrická vodivost ze všech kovů!
3. Dobré korozní chování a pevnostní parametry

Hlavní oblasti použití stříbra, v elektrotechnice:

- tvrdé stříbrné pájky
- jako kontaktní kov
- ložiskový kov
- kontaktní dvojkov

Elektrotechnický a elektronický průmysl se podílejí na celkové spotřebě stříbra **více než 50 %**. Největší množství se koncentruje na výrobu **kontaktů**. Na druhém místě jsou materiály používané pro vytváření stříbrných **galvanických povlaků** (stříbrné anody a galvanické soli), potom následují **pájecí slitiny**, **dráty tavných pojistek** a **pojistkové slitiny**.

Pro své vynikající elektrické a tepelné vlastnosti je stříbro nejdůležitějším kovem ve sféře vodivých materiálů. Použití stříbra k technickým účelům je velmi rozsáhlé. Jsou to jednak důležité tvrdé stříbrné pájky, stříbrné kontakty a slitiny stříbra s jinými drahými, popř. vzácnými kovy (platina, paládium apod.) na speciální kontakty, jednak slitiny stříbra jako **odporový materiál**, jako kov pro **pojistkové vložky**. Stříbro se též dobře spéká např. s grafitem, molybdenem, zlatem, platinou nebo paládiem. Používá se ho pak na různé kontaktní součástky, **kartáče pro elektrické stroje**, **svařovací elektrody** apod.

Hlavním rušivým jevem je u Ag kontaktů tvorba sulfidických povlaků. Nýtované kontakty ze stříbra najdeme v **relé** a v různých přístrojích. Při spínání stejnosměrného proudu se projevuje migrace kovů. Stříbro vykazuje malou odolnost vůči přivařování (spékání pohyblivých kontaktů). Velice se cení ta vlastnost stříbra, že ho lze snadno a pevně naplátovat na veškeré nosné materiály. Je tedy vhodné pro **výrobu kontaktních dvojkovů**. S malou přísadou olova je stříbro velmi dobrým **ložiskovým kovem** (na namáhané pánve ložisek leteckých a diesellových motorů).

Čisté stříbro je měkké, proto se používají slitiny s jinými kovy např. Ag-Cu, Ag-Cu-Ni, při složení společně s mědí a zinkem, jako **složka tvrdých pájek**. Dále se používá k chemickému nebo galvanickému stříbření povrchu různých kovů (většinou mědi), jako elektroda v **elektrochemických člancích Ag-Cd**. Nanesením stříbrného laku na keramiku a následným vypálením keramiky vznikne tenká stříbrná elektroda **keramického kondenzátoru**.

Stříbro používané v elektrotechnice a elektronice má čistotu 3 N (ryzí stříbro). Jako elektrický drátový vodič se stříbro používá jen málo. Jeho elektrická vodivost totiž značně závisí na stupni tváření. Další závadou je okolnost, že čisté stříbro rekrystalizuje již za teploty okolí a mění tedy své mechanické vlastnosti. Proto nelze u polotovarů z čistého stříbra tyto parametry garantovat.

Slitiny stříbra

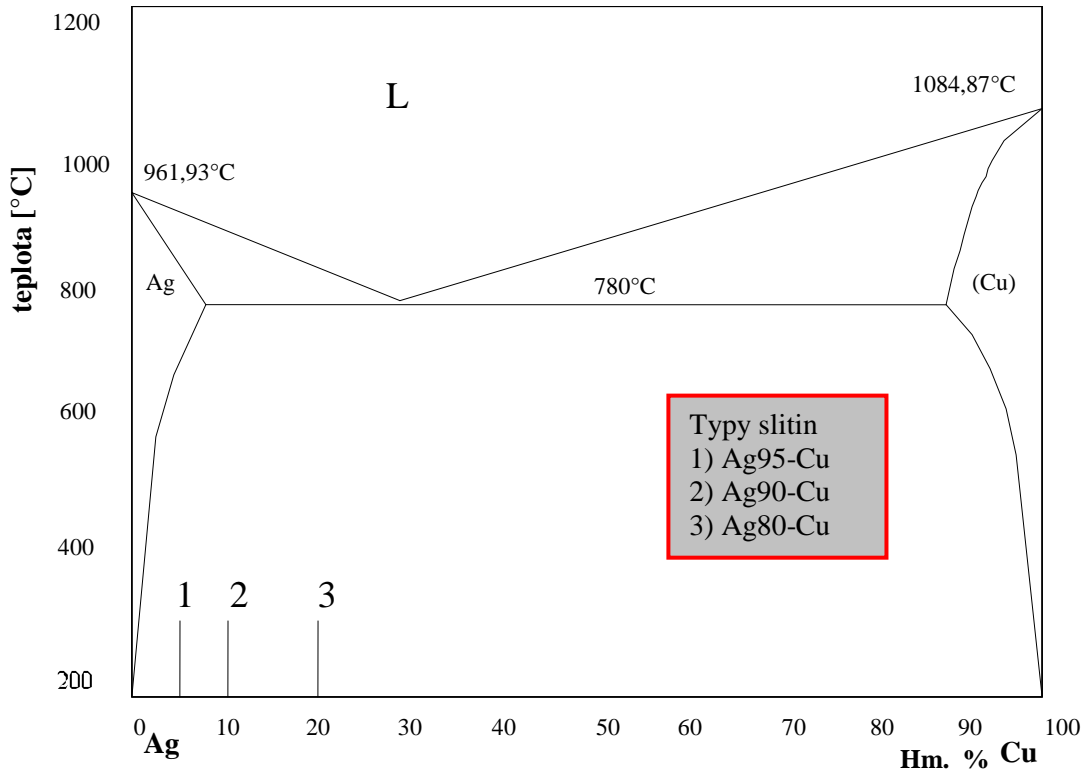
Důvod aplikace slitin stříbra: zlepšení mechanických vlastností.

Základní legující prvky: měď (Cu), zinek (Zn), kadmium (Cd), cín (Sn), paládium (Pd), platina (Pt), nikl (Ni).

Slitiny Ag-Cu - lepší mechanické vlastnosti,

- klesá elektrická vodivost a tepelná vodivost,

- možnost tepelného zpracování slitin, lze vytvrzovat s klesající teplotou.



Obř. 4.10 Rovnovážný binární diagram systému stříbro – měď (eutektický typ)

Slitiny Ag-Mn - používají se na výrobu **přesných rezistorů**

Stříbrné pájky:

Slitiny Ag-Cu

Slitiny Ag-Zn

Charakteristika :

1. poměrně nízká teplota tání
2. poskytují pevnější a houževnatější spoje
3. jsou chemicky odolnější než pájky mosazné

Stříbrné kontaktní materiály:

Ag – Pd, Ag - Au: nahrazuje platinové kontakty

Technologie výroby tzv. disperzně zpevněných Ag-MeO materiálů pro kontakty:

1. Prášková metalurgie Ag+MeO
2. Postup tzv. vnitřní oxidace

Systémy :

Ag – 15 % Cd ⇒ **Ag+CdO**

Pseudoslitiny :

Ag+Mo, Ag+W

Novější **odporové slitiny manganové** mají místo mědi stříbro a cín. Jejich předností je vyšší chemická odolnost než mají slitiny mědi, např. proti vlivu ovzduší, proti organickým kyselinám, solím a čpavku. Jejich zatížitelnost je však malá. Zvláštností těchto slitin je velmi nízký, až **záporný teplotní součinitel elektrického odporu** α . Odolávají dobře vysokým teplotám, jejich rezistivita je však značně závislá na tepelném zpracování slitiny.

Na přesné rezistory je vhodná slitina s **91 % stříbra + 9 % manganu**; na normální rezistory pak slitiny s 78 až 85 % stříbra, 8 až 17 % manganu a 3 až 9 % cínu. Pro **presné rezistory** a **odporové normály** slouží též slitiny zlata s **chromem**. Nejvhodnější je slitina s 2 % chromu.

Slitina **Pd-Ag** se hodí na elektrické **kontakty**.

Stříbro se například používá s **kadmiem**, kde stříbra je okolo 5 %, jako **pájka**. Taje v rozmezí teplot 337 a 390 °C. Je to přechodový typ pájky mezi pájkami měkkými a tvrdými, a proto se hodí všude tam, kde již měkká pájka nevyhovuje, ale kde není možno užít pájky tvrdé, stříbrné. Pájení lze provést pomocí stříbrné a olovené pájky, rovněž pomocí zlata, stříbra a jiných kovů např. pomocí bismutu, kadmia, železa, hořčíku, india, niklu, niobu, olova, cínu a zinku.

Pojistky: Tavný vodič je zpravidla z kovu o nejlepší elektrické vodivosti, aby bylo množství kovu v pojistce co nejmenší. Musí se použít takového kovu, který se neoxiduje, neboť oxidací se zmenší průřez drátu a tím také proud, při němž se tavný vodič přetaví. U výkonových pojistek bývá tavný vodič **stříbrný** nebo **měděný**. Stříbrný tavný vodič se nerozstříkuje při přetavení, není tedy nebezpečí požáru. Místo čistého stříbra se používá též **50 % Ag, 50 % Cu**. Tavný vodič má mít při nejlepší vodivosti co nejnižší teplotu tavení. Tomu však u stříbra a mědi tak není. Proto se upravuje vodič tak, aby se tavící teplota snížila.

Stříbro se dále používá v kombinaci s konstantanem **Ag-Ko**, jako **termoelektrický článek**, použití trvale do 650 °C. Tato kombinace se však používá ve zvláštních případech.

4.1.5.3 PLATINA A PLATINOVÉ KOVY

Mezi platinové kovy (plationidy) patří šest prvků: **Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir**.

Vlastnosti: platinové kovy jsou obecně stříbrně lesklé, mají dobrou kujnost a tažnost (snadné zpracování). Paládium má ze všech platinových kovů nejmenší hustotu a nejnižší teplotu tání. Platinové prvky nejsou nijak zvlášť reaktivní a za normální teploty odolávají účinkům atmosféry, paládium na vzduchu při zahřívání „nabíhá“ a pokrývá se vrstvou oxidu. Platina má největší odolnost proti chemikáliím a korozi, tváření za studena se zpevňuje.

Společné vlastnosti - odolnost vůči kyselinám

- katalytické účinky
- obtížná tavitelnost
- obtížné rozpouštění (mimo Pd)
- tvorba komplexních sloučenin

Slitiny- platinové kovy se nejčastěji kombinují mezi sebou:

- iridium: zvýšení chemické odolnosti a tvrdosti (kontakty s vysokou spolehlivostí funkce)
- Pt – Ir (nebo W, Pd, Rh): elektrody svíček leteckých motorů (odolnost proti Pb)
- Pt – Rh: topné spirály el. pecí.

PLATINA, Pt

Platina se vyskytuje ryzí, ale v přírodě je celkem vzácně doprovázena jinými kovy. V jedné tuně rudy je obsažen asi 1 g tohoto kovu. Z platiny se vyrábějí menší kelímky, misky a drátky do chemických laboratoří, elektrody, šperky, umělé zuby. Je dražší než zlato. Snadno se slévá s ostatními platinovými a ušlechtilými kovy. Dodává se ve všech hutnických tvarech, ve formě prášku, platinové černi a jako platinová houba. Pro většinu použití stačí čistota 3 N, pro výrobu termočlánků se vyžaduje čistota 4 N.

Vlastnosti platiny :

Všeobecně: - vysoká chemická stálost

- může absorbovat značné množství H_2
- patří k nejušlechtlejším kovům
- při 100 °C je Pt napadána některými halogeny a roztavenými alkalickými kyanidy.

Platina (latinský název Platinum), značka Pt, je chemický prvek ze VIII.B skupiny, protonové číslo 78, relativní atomová hmotnost 195,09, teplota tání 1769 °C, teplota varu se pohybuje okolo 3800 °C, hustota 21,45

kg·dm⁻³. Pro svou vysokou rezistivitu $\rho \approx 0,1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ se zařazuje mezi **odporové materiály**. Je to stříbrolesklý kov, který se vyznačuje dobrou kujností a tažností. Je velmi dobře tvářitelná za studena i za tepla, lze z ní zhotovit i fólie o tloušťce 2,5 μm a dráty o průměru 15 μm .

Platina je ze všech kovů **chemicky nejodolnější**. Proto ji považujeme za nejušlechtlejší kov. Výborně odolává účinkům vzdušného kyslíku za studena i v žáru. Je odolná také vůči sirtým sloučeninám ve vzduchu. Za laboratorní teploty je platina na vzduchu stálá a rozpouští se pouze v **lučavce královské** a v horké koncentrované kyselině sírové. Velmi dobře však reaguje s taveninami oxidů a hydroxidů alkalických kovů.

Použití platiny:

Je důležitým katalyzátorem organických i anorganických reakcí v chemickém průmyslu, buď jako platinová čern nebo šedá houbovitá hmota. Uplatňuje se v celé řadě procesů, jako například oxidace amoniaku, výroba kyseliny dusičné, reformování ropy a oxidace škodlivých organických látek ve výfukových plynech automobilů. Dále se používá v chemickém průmyslu (vnější ochranný plášť chránící zařízení před korozí agresivními látkami jako jsou např. horká kyselina fluorovodíková), v sklářském průmyslu (taveniny speciálních skel) a k výrobě šperků. Z platiny se také vyrábí speciální chemické náčiní, které je odolné vůči působení celé řady chemikálií, některé sloučeniny platiny se uplatňují v lékařství (k výrobě elektrod).

Platina se používá v **elektrotechnice** a elektronice jako **chemicky odolný materiál** (**elektrody, kontakty, odporové dráty**). Dále se používá jako **závavový kov** v těch případech, kdy se vyžaduje maximální spolehlivost zátavů, ve slitinách na výrobu **pájek**, na výrobu **termočlánků** (platina slouží jako jeden z vodičů). Povlaky platiny se zhotovují galvanicky a naprašováním.

Aplikace platiny v oblastech elektrotechniky:

- termoelektrické články
- ve formě slitin na kontakty
- vinutí speciálních potenciometrů
- elektronky pro radiolokátory
- odporové vinutí speciálních laboratorních pecí

Z platinových drátů se vyrábějí **odporové teploměry pro regulační obvody**, **odporové topné články** laboratorních pecí. Dále se z platiny a jejich slitin se vyrábějí **kontakty pro velmi náročné přístroje**. Vzhledem k platině se stanovují **termoelektrické potenciály kovů**.

Slitiny platiny:

Platinoid slitina Pt - Cu - Zn - Ni nebo Pt - Ni - Cu.

Platinít slitina 46 % Ni s Fe

Slitina Pt - Ir 10 % iridia + 90 % Pt - prototypy velmi přesných normálních měřidel a závaží

Slitiny termočlánkové 0÷1500 °C Pt-Pt90Rh10

1400÷1700 °C Pt70Rh30-Pt94Rh6

Slitiny odporové Pt+10÷20% Rh

Pt+40% Rh → 1550÷1800 °C

Slitiny kontaktní Pt

Pt+Ir (10÷25%)

Další aplikace slitin elektrotechnice (žárovková vlákna; dráty do pyrometrů).

Jiné oblasti použití:

chemický průmysl

čistá Pt, výroba benzínu, elektrody při elektrolýze

slitina Pt-Ru (výroba HNO₃), výroba benzínu

výroba skleněných nebo umělých vláken

Pt + 10 % Rh, trysky)

klenotnictví

Pt + 5 % Ir

Pt + 4,5 % Pd

Legující prvky zvyšují pevnost, tvrdost a ořezuvzdornost Pt, aniž by se výrazně snížila korozní odolnost a zvyšují rezistivitu platiny.

RUTHENIUM, Ru

Vlastnosti ruthenia

Ruthenium patří do skupiny lehkých platinových kovů. Je bílé barvy s našedlým nádechem. Nelze ho tvářet ani v žáru, protože je velmi tvrdé a křehké. Svou tvrdostí předčí i iridium. Na vzduchu je velmi stálé pouze za studena, v žáru se oxiduje. Nerozpouští se ani v lučavce královské.

Použití ruthenia

Ruthenium se používá převážně na speciální slitiny ke zvýšení tvrdosti platiny a paládía a také jako katalyzátor. Oxidy ruthenia se ve formě jemného prášku používají pro výrobu odporových past.

Slitiny ruthenia

Ru – legující prvek platiny a paládía → vytvrzování

RHODIUM, Rh

Vlastnosti rhodia :

Patří do skupiny lehkých platinových kovů. Je stříbrolesklé až bílé barvy. Je to tažný a poměrně vzácný kov. Pro vysokou tvrdost ho za studena nelze tvářet, formuje se ale v žáru. Dodává se ve formě drátů a plechů. Kontakty s účinnou plochou z rhodia se vyznačují velkou odolností vůči elektrickému oblouku. Rhodium je mimořádně odolné vůči působení chemikálií. Nerozpouští se ani v lučavce královské.

Použití rhodia :

Používá se k nanášení ochranných povlaků na jiné kovy, jako hydrogenační katalyzátor a ve slitině s platinou k výrobě termoelektrických článků pro vysoké teploty.

Pro vyšší teploty do 1500 °C, krátkodobě do 1600 °C, se používají termoelektrické články řady PtRh-Pt. Patří mezi nejstarší typy (dvojice PtRh10-Pt). Tento termoelektrický článek dosáhl největšího rozšíření. Pro správnou funkci je důležitá stálost složení slitin obou větví a především čistota platinové větve. Při trvalém používání při teplotě 1200 °C se však obě větve termoelektrického článku rozprašují. Snímač se musí pečlivě chránit před redukčním prostředím, před parami kovů a zvláště před křemíkem, který lehce difunduje do materiálu termoelektrického článku a mění jeho složení a tím i jeho charakteristiku. Při vyšších teplotách a delší době používání se též stává, že rhodium ze slitinové větve (např. PtRh10) difunduje v místě spoje do čisté platiny, čímž se podstatně a nenávratně změní charakteristika snímače. Aby se potlačil uvedený jev a aby se zvětšila stabilita snímače, byl vyvinut termoelektrický článek s oběma větvemi slitinovými s různým procentem druhé složky (PtRh30-PtRh). Tím se zmenší možnost přecházení rhodiové složky z jedné větve do druhé. Hodnota termoelektrického napětí je podstatně nižší než termoelektrických článků z neušlechtilých kovů. Např. dvojice IrRh40-Ir se dá použít do 2000 °C, krátkodobě pro 2100 °C. Má dobrou stabilitu termoelektrického napětí v oxidačním i neutrálním prostředí. Pro měření v oxidačním prostředí jsou většinou vhodné slitiny platiny, rhenia a iridia.

Rhodium se používá se hlavně ve formě galvanicky nanesených povlaků, které jsou velmi tvrdé a odolné průmyslovým atmosférám. Povlak není pájitelný. Tyto povlaky nacházejí použití při výrobě kontaktů. Používá se dále ve slitině s 0,1 % Pt jako odporový drát s maximální pracovní teplotou 1800 °C. Je chemicky stálý, proto se využívá na výrobu kelímků (např. k tavení žíravého vápna). Galvanicky se nanáší na šperky a chemické nástroje (ochrana povrchu). Rhodium je stálé na vzduchu do 550 °C → použití na kontakty (zpravidla nanášené elektrolyticky).

PALÁDIUM, Pd

Vlastnosti paládía

Paládium (latinský název Palladium) se v přírodě vyskytuje celkem vzácně. Je druhým nejrozšířenějším lehkým platinovým kovem. Je to stříbrolesklý kov, který se vyznačuje dobrou kujností a tažností. Výroba paládía je poměrně obtížná. Paládium je nejlevnějším kovem platinové skupiny. Dobře se tvářívá za studena i za horka. Snadno se slévá s ostatními ušlechtilými kovy na mimořádně ceněné slitiny. Dodává se ve všech hutnických tvarech, ve formě prášku a houby.

Za studena odolává výborně působení vzdušného kyslíku. Paládium se rozpouští v lučavce královské a v kyselině dusičné a chlorovodíkové (solné). Tím se odlišuje od všech ostatních platinoidů. Má silnější katalytické účinky než platina. Za laboratorní teploty je paládium stálé, ale při zahřátí na vysokou teplotu je oxidováno

kyslíkem, fluorem a chlorem. Dobře však reaguje s taveninami oxidů a hydroxidů alkalických kovů a zvolna také reaguje s oxidujícími kyselinami.

Za pokojové teploty pohltí až 370krát více vodíku, než je jeho vlastní objem. Aktivizuje vodík (zvětšuje jeho chemickou aktivitu, slučivost), proto má velký význam při hydrogenizaci, výrobě umělých paliv.

Použití paládia

Paládium má schopnost pohlcovat a uvolňovat $H_2 \Rightarrow$ využití ve vakuové technice. Používá se převážně jako katalyzátor při organických i anorganických reakcích, dále při hydrogenačních procesech a dehydrogenačních reakcích.

Slitiny paládia

Slitina **PdAg23** se používá ve formě **kapilárních trubiček na čištění vodíku**. Využívá se vlastnosti mřížky paládia, že za zvýšené teploty propouští molekuly vodíku. Slitina má oproti čistému paládiu potlačenou rekrystalizaci. Paládium se používá nanesené na vhodném nosiči jako katalytický filtr na odstraňování stop kyslíku z vodíku a ostatních plynů.

Vynikající katalytické působení paládia je na újmu při jeho použití jako kontaktního materiálu. Z organických nečistot vznikají na kontaktech polymery, které se usazují ve formě hnědého povlaku a ruší funkci kontaktu (brown powder effect). Tento nedostatek se potlačuje použitím slitin. Paládium obsažené v **tvrdých pájkách** se příznivě projevuje na jejich smáčivosti a roztékavosti ke spájeným kovům. Paládiová houba se používá na výrobu černi pro síťotiskové pasty pro výrobu **cermetových potenciometrů a trimrů**.

Slitiny Pd+Ag, Pd+Cu → použití na **kontakty**.

OSMIUM, Os

Vlastnosti osmia

Patří do skupiny těžkých platinových kovů. Je bílé barvy s nádechem do modra, celkem vzácný a je velmi tvrdý. Má ze všech platinoidů nejvyšší tvrdost a teplotu tání ($3003\text{ }^\circ\text{C}$), hustota $22,581\text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, což je nejvyšší hodnota ze všech prvků. Jako velmi tvrdý materiál řezá sklo. Chemicky je velmi odolné, nerozpouští se ani v lučavce královské.

Použití osmia

Osmium se využívá na výrobu velmi **tvrdých slitin** (použití: hroty per, **elektrické kontakty**). Používá se v laboratořích jako **katalyzátor** (obvykle společně s platinou). Lze ho formovat pouze broušením. Používá se zejména ve slitinách, dříve se používalo jako zkujňovací legura při výrobě wolframových drátů.

Slitiny osmia

Slitina Pt + 10 % Os má velký **elektrický odpor**.
Slitina s Pt a iridiem se používá na špičky pro plnicí pera.

IRIDIUM, Ir

Vlastnosti iridia

Patří do skupiny těžkých platinových kovů. Je čistě bílé, ocelově lesklé. Je to velmi tvrdý křehký kov, lze ho zpracovat pouze v žáru. Je velmi stálé i za horka a nerozpouští se ani v lučavce královské. Velká chemická odolnost a velmi vysoká teplota tání dovoluje použít iridium k **přípravě speciálních slitin** (galito-gadolinité granáty). Příklad iridia k platině omezuje elektrickou erozi kontaktů. Iridium je chemicky odolnější než platina, a proto se používá na výrobu různých speciálních zařízení.

Použití iridia

Společně s platinou se využívá také na výrobu **velmi tvrdých slitin** (např. chirurgické nástroje, **elektrické kontakty**).

4.2 MATERIÁLY PRO KONTAKTY

Pod pojmem kontakt (spoj) se rozumí každé spojení dvou vodičů, které lze uvolnit. Jedná se tedy o řadu škálu případů od spojení, která se uvolňují pouze při výměně součástky nebo při opravě (svařený spoj, nýtovaný spoj, pájený spoj), přes spoje které se vypínají občas (zásuvky, vidlice, konektory), následují spínače a konečně kontakty v užším slova smyslu, kde se spínání a zapínání elektrického obvodu stále opakuje (relé, přepínače, řadiče).

Elektrické kontaktní materiály slouží k:

- 1) zapínání proudových okruhů
- 2) vedení proudu během potřebné doby
- 3) přerušení proudových okruhů

4.2.1 Úvod do teorie kontaktních materiálů

Základní pojmy:

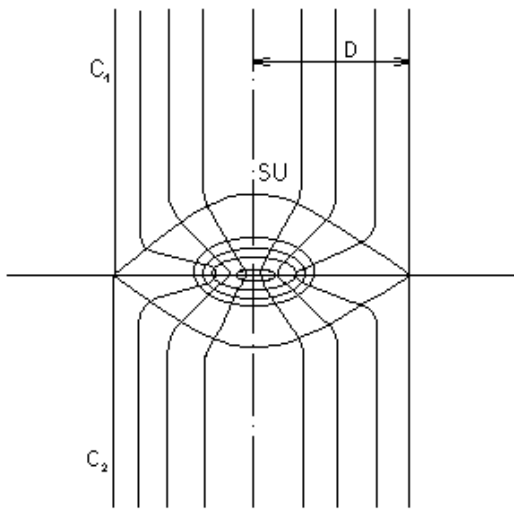
Kontakt – těleso, zprostředkující uvolnitelné spojení dvou vodičů tak, že mohou vést proud

Úžina (úžinový jev) - zúžené místo kontaktu, do kterého se sbíhají proudnice (čáry, vyjadřující průběh el. proudu)

SU - plocha úžiny (obr. 4.11)

SP - přitlačná plocha (plocha kontaktu po přitlaku)

Úžinový odpor R_U – el. odpor úžiny (při dokonale čistých plochách kontaktů)



Obr. 4.11 Průběh proudnic a ekvipotenciálních ploch.

Kontaktní napětí: $U_K = R_U I$

Vliv kvality povrchu - tenké povlaky ~ elektrony mohou procházet díky tzv. tunelovému jevu
silné vrstvy - hlavně oxidů, ale i sloučenin \Rightarrow vznik el. odporu.

Kontaktní odpor: $R_K = R_U + R_P + R_1 + R_2$
 $R_{1,2}$ - vnitřní el. odpor kontaktů 1 a 2
 R_P – el. odpor kontaktů způsobený povrchovými vrstvami

Tepelný úžinový odpor:

1. tepelné proudění způsobené teplem vzniklým v úžině průchodem el. proudu
2. tepelný odpor ve směru el. proudu oběma kontakty v sérii
3. tepelný úžinový odpor v příčném směru k předešlému; tj. odpor, který klade úžina teplem vzniklému třením

Závislost styčného místa na přitlaku \rightarrow vznik deformace !

1. pružná deformace + \downarrow přitlak $\Rightarrow R_U \sim \sqrt[3]{F}$ (F – přitlačná síla působící na kontaktech)
2. plastická deformace + \uparrow přitlak $\Rightarrow R_U \sim \sqrt{F}$

El. potenciál odpovídá teplotě úžinového místa ($R_U I$). Toto teplo proudí stejnou dráhou jako el. proud

Využití: měřením napětí získáme informace o teplotě v místě styku kontaktu

4.2.2 Požadavky na kontaktní materiály

Na elektrické kontakty jsou kladeny požadavky elektrického, mechanického a tepelného charakteru. Žádný kontaktní styk nedokáže přenášet elektrickou energii beze ztrát. V kontaktech vznikají často nežádoucí jevy, které provázejí průchod proudu, jako např. oteplení materiálu, přenos materiálu, oxidace kontaktů. Tyto jevy spolu s přechodovým odporem jsou pro volbu použitých materiálů na kontakty velmi důležité – viz tab. 4.15.

Tab. 4.15 Požadované vlastnosti kontaktu a kontaktního materiálu.

Kontakt	Materiál kontaktu
nízký a konstantní el. odpor	↑ el. vodivost ↑ tep. vodivost
↑ životnost	↑ chemická stálost
↓ ohřev	↓ sklon k oxidaci
↑ spolehlivost	↑ odolnost proti opalování
↑ odolnost proti otěru	↑ odolnost proti el. oblouku
↑ odolnost proti deformaci	↓ sklon ke svařování ↑ R_m , ↑ tvrdost

Z hlediska materiálů je nejnáročnější skupina kontaktů spínajících proudové obvody za provozu. Materiálem pro jejich výrobu jsou kovy a slitiny, u nichž je zdůrazněnou vlastností tuhost nebo pružinová tvrdost. V mnoha případech se pro výrobu kontaktů používají kontaktní dvojkovy, které se vyrábějí ve formě pásů, drátů a profilů.

Při výběru materiálů pro kontakty je třeba vzít v úvahu ty vlastnosti, které se projevují při funkci kontaktu:

1. nízký a neměnný přechodový el. odpor,
2. dobrá elektrická a tepelná vodivost,
3. malé měrné opalování a odolnost proti el. oblouku
4. transport (migrace) atomů kovů během provozu kontaktů, malé tečení materiálu
5. lepení a svařování kontaktů
6. mechanický otěr kontaktních míst,
7. chemická koroze a jiné chemické procesy.

1. **Nízký a stabilní přechodový odpor** - přechodový odpor musí být malý a během životnosti se nesmí příliš měnit. Tyto podmínky do značné míry splňují ušlechtilé kovy a jejich slitiny. Materiály musí být odolné vůči vzduchu, parám, oleji, ↓ oxidace ⇒ drahé kovy, uhlík.

2. **Dobrá el. a tepelná vodivost** ⇒ **Cu, Ag**

$Ag \sim \downarrow R_m, \downarrow HB \Rightarrow$ lépe vyhovují slitiny **Ag + Cu**

$Ag + 3,5Cu \sim \uparrow$ životnost, $\uparrow HB, \uparrow I, \uparrow U$

Použití: střední spínací výkony, vačkové spínače, mechanicky namáhané kontakty

Nepoužívá se tavení a odlévání, ale technologie práškové metalurgie ~ ↓ pokles el. vodivosti.

Typy materiálů: AgNi, WCu, WAg (Cu, Ag ~ 20÷40 %) tzv. pseudoslitiny.

Způsoby přípravy pseudoslutin:

1. difuzí
2. působením kapilárních sil
3. infiltrací (nasycení tekutým kovem)

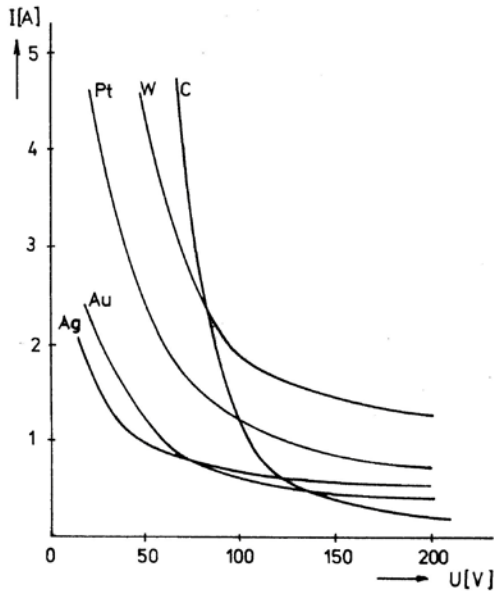
Slututé karbidy WC + 6 % Co ~ ↑ tvrdost, ↑ ořezuvzdornost (kontakty pro telefonní relé (zlepšení vlastností přidávkem 1 ÷ 2 % Os)

3. **Nízké měrné opalování, odolnost proti el. oblouku** Na kontaktech, které spínají větší výkony, dochází obvykle k elektrické erozi jejich povrchu. Příčinou je tavení, rozprašování (přenášení kovu) nebo vypařování kontaktu, ke kterému dochází při velkých prouděch na kontaktech nebo při vzniku elektrických výbojů. Dobu života nejvíce zkracuje elektrický oblouk (při rozpojování el. obvodu), jehož vzniku se snažíme zabránit. Dosahujeme toho jednak vhodnou volbou materiálu, jednak vhodným uspořádáním elektrických podmínek, např. použitím zhášecích obvodů (připojení kondenzátoru s rezistorem, diody nebo rezistoru paralelně ke kontaktům nebo indukčnosti). Vychází se při tom z mezních křivek oblouku, které určují vztahy mezi proudem a napětím na kontaktech, při nichž právě vzniká elektrický oblouk. Podle těchto křivek je třeba zajistit takové podmínky, aby elektrické veličiny na kontaktech v okamžiku nebezpečí vzniku oblouku byly menší než hodnoty mezních křivek – viz obr. 4.12.

Kontakty se nesmějí příliš rychle opalovat při namáhání velkými proudy. Proto se sleduje opal (hmotnostní úbytek materiálu), který určuje životnost kontaktu. V bezobloukové oblasti musí být el. napětí tak nízké, že nenastane ionizace vypínací dráhy, el. proud tak nízký, že se oblouk při vypnutí ihned „přeruší“.

Materiály: W, C, W+Re (vysoce čistý povrch, poněkud vyšší měrný opal)

Obr. 4.12 Mezní křivky elektrického oblouku



4. **Nízké tečení materiálu** jinak vznik hrotů, zmenšení stykové plochy. *Kontakty se nesmějí* rozprašovat a tavit v oblouku. Při tavení, rozprašování a vypařování kontaktů může nastávat přenos materiálu od jedné elektrody k druhé. Tím se povrch kontaktů značně zdrsňuje a nelze pak dále dosáhnout bezvadného spoje. Migrace kovů se začne objevovat, jakmile je dosaženo tavicího napětí. Při zvyšování napětí dochází k okamžiku, kdy se na kontaktních plochách natolik zvětší el. odpor, až se materiál začne natavovat. Při odtržení dojde k erozi doprovázené nanesením kovu na jiné místo, tedy k jeho transportu (migraci). Nebezpečné jsou zejména hrotové nánosy, typické pro stříbro.

Materiály: W, Mo, Au + 5 % Ni, Ag + CdO.

5. **Zamezení přivařování kontaktů** - působením elektrického oblouku nebo pouhým průchodem proudem uzavřenými kontakty vznikají na povrchu kontaktů teploty, při nichž kov měkne a taje. Po jeho vychladnutí může pak dojít k pevnému spojení

kontaktů svařením. Pravděpodobnost svaření roste se zvětšující se rezistivitou a tvrdostí a se snižující se teplotou tání materiálů kontaktů. Nebezpečí svaru zmenšujeme proto buď použitím materiálu s malým měrným el. odporem, malou mechanickou pevností a vysokou teplotou tání. Dále pak je možno zvýšit odolnost vůči svaření kontaktů zajištěním pokud možno velké stykové plochy kontaktů nebo jejím rozdělením na velký počet stykových míst. K lepení kontaktů dochází difuzí při zapnutém kontaktu i bez proudového zatížení, zatímco ke svaření až při dosažení tavicího napětí. Lepení se projevuje u ušlechtilých kovů s velkou difuzní rychlostí (zejména u zlata). Lze ho odstranit legováním neželeznými kovy, např. slitinou AuNi_{0,14}. Náchylnost k svařování klesá při použití slitiny s vyšší teplotou tání.

Materiály: Ag + Cu, C, CdO aj.

6. **Odolnost proti opotřebení** – zvýšení tvrdosti. Určitý mechanický otěr je žádoucí z toho důvodu, že se z povrchu kontaktu odstraňují korozní vrstvy. Vhodným konstrukčním uspořádáním se toto samočištění podporuje. Otěr ale zkracuje životnost kontaktu. Dochází i k dalším komplikacím. Při otočných a třecích kontaktech (konektory, potenciometry) mění otěr funkční vlastnosti zařízení. Problém se řeší použitím kontaktních materiálů o různé tvrdosti. Tohoto cíle se dosáhne různě vyžihávanými materiály (rozdíl tvrdosti) nebo materiály různých druhů.

Materiály: Ag, Au, Cu + přídavek legur Ni, Si, Be.

7. **Chemická koroze** se projevuje zejména vznikem oxidických, sulfidických a jiných povlaků, které ovlivňují funkci kontaktu. Z ušlechtilých kovů hraje roli zejména stříbro, na němž vzniká sulfid stříbrný již za pokojové teploty. Zvláštním problémem je vznik nahnědlého, pórovitého povlaku na kontaktech z platinových kovů (*brown powder*), který je způsoben katalytickým působením těchto kovů na organické sloučeniny za vzniku pevných usazenin. Vhodnými slitinami je možné tento jev potlačit.

Vliv chemického prostředí:

Síra ve formě sirovodíku v ovzduší. Na zlato a kovy skupiny platiny prakticky nepůsobí. Značný vliv má na kovy ostatní, zvláště na stříbro (vzniká Ag₂S, špatně vodivý), což je velmi nepříjemné u kontaktů pro nízké proudy a napětí.

Atmosférická koroze – zvětšenou vlhkostí může dojít ke vzniku izolujících oxidů.

Prach se projevuje nejškodlivěji u kontaktů na malé proudy a napětí (nutné prachotěsné kryty).

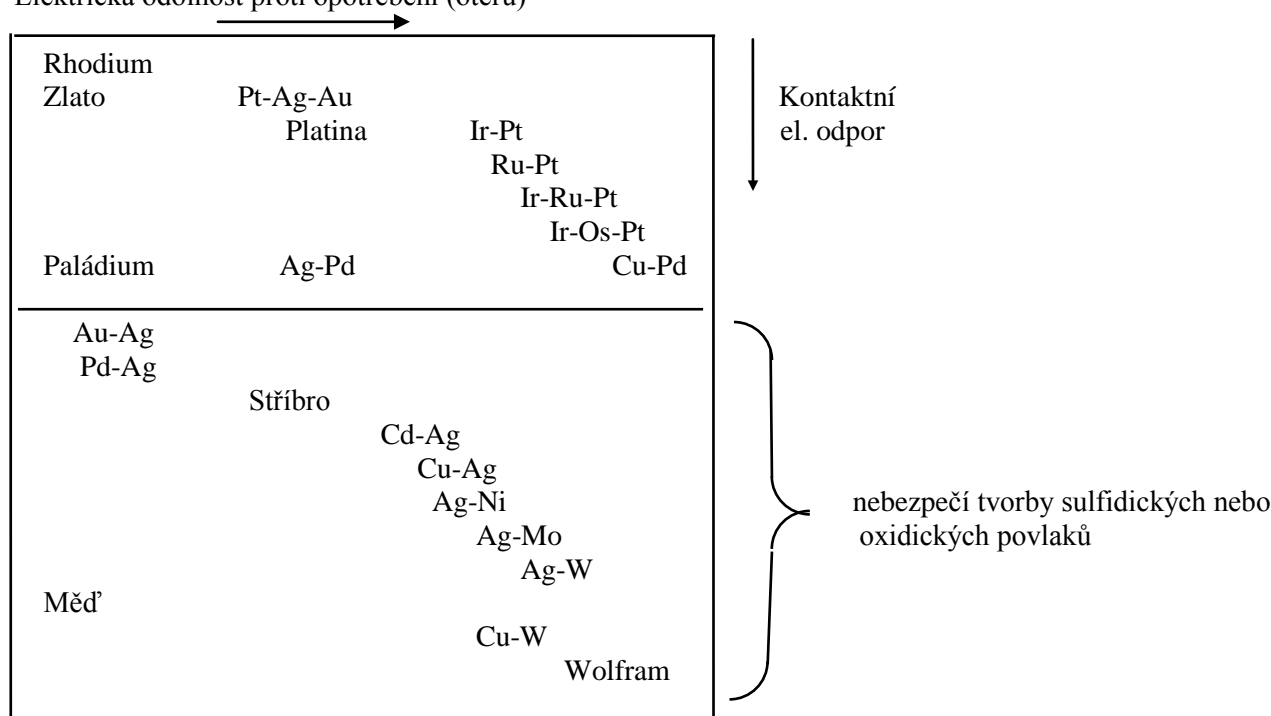
Organické páry – při práci kontaktů v prostředí organických par dochází k absorpci par na povrchu kontaktu.

Účinkem elektrických výbojů jsou spalovány nebo rozkládány na jiné uhlíkaté látky a uhlík. Tím se na povrchu kontaktů postupně usazuje uhlík a v souvislosti s tím se zlepšují podmínky pro vznik elektrických výbojů. Dochází ke zvětšení opotřebení kontaktů. Nevzniká-li na kontaktech elektrický oblouk, může se působení organických par projevit dalším nepříznivým způsobem. Při něm dochází vlivem mechanických rázů a tření mezi kontakty k polymeraci absorbovaných organických par a tím k vytváření nevodivých polymerů. To způsobí podstatné zvětšení přechodového odporu a poruchovost elektricky málo zatěžovaných kontaktů.

Tab. 4.16 Vlastnosti kovových oxidů

Oxid MeO	Teplota tání T_m [°C]	Teplota varu T_v [°C]	Hustota ρ [kg/dm ³]	Snížení energie oblouku při 927 °C [kJ/mol]	Opal – úbytek kontaktu Ag - MeO [mg/1000 sepnutí]
CdO	900		8,15	-365	1,45
Al ₂ O ₃	2045	2980	3,97	-103,6	
MgO	2800	3600	3,58	-42,3	
ZnO	1975		5,06	-64,5	20,0
SnO ₂	1127		6,95	-67,9	
Fe ₂ O ₃	1565		5,24	-127,7	
SiO ₂	1713	2230	2,32	-56,5	
CaO	2580	2850	3,25	-45,3	
MnO	1785	3127	5,43	-46,5	
Sb ₂ O ₃	656	1550	5,20	-185,2	4,08
NiO	1990		6,67	-49	
CuO	1526		6,40	-48,6	5,6
PbO	888		6,53	-111	22,5

Tab. 4.17 Závislost kontaktního odporu na odolnost proti opotřebení.
Elektrická odolnost proti opotřebení (otěru)



Použití oxidů – zvýšení tvrdosti, vliv na vznik el. oblouku (CdO snižuje nejvíce energii oblouku)

Zhášení oblouku – oxidy s teplotou rozkladu (vypařování) nižší než teplota vypařování Ag (CdO, CuO, ZnO, SnO₂, PbO, NiO) – viz tab. 4.16.

Podpora vzniku oblouku - oxidy s teplotou rozkladu vyšší než teplota vypařování Ag (Al₂O₃, ZrO₂, MgO)

Rozdělení kontaktů a používané typy materiálů:

- Nízkovýkonové kontakty - Ag, Au, Rh, Pd
- Kontakty odolné vůči tečení - Ag, Au, Pd, Pt
- Kontakty pro střední výkony - Cu, Ag, W, AgNi, Ag-CdO, Ag-CuO aj.
- Kontakty odolné vůči opalu - Mo, W, pseudoslitiny Ag-W, Cu-W aj.
- Kluzné kontakty - Ag, Ag-C aj.

Používané materiály pro kontakty

Charakteristické vlastnosti vyráběných kontaktních materiálů (v ČR produkce **Safina, a.s.**).

A. ČISTÉ KOVY

Ryzí stříbro - vzhledem k vynikající elektrické a tepelné vodivosti a vysoké odolnosti vůči vzdušnému kyslíku je stříbro nejdůležitějším kontaktním kovem. Jeho hlavními nedostatky jsou

- vznik sulfidické vrstvy v atmosféře s obsahem sloučenin síry,
- malá odolnost vůči otěru,
- nízká rekrytalizační a tavicí teplota,
- vznik obloukového výboje při nízkém napětí a proudu,
- poměrně malá mechanická pevnost,
- při proudech nad 20 A jeví sklon ke svařování kontaktů.

Nízká tavicí teplota se projevuje hlavně lepením kontaktů a při stejnosměrném proudu migrací kovu. Vhodnými legurami lze tyto nevýhody značně potlačit. Stříbro se používá ve formě masivních nýtů, plátovaných spojů, kontaktních dvojčkovů na různých podložkách a galvanických celoplošných i lokálních povlaků. Stříbro se používá nejčastěji na kontakty plátované, v přístrojích na nejmenší proudy a k postříbření levných kontaktů na zlepšení jejich povrchových vlastností.

Ryzí zlato je nejušlechtilější kov s výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Zlato je odolné proti jakékoli korozi. Vyznačuje se vynikající stálostí i ve znečištěné atmosféře a na rozdíl od platinových kovů nepůsobí katalyticky na organické látky. Tyto vlastnosti přenáší zlato i na své slitiny, které se používají k odstranění nevýhod zlata, což jsou

- malá odolnost vůči otěru,
- nízká teplota tání,
- sklon ke svařování a migraci.

Hodí se proto pro kontakty málo zatěžované, s malou přitlačnou silou, s malým i velkým počtem sepnutí a spínané proudy několik miliampér.

Měď se nejčastěji používá na levné kontakty s častým spínáním (na povrchu vytvořený nevodivý oxid se častým spínáním rozrušuje). Dodává se ve stavu tvrdém nebo polotvrdém.

Kontaktní (dotykové) materiály na bázi platinových kovů - pro výrobu kontaktních materiálů se používá zejména platina, paládium a iridium. Všechny platinoidy se vyznačují závažným nedostatkem, vznikem polymerního povlaku na kontaktních plochách. Nejvíce se tato závada projevuje u paládia, ale značná je i u platiny.

Platina má vysokou chemickou odolnost, nevytváří oxidickou vrstvu. Kromě dobrých mechanických vlastností je otěruvzdorná. Vzhledem k vysoké teplotě tání má dobrou odolnost proti opalu. Nevýhodou je nižší elektrická a tepelná vodivost a vysoká cena.

Paládium má podobné vlastnosti jako platina za mnohem nižší cenu. Nevýhodou je tvorba oxidů v rozmezí teplot 400 ÷ 800 °C. Použití je v reléové technice ve formě nýtkových a destičkových kontaktů.

Rtuť je vhodným materiálem na kontakty s malou rychlostí spínání, protože prakticky nemá přechodový odpor. Dnes jsou však rtuťové spínače nahrazovány pevnolátkovými výkonovými spínači. Důvodem jsou vážná rizika, která rtuť představuje pro lidské zdraví

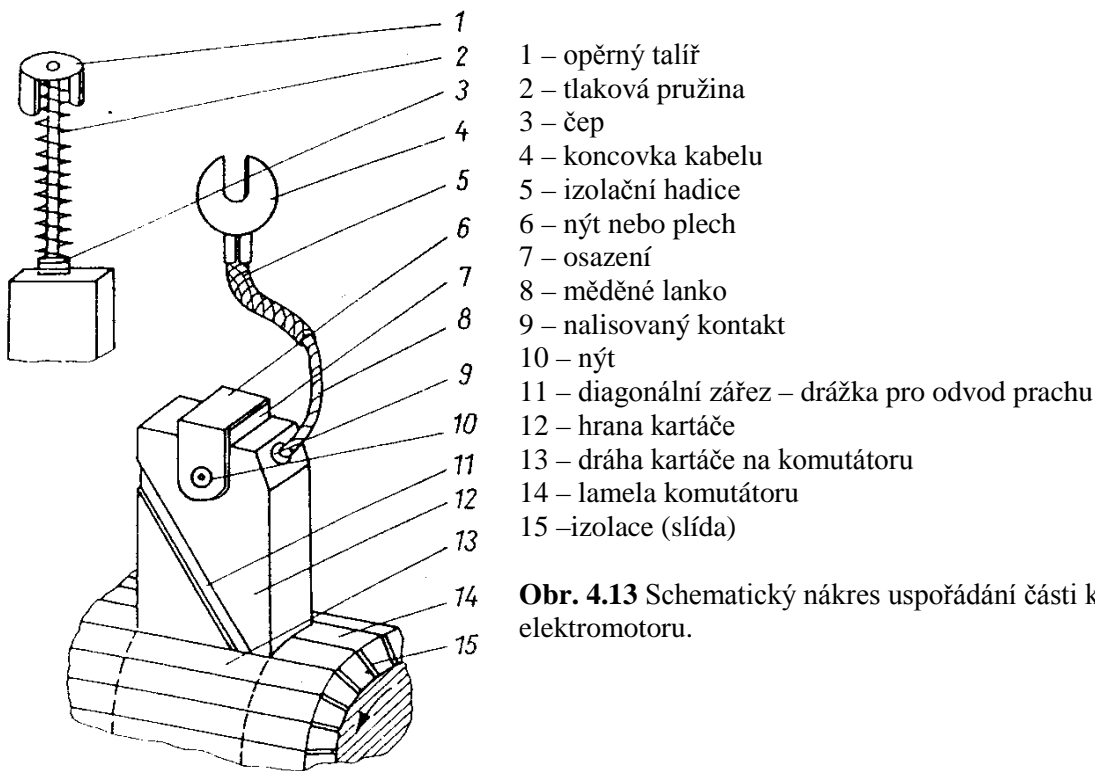
Wolfram a molybden mají vysokou teplotu měknutí a tání, velkou tvrdost a odolnost proti účinkům elektrického oblouku. Jsou vhodné na kontakty vysoce namáhané, odolné proti opotřebení, opalu a svaření. Používají se pro kontakty vn. vypínačů, kontakty různých relé aj.

Grafit – nekovový materiál vhodný pro kontakty u točivých el. strojů, elektromotorů. Uhlíkové kartáče přenášejí el. proud mezi nepohyblivou (stator) a rotující částí (rotor) stroje. Vyrábějí se z tvrdého uhlíku, přírodního grafitu, elektrografitu a kovografitu. Kartáče z tvrdého uhlíku mají poměrně velkou rezistivitu, jsou mechanicky pevné a poměrně tvrdé. Kartáče z přírodního grafitu jsou měkké, mají dobrou el. vodivost a snášejí vysoké obvodové rychlosti. Kartáče z elektrografitu jsou mechanicky pevné. Mají dobrou el. vodivost, snášejí velké obvodové rychlosti a velká proudová zatížení. Používají se ve všech velkých stejnosměrných těžních a válcovacích strojích, komutátorových motorech apod. Kartáče z kovografitu mají poměrně malou rezistivitu a používají se pro stroje s nižším provozním napětím a velkým proudem. Kartáče s větším obsahem mědi snesou velké proudy, ale malé obvodové rychlosti. Značnou výhodou u uhlíkových kontaktů je, že se při vysokých teplotách neopalují a nespékají, poněvadž se uhlík v oblouku netaví. Částečná oxidace při zhášení oblouku sice nastává za **vzniku plynného CO₂**, který se uvolní, takže **povrch grafitu zůstává stále čistý**. Některé vlastnosti uhlíkových kontaktů jsou uvedeny v tab. 4.18 a další informace o grafitu naleznete také v kap. 5.1.

Tab. 4.18 Druhy uhlíkových kartáčů a jejich vlastnosti

Druhy kartáčů	Suroviny	Rezistivita [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Přípustné zatížení [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Vhodná obvodová rychlost [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Použití
Tvrdé kartáče	Saze, koks, retortové uhlí	50 ÷ 70	4 ÷ 7	16	Malé stroje
Elektrografitické kartáče	Mletý koks, pojidlo	30 ÷ 40	7	20	Střední stroje a velké pomaloběžné
Grafitované kartáče	Tvrdé uhlíky	25 ÷ 40	12	50	Velké stroje rychloběžné
Čistě grafitové kartáče	Přírodní grafit	15 ÷ 20	16 ÷ 20	50	Velké stroje s vysokým proudovým namáháním
Bronzové kartáče	Prášková Cu, grafit, Sn	0,1 ÷ 4	17 ÷ 29	25 ÷ 30	Nízkonapěťové stroje stejnoseměrné, kroužky asynchronních motorů

Schéma uspořádání kartáče k rotoru elektromotoru je na obr. 4.5. Poznámka: Proud z kartáče se nesmí odvádět tělesem držáku, proto se používá elektricky vodivé lanko (nalisováno, pěchováno, pájeno nebo svorka nasunutá na kartáči).



Obr. 4.13 Schematický náčrt uspořádání části kartáče a komutátoru u elektromotoru.

B. SLITINOVÉ MATERIÁLY

Slitiny na bázi Au, Ag a Pt s Cu, Pd, Ni, W mají malý přechodový odpor a nízké opotřebení a větší stálost.

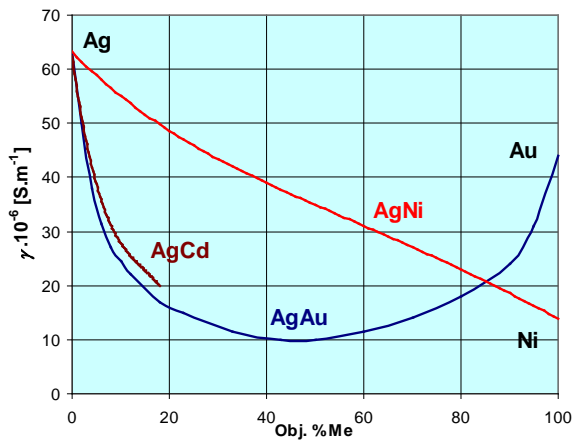
V tabulce 4.20 je uveden přehled některých fyzikálních a mechanických vlastností čistých kovů i slitin používaných pro kontakty.

B1. Slitiny na bázi stříbra

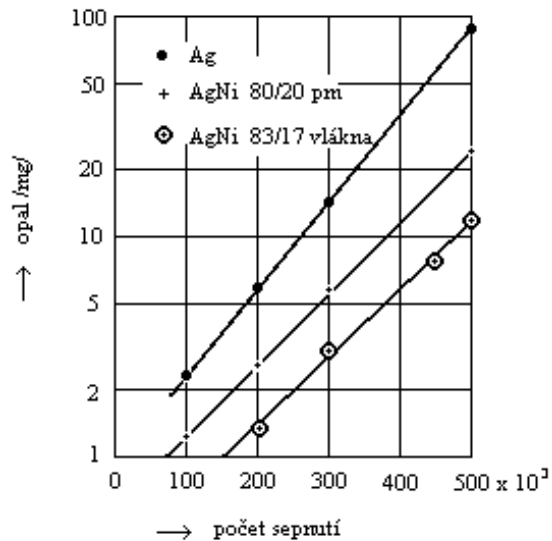
Ag Ni_{0,1} - nikl se ve stříbre rozpouští pouze v nepatrném množství. Příměs 0,14 % Ni zhoršuje elektrické a tepelné vlastnosti stříbra pouze nepatrně, struktura je jemnější, slitina má vyšší tvrdost a pevnost za studena i za tepla. Slitina se nazývá **jemnozrnné stříbro**. Slitiny s vyšším obsahem niklu (10, 15 až 40 % Ni) se vyrábějí práškovou metalurgií a rostoucí obsah Ni se projevuje zmenšováním eroze vyvolané obloukem, zvyšováním otěrvzdornosti a zmenšováním migrace kovů. Elektrické a tepelné vlastnosti se však zhoršují – viz tab. 4.19. **Použití:** kontaktní materiál pro spínače středních výkonů.

Tab. 4.19 Vlastnosti kontaktního materiálu Ag -Ni

	Ag-Ni10	Ag-Ni20	Ag-Ni30	Ag-Ni40
Hustota [kg.dm ⁻³]	10,3	10,1	9,95	9,75
Tvrdość HV měkký stav	50	60	65	70
tvrdý stav	90	95	105	115
Rezistivita [$\mu\Omega.m$]	0,018	0,021	0,024	0,027



Obr. 4.14 Porovnání konduktivity slitin Ag-Ni s Ag-Au a Ag-Cd.



Obr. 4.15 Opal různých typů kontaktů na bázi Ag a Ag-Ni při střídavém proudu 10 A, pm - prášková metalurgie.

Ag-Cu – malým přídavkem mědi se výhodné vlastnosti stříbra zhorší pouze nepodstatně, ovšem snižuje se elektrická a tepelná vodivost. Vzroste však tvrdost a mechanická pevnost slitiny. Zlepší se odolnost vůči opalu, otěru a sníží se migrace kovů. Materiál s rostoucím obsahem mědi má však nižší chemickou odolnost. Slitiny se uplatňují při spínání proudů do 30 A při napětí do 220 V. Obvyklý přídavek je 3 % Cu. Tato slitina má název **tvrdé stříbro**.

Ag-Cd – příměs kadmia sice podstatně zhoršuje elektrické a tepelné vlastnosti stříbra, ale vykazuje podstatně větší odolnost vůči opalu (erozi), otěru, lepení (svařování) kontaktů a schopnost zhasět oblouk.

Ag-CdO – tato slitina má větší konduktivitu než Ag-Cd a menší přechodový el. odpor při nižší přítlačné síle. Vyrábějí se s obsahem CdO do 15 %. Hodnoty udané v tabulce 4.20 jsou pro materiál již vnitřně oxidovaný. Dlouhodobým žháním se na kontaktní ploše vytváří vrstvička CdO, která má vyšší tvrdost než výchozí slitina Ag-Cd. Vyrábí se buď ze směsi prášků Ag a CdO nebo Ag a Cd tím, že se CdO vytvoří oxidací až při spínání a rozpínání elektrických obvodů. Rozkladem CdO za vyšších teplot se zmenšuje přechodový odpor. Ionizací kadmiových par v elektrickém oblouku se oblouk rozšíří, jeho teplota klesne a oblouk dříve zhasíná. Tyto jevy se podílejí na zmenšení náchylnosti ke svaření stykových ploch kontaktů. Nevýhodou je poměrně nižší vodivost ve srovnání se stříbrem. Kontakty na bázi Ag-CdO jsou pro svou **odolnost vůči působení oblouku** používány zejména jako hlavní kontakty stykačů do 630 A a jako hlavní kontakty malých jističů do 25 A.

Ag-Pd – přísada paládia vytvoří slitinu odolnou síře a současně zvyšuje mechanické vlastnosti. Paládium zvyšuje teplotu tání slitiny, klesá proto sklon k svařování a lepení a zejména k tvorbě sulfidových povlaků. Slitina se vyznačuje malým přechodovým odporem. Nevýhodou je přenos materiálu (migrace) při spínání stejnosměrného proudu. Na trhu jsou slitiny s obsahem paládia 3, 30, 40 %. S rostoucím obsahem paládia však vzrůstá náchylnost k vzniku hnědého prášku. Hranice použití slitiny jsou 2 A a 60 V.

Tab. 4.20 Vlastnosti kontaktních materiálů

Materiál	Měrná el. vodivost [10^6 S/m]	Hustota [kg/dm^3]	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	Tvrдость HB		Mez pevnosti R_m	
				měkký [MPa]	tvrdý [MPa]	měkký [MPa]	tvrdý [MPa]
Stříbro	62	10,5	961	30	80	170	250
Zlato	44	19,3	1063	25	60	140	300
Platina	10	21,4	1773	40	100	140	230
Paládium	9	12,0	1554	40	100	200	480
Ag-Ni 0,1	56	10,5	960	37	90	180	280
Ag-Cu 5	53	10,4	870	55	90	180	300
Ag-Cu 10	52	10,3	779	60	100	200	400
Ag-Cu 20	51	10,2	779	80	105	250	600
Ag-Cd 8,5	48	10,4	961	70	100		
Ag-Cd 15	42	10,1	961	80	125	180	550
Ag-Pd 30	6,7	10,9	1155	65	160	250	600
Au-Ni 5	7,1	18,2	995	105	150	300	600
Pt-Ir 5	5,6	21,5	1775	80	140	320	550
Pt-Ir 10	4,4	21,6	1785	100	170	350	650
Pt-Ir 20	3,2	21,8	2820	190	250	500	800

Ag-C – nekovovou složkou je grafit, který se do kompozitu přidává od 3 do 10 %. Nejčastěji se používají kompozity se 3 % grafitu. Slitina téměř neoxiduje. Kontakty z tohoto materiálu se vyznačují velkou elektrickou vodivostí, spolehlivostí a jsou mimořádně odolné vůči svařování. Užívá se zejména v kombinaci: jeden kontakt z čistého Ag a jeden kontakt z Ag-C. Takovýto pár se nesvaří ani průchodem velmi vysokého proudu. Výhodně lze použít tyto materiály na klidové kontakty relé pro železniční zabezpečovací zařízení, kde musí velké akumulátorové baterie snést i zkratový proud. Nevýhody: zvýšená elektrická eroze, která se s přísadou uhlíku silně zvětšuje, jejich nesnadné opracování (obrábění broušením) a obtíže při pájení.

Ag-Cr₂O₃ – s obsahem 1 % oxidu chromitého. Velmi dobře odolává svařování kontaktů.

Pseudoslitiny Ag-W – se vyrábějí spékáním prášků obou složek nebo napájením wolframového skeletu roztaveným stříbrem. Používají se ve speciálních případech, kde je použití wolframových kontaktů vzhledem k jejich menší elektrické a tepelné vodivosti možné – detailněji viz odstavec B5.

B2. Slitiny na bázi zlata

Au-Ni5 je nejdůležitější kontaktní slitinou zlata. Má dobré mechanické vlastnosti, nízký přechodový odpor a velmi malý přenos materiálu. Příměs niklu se projevuje blahodárně na růstu mechanické pevnosti slitiny. Přidáním 5 % niklu se téměř potlačí migrace materiálu, přechodový odpor zůstává malý a slitina odolává korozi. Používá se pro proudové zatížení mezi 5 až 100 mA, maximálně do 1 A při napětí 12 až 60 V a osvědčuje se i ve vysokofrekvenčních obvodech.

Slitiny Au-Ag-Ni3 byly vyvinuty hlavně s ohledem na úspory zlata. Vyznačují se značnou tvrdostí, a proto jsou odolné vůči otěru. Slitina Au71-Ag26-Ni3 může plně nahradit dražší slitinu Au-Ni5.

Slitina Au-Co5 ve srovnání se slitinou Au-Ni5 se vyznačuje vyšší tvrdostí. Lze ji vylučovat i galvanicky.

B3. Slitiny na bázi mědi

Kovy a slitiny pro nosné části kontaktů slouží k výrobě kontaktních lamel, které se stíhají z nekonečných pásů. Podle druhu kontaktu se volí pružný nebo tuhý materiál. Dnes se řada slitin vyrábí v pásech s odstupňovanou tloušťkou, čímž je možné volit výhodná řešení. V případě, že se požaduje pevný kov, dává se přednost **mědi**, která se vyznačuje výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Za studena je dostatečně tuhá. Na materiálu jsou kladeny rozmanité požadavky podle charakteru kontaktu. Většinou se požaduje snadné a pevné připevnění kontaktního materiálu, které se realizuje pájením, svařováním nebo nýtováním. Nevýhodou tepelných operací je, že pružný materiál v místě spoje ztrácí své mechanické vlastnosti.

Pro **pružné lamely** se podle potřeby volí vhodná slitiny mědi jako např. **ECu, Cu-Fe2, Cu-Sn6, Cu-Sn8, Cu-Zn28, Cu-Be1,7, Cu-Be2, Cu-Ni18-Zn20**. Pro **pružné slitiny**, **kontaktní dvojkovy** nebo **tepelné dvojkovy** se při výrobě kontaktů používají **bronzы (berylíový, fosforový)**.

Dvojkovové kontakty - účelem je dosažení úspor drahých kovů a podstatného zlevnění kontaktu. Vyrábějí se naválcováním vlastního kontaktního materiálu (Ag, Au, Pt a jejich slitin) na nosný základ z obecného kovu nebo slitiny (Cu, mosaz, bronz, ocel aj.).

Slitiny Cu-Cr0,8 a **Cu-Ag4-Cd1** mají lepší mechanické vlastnosti a menší náchylnost k oxidaci než Cu.

Cu-C – velmi odolná slitina proti svaření. Možno použít na smykové kontakty.

B4. Slitiny na bázi platinových kovů

Pt-Ir jsou nejdražší kontaktní materiály, používají se tam, kde je třeba zvláště nízký přechodový odpor a dobrá odolnost proti opalu. Vyznačují se vynikající odolností vůči nepříznivým klimatickým prostředím. Příměs iridia k platině způsobuje ztvrdnutí slitiny. Při malých proudech (pod 100 mA) mají sklon k migraci kovů za vzniku ostrých nánosů. Při velkých zatíženích (řádově desítky ampérů) a napětí okolo 250 V mají ve srovnání se zlatými nebo paládiovými slitinami menší otěr. Obsah iridia v těchto slitinách je 10 až 25 %. Vedle dobrých mechanických vlastností mají vysokou korozivzdornost. Nevýhodou je nízká vodivost.

Pd-Ag svými vlastnostmi předčí ostatní slitiny stříbra. Při obsahu do 30 % Pd se dosahuje značné odolnosti vůči působení sirné atmosféry a vysoký obsah stříbra způsobuje, že se příliš neprojevují katalytické účinky paládia.

Pd-Cu ve srovnání se slitinami Pd-Ag mají slitiny s mědí menší sklon k migraci kovů a trpí méně opalem. Obsahují od 15 do 40 % Cu.

B5. Pseudoslitiny – slinuté hmoty

Splňují požadavek tvrdosti kontaktů, odolnosti proti oblouku a dobré elektrické a tepelné vodivosti. Všem těmto požadavkům vyhovují heterogenní soustavy dvou nebo více kovů, vyráběné buď slinováním směsi prášků nebo nasycením základního pórovitého materiálu druhým. Jako základní materiál se používá **wolfram** nebo **molybden**, který tvoří sintrovanou kostru, vyplňovanou mědí nebo stříbrem. Kostry jsou velmi odolné vůči opotřebením a opalování, **Cu** nebo **Ag** zajišťují dobré vodivostní charakteristiky. S rostoucím obsahem wolframu klesá elektrická vodivost, proto množství wolframu musí být úměrné zatížení kontaktu. Poněvadž se takovéto kontakty na vzduchu pokrývají nevodivou vrstvou oxidu, musí se před vlivem vzduchu chránit např. ponořením do oleje.

Technologie výroby:

- Do tekuté mědi se vmísí wolframový prášek, vzniklá těstovitá hmota se lisuje a dále slinuje při teplotě 1300 ÷ 1400 °C.
- Lisovaná tělíška z hrubozrnného wolframu nebo molybdenu se vyplňují roztavenou mědí nebo stříbrem.

Slinuté hmoty s W, Mo nebo Ni se vyrábějí pod označením ASKO s různým poměrem složek.

W-Cu - označení ASKO A40, ASKO A60, 67, 76 (číslo udává obsah W) – vhodné pro kontakty v oleji, pro proudy do 100 A, napětí 110 – 550 V stříd., s velkými mechanickými rázy nebo tlaky.

W-Ag - ASKO F30, 50 – pro kontakty na vzduchu s velkou hustotou spínání. Dobrá odolnost proti svaření. Možnost použití pro startérové spínače, ovládací obvody tramvají, trolejbusů, lokomotiv.

Ni-Ag – slitiny 40Ni-Ag, 60Ni-Ag mají kromě dobré elektrické a tepelné vodivosti značnou odolnost proti opalu, svaření a menší přechodový odpor. Lze je použít na vzduchu ke spínání při nižších napětích i velkých proudech. Vzhledem k menší tvrdosti nesnáší mechanické rázy nebo velké přítlačné síly.

B6. Kaučukové kontakty

Při jejich konstrukci se využívá výhodných vlastností silikonových kaučuků. Jako kontaktní materiál se používá elektricky vodivý silikonový kaučuk a jako pružný materiál většinou nevodivý kaučuk. Kaučuk s obsahem vodivých plnidel má horší elastické vlastnosti, a proto je výhodná kombinace obou materiálů. Vhodným tvarem kaučukové pružiny dosáhneme různý průběh tlaku při stisknutí, což se ukázalo jako výhodná vlastnost, která zabezpečí řádné zapnutí kontaktů. Součástí kontaktů jsou také desky s plošnými spoji, jejichž používání je široce rozšířeno.

Kaučukové kontakty se používají **pro klávesnice elektronických kalkulátorů, PC**, hodinek, psacích strojů, dálkopisů, zařízení na dálkové ovládání.

Výroba a konstrukce kontaktů

Druhy kontaktů (viz obr. 4.16):

- kontakty z drátů, trubek a tyčí. Jsou to kontakty zásuvkové, kolíkové a trubkové. Výroba - řezáním a lisováním.
- kontakty z pásků nebo plechů. Patří sem kontakty ploché, ohnuté a kartáčové. Výroba - stříháním, řezáním a ohýbáním.
- kontakty ze spékaných kovů ve tvaru kotoučů, destiček a roubíků. Výroba - slinováním kovových prášků.
- kontakty lité. Vyrábějí se ve všech tvarech třískovým obráběním.
- kontakty nýtované, šroubované a navařované. Vyráběny jsou jako plošné, čočkové a hrotové.

Tvary nýtkových kontaktů:

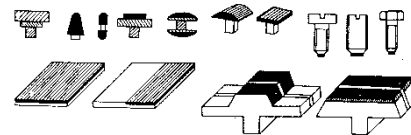
- kontakty s čočkovou hlavou (označení Č)
- kontakty s kuželovou hlavou (označení K)
- kontakty se zaoblenou hlavou (označení Z)
- kontakty s rovnou hlavou (označení R)
- kontakty se sraženou hlavou (označení S)



Obr. 4.16 Různé tvary a typy kontaktů

Tvary nýtkových kontaktů:

- kontakty kruhové (průměr 2,5 ÷ 6 mm)
- čtyřúhelníkové (4,5 x 4,5 ÷ 10 x 10 mm)
- zaoblené (14 x 14 ÷ 25 x 25 mm)



Provoz kontaktů

A) Povrchové vrstvy na kontaktních kovech

Po výrobě jsou kontakty dokonale čisté a kovově lesklé. Při styku s okolním atmosférou však dochází k tvorbě oxidických vrstev na povrchu kontaktu, které mají určitý elektrický odpor a jsou nositeli záporného teplotního koeficientu odporu. Povrchové vrstvy mají velmi malou tloušťku 1 až 2 nm. Jsou to vrstvy oxidů, které mají poměrně vysokou elektrickou vodivost, což se vysvětluje tunelovým jevem.

B) Fritování („friting“)

Při spínání kontaktů dochází k dotyku a tím k rozrušování vrstev jak mechanicky, tak elektricky. Elektrické rozrušování je způsobeno druhem průrazu nazývaném „friting“. Je-li při průrazu dosaženo napětí tavení hovoříme o A - fritingu, není-li dosaženo tohoto napětí hovoříme o B - fritingu. Se závislostí $R_K - U_K$ vyplývá, že při malých přiložených napětích je el. odpor vysoký, vrstva se chová více či méně jako dobrý izolant. Při zvýšení napětí až na hodnotu fritovacího napětí U_f dojde k prudkému snížení kontaktního odporu, který klesá tak dlouho, až se úbytek napětí ustálí na hodnotě 0,5 V. Teplo vznikající při průchodu proudu způsobí roztavení kovů na obou koncích vodivého kanálku.

Během fritování může vzniknout pouze jediný vodivý můstek, protože při jeho vzniku klesá napětí na kontaktu a je znemožněna tvorba dalšího můstku. Intenzita pole při B - fritingu nedosahuje hodnot A - fritingu, nedochází k tavení materiálů kontaktů. Vyskytuje se u menších povrchových vrstev, napětí dosahuje hodnot 0,05 až 0,2 V. U B - fritingu se rozšiřují dotykové plošky s kvazimetalickou až metalickou vodivostí. Velikost fritovacího napětí závisí na druhu a tloušťce vrstvy, tedy především na materiálu kontaktu. Proudová hustota při počátku fritingu je vysoká, což má za následek značné oteplení a podstatný pokles el. odporu vrstvy. Tím se vodivý můstek dále rozšiřuje.

C) Znečištění kontaktů

Ke znečištění kontaktů dochází vytvořením organických a anorganických vrstev nebo mechanicky.

C1) Znečišťování organickými látkami

Kolem kontaktů jsou organické látky obsažené ve formě par, které jsou absorbovány na povrchu kontaktu a vytvářejí až několikamolekulové vrstvy. Pokud se vytvoří polymery, jsou jejich elektrické vlastnosti (\uparrow elektrický odpor a \downarrow elektrická pevnost) **nevyhovující**.

K tvorbě polymerových vrstev dochází i bez působení jakýchkoliv vedlejších dějů jak mechanických, tak i elektrických. Tomuto procesu se říká autopolymerizace. Tyto vrstvy se vyznačují bezbarvou nebo světle žlutou barvou, což je opticky obtížně zjištělné. Třením se povrchy materiálů periodicky čistí a objevuje se kovový povrch. K polymerizaci dochází hlavně u kovů skupiny platiny a paládia. Ke zmenšení následků polymerizace se používají slitiny Pt a Pd se stříbrem. Při vývinu tepla dochází k pyrolýze a tím k rozkladu organických látek. Vzniklé látky mají barvu tmavě šedou až černou a jsou to látky z pyrolytického uhlíku a sazí. Vlivem těchto látek dochází ke zvýšení stykového odporu na kontaktech až na hodnoty desítek Ω . Objevuje se u kontaktů zlatých, stříbrných a měděných.

C2) Znečištění anorganickými látkami

Nečistoty jsou způsobeny vzájemným působením materiálů a okolního prostředí. Oxidy na kontaktech ze stříbra a jeho slitin jsou měkké a mechanicky snadno rozrušitelné. Nejzávažnější poruchy způsobují sulfidy stříbra. Použití vzácných kovů na třecí kontakty tedy nezaručuje větší bezporuchovost na rozdíl od zdvihových kontaktů. Kontakty ze slitiny platiny a zlata mají schopnost pohlcovat kyslík z okolního prostředí, ale i kyslík obsažený v samotných slitinách. Se vzrůstajícím podílem platiny vzrůstá podíl pohlceného kyslíku na tvorbě vrstvy. Kontakty ze zlata a stříbra jsou na rozdíl od platinových a paládiových spolehlivější. Jejich oxidy jsou méně stálé a snadno rozrušitelné a nebrání vzniku kontaktu.

D) Mechanické znečištění

Nezakryté kontakty ovlivňují především cizorodé nevodivé částice. Hermetizované kontakty jsou chráněny před nečistotami z ovzduší, ne však před nečistotami způsobenými suchým třením kontaktů a při výrobě těchto kontaktů. U běžných nekrytých kontaktů jsou neškodlivější částice s velikostí 10 až 50 μm . Kromě volných částic způsobují poruchy spínání částice zamáčkuté do povrchu kontaktu při jejich mechanickém opracování. Tento problém se vyskytuje u měkkých kontaktních kovů. K nejzávažnějšímu znečištění kontaktů dochází v důsledku používání mazacích a separačních látek na bázi silikonu. Při zvýšení teploty na těchto kontaktech dochází k oxidaci a tím k tvorbě oxidu křemičitého SiO_2 . Jeho vysoký izolační odpor a mechanická tvrdost způsobují úplné přerušení elektrického kontaktu. Tuto vrstvu lze odstranit pouze mechanicky.

Nebezpečí znečištění silikony je o to zákeřnější, že se může projevit až po několika týdnech či měsících provozu. Mezi vážnější znečištění přiřazujeme i absorbovanou vlhkost. Tato vlhkost urychluje korozní procesy u těchto kontaktů.

Předcházející uvedená znečištění se snažíme co nejvíce potlačit. Proto je nutná správná konstrukce kontaktů a celých spínačů. Nejvhodnějším způsobem se zatím jeví hermetizace a používání jazýčkových kontaktů. Ty však nelze použít v obvodech s větší elektrickou zátěží pro malou kombinační schopnost kontaktů.

Příklady použití kontaktů

Jističe – při nebezpečí tavení a spékání následkem proudového přetížení a zkratů se volí kombinace tvrdého materiálu a dobrého vodiče, případně postříbeného.

Vysokovýkonové spínače – pro spínání velkých vn. proudů a při vzniku oblouku je třeba vysokotavitelný a nespékavý kov, např. W v kombinaci s dobrým vodičem, případně slinutý materiál.

Kluzné kontakty (u regulačního rezistoru) – bývají měděné nebo bronzové u přesných rezistorů z drahých kovů.

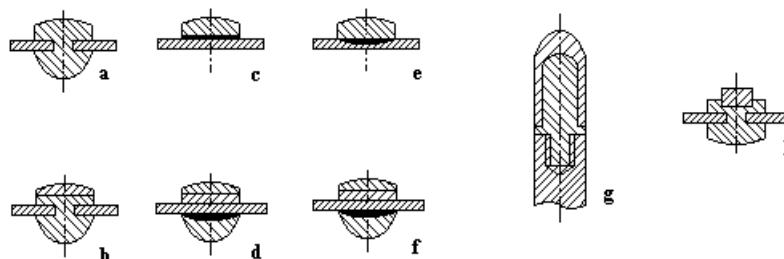
Kluzné kontakty (trolejové smýkače tramvají, kartáčky elektromotorů, generátorů) – se často vyrábějí ze směsi prášku Cu, Ag a grafitu. Podíl kovu se podle proudového zatížení pohybuje od 50 do 95 %.

Trolejové smýkače – vyrábějí se převážně ze směsi Fe a grafitu (lépe odolávají mechanickým rázům při přejíždění křížovatek). Jejich vlastnosti se zlepšují infiltrací stříbra.

Kontakty silně mechanicky namáhané – měděné, případně slinutiny s W.

Čelní kontakty – nejčastěji stříbrné.

Reléové kontakty – na časté spínání menších proudů a napětí bývají z drahých kovů a jejich slitin s vyšší teplotou tání, jinak je nebezpečí zvýšení přechodového odporu, lepení a přenosu materiálu.



Obr. 4.17 Způsoby spojování kontaktů s drážky

Na obr. 4.17 jsou praktické ukázky provedení kontaktů (horní ploška řezu). Kontakt se nachází na nosném elektricky a tepelně dobře vodivém tělese, které je zafixováno na šasi (nosník, držák, plech, pásek ...) např. připájením, nalisováním apod.



Pojmy k zapamatování

Technické rozdělení prvků podle Mendělejevovy periodické soustavy je velmi důležité pro Vaše další studium, neboť jednotlivé skupiny prvků (barevně označené v tabulce v úvodu kapitoly 4) spolu úzce souvisí. Mají podobné vlastnosti, chování a aplikační výstupy v elektrotechnických materiálech. Dnes se sice elementární prvky využívají jen zřídka, nicméně významnou měrou ovlivňují vlastnosti slitin či sloučenin. Proto je velice důležité se seznámit s touto tabulkou, abyste ji mohli aktivně využívat pro své další studium i v praxi.



Shrnutí pojmů – kap. 4

Technické rozdělení chemických prvků

Vysoce vodivé elektrotechnické materiály

Základní vlastnosti vodivých materiálů

Měď – vlastnosti, slitiny, alikace

Vliv příměsí a teploty na elektrickou vodivost a mechanické vlastnosti mědi

Rozdělení produktů z mědi z hlediska mechanických vlastností

Mosazi – druhy, vlastnosti, aplikace

Bronzy – druhy (křemíkové, fosforové, beryliové, niklové, manganové), vlastnosti, aplikace

Speciální slitiny mědi a jejich použití – konstantan, nikelin, manganin, zeranin

Hliník – vlastnosti, slitiny, alikace

Rozdělení slitin hliníku a jejich aplikace

Zlato – vlastnosti, slitiny, aplikace

Stříbro – vlastnosti, slitiny, aplikace

Platinové kovy – vlastnosti, slitiny, aplikace

Materiály pro kontakty – úžinový jev, úžinový odpor, kontaktní napětí, kontaktní odpor, tepelný úžinový odpor

Požadavky na kontaktní materiál

Možnosti aplikací čistých kovů pro kontakty

Slitiny stříbra pro kontakty

Slitiny zlata pro kontakty

Slitiny mědi pro kontakty

Slitiny na bázi platinových kovů pro kontakty

Slitiny s obsahem CdO pro kontakty

Pseudoslitiny

Typy kontaktů

Příklady použití kontaktů v elektrotechnice



Otázky – kap. 4

1. Vyjmenujte chemické prvky, které vykazují vysokou elektrickou i tepelnou vodivost.
2. Jaká je závislost elektrického odporu elementárních kovů na teplotě?
3. Kdy může dojít ke skokové změně vodivosti u elementárních kovů? Uveďte příklady.
4. Proč vykazují kovy vysokou elektrickou a tepelnou vodivost?
5. Vyjmenujte základní vlastnosti vodivých materiálů.
6. Charakterizujte základní fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti mědi.
7. Který prvek má lepší elektrickou a tepelnou vodivost než měď?
8. Kde se v oblasti elektrotechniky využívá čistá měď?
9. Jak ovlivňují příměsi elektrickou vodivost mědi?
10. Které prvky nejvíce negativně ovlivňují elektrickou a tepelnou vodivost mědi?
11. Co znamená označení OFHC u mědi?
12. Jaké je rozdělení produktů z mědi z hlediska mechanických vlastností a kde se jednotlivé druhy uplatňují v elektrotechnice?
13. V jaké formě (způsoby provedení) se aplikuje měď v elektrotechnice jako vodivý materiál?
14. Jaký je zásadní rozdíl mezi mosazí a bronzí?
15. Jaký je rozdíl mezi mosazí a tombakem?
16. Co znamená označení Ms70?
17. Uveďte příklady použití mosazi v elektrotechnice.

18. Jaké účinky má přídavek cínu na vlastnosti mědi?
19. Uveďte příklady použití bronzů v elektrotechnice.
20. Které intermetalické fáze lze očekávat ve struktuře za normální teploty po pocínování měděného plechu?
21. Jaké znáte speciální slitiny mědi a jejich použití v elektrotechnice?
22. Vlastnosti a použití konstantanu, nikelinu a manganinu v elektrotechnice.
23. Charakterizujte základní fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti hliníku.
24. Porovnejte vlastnosti mědi a hliníku – výhody a nevýhody. Kde se tyto kovy používají v elektrotechnice?
25. Proč má hliník vyšší korozní odolnost na vzduchu než měď?
26. V jaké formě (způsoby provedení) se aplikuje hliník v elektrotechnice jako vodivý materiál?
27. Je vhodné přišroubovat hliníkový vodič mosazným nebo měděným šroubkem v rozvodné krabici?
28. Proč je podle norem EU zakázáno používat v domácích el. rozvodech hliníkových vodičů?
29. Kde se v dnešní době spotřebuje nejvíce hliníku pro elektrotechnické účely?
30. Jaké slitiny hliníku znáte a kde se používají pro elektrotechnické účely?
31. Které prvky obsahuje dural a kde se v elektrotechnice používá?
32. Vyjmenujte ušlechtilé kovy
33. Charakteristické vlastnosti zlata, jeho slitiny a použití v elektrotechnice.
34. Charakteristické vlastnosti stříbra, jeho slitiny a použití v elektrotechnice.
35. Charakteristické vlastnosti kovů platinové skupiny, slitiny a použití v elektrotechnice.
36. Jaké funkce musí splňovat kontaktní materiály?
37. Co je to úžinový jev?
38. Co je to úžinový odpor?
39. Vyjmenujte základní požadavky na kontaktní materiály.
40. Jaké vlastnosti musíte sledovat při výběru vhodných materiálů pro kontakty?
41. Které elementární prvky jsou vhodné pro účely kontaktních materiálů a jejich omezení?
42. Kde se používá grafit jako kontaktní materiál?
43. Které slitiny stříbra jsou vhodné pro kontakty?
44. Které slitiny zlata jsou vhodné pro kontakty?
45. Které slitiny mědi jsou vhodné pro kontakty?
46. Jaké znáte slitiny na bázi platinových kovů pro kontakty?
47. Jaký má význam přídavek CdO do Ag nebo Cu v kontaktech?
48. Co jsou to pseudoslitiny a pro jaké účely se používají?
49. Jaké znáte typy kontaktů.
50. Uveďte konkrétní příklady použití kontaktů v elektrotechnice.



Test znalostí – kap. 4

- T101. Který prvek má elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$: a) Fe b) Cu c) Ga d) Sb e) Ag
- T102. Zlato je kov: a) ušlechtilý b) těžký neželezný c) vysokotavitelný d) vzácný e) platinový
- T103. Hořčík je kov: a) ušlechtilý b) lehký neželezný c) radioaktivní d) tranzitivní e) alkalický
- T104. Mezi kovy vzácných zemin patří: a) stroncium b) technecium c) protaktinium d) rubidium e) jiný prvek
- T105. Mezi těžké neželezné kovy nepatří: a) Zn, Cd, Cu b) Au, Os, Rh c) Ni, Hg, Bi d) Co, Pb, Sn
- T106. Mezi lehké neželezné kovy nepatří skupina: a) W, Ta, Pb b) Li, Na, Ca c) Rb, Ba, Sr d) Al, Mg, Si
- T107. Která skupina prvků spolu nesouvisí:
a) Hg-Zn-Cd b) Ru-Os-Ir-Pt c) Nd-Cm-Sm-Eu-Gd d) Th-Pa-U-Np-Pu e) Si-Ge-Se-Te
- T108. Která skupina prvků spolu nesouvisí
a) Hg-Zn-Cd b) Os-Ir-Pt-Re c) Nd-Sm-Eu-Gd d) Th-Pa-U-Np-Pu e) Si-Ge-Se-Te
- T109. Skandium a yttrium patří mezi kovy:
a) radioaktivní b) těžkotavitelné c) rozptýlené (stopové) kovy d) alkalické c) těžké neželezné
- T110. Mezi vysokotavítené kovy nepatří: a) Ti b) C c) Cr d) Ta e) Nb
- T111. Mezi kovy ušlechtilé patří: a) stroncium b) yttrium c) protaktinium d) rubidium e) jiný prvek
- T112. Nikl a kobalt patří mezi kovy:
a) vysokotavitelné b) těžké neželezné se střední teplotou tání c) radioaktivní kovy
d) feromagnetické kovy e) přechodné (tranzitivní) kovy
- T113. Mezi prvky ze skupiny platinových kovů nepatří: a) Re b) Ir c) Rh d) Os e) Tc
- T114. Mezi tranzitivní (přechodové) kovy patří: a) Ca b) Ni c) Mo d) As e) Pt
- T115. Které prvky nepatří mezi metaloidy? a) C b) N c) S d) O e) F
- T116. Mezi vysokotavitelné kovy patří skupina: a) W, Cu, U b) W, Mo, Ti c) Zn, Sn, Pb d) Re, Os, Ir

- T117. Rtuť patří mezi kovy: a) těžkotavitelné b) lehké neželezné c) těžké neželezné d) ušlechtilé e) vzácné
- T118. Mezi ušlechtilé kovy patří skupina: a) Pd, Os, Pt b) Al, Cu, Li c) Zn, Ca, Ba d) Ag, Au, As e) Re, Os, Ir
- T119. Olovo patří mezi kovy: a) radioaktivní b) ušlechtilé c) těžké neželezné d) tranzitivní e) KVZ
- T120. Uhlík patří mezi: a) halogeny b) metaloidy c) polovodiče d) lehké neželezné kovy e) polokovy
- T121. Který prvek má nejvyšší teplotu tání? a) Re b) W c) Os d) Ir e) žádný z jmenovaných
- T122. Který prvek má nejvyšší elektrickou a tepelnou vodivost? a) Ag b) Al c) Au d) Ir e) jiný
- T123. Prvky jsou v periodické soustavě uspořádány podle:
a) rostoucí hodnoty ionizační energie b) počtu valenčních elektronů
c) stoupající hodnoty protonového čísla d) stoupajícího atomového poloměru
e) stoupající atomové hmotnosti
- T124. Který prvek zvyšuje elektrickou vodivost mědi? a) Ag b) Al c) Au d) Ir e) žádný z jmenovaných
- T125. Jakou šířku zakázané zóny lze předpokládat pro měď?
a) větší než 3 eV b) cca 3 eV c) žádnou, zakázaný pás neexistuje d) 0,2 eV e) 0,5 eV
- T126. Rezistivita čisté mědi za normálních podmínek je $0,01724 \Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1}$. To odpovídá dle SI jednotek:
a) $1,724 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ b) $1,724 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ c) $1,724 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ d) $1,724 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ e) $1,724 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$
- T127. Sestavte správné pořadí kovů z hlediska elektrické vodivosti
a) Ag - Al - Au - Cu - Ir b) Ag - Au - Cu - Al - Pt c) Ag - Cu - Al - Mg - Au
d) Ag - Cu - Au - Al - Pt e) Ag - Au - Cu - Pt - Al
- T128. Která rovnice popisuje Ohmův zákon (U – el. napětí, I – el. proud, R – el. odpor, P – el. výkon):
a) $R = U / I$ b) $P = UI$ c) $P = R I^2$ d) $I = U / R$ e) $P = R I$
- T129. Teplotní závislost elektrické vodivosti u kovů je:
a) lineární b) logaritmická c) hyperbolická d) exponenciální e) nemá monotónní charakter
- T130. Co je příčinou snížení vodivosti kovů s rostoucí teplotou:
a) nižší počet valenčních elektronů b) menší pohyblivost elektronů a děr
c) interakce vodivostních elektronů s atomovou mřížkou d) zvýšení rychlosti elektronu
e) zvětšení atomového poloměru při vyšší teplotě
- T131. Konduktivita u slitin mědi se zvyšující se koncentrací příměsí:
a) se mění nepatrně b) lineárně stoupá c) lineárně klesá d) exponenciálně stoupá e) exponenciálně klesá
- T132. Tombak je slitina mědi s: a) Be b) Mn c) Pb d) Sb e) Zn
- T133. Slitina Cu - Zn se nazývá: a) bronz b) kuprit c) mosaz d) tombak e) zinkový bronz
- T134. Slitina Cu - Si se nazývá: a) silumin b) silit c) silikon d) silikagel e) křemíkový bronz
- T135. Mezi slitiny mědi nepatří: a) bronz b) konstantan c) kopel d) kuprit e) tombak
- T136. Mosazi se v elektrotechnice používají na výrobu:
a) elektricky vodivých pružin b) kontaktů c) uměleckých předmětů
d) ochranných obalů supravodivých vláken e) pájek
- T137. Hlavní oblast použití beryliových bronzů je:
a) trolejové dráty b) rotorové vinutí turboalternátorů c) odporový materiál
d) elektrody v odporových svářecích strojích e) silně namáhané pružiny, jimiž protéká proud
- T138. Hlavní oblast použití slitiny Cu - 0,1% Ag je:
a) trolejové dráty b) rotorové vinutí turboalternátorů c) elektrody v odporových svářecích strojích
d) silně namáhané pružiny, jimiž protéká proud e) odporový materiál
- T139. Mezi velmi škodlivé prvky s ohledem na snížení vodivosti a zhoršení mechanických vlastností mědi patří:
a) Bi b) Cd c) O d) Pb e) Si
- T140. Označení Ms 58 u mosazí znamená, že:
a) mez kluzu materiálu je 58 MPa b) měrná vodivost materiálu je 58 % oproti čisté mědi
c) se jedná o slitinu Cu - Zn d) modul ve smyku má hodnotu 58 GPa
e) slitina mosazí obsahuje 58 % zinku
- T141. Beryliové bronzы vynikají:
a) nejiskřivostí b) výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí c) výbornými magnetickými vlastnostmi
d) nízkou mezí kluzu e) dobrou smáčivostí při pájení
- T142. Konstantan je slitina: a) Cu - Co - Fe b) Cu - Cr c) Cu - Ni - Mn d) Cu - Mn e) Cu - Fe - Cr
- T143. Mezi slitiny mědi patří: a) bronz b) konstantan c) kantál d) kuprit e) tombak
- T144. Slitina Ag - Ni se používá v elektrotechnice jako materiál pro:
a) supravodiče b) pájky c) termočlánky d) pojistky e) kontaktní materiál
- T145. Dural patří mezi slitiny: a) hořčíku b) hliníku c) mědi d) stříbra e) niklu
- T146. Mezi slévárenské slitiny hliníku patří: a) dural b) kantál c) silikát d) silumin e) silit
- T147. Mezi slitiny hliníku pro tváření patří: a) bronz b) konstantan c) dural d) silumin e) kantál
- T148. Slitiny hliníku se z hlediska způsobu dalšího zpracování dělí na slitiny:
a) pro tváření b) vytvrditelné c) pro slévárenské účely

d) pro legování ocelí

e) pro výrobu superslitin

T149. U kontaktních materiálů se požaduje:

a) nízká mez tečení materiálu

b) nízká mez pevnosti

c) dobrá elektrická a tepelná vodivost

d) vysoký sklon ke svařování

e) dobrá pájitelnost

T150. Hlavní oblast použití Ag-CdO je:

a) trolejové dráty

b) rotorové vinutí turboalternátorů

c) odporový materiál

d) elektrody v odporových svářecích strojích

e) kontakty

5. VODIVÉ MATERIÁLY SPECIÁLNÍ



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

definovat požadavky na materiály s vysokou rezistivitou, principy termoelektrického jevu podle teorie Seebecka, Peltiera a Thomsona, požadavky na materiály pro termoměniče, požadavky na materiály pájek, pojistek, bimetálů.
popsat charakteristické vlastnosti kovových a nekovových odporových materiálů a jejich aplikace, základní charakteristické vlastnosti nízkotavitelných a vysokotavitelných kovů a jejich aplikace v oblasti elektrotechniky.
navrhnout vhodné odporové materiály pro měřicí techniku, elektrotepelná zařízení, rezistory pro komerční elektrotechniku, vhodné kovy a slitiny pro termoelektrické články, vhodné slitiny pro pájky měkké či tvrdé, pro pojistky, bimetalu a vakuovou elektrotechniku.



Výklad

5.1 MATERIÁLY S VYSOKOU REZISTIVITOU

Na materiály s vysokou rezistivitou (tzv. odporové materiály) jsou kladeny tyto **požadavky**:

1. velký měrný elektrický odpor (rezistivita)
2. malý nebo nulový teplotní součinitel elektrického odporu α_R
3. dlouhodobá stabilita vlastností
4. odolnost proti působení okolí při pracovních teplotách
5. malé termoelektrické napětí vůči mědi
6. zpracovatelnost materiálu na žádaný polotovar i výrobek

Rezistivita u odporových materiálů bývá v rozmezí od $0,2 \mu\Omega\cdot\text{m}$ do $2 \mu\Omega\cdot\text{m}$, což je 10 až 100krát vyšší než u materiálů s vysokou vodivostí. Teplotní součinitel el. odporu α_R bývá řádově 10^{-6} až 10^{-4} K^{-1} . Odporové materiály jsou zpravidla slitiny kovů. Používají se k výrobě rezistorů, ať už určených k přeměně elektrické energie v tepelnou (topné rezistory) nebo určených pro měřicí a regulační techniku či v jiných oborech elektrotechniky a elektroniky. Od materiálů na topné rezistory se vyžaduje především velká mechanická pevnost i při vysokých teplotách, odolnost proti oxidaci, velká tepelná odolnost a žáruvzdornost. Rezistory pro měřicí techniku mají být vyrobeny z materiálů s malým (popř. nulovým) teplotním součinitelem rezistivity. Vlastnosti některých odporových materiálů pro měřicí techniku jsou souhrnně uvedeny v tab. 5.1.

5.1.1 Odporové materiály pro měřicí techniku

Odporové materiály této skupiny (viz tab. 5.1) se používají k výrobě drátových rezistorů, které jsou určeny:

a) pro účely přesného měření

Tyto materiály pro drátové rezistory s přesností až $\pm 0,001 \%$, např. pro odporové normály nebo pro odporové sady musí mít velkou rezistivitu, malý teplotní součinitel el. odporu α_R , nízké termoelektrické napětí a značnou časovou stabilitu. Používají se obvykle při teplotách okolo $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Do této skupiny patří manganin, isotan, zeranin, isaohm, stabilohm, nikrothal, zlato-chrom, popř. konstantan.

b) pro účely řízení, spouštění apod.

Tyto materiály pro řídicí, spouštěcí a předřadné rezistory musí splňovat kromě základních vlastností i odolnost proti účinkům provozních teplot až $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Do této skupiny patří konstantan, nikelin; pro určité účely vyhoví i litina.

Tab. 5.1 Některé druhy odporových materiálů a jejich vlastnosti

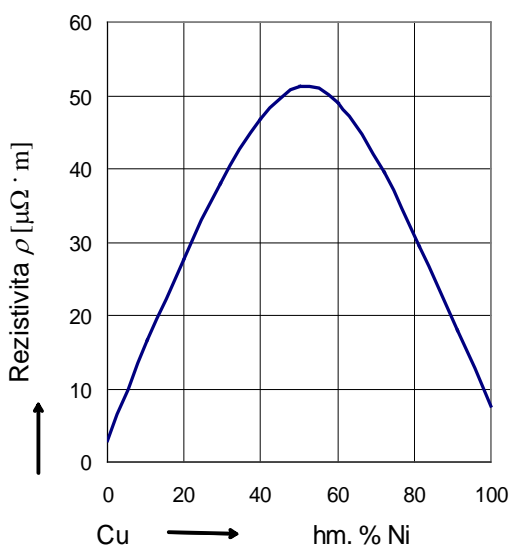
Odporový materiál	Chemické složení [hm. %]	Rezi- stivita ρ [$\mu\Omega\cdot\text{m}$]	Teplotní součinitel rezistence α_R $\cdot 10^6 \text{ [K}^{-1}\text{]}$	Pevnost v tahu R_m [MPa]	Termoelekt. napětí vůči Cu [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	Max. pracovní teplota [$^\circ\text{C}$]
Manganin	86 Cu 12 Mn 2 Ni	0,43	$\pm 2,5 (20 \text{ }^\circ\text{C})$	500÷550	-0,6	140
Zeranin	87 Cu 7 Mn	0,43	$\pm 3 (20 \text{ }^\circ\text{C})$	350÷400	-1,3	140
Konstantan	54 Cu 45 Ni 1 Mn	0,5	$\pm 50 (20 \text{ }^\circ\text{C})$	400÷500	-40	500
Isotan	55 Cu 44 Ni 2 Mn	0,49	+40; -80	450÷550	-42	600
Nikelin	67 Cu 30 Ni 3 Mn	0,4	$\pm 180 (20 \text{ }^\circ\text{C})$	350÷400	-20	400
Nikrothal LX	75 Ni 20 Cr 5 Si+Mn	1,33	10	1100÷1400	max. 1	300
Isaohm	74 Ni 20 Cr 1 Mn	1,32	$\pm 10 (20 \text{ }^\circ\text{C})$	1100÷1200	+1	250
Stabilohm	80 Ni 20 Cr	1,33	$\pm 5 (20 \text{ }^\circ\text{C})$		+0,5	250
Zlato-chrom	97,95 Au 2,05 Cr	0,33	$\pm 1 (20 \text{ }^\circ\text{C})$		7	
Chrom-nikl	80 Ni 20 Cr	1,1	85	700÷1400	5	1200
Cekas	60÷65 Ni 15÷19 Cr 15÷20 Fe 2÷4 Mn	1÷1,13	70			1050
Kantal A	70 Fe 23 Cr 4,5 Al 1 Co	1,39	49	650÷850		1300
Kantal Al	68 Fe 24 Cr 5,5 Al 1,5 Co	1,45	32	650÷850		1350
Kantal DS	72 Fe 22 Cr 4 Al 0,7 Co	1,35	63	650÷850		1150
Cechral	81 Fe 14,5 Cr 4,5 Al	1,3	180			850

1. Manganin (ČSN 42 3056) je **manganový bronz** načervenalé barvy. Kromě mědi obsahuje 12 % Mn a 2 % niklu. Používá se k výrobě **přesných a stabilních rezistorů** s přesností $\pm 0,1$ až $\pm 0,001$ %. Dodává se ve tvaru drátu do průměru 0,05 mm a pásků, příp. fólií. Průběh rezistance manganinu v závislosti na teplotě má tvar paraboly. Jeho vlastnosti jsou časově nestabilní, proto se manganinové rezistory nechávají uměle stárnout. Rezistory vinuté izolovaným vodičem se nechávají uměle stárnout při vyšší teplotě v několika teplotních cyklech. V průběhu jednoho cyklu je vinutí vystaveno polovinu doby teplotě 120 °C, druhou polovinu doby normální teplotě okolí. Rezistory vinuté holým vodičem se nejdříve elektrolyticky postříbí a pak se nechají stárnout při teplotě 400 °C. Stříbro, zamezující vypařování manganu při vyšší teplotě, se nakonec odleptává. Kromě rezistorů vinutých z drátu se vyrábějí i plošné rezistory, u nichž se manganinová fólie šířky 0,01 mm lepí oboustranně na tvrzený papír a leptá ve tvaru meandru. Dále se manganin používá na **odporové manometry**, u nichž se s tlakem mění el. odpor slitiny.

2. Zeranin je odporový materiál obsahující měď a mangan s příměsí germania. Svými vlastnostmi se podobá manganinu. Používá se na výrobu přesných rezistorů.

3. Konstantan (ČSN 42 3065) je složením **niklový bronz** (45 % Ni) s přísadou 1 % Mn (obr. 5.1). Slitiny Cu-Ni vykazují dokonalou rozpustnost v likvidu a solidu (shodná krystalická mřížka, podobná velikost atomů a obdobný charakter vazeb). Slitiny s vyššími obsahy Ni vykazují feromagnetické vlastnosti. Slitiny mají dobrou pevnost za normální i zvýšené teploty, odolné proti korozi při napětí, **vysoký elektrický odpor málo závislý na teplotě!** Používá se na **vinutí** spotřebních **rezistorů** s přesností $\pm 0,5$ %, na výrobu **teplotně stálých rezistorů** a na **termoelektrické články** vhodný do teplot 600 °C. Nejtenčí konstantanové dráty slouží jako **odporové snímače tenzometru** pro měření mechanických napětí.

Konstantan má nejen velký měrný elektrický odpor, ale i malý teplotní součinitel elektrického odporu. Velké termoelektrické napětí vůči mědi vylučuje však konstantan pro výrobu přesných rezistorů pro stejnosměrné obvody. Obsahem manganu, který se přidává asi do 1 %, lze měnit teplotní součinitel odporu α_R , který bývá většinou záporný a s teplotou se velmi málo mění. To umožňuje např. kompenzovat konstantanem změnu el. odporu měděných vodičů při změnách teploty. Obsah niklu v konstantanu stačí, aby byl odolný vůči páram čpavku.



Slitiny Cu-Ni (viz obr. 5.1)

- do 10 % Ni ~ malé změny, slitina se příliš neliší od Cu
- 10 % až ~ 15 % Ni, světlá barva, značně tvárné
- ~ 20 % Ni, největší tvárnost, dobrá korozní odolnost
- ~ 25 % Ni, výroba mincí
- ~ 30 % Ni, potravinářský a chemický průmysl, lékařská technika
- ~ 44 % Ni + 1,5 % Mn - termočlánekový materiál 'konstantan'

Obr. 5.1 Vliv chemického složení slitiny Cu – Ni na rezistivitu

- **Cu-Ni-Al** (Cu Ni6 Al1) - vysoká odolnost proti oxidaci a korozi za vyšších teplot

- lité a tvážené slitiny: komplexní slitiny s malými přísadami Ni, Si, Be, Al, Cr, Co, V, Fe (použití: svařovací elektrody, tepelně namáhané součásti letadel atd.).

4. Nikelin (ČSN 42 3064) je **niklový bronz** (30 % Ni) s příměsí 3 % **manganu**. Používá se k výrobě rezistorů, od nichž se nevyžaduje stabilita rezistance pro regulační a spouštěcí účely (technické reostaty, regulační rezistory). Žháním v oxidační atmosféře lze vytvořit na povrchu vrstvu oxidů, která má dostatečné izolační vlastnosti pro běžné použití.

5. Isotan se používá pro výrobu spotřebních rezistorů.

6. Isohm, nikrothal, stabilohm jsou odporové slitiny na bázi Cr a Ni. Mají poměrně vysokou rezistivitu okolo 1,3 $\mu\Omega \cdot m$. Jsou určeny pro vinutí přesných rezistorů s vysokými ohmickými hodnotami.

7. Slitina Au-Cr má převážně obsah zlata. Dodržení obsahu chromu 2,05 % má podstatný vliv především na teplotní součinitel el. odporu α_R . Tato slitina se používá pro výrobu přesných rezistorů a odporových normálů. S ohledem na vysokou cenu se od jejího používání upouští. Slitina Au s 2 % Cr je po několikadenním žhání ve vakuu při 150 °C plně stabilní. Její el. odpor je v širokém rozmezí teplot zcela nezávislý na teplotě. El. odpor slitiny je však velmi citlivý na mechanické pnutí, vznikající např. při změnách vlhkosti. Pro přesné měření se ukládají normály z těchto slitin do pouzder naplněných argonem.

- 8. Litina** má rezistivitu $0,7 \mu\Omega\cdot\text{m}$ a nejvyšší provozní teplotu $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyrábějí se z ní ploché články pro výkonové spouštěče.
- 9. Slitina Cu–Ni–Zn** ($54\div 60 \text{ } \%$ Cu, $17\div 26 \text{ } \%$ Ni, $20\div 23 \text{ } \%$ Zn). Rezistivita $0,3 \div 0,4 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$), ↓ stabilita (obsah Zn) → max. teploty $350 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 10. Nimonic 80A** ($73,1 \text{ } \%$ Ni; $19,4 \text{ } \%$ Cr; $2,5 \text{ } \%$ Ti; $1,3 \text{ } \%$ Al; $1,1 \text{ } \%$ Co; $0,74 \text{ } \%$ Si; $0,6 \text{ } \%$ Fe; $0,25 \text{ } \%$ Mn; $0,1 \text{ } \%$ C) – vysoce zatížitelný, 3krát větší rezistivita než manganin, vhodný pro teploty do $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 11. Slitiny Ag** např. $91 \text{ } \%$ Ag + $9 \text{ } \%$ Mn pro přesné rezistory, $78\div 85 \text{ } \%$ Ag + $8\div 17 \text{ } \%$ Mn + $3\div 9 \text{ } \%$ Sn pro normální rezistory. Mají velmi nízký až záporný teplotní součinitel el. odporu α_R .
- 12. Slitiny Mn–Ni–Cu** mají ze všech slitin největší měrný elektrický odpor, zhruba 5krát větší než manganin. Kromě toho mají velmi malý součinitel odporu a termoelektrické napětí. Slitiny jsou tvárné a lze z nich táhnout velmi tenké dráty.
- 13. Slitiny Ni–Cr–Al** mají měrný elektrický odpor 3krát větší než má manganin a teplotní součinitel menší. Jejich el. odpor se v širokém rozmezí teplot -55 až $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ mění méně než u konstantanu. Vhodným tepelným zpracováním lze teplotní součinitel zmenšit na $-0,0005 \text{ K}^{-1}$. El. odpor slitin se v průběhu doby téměř nemění. Z těchto slitin lze táhnout velmi tenké dráty průměru 10 až 15 mikrometru. Slitiny Ni–Cr–Al umožňují miniaturizovat rezistory. Jejich další výhodou je velká odolnost vůči povrchové oxidaci při vyšších pracovních teplotách. Pájení je obtížnější, avšak oxidy chromu ztěžující pájení lze odstranit účinnými pájecími prostředky.

5.1.2 Odporové materiály pro elektrotepelná zařízení

Materiály této skupiny jsou určeny pro topné články elektrotepelných spotřebičů (žehličky, vařiče) a elektrických pecí. Dovolená provozní teplota těchto materiálů je v mezích 500 až $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Při tak vysokých teplotách již dochází k chemickým reakcím na povrchu materiálu s atmosférou nebo s materiály ohřivaného prostoru. Škodlivě mohou působit nejen kyslík, dusík, síra, uhlík, nýbrž i ostatní materiály, např. keramika. Těmito reakcemi se může vodič postupně zničit.

Odporové materiály pro elektrotepelná zařízení musí mít kromě velkého měrného odporu a malého teplotního součinitele odporu též malý teplotní součinitel délkové roztažnosti, aby nedocházelo k uvolňování a průvřesům topných článků. Především však musí mít velkou žáruvzdornost, tj. schopnost odolávat oxidaci a velkou životnost. Pro topné články se používají především slitiny typu Cr–Ni, Cr–Ni–Fe a Fe–Cr–Al.

- 1. Slitina Cr–Ni** obsahuje $20 \text{ } \%$ chromu a $80 \text{ } \%$ niklu. Nazývá se **chromnikl**. Rezistivita při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1,09 \mu\Omega\cdot\text{m}$, při $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,16 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Dodává se ve tvaru drátů o průměru až $0,01 \text{ mm}$ a pásů. Má velkou žáruvzdornost; nevyšší pracovní teploty jsou v rozmezí 800 až $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Oxid chromu na povrchu vodiče přispívá k odolnosti materiálu proti oxidaci a chemickým vlivům. Dobře odolává oxidaci, chemickým vlivům a otřesům. Nevýhodou je vysoká cena, způsobená velkým obsahem niklu. Chromnikl se používá na vinutí spotřebních rezistorů pro elektrické pece a vařiče. Při výrobě destičkových sdružených tenkovrstvých rezistorů se nanáší chromnikl vakuovým napařováním na keramickou (fosteritovou) podložku.
- 2. Slitiny Cr–Ni–Fe** obsahují chrom a nikl jako základní složky. Obsah chromu je u všech slitin asi $20 \text{ } \%$, obsah niklu se mění od 20 do $80 \text{ } \%$. Se vzrůstajícím obsahem niklu se zvětšuje rezistivita slitin od $0,95$ do $1,1 \mu\Omega\cdot\text{m}$ i jejich odolnost proti žáru; současně se zvyšuje nejvyšší provozní teplota na 900 až $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Slitiny této skupiny se vyrábějí u nás pod označením CN 20, CN 30, CN 60 a CN 80 (číslo udává množství niklu v procentech). Jejich obchodní značení jsou **cekas**, **feronichrom**, **ferochronin**. Slitiny Cr–Ni–Fe jsou levnější než Cr–Ni, mají však horší vlastnosti. S rostoucím obsahem železa klesá provozní teplota a odolnost slitin proti oxidaci.
- 3. Slitiny Fe–Cr–Al** obsahují obvykle 20 až $30 \text{ } \%$ chromu, 3 až $6 \text{ } \%$ hliníku a zbytek železa. Ve srovnání se slitinami Cr–Ni–Fe mají feritickou strukturu, jsou tvrdší, křehčí a obtížněji se tvářejí. Rezistivita těchto slitin je velká $1,25$ až $1,45 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Přítomností hliníku ve slitině se vytváří na povrchu tenká ochranná vrstva oxidu hlinitého; proto mohou pracovat při zvlášť vysokých teplotách až do $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Podobný účinek jako hliník má ve slitině i přísada 2 až $3 \text{ } \%$ křemíku. U nás se vyrábějí slitiny Fe–Cr–Al pod označením AC 20, AC 22, AC 30, kde číslo udává množství chromu v procentech. Slitiny Fe–Cr–Si s křemíkem se značí SC 20 apod. Známé jsou slitiny **kantal** (v zahraničí označeno jako kanthal), obsahující kromě **železa**, **chromu** a **hliníku** ještě $0,25$ až $3 \text{ } \%$ **kobaltu**. Vyrábějí se v různých druzích např. Kantal Al s použitím do teploty $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, Kantal A s použitím do teploty $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ a Kantal DS s použitím do teploty $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Jiná označení slitin tohoto druhu jsou **fechral** a **chromal**. Slitiny Fe–Cr–Al se dají použít pouze do teploty $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, protože při vyšších teplotách jsou málo pevné, křehnou a mají malou životnost.

3. Odporové kovové materiály pro vysoké teploty:

Kromě nekovových odporových materiálů lze pro teploty vyšší než 1350 °C použít kovy s vysokou teplotou tání. S výjimkou platiny však snadno oxidují při teplotách hluboko pod teplotou tání. Mají-li se tyto kovy používat při vysokých teplotách, musí být umístěny ve vakuu, ve vzácném plynu nebo jiné ochranné atmosféře. Příkladem jsou žhavicí wolframová vlákna v přijímacích elektronkách, žárovkách...

Pro teploty nad 1350 °C - **ušlechtilé kovy** (Pt, ...)

Pro teploty do ~ 1700 °C - **W, Mo** (nutná redukční, inertní atmosféra nebo vakuum).

5.1.3 Nekovové odporové materiály

Materiály této skupiny se používají pro teploty vyšší než 1350 °C, kdy kovové odporové materiály pozbývají své mechanické vlastnosti a kdy se zkracuje jejich doba života. Nekovové materiály silitové nebo uhlíkové mají rezistivitu podstatně větší než kovové odporové materiály.

1. **Silit** je směs **karbidu křemíku, křemíku** a dalších přísad, z nichž se lisováním a slinováním vyrábějí topné články ve tvaru tyčí a trubek. **Silitové rezistory** (Si + C + SiC) ve formě tyčí, trubek, teplota ~ 1450 °C, rezistivita ~ 0,1 až 0,2 Ωm, **křehký materiál**, do 900 °C ~ záporný α_R ; nad 1000 °C se el. odpor mění málo, α je kladný. Dají se použít do teplot 1600 °C. Silitové výrobky se dodávají pod obchodním označením **globar**, **quartzilit**, **crusilite** aj.
2. **Uhlíkové topné články** se vyrábějí lisováním směsí uhlíku ve formě sazí jako vodivé složky a fenoplastů jako nevodivé složky do tvaru tyčí, trubek a desek. Používají se do teplot 2500 °C.
3. **Topné články pro pracovní teploty do 2600 °C** se vyrábějí slinováním **práškového wolframu** nebo **molybdenu** (jako vodivé složky) **s oxidy** např. **hliníku, zirkonia** jako nevodivé složky), jejichž teploty tání jsou vyšší než 2000 °C.
4. **Superkanthal Mo-Si** (sloučenina na bázi MoSi_2) pro teploty do ~ 1600 °C - vhodný pro oxidační atmosféru.

Technický uhlík, tuha, elektrografit

Elektrografit se vyrábí podobně jako keramika. Přírodní grafit se mele s uhlím, koksem, antracitem a zbytky po mechanickém obrábění elektrografitu. Pak se smíchá s kamenouhelným dehtem na tvárnou masu. Pro různé druhy grafitu se používají různé druhy surovin. Příslušné polotovary se lisují jako bloky nebo se použije vytlačovací lis. Technologie lisování má vliv na strukturu grafitu a rezistivitu v různých směrech. Výlisky se dále vypalují po dobu přibližně 4 týdnů při teplotě přibližně 1200 °C a vznikne tvrdý uhlík, což jsou vlastně pojidla a koks. Protože se špatně obrábí, téměř se v elektrotechnice nepoužívá. Proto se podrobuje elektrografitačnímu procesu. Součásti se ohřívají přímým průchodem elektrického proudu na teplotu 2500 °C, přičemž se koks přemění na elektrografit a dochází ke krystalizaci. Při vysokých teplotách se většina nečistot odpaří. Větší čistoty dosáhneme zaplněním komory v závěru grafitizace plynným chlorovodíkem nebo chlórem a tato halogenová atmosféra se udržuje až do vychladnutí vsázky.

Polotovary z čistého grafitu mají tvar desek, bloků, tyčí a trubic. Zpracování grafitu je také omezeno tím, že grafit nesmí přijít do styku s olejem, či jeho výpary. Lze jej řezat, soustružit, vrtat, frézovat a také brousit a leštit. Grafit je relativně křehký. Vysušení grafitu je úplné již při teplotě 150 °C po dobu jedné minuty. Většina polotovarů se však ještě žihá ve vakuu.

Polotovary určené do vakua nebo ochranné atmosféry musíme zbavit plynů vakuovým žiháním. To se děje při teplotách 1700 až 2500 °C při tlaku alespoň $1 \cdot 10^{-2}$ Pa. Snižujeme tím obsah především dusíku, alkálií a síry. Zpětná resorpce je u čistého a velmi čistého grafitu velmi malá a lze ji omezit pouhým uložením do polyetylenových sáčků.

Atomy uhlíku vytvářejí šestiúhelníky ve formě lamel. Jednotlivé vrstvy lamel jsou navzájem posunuty, což vysvětluje snadný ořez grafitu a jeho výborné mazací vlastnosti, což ve vakuu tak docela neplatí.

Aplikace grafitu: Elektronický průmysl využívá řady výhodných vlastností grafitu a využívá zejména syntetický grafit, tedy elektrografit. Využívají se tyto vlastnosti:

- **Odolnost vůči vysokým teplotám:** Sublimační teplota leží kolem 3400 °C, přičemž grafit má při této teplotě tlak par asi $1,33 \cdot 10^{-6}$ Pa. Podobně jako u wolframu a tantalu jeho mechanická pevnost s teplotou roste. Jestliže je pokryt povlakem pyrolytického grafitu, dochází k ztrátám opalem při teplotách nad 800 °C, bez něj dochází k opalu již při 550 °C. Pokud je jím ale pokryt, ztrácí odolnost vůči velkým změnám teplot.

- **Rezistivita:** Podél vrstev je nižší ($15 \mu\Omega\cdot\text{m}$), napříč vrstev vyšší ($24 \mu\Omega\cdot\text{m}$). Se stoupající teplotou klesá a mezi 400 až $800 \text{ }^\circ\text{C}$ je minimální. Při teplotě $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ je rezistivita stejná jako při pokojové teplotě.
- **Teplná roztažnost:** Teplotní součinitel délkové roztažnosti je asi $3,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ v kolmém směru ke směru zrn a asi $2\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ v paralelním směru. Je menší než u většiny kovů a větší než u křemenného skla. Toto je důležité pro spojování grafitu s kovy a při použití grafitu jako výstelky pro kelímky z křemenného skla, např. při výrobě křemíku Czochralskiho metodou nebo polovodičových sloučenin $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Také se používá k výrobě forem pro přípravu spékaných skel.
- **Smáčivost se sklem:** Grafit je nepatrně smáčivý se sklem, čehož se využívá při výrobě spékaného skla nebo při zátavu kovů do skla. Kovy je třeba před spájením zoxidovat v přísně neutrální atmosféře.
- **Chemická čistota:** Čistý elektrografit má obsah popela méně než 100 ppm , velmi čistý grafit má obsah popela nižší než 10 ppm .
- **Odolnost vůči chemikáliím:** Grafit odolává působení většiny kyselin a louhů a reaguje pouze s látkami, se kterými vytvoří (lamelové) sloučeniny. Mezi ně patří fluór, bór, draslík, oxid siřičitý, chlorid železitý a olej. V koncentrované kyselině dusičné se rozkládá. Většina kovů reaguje s uhlíkem při vysokých teplotách za vzniku karbidů. Protože není uhlík roztavenými kovy smáčen, používá se často jako **kelímek při tavení drahých kovů, hliníku, germania a některých polovodičových sloučenin typu $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$** , apod.
- **Vlastnosti grafitu v neutrální atmosféře:** Grafit obsahuje kolem 50 ppm vodíku, který při vysokých teplotách difunduje k povrchu a za vhodných tepelných podmínek se slučuje s uhlíkem za vzniku uhlovodíků, které opouštějí grafit a opět se rozkládají na vodík a grafit, který se usazuje na chladnějších místech, jako jsou baňky a izolující části součástek.

5.1.4 Elektrotechnické součástky, využívající odporové materiály

Rezistory

jsou pasivní elektronické součástky, jejichž charakteristickou vlastností je hodnota rezistance R . Dalším důležitým parametrem je jmenovité zatížení. Jmenovité zatížení je výkon, který se smí přeměnit v rezistoru na teplo, aniž by teplota jeho povrchu překročila přípustnou velikost. Konkrétní teploty jsou závislé na konstrukčním provedení rezistoru. Drátové rezistory jsou navinuty odporovým drátem na nosné tělíčko tvaru válce nebo trubičky. Konce odporového drátu jsou přivařeny k vývodům, které mají podobnou konstrukci jako vývody vrstevových rezistorů. Povrch drátových rezistorů se chrání vrstvou speciálního tmelu nebo smaltu, který odolává teplotám až několik set stupňů Celsia. Některé typy drátových rezistorů pracují při teplotách povrchu až kolem $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Chlazení sáláním je při těchto teplotách velmi účinné, takže jejich rozměry mohou být mnohem menší než rozměry vrstevových rezistorů konstruovaných pro stejná zatížení. Všechny běžné drátové rezistory mají značnou indukčnost, proto se hodí pouze pro použití v obvodech se stejnosměrným proudem, popř. proudem s velmi nízkou frekvencí. Některé typy drátových rezistorů se vyrábějí s odbočkami. Vývod odbočky, vytvořený z kovového pásku, obepíná tělíčko rezistoru a přiléhá svým kontaktem k odporovému vinutí v místě, které není pokryto ochrannou vrstvou tmelu (úzká drážka po délce tělíčka). Tyto rezistory nejsou konstruovány pro mnohonásobné přesouvání polohy odbočky.

Vrstevové rezistory

Jsou vyráběny jako -tenkovrstvé na válcovém nebo rovinném keramickém nosiči (většinou korund Al_2O_3)
-tlustovrstvé na kovovém glazovaném nebo keramickém nosiči (korund).

Tenkovrstvé rezistory mají uhlíkovou nebo kovovou funkční vrstvu (např. nichrom, tantal). Uhlíková vrstva se vytváří pyrolýzou (tepelným rozkladem uhlíku). Kovové vrstvy se tvoří chemicky, katodovým naprašováním nebo vakuovým napařováním. Jmenovitá hodnota rezistance se nastavuje tzv. drážkováním, kdy je část vrstvy odstraněna (laserem, odbrušováním, pískováním).

Tlustovrstvé rezistory - funkční vrstva je tvořena většinou z odporových past na bázi uhlíku ruthenia, iridia, kadmia, která je nanášena síťotiskem a pak vypálena. Pasta má taky organickou složku, zajišťující viskozitu a plnivo, které slouží k nastavení el. odporu pasty a zajišťuje adhezi pasty k podložce. Organická složka se výpalem odstraní.

Proměnné rezistory, odporové trimry

Vyrábějí se pouze jako otočné. Trimr není určen k mnohonásobnému přesouvání polohy sběrače. Odporová dráha je tvořena vrstvou odporového materiálu, který má stejné složení jako odporový materiál vrstevových potenciometrů. Tato vrstva je nanášena na základní destičku z tvrzeného papíru nebo keramiky. Vývody jsou uzpůsobeny pro montáž do plošných spojů.

Potenciometry mohou být vyrobeny s deklarovanými průběhy (N, G, E...) odporové dráhy

Dělíme na otočné a posuvné

Dělení otočných potenciometrů:

- jednoduché - pouze jeden systém
- jednoduché s vypínačem

- dvojité - dva systémy ve spojených pouzdrech regulované samostatně se souose uloženými osami
- tandemové - dva systémy ve spojených pouzdrech ovládané v souběhu jedinou osou (nutná přesnost souběhu)

Posuvné potenciometry - vyrábějí se jako jednoduché, tandemové a dvojité.

Podle průběhu odporové dráhy potenciometry rozdělujeme na::

- lineární - N
- logaritmický - G
- exponenciální - E
- logaritmický s odbočkou - Y

Na potenciometry se kladou tyto **požadavky**:

- plynulost průběhu odporové dráhy
- stabilita el. odporu
- minimální šelest při regulaci
- malý šum
- dlouhá životnost
- nízká cena

Z technologického hlediska můžeme potenciometry rozdělit na:

Vrstvové potenciometry

Nejčastěji používané a nejlevnější potenciometry mají odporovou dráhu ze speciálního laku plněného sazemi. Dráha je málo odolná, životnost potenciometru je krátká. Jakostnější jsou potenciometry s dráhou z tvrdého uhlíku nebo cermetu. (Cermet je složenina počátečních slabik slov ceramic-metal. Jedná se o speciální sklo, v němž je rozptýlen prášek drahých kovů). Tyto potenciometry mají velkou stabilitu el. odporu, dlouhou životnost a malý šum.

Tahové potenciometry

Potenciometry jsou tvořeny odporovou dráhou a sběračem. Sběrač, který tvoří odbočku, lze plynule přesouvat podél odporové dráhy. Tvar odporové dráhy je přizpůsoben tomuto způsobu přesouvání sběrače.

Drátové potenciometry

Pro slaboproudou elektroniku se vyrábějí drátové potenciometry otočné. Jejich odporová dráha je navinuta na izolační destičce stočené do tvaru podkovy. Vyrábějí se s lineárním průběhem el. odporu. Dodávají se i víceotáčkové (10 -20ti) pro přesné a jemné nastavení odporu (u nás např. vyráběné pod obchodním názvem Aripot).

Termistory se záporným teplotním koeficientem α_R (označení NTC), což jsou teplotně závislé rezistory. Kromě termistorů NTC se vyrábějí též prvky s pozitivním teplotním koeficientem PTC. Vyrábějí se z oxidů kovů (mají charakter polovodičů). Jsou vyráběny např. ze směsi oxidu železitého a titaničitého. Vlastnosti jsou dány složením a způsobem výroby. Pro časovou stálost jsou zatavovány do pouzdra s atmosférou.

Použití: měřicí, kompenzační a regulační prvky.

Varistory – napětově závislé rezistory pro malé výkony (ozn. VDR). El. odpor se mění téměř bez setrvačnosti se změnou napětí. Jev je způsoben vzrůstem počtu volných elektronů s napětím. Materiál pro výrobu varistorů je polykrystalický karbid křemíku s vhodným pojivem. Tento materiál je lisován do různých tvarů a spékán při teplotě 1000 až 1300 °C.

Použití: prvky k ochraně před přepětím, potlačení jisker, stabilizace napětí, k násobení kmitočtu a k změně časových průběhů.

5.2 MATERIÁLY PRO TERMoeLEKTRICKOU PŘEMĚNU

5.2.1 Teorie

Termoelektrický jev

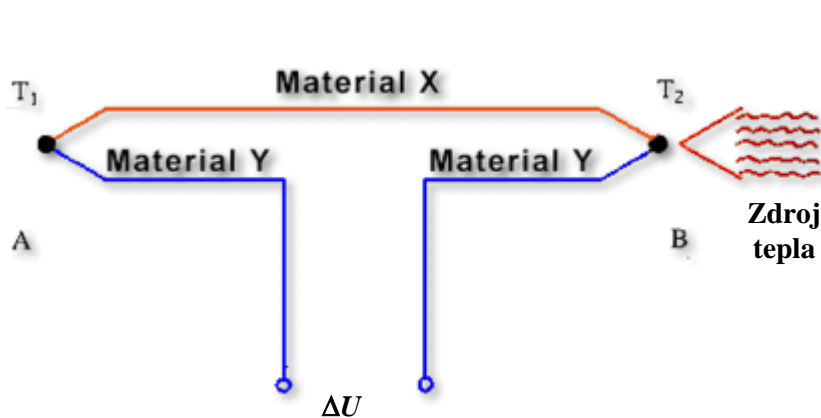
lze definovat jako přeměnu tepelné energie na elektrickou a naopak. Zdroje, v nichž se přeměňuje tepelná energie na elektrickou energii, se nazývají termoelektrické zdroje nebo termoelektrické články.

Kontaktní napětí

Při styku dvou různých kovů vzniká mezi nimi rozdíl kontaktního potenciálu. Tento rozdíl potenciálu nazýváme kontaktní napětí. Velikost kontaktního napětí závisí na chemickém složení stýkajících se kovů a na jejich teplotě. A. Volta sestavil jednotlivé kovy do skupin, v níž každý kov při styku s některým dalším členem řady má kladný potenciál: Al, Zn, Pb, Sn, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. Tento jev však nelze využít jako zdroj elektrického proudu, protože v uzavřeném obvodu se kontaktní napětí navzájem vyruší. To platí, pokud je teplota obou kontaktů stejná.

Seebeckův jev (obr. 5.2)

Jsou-li spojeny dva vodiče z různých kovů do uzavřeného obvodu a mají-li spoje různou teplotu T_1 a T_2 ,



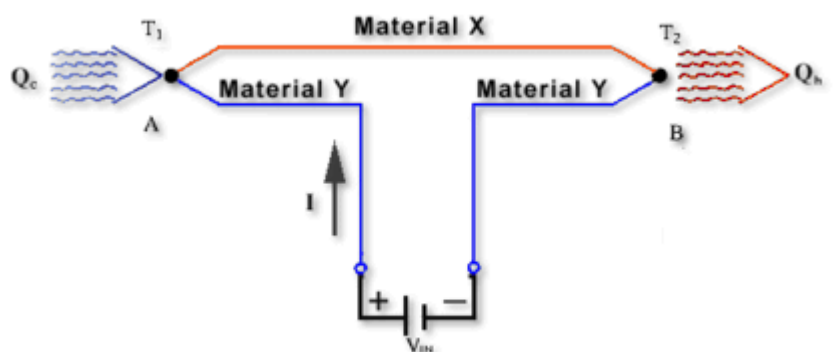
protéká obvodem elektrický proud – viz obr. 5.2. Takto lze jednoduše vysvětlit Seebeckův jev. Termoelektrické napětí je pro většinu dvojic kovů nepatrné a z dodané tepelné energie lze pro přímou přeměnu využít asi 1 až 3 %. Proto termoelektrické články neměly v minulosti význam jako technické zdroje proudu, ale využívaly se a využívají pro měření teploty v laboratořích a v průmyslu.

Obr. 5.2 Princip Seebeckova jevu

Z obr. 5.2 vyplývá, že mezi koncovými průřezy vodiče se udržuje napětí ΔU , jestliže je mezi nimi teplotní rozdíl $\Delta T = T_2 - T_1$. Při malém ΔT je $\Delta U = \alpha \Delta T$, kde α je termoelektrický koeficient vodiče. U kovů má hodnotu řádově $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$, u polovodičů $10^{-5} \div 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$.

□ Peltierův jev (obr. 5.3)

Protéká-li stejnosměrný elektrický proud z vnějšího zdroje Seebeckovým obvodem, vzniká teplotní rozdíl mezi oběma spoji. Teče-li proud z vnějšího zdroje daným spojem stejným směrem, jaký má proud při ohřátí tohoto spoje díky Seebeckovu jevu, pak se daný spoj ochlazuje. Prochází-li proud směrem opačným, pak se spoj ohřívá. Peltierův jev závisí na druhu kovů a na jejich teplotě. Jedná se tedy o jev opačný vůči Seebeckovu jevu. Využití Peltierových článků je rozmanité, např. pro klimatizaci, jako chladiče pro zesilovače, mikroprocesory, malé klimatizátory, klimatizační zařízení a chladičí boxy pro úschovu potravin, přenosné ledničky a další.



Obr. 5.3 Princip Peltierova jevu.

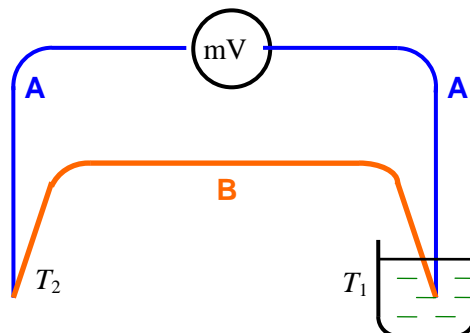
□ Thomsonův jev

Třetí termoelektrický jev objevil a experimentálně potvrdil W. Thomson následujícím experimentem. Jestliže dlouhou kovovou tyč zahříváme v jejím středu, vznikne na obě strany teplotní spád. Oba konce budou mít stejnou teplotu. Jestliže současně tyčí prochází jedním směrem elektrický proud, zjistíme, že jedna strana tyče se proti předchozímu stavu ochladí a druhá ohřeje. Rozdělení teploty je nesouměrné.

Termočlánek je elektrický obvod vytvořený ze dvou rozdílných vodičů s různou výstupní prací elektronů daných kovů. V důsledku toho vzniká na styku obou vodičů kontaktní potenciál, jenž vzrůstá se zvyšující se teplotou. Budou-li mít oba spoje termočlánek stejnou teplotu, bude stejný i kontaktní potenciál v obou spojených místech, což při opačné polaritě obou spojů dává výsledné napětí nulové. Teprve když se začne lišit teplota spojených míst, budou v obou spojích různé kontaktní potenciály a v obvodu (na termočlátku) vznikne elektromotorické napětí, jež nazýváme Seebeckovým termoelektrickým napětím. Termočlánek tak může sloužit jako elektrický zdroj.

Pro Seebeckovo termoelektrické napětí U_e přitom platí, že je přímo úměrné rozdílu teplot obou spojů termočlánek. Velikost tohoto napětí při teplotním rozdílu jednoho stupně Celsia však činí pro různé dvojice kovů řádově pouhé desítky mikrovoltů.

Seebeckova termoelektrického jevu a termočláneků se využívá hlavně při měření teploty (viz obr. 5.4). Jeden z vodičů tvořících termočlánek je přerušen a je v něm zapojen milivoltmetr, jenž měří rozdíl termo-elektrických napětí na obou spojích. Přitom jeden spoj (tzv. „studený“) udržujeme na konstantní teplotě (obvykle bývá ponořen do směsi ledu a vody při 0 °C), zatímco druhý měřicí (tzv. „teplý“) spoj je umístěn do místa, jehož teplotu chceme určit.



Obr. 5.4 Princip funkce termočlánek

Termoelektrické napětí U_e je prakticky přímo úměrné teplotnímu rozdílu obou spojů, při větších teplotních rozdílech je lze pro větší přesnost měření charakterizovat kvadratickou závislostí

$$U_e = a(T_2 - T_1) + b(T_2 - T_1)^2,$$

kde konstanty a, b jsou veličiny charakteristické pro daný typ termočlánek. Je-li teplota „studeného“ spoje T_1 právě 0 °C, lze termoelektrické napětí U_e vyjádřit jen jako funkci teploty T_2 konce „teplého“. Píšeme-li pak místo teploty T_2 pouze T , dostáváme pro tento případ vyjádření Seebeckova termoelektrického napětí ve tvaru

$$U_e = aT + bT^2$$

Při výběru materiálu pro termoelektrický snímač se snažíme splnit některé základní požadavky. Především, aby se závislost termoelektrického napětí na teplotě blížila lineárnímu průběhu. Materiál má být odolný proti chemickým, mechanickým a korozním vlivům. Výstupní termoelektrické napětí má být co největší. Čím je hodnota napětí menší, tím menší je přesnost, měřicí přístroj musí být citlivější. U snímačů z křehkých kovů (bizmut, antimon apod.) je nutno tyto na sebe ve vakuu nastříkat nebo spékat.

Materiál termoelektrického snímače volíme i z hlediska požadovaného rozsahu teplot a požadované přesnosti měření. Důležitá je též časová stálost, popř. střední doba životnosti snímače. Stálost charakteristiky má být s časem neproměnná. Tato podmínka se dá obzvláště za vyšších teplot obtížně dodržet. Dochází k rekrystalizaci v místě spoje, popř. k stárnutí. Snímače se pak musí obnovovat a občas přecejchovat. Byly sestaveny dvojice materiálů, které se ke konstrukci termoelektrických snímačů používají. Jejich parametry jsou uvedeny v normách. V ČSN jsou cejchovní řady termoelektrických článků Fe-ko, ch-a, ch-k (chromel-kopel) a PtRh-Pt – viz tab. 5.3. Jsou v ní udány hodnoty napětí odstupňované po 10 °C až do vztažné teploty srovnávacího spoje 20 °C. Pokud je teplota srovnávacího spoje jiná (např. 0 nebo 50 °C) pak musíme hodnoty napětí přepočítat. U termoelektrických snímačů je třeba počítat s tím, že i snímače téhož druhu mohou mít různý původ a tedy i různé cejchovní řady, takže jejich charakteristiky jsou poněkud rozdílné. Rozdíl je dán složením použitých materiálů.

5.2.2 Kovy a slitiny pro termoelektrické články

Termoelektrický článek je tvořen dvěma vodiči zhotovenými z různých materiálů, které jsou na jednom konci vodivě spojeny – měřicí spoj.

Ohřev spoje způsobí [vznik termoelektrického napětí](#) na studených koncích.

Termoelektrické napětí závisí na **druhu materiálu**, na rozdílu teplot T mezi měřicím a chladným koncem.

Požadavky: Vysoká citlivost (mV/K), stálý charakter termoelektrického napětí, lineární nebo podobný průběh charakteristiky $\Delta U = f(\Delta T)$, dobré mechanické vlastnosti, chemická odolnost, žáruvzdornost, dlouhodobá stabilita vlastností.

Typy slitin: Cu; Fe; Ni; Pt; 50 % Ni + 50 % Cr; 87,5 % Ni + 12,5 % Cr; 84 % Ni + 16 % Mo; 56 % Cu + 44 % Ni (**kopel**); 90 % Ni + 10 % Cr (**chromel**); 95 % Ni + Al + Mn + Si (**alumel**); 90 % Pt + 10 % Rh; 94 % Pt + 6 % Rh; 70 % Pt + 30 % Rh ...

Uspořádání termočlánků: ↓ teploty – neušlechtilé kovy; ↑ teploty - ušlechtilé kovy.

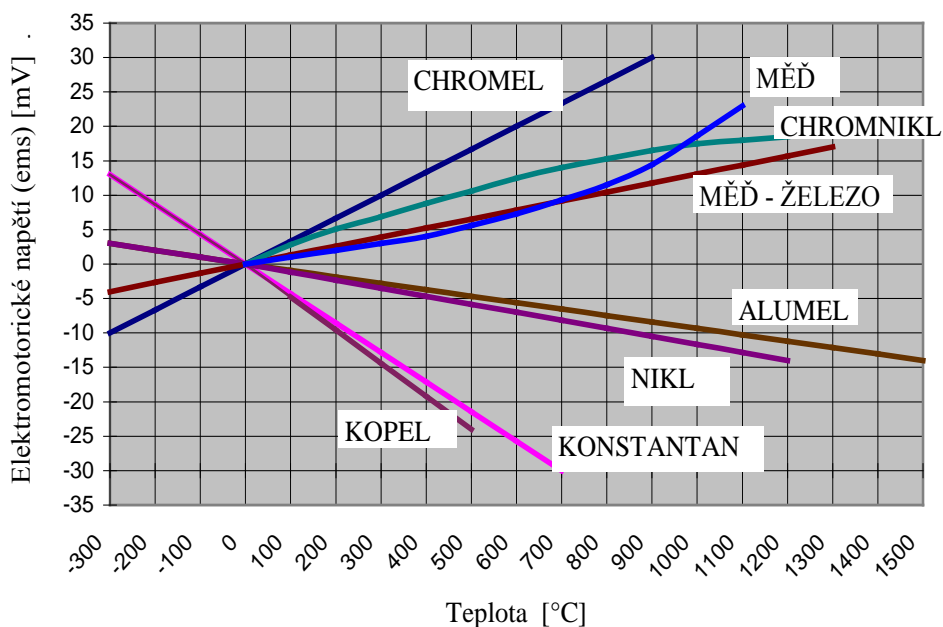
Použití: a) měření teplot

b) přímá přeměna tepelné energie v elektrickou (hlavně polovodiče)

Chemické složení a vlastnosti některých typů kovových materiálů používaných jako termoelektrické články uvádí tab. 5.2.

Tab. 5.2 Chemické složení, mechanické vlastnosti a rezistivita některých typů termočláňkových materiálů pro měření nízkých a středních teplot

Slitiny Ni	Chemické složení [hm. %]							Mechanické vlastnosti			Měrný el. odpor [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]
	Ni	Fe	Si	Mn	Cu	Cr	Al	R_m [Mpa]	A [%]	HB	
Chromel (ch)	zb.					9÷10		60÷70	35÷45	150÷200	60÷70
Alumel (a)	zb.		0,85÷2	1,8÷2,2			1,8÷2,5	56	36	130	25÷35
Konstantan (ko)	40			1,5	zb.			40÷50	30	80÷90	48
Kopel (k)	43			0,5	zb.			40	35	85÷90	49÷50
Nichrom Ch20N80	75÷78	zb.				20÷23		70	50		115
Nichrom Ch15N60	55÷61	zb.				15÷18		64	28÷30	180÷230	110



Obr. 5.5 Závislost elektromotorického napětí na teplotě pro různé kovy a slitiny vzhledem k platině

Na obr. 5.5 jsou uvedeny závislosti termoelektrického napětí na teplotě pro různé typy materiálů vhodných pro měření teplot do 1000 až 1400 °C.

ROZSAHY MĚŘENÝCH TEPLOT:

Středně vysoké teploty (oxidační prostředí)

0 ÷ 1500 °C

termočlánek Pt – Pt 90Rh10 (resp. Pt –Pt80Rh20)

0 ÷ 1700 °C

termočlánek Pt70Rh30 – Pt94Rh6 (termoelektrické napětí $\approx 11,5\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)

Velmi vysoké teploty

W95Re5 – W74Re26

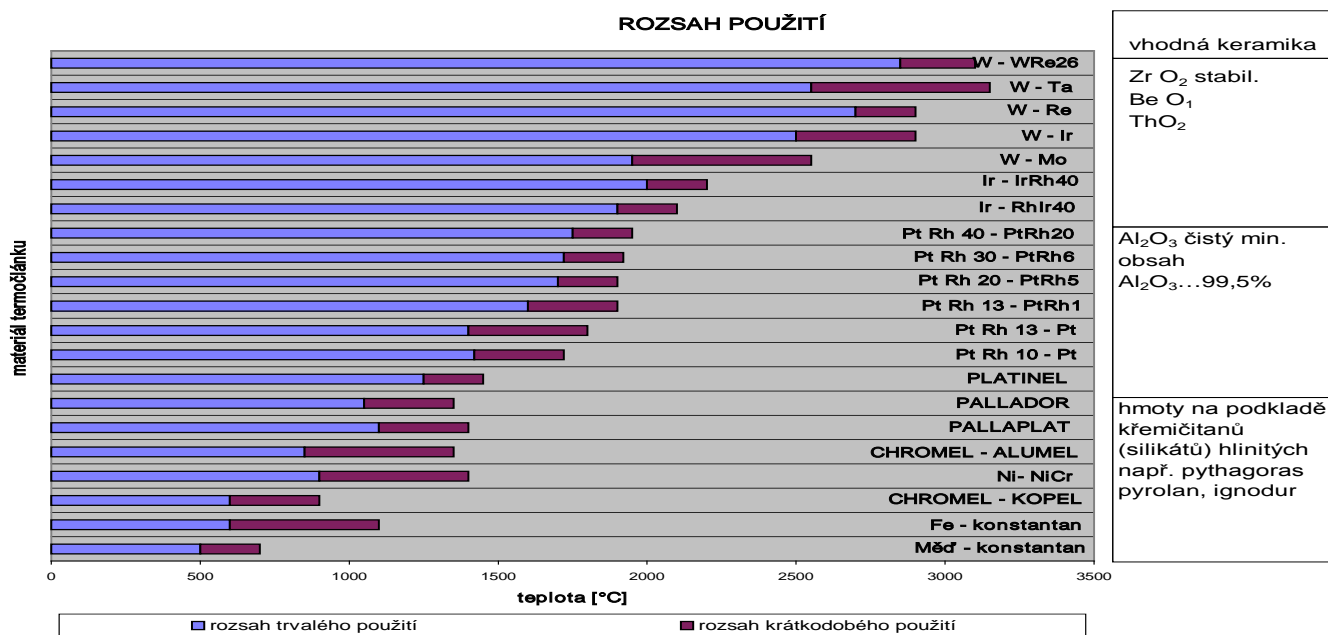
W97Re3 – W74Re26

Ir – Ir40Re60

ANIMACE č. 3

TERMoelektrický jev
[EXE]

Na obr. 5.6 jsou uvedeny možné teplotní rozsahy pro měření teplot pomocí kovových termočlánků.



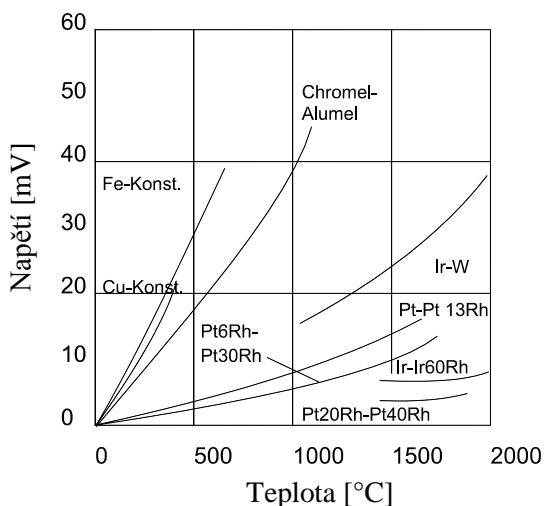
Obr. 5.6 Přehled termočlánků a teplotní rozsahy jejich použití

Tabulka 5.3 a obr. 5.7 uvádějí charakteristiky některých typů termočlánků.

Tab. 5.3 Termoelektrické napětí [mV] a charakteristiky některých termoelektrických článků

Teplota [°C]	Měď – konstantan (Cu-ko)	Železo– konstantan (Fe-ko)	Nikl – chromnikl (NiCr-Ni)	Platina – platina rhodium (Pt-PtRh)
-200	-5,70	-8,15		
-100	-3,40	-4,60		
0	0	0	0	0
100	4,25	5,37	4,04	0,64
200	9,20	10,95	8,14	1,44
300	14,89	16,55	12,24	2,32
400	20,99	22,15	16,38	3,25
500	27,40	27,84	20,64	4,22
600	34,30	33,66	24,94	5,23
700		39,72	29,15	6,27
800		46,23	33,15	7,34
900		53,15	37,32	8,45
1000			41,32	9,60
1100			45,22	10,77
1200			49,02	11,97
1400				13,17
1500				15,58
1600				16,78
Přípustné tolerance	±0,3 ÷ ±0,6	±0,4 ÷ ±0,8	±0,3 ÷ ±0,6	±0,05
Odolnost v oxidačním prostředí	malá	malá, nutno chránit	velká	velká, nad 1200 °C nutno chránit
Odolnost v redukčním prostředí		velká	malá, při vyšších teplotách nutno chránit	velmi malá, nutno chránit
Odolnost v jiném prostředí		malá v plynech s obsahem SO ₂ , SO ₃		malá proti Si a parám různých kovů

Slitiny platiny – legující prvky zvyšují pevnost, tvrdost a ořezuvzdornost platiny, aniž by se výrazně snížila korozní odolnost. Všechny legující prvky však zvyšují rezistivitu platiny.



Obr. 5.7 Porovnání citlivosti a oblasti měřených teplot u různých typů termočlánků

Tab. 5.4 Technické označení různých typů termočlánků dle norem

Termočlánky dle IEC 584	Původní označení	Měřicí rozsah [°C]
T	Cu-CuNi, Cu-ko	- 200 až 350
J	Fe-CuNi	- 200 až 750
E	NiCr-CuNi, ch-ko	- 100 až 900
K	Ni-CrNi, ch-a	- 200 až 1200
N	NiCrSi-NiSi	- 200 až 1200
S	PtRh10-Pt	0 až 1600
R	PtRh13-Pt	0 až 1600
B	PtRh30-PtRh6	300 až 1700
Termočlánky dle DIN 43710		
L	Fe-CuNi, Fe-ko	- 200 až 900
U	Cu-Ni, Cu-ko	- 200 až 600

Vysvětlivky: ko – konstantan, ch – chromel, a - alumel

Měřicí obvody s termočlánky

Měřicí obvody s termočlánky obvykle netvoří jen termočlánek a vyhodnocovací (měřicí) přístroj, ale tyto obvody jsou poněkud komplikovanější.

Příklady obvodů:

obvod složený z termočlánku a vyhodnocovacího přístroje, vyhodnocovací přístroj musí být použit s vnitřní kompenzací a studené konce termočlánku jsou zavedeny přímo na svorky přístroje. Obvod se obvykle používá v případech, kdy může být vyhodnocovací přístroj velmi blízko měřicího místa,

obvod složený z termočlánku, kompenzačního (prodlužovacího) vedení a vyhodnocovacího přístroje,

obvod složený z termočlánku, kompenzačního (prodlužovacího) vedení, kompenzační krabice nebo termostatu srovnávacích spojů a spojovacího Cu vedení a vyhodnocovacího přístroje,

obvod složený z termočlánku, dvou vodičového převodníku na unifikovaný výstupní signál (převodník v hlavici snímače teploty), spojovacího Cu vedení a vyhodnocovacího přístroje,

obvod složený z termočlánku, kompenzačního (prodlužovacího) vedení, dvou vodičového převodníku na unifikovaný výstupní signál (převodník je umístěn mimo snímač teploty na liště, na stěně), spojovacího Cu vedení a vyhodnocovacího přístroje,

obvod složený z termočlánku, svorkovnice s měřením teploty (čidlo připojeno k převodníku), dvou vodičového převodníku na unifikovaný výstupní signál, spojovacího Cu vedení a vyhodnocovacího přístroje.

5.2.3 Konstrukční uspořádání termočlánků

Výše jsme uvedli, že termoelektrické napětí vzniká, jestliže navzájem spojíme vodiče ze dvou různých kovů a umístíme je do teplotního gradientu. Z hlediska měření je však potřebné, aby generované termoelektrické napětí bylo co největší a aby oba kovy byly co nejodolnější vůči vlivům okolního prostředí tak, aby se jejich vlastnosti co nejméně měnily v průběhu času. Tomu vyhovuje jen několik dvojic materiálů, jejich složení je proto normováno, takže vlastnosti stejně označených termočlánků vyrobených různými výrobci jsou shodné. V současné době se doporučuje používat termočlánky dle normy IEC 584-1, respektive ČSN IEC 584-1 nebo EN 60584-1. Základní informace o termočláncích dle norem IEC 584-1 a DIN 43710 jsou v tab. 5.4.

Termoelektrické články drátové

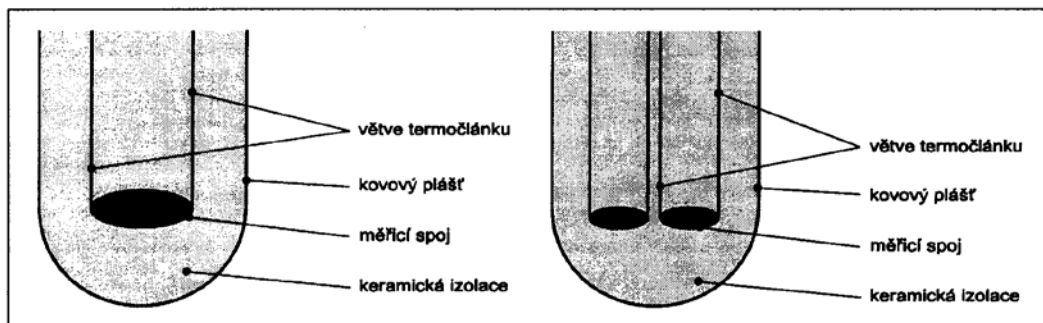
Drátový termoelektrický článek je tvořen kovovými větvemi (vodiči) uloženými v izolačních trubičkách, které slouží nejen k jejich ochraně proti vlivům vnějšího prostředí, ale především k elektrické izolaci obou větví. Materiálem těchto izolačních trubiček může být podle rozsahu provozních teplot plast, sklo, keramika atd. U termoelektrických článků pro průmyslová měření se obvykle používají keramické trubičky, dvoukapiláry nebo čtyřkapiláry. Ochrana proti okolnímu prostředí může být ještě zvýšena uložením termočlánku v keramické izolaci do jedné až dvou (vnější a vnitřní) keramických nebo vnější kovové a vnitřní keramické jednostranně uzavřené ochranné trubky. Jako drátové se používají obvykle termočlánky z drahých kovů S a B o průměru větví 0,5 nebo 0,35 mm a termočlánky z obecných kovů J, (L) a K s velkým průměrem větví např. 3,2 mm. Pro některé speciální případy se užívají drátové termočlánky např. K o průměru větví jen několik desetin nebo dokonce setin mm.

Termoelektrické články z pláštěvého kabelu

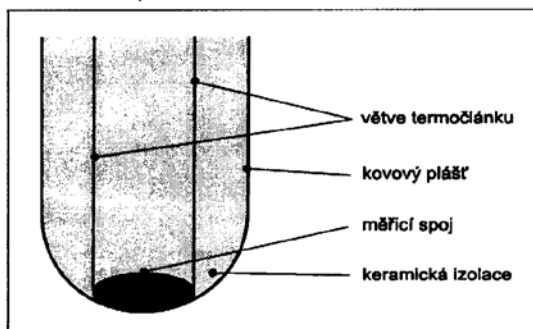
Již řadu let se používají také termoelektrické články z pláštěvého kabelu s minerální izolací, jinak nazývané pláštěvé termočlánky (PT) nebo také pláštěvané termočlánky. Větve (vodiče) těchto termočlánků jsou uloženy ve ztuhnuté minerální izolaci obvykle z oxidu MgO nebo Al_2O_3 . Obojí je uzavřeno v kovovém plášti ve tvaru trubky. Vnější průměr tohoto pláště (trubky) je v rozsahu 0,25 až 12 mm. Pláštěvý kabel obsahuje obvykle dva, čtyři nebo šest termočlánekových větví na výrobu jednoduchého, dvojitého nebo trojitého pláštěvého termočlánku. Méně obvyklé provedení pláštěvého kabelu, např. s termočlánekem T (Cu-ko) obsahuje jen jeden drátový vodič, druhým vodičem je plášť.

Provedení měřicího konce pláštěvých termočlánků mohou být následující, viz obr. 5.8: izolované, kdy měřicí spoj(e) termočlánků jsou chráněny pláštěm jednak proti chemickému a mechanickému působení měřeného prostředí, jednak proti elektromagnetickému rušení, které lze při vhodném uzemnění pláště odstínit. Toto provedení je proto vhodné pro spolupráci s počítačovými systémy a měřicími ústředními. U vícenásobných termočlánků mohou být měřicí spoje jednotlivých termočlánků buď svařeny do jednoho spoje a izolovány od pláště nebo svařeny samostatně a izolovány navzájem i od pláště,

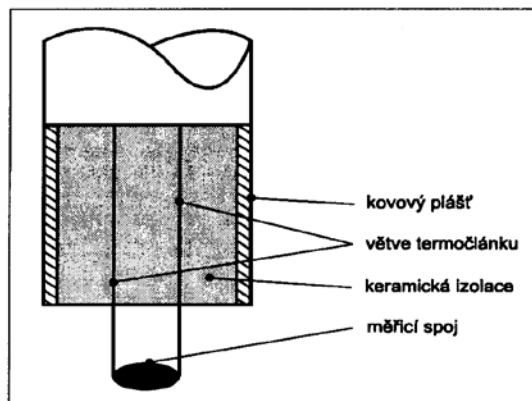
- izolované provedení



- uzemněné provedení



- otevřené provedení



Obr. 5.8 Různé typy provedení pláštěvých termočlánků

uzemněné, kdy měřicí spoj(e) termočlánků jsou přímo zavařeny do dna pláštěvého termočlánku, takže přímé chemické ani mechanické působení na spoj(e) zde není vyloučeno. Vzhledem k svaru měřicího spoje s pláštěm může docházet k negativnímu působení elektromagnetického pole. Předností tohoto provedení je však oproti izolovanému provedení rychlejší reakce na změny teploty,

otevřené, kdy měřicí spoj termočlánkových větví je svařen vně pláště a plášť plášťového termočlánku není na měřicím konci uzavřen. Toto provedení je určeno pro klidná nebo proudící plynná neagresivní média a má ze zmíněných měřicích konců nejrychlejší reakci na změnu teploty.

Ve formě plášťových termočlánků se vyrábí nejen termočlánky z obecných kovů např. J, (L), K, ale i z drahých kovů S a B. Rozšiřuje se i používání termočlánku N (NiCrSi-NiSi), původně Nicrosil-Nisil, jehož předností proti podobnému termočlánku K je lepší stabilita při vysokých teplotách.

U plášťových termočlánků z obecných kovů může být jejich plášť vyroben z různých druhů korozivzdorných nebo žáruvzdorných ocelí, případně z chromniklových slitin jako např. Inconel 600. Plášťové termočlánky z drahých kovů mají plášť obvykle ze slitiny PtRh10. Plášťový termočlánek lze použít jednak bez další ochrany přímo do měřeného prostředí (média), jednak jej doplnit ještě dalšími ochrannými trubkami nebo jímkami.

Mezi specifické vlastnosti plášťových termočlánků patří:

velká mechanická odolnost (proti tlaku, rázům, vibracím),

ohebnost stonku plášťového termočlánku (minimální poloměr ohybu je $5d$, kde d je vnější průměr pláště plášťového termočlánku),

výborná ohebnost a malé rozměry,

možnost měření při vysokých tlacích i ve vakuu,

odolnost proti vlhkosti, různým plynům a chemikáliím,

v závislosti na použitém materiálu pláště velká odolnost proti chemickým vlivům měřeného prostředí,

rychlá reakce na změny teploty měřeného prostředí,

vysoký izolační odpor při normální i vysoké teplotě,

větší stabilita výstupního signálu oproti drátovým termočlánkům,

odstínění elektromagnetických rušivých polí u provedení s izolovaným provedením měřicího konce,

odolnost proti rychlým změnám teploty,

takřka bodové měření s plášťovými termočlánky malých průměrů,

malá tepelná kapacita.

V některých speciálních případech, kdy nelze použít ani drátové, ani plášťové termočlánky, se používají např. termočlánky fóliové, kdy jsou větve termočlánku tvořeny tenkou kovovou fólií nebo jiné, kdy jsou větve termočlánku (vodivé stopy) vytvořeny vodivým nátěrem.

Kovové ochranné trubky

Aplikace kovových ochranných trubek v plynech

- temperovací pece,
- popouštěcí nebo kalicí pece s plyny obsahující síru anebo uhlík,
- chemicky agresivní výpary s výjimkou kombinovaných výparů kyseliny HCl s oxidem SO_2 ,
- pece s plyny obsahující dusík a s nízkým obsahem kyslíku,
- nitridační pece s amoniakem.

Aplikace kovových ochranných trubek v roztavených solích

- dusičnan draselný do $500\text{ }^\circ\text{C}$,
- kyanidy do $950\text{ }^\circ\text{C}$,
- taveniny obsahující chlor.

Životnost ochranných trubek je možno prodloužit povlakem smaltu, atd. V roztaveném kovu je obvykle nejvíce napadeno místo styku kov - vzduch. Trubky mohou být chráněny opakovanou změnou hloubky ponoru nebo objímkou, ochranným nátěrem nebo odolným obalem.

Keramické ochranné trubky

Pro teploty zhruba nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se k ochraně termočlánků S a B používají izolační tyče (dvoukapiláry, čtyřkapiláry) a ochranné trubky z keramiky (zejména oxidové).

Oxidová keramika se dělí na :

- a korundovou keramiku, min. 99 % Al_2O_3 ,
- b mullitokorundovou keramiku 65 % Al_2O_3 ,
- c korundový porcelán s 50 až 65 % Al_2O_3 .

Mullitokorundová keramika se používá do teplot cca 1500 až $1600\text{ }^\circ\text{C}$, korundová keramika do cca 1800 až $1850\text{ }^\circ\text{C}$. Pokud se používá vnější a vnitřní keramická ochranná trubka, je obvykle vnitřní trubka plynotěsná a vnější porézní, čímž je zajištěna větší odolnost snímače proti rychlým změnám teploty. Pro některé speciální aplikace (taveniny neželezných kovů) se používají trubky z dalších keramických materiálů, jako např. karbidu křemíku - SiC, nitridu křemíku - Si_3N_4 atd. Mohou se používat také litinové ochranné trubky s lamelovým grafitem (šedá litina).

5.2.4 Polovodičové termoelektrické měniče

V 50. letech minulého století A. Ioffe ukázal, že legované polovodiče vykazují větší termoelektrické efekty než jiné materiály. Největší termoelektrický efekt byl nalezen u Bi_2Te_3 . Nejprve si budeme definovat některé významné parametry, nutné pro charakterizaci termoelektrických měničů. Parametr Z [K^{-1}] je definován jako součinitel efektivnosti (jakosti) termoelektrického měniče; parametr ZT je definován rovnicí

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} \quad \text{a} \quad ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\lambda},$$

kde S [$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$] je Seebeckův koeficient (termoelektrický součinitel), T [K] je absolutní teplota, σ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] konduktivita a λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] je součinitel tepelné vodivosti.

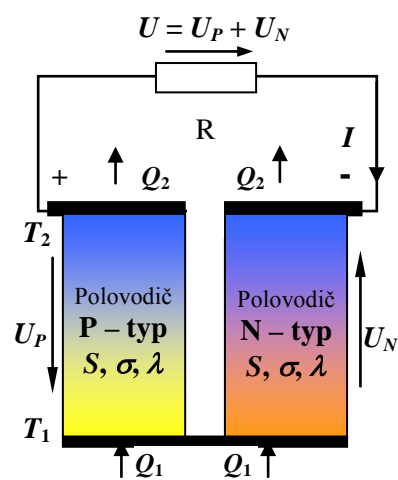
Kovy jsou špatné termoelektrické materiály, protože mají nízký Seebeckův koeficient a velký příspěvek elektronové vodivosti. Izolanty mají velký Seebeckův koeficient a malý příspěvek elektronové vodivosti, ale mají též velmi malou elektrickou vodivost. Proto nejlepšími termoelektrickými materiály jsou **polovodiče**, které se nacházejí svými vlastnostmi mezi kovy a izolanty.

Termoelektrické chlazení využívá Peltierova jevu, při němž vzniká v materiálu teplotní gradient působením elektrického nebo magnetického pole. Působením el. napětí se ve vodivých materiálech urychlují elektrony, jejichž pohybem se přenáší energie, což se projeví jako průtok proudu od kladného pólu k zápornému a jako teplotní rozdíl mezi kladným a záporným pólem. Rozhodující vlastnosti článků se vyjadřují součinitelem Z . U průmyslově vyráběných článků bývá $Z = 1,5 \div 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, u laboratorních i více. V tab. 5.5 jsou uvedeny charakteristiky některých polovodičových termoelektrických materiálů.

Tab. 5.5 Orientační vlastnosti polovodičových termoelektrických materiálů

Oblast pracovních teplot [K]	Složení polovodiče	Dotační prvek	Typ vodivosti	S [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	Z [K^{-1}]	ZT
300 ÷ 500	75 % Sb_2Te_3 + 25 % Bi_2Te_3	Te, Se	P	+200	$8,5 \cdot 10^{-4}$		0,0033	
	85 % Bi_2Te_3 + 15 % Bi_2Se_3	I	N	-200	10^{-3}			
300 ÷ 500	95 % GeTe + 5 % Bi_2Te_3		P				0,0017	1,3
	75 % PbTe + 25 % SnTe		N				0,0018	
800 ÷ 1200	70 % Si + 30 % Ge	B	P	+130	10^{-3}	0,06	0,08	0,85
	70 % Si + 30 % Ge	As nebo P	N	-160	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,095	1,1

Termoelektrický měnič energie resp. **Peltierův článek** je zdroj el. energie, která se získává z tepla pomocí Seebeckova termoelektrického jevu. Schematické zapojení Peltierova článku je znázorněno na obr. 5.9.



Obr. 5.9 Princip polovodičového termoměníče

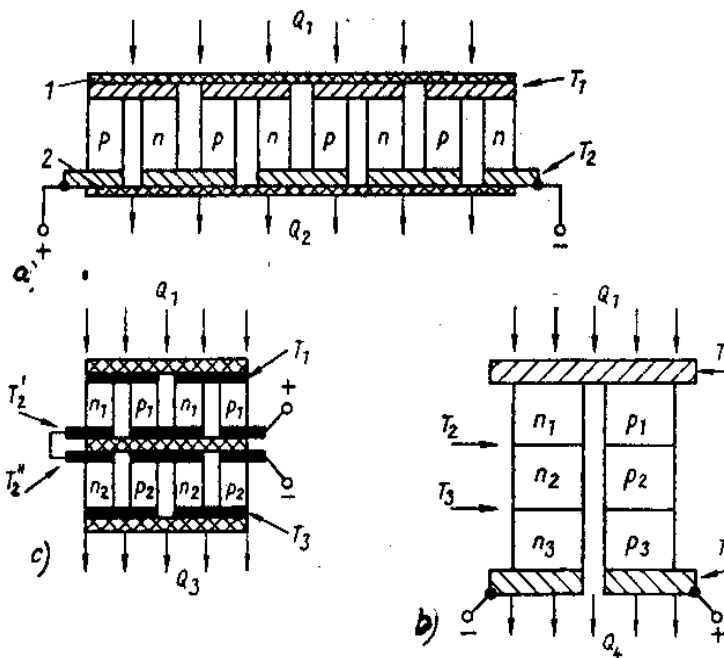
Základní částí termoelektrického měniče energie jsou dva různé polovodiče, jeden s vodivostí typu P, druhý typu N – viz obr. 5.9. Polovodiče jsou na jednom konci vodivě spojeny kovovým jhem (spojovací můstek), sloužícím současně za přívod tepla Q_1 k termoměníči (horký spoj, termodynamická teplota T_1). Na druhém konci jsou polovodiče opatřeny kovovými kontakty, které jednak tvoří chladičí plochy pro odvod tepla Q_2 z termoměníče (studený spoj, termodynamická teplota T_2 , jednak slouží k připojení vnějšího obvodu. Termoelektrické napětí se objeví na otevřené smyčce a elektrický výstupní výkon lze získat na připojeném rezistoru – viz obr. 5.9. Účinnost a výkon termoelektrického měniče lze ovlivnit volbou materiálů (polovodičů), volbou rozměrů polovodičových sloupek a velikostí zatěžovacího rezistoru R . S volbou materiálů souvisí také nejvyšší přípustná teplota T_1 . Základní údaje pro termoelektrický měnič dle obr. 5.9 jsou: průřez a délka sloupku, rezistivity ρ_N , ρ_P , Seebeckovy součinitele S_N , S_P , součinitele teplotní vodivosti λ_N , λ_P .

Termoelektrické měniče mohou být využitelné pro přímou přeměnu tepelné energie na energii elektrickou. Jsou aplikovány v malém měřítku jako alternativní zdroje energie nové generace, především jako součásti složitých systémů, které obsahují vnitřní proudění tepla při velkém teplotním gradientu.

Termoelektrické generátory jsou jednoduchá, malá a levná zařízení založená na termodynamickém účinku materiálu v pevném stavu. Jsou vhodné k dlouhodobým aplikacím (až několik desítek roků, např. při vesmírných letech nebo pro katodicky korodovanou ochranu plynovodů).

Termoelektrický generátor se obvykle skládá z materiálu typu P a typu N, který je vystaven rozdílu teplot. Tyto části jsou elektricky zapojeny v sérii a teplotně paralelně. Jestliže je elektrospotřebič připojen ke generátoru, objeví se na výstupu napětí a může být získána elektrická energie. Spojením polovodiče P-typu s polovodičem N-typu se generuje nejvyšší možné napětí a výkon. Protože termoelektrický výkon (Seebeckův koeficient S má opačné znaménko pro P-typ a opačné pro N-typ materiálu), příspěvky obou částí se sčítají, čímž se téměř zdvojnásobí generované napětí – viz obr. 5.9. Kromě vysokého termoelektrického výkonu je pro účinnou přeměnu energie vyžadována vysoká elektrická vodivost σ a nízká tepelná vodivost λ . Proto rozhodující materiálový parametr pro termoelektricky konverzní materiál je hodnota účinnosti Z .

Důležitým úkolem je spojení kovových částí s polovodiči, jež musí mít malé přechodové el. odpory a stálost i při vysokých teplotách. K dosažení vhodného napětí se spojuje větší počet elementárních termoměnů energie do série – obr. 5.10a). Vyžaduje-li se využití velkého teplotního rozdílu, sestavují se dle obr. 5.10c) kaskády s různými kvalitami použitých polovodičů (nízko-, středně- nebo vysokoteplotní). Tím se zvětšuje účinnost celého zařízení, protože určitý druh polovodičů dává optimální parametry jen v poměrně úzkém oboru teplot. Jiným řešením je sestavování termoelektrických sloupců z materiálů různých kvalit – obr. 5.10b). Pro praktické využití se konstruuje termoelektrické generátory, v nichž tvoří termoměnů energie spolu se zdrojem tepla a obvykle i s regulačními elektronickými obvody jeden konstrukční celek.



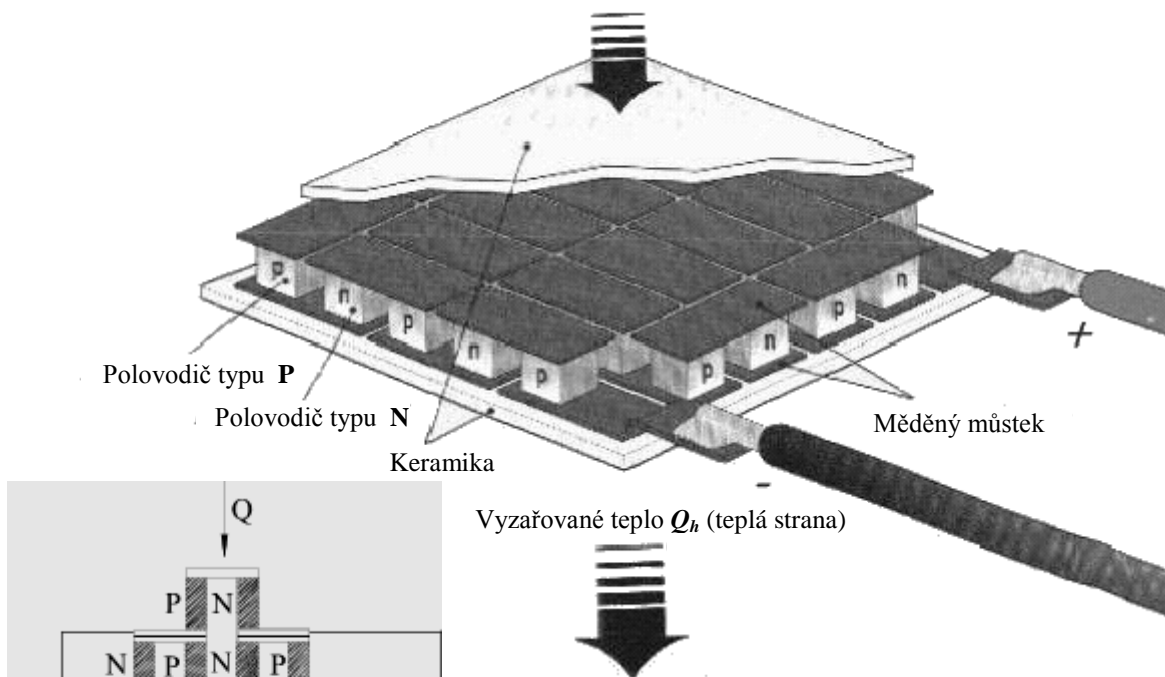
Obr. 5.10 Různé druhy zapojení termoelektrických polovodičových měničů

- baterie termoelektrických měničů (1, 2 – tepelně vodivé a elektricky izolované vrstvy)
- termoelektrické sloupce pro větší rozsah teploty
- kaskáda termoelektrických měničů energie

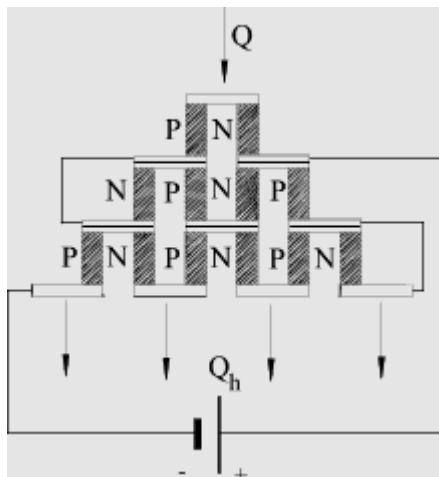
Základním polovodičovým materiálem pro Peltierovy články jsou převážně bizmut-telluridy, tj. termální systémy Bi-Te-Se (N-typ) a Bi-Sb-Te (P-typ). Tyto materiály mají výhodné termoelektrické vlastnosti, nízký měrný elektrický odpor a malou tepelnou vodivost. Spojovací můstky jsou zhotoveny většinou z mědi (malá rezistivita, možnost pájení). Jejich nevýhodou je možná difúze do polovodičového materiálu a tím zhoršení jeho vlastností. V místě styku můstku a polovodiče vzniká nežádoucí přechodový odpor, který může značně nepříznivě ovlivnit dosažitelný chladicí výkon Q článku a maximální dosažitelný teplotní rozdíl obou spojek. Nejlepší termoelektrický materiál je tedy bezcenný, nepodaří-li se najít vhodný technologický postup výroby, zajišťují nízký přechodový odpor. Jednotlivé Peltierovy články se obvykle zapojují do série ve větší celky, tzv. chladicí termobaterie – viz obr. 5.11. K dosažení vyšších teplotních rozdílů při zachování určitého chladicího výkonu se spojují jednotlivé termoelementy do kaskádních baterií – viz obr. 5.12 nebo termobaterie do kaskády. V tomto případě se musí zajistit elektrická izolace mezi termobateriemi. Jako izolace se používají keramika s dobrou tepelnou vodivostí – viz obr. 5.11.

Pro spojení termobaterií do kaskády je vhodné keramické destičky potřítk silikonovým tukem pro zajištění malého tepelného odporu mezi bateriemi nebo baterie slepit vhodným lepidlem s dobrou tepelnou vodivostí. Kaskádní řazení termoelementů má výhodu především v dosažení vyšší chladicí účinnosti pro požadované velké teplotní rozdíly spojek.

Absorbované teplo Q (chladná strana)



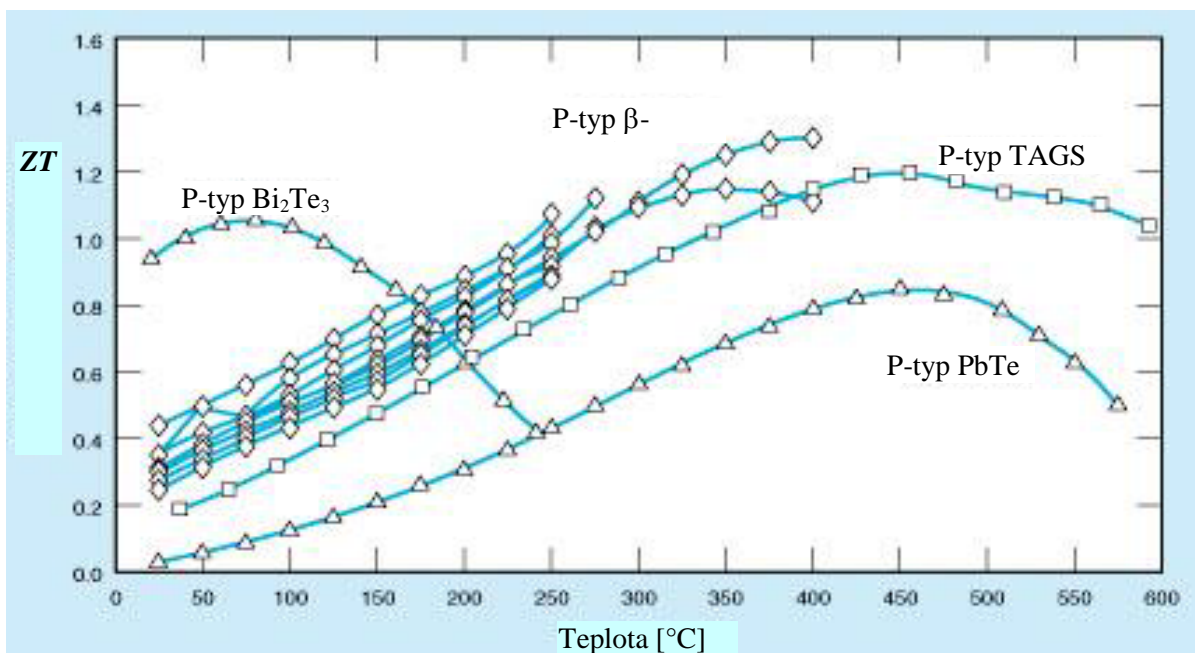
Obr. 5.11 Konstrukční uspořádání chladící termobaterie



Obr. 5.12 Zapojení jednotlivých termoelementů do kaskádních baterií

Příklady materiálů polovodičových termoelektrických měničů (viz obr. 5.13)

Zn₄Sb₃ je výkonný termoelektrický materiál v teplotním spektru 200 až 350 °C, a to u P-typu vodivosti. V tomto směru vyplňuje tento materiál mezeru mezi výkonových materiálem jako (a) P-typ sloučeniny Bi₂Te₃, u kterých je nejvyšší výkon při nižších teplotách, (b) P-typ slitiny Te/Ag/Ge/Sb („TAGS“) a P-typ sloučeniny PbTe, u kterých je nejvyšší výkon při vysokých teplotách.

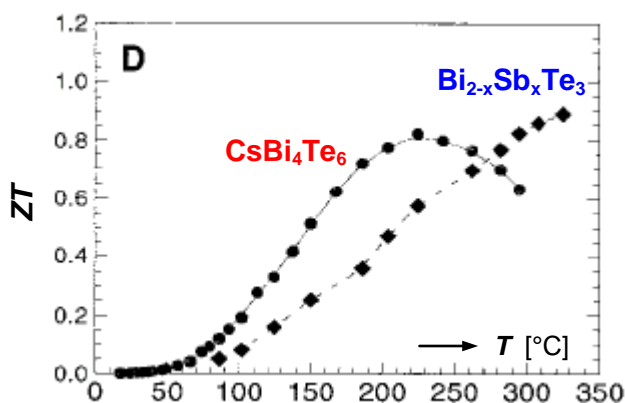


Obr. 5.13 Hodnoty ZT pro různé typy polovodičových termoelektrických měničů v závislosti na teplotě

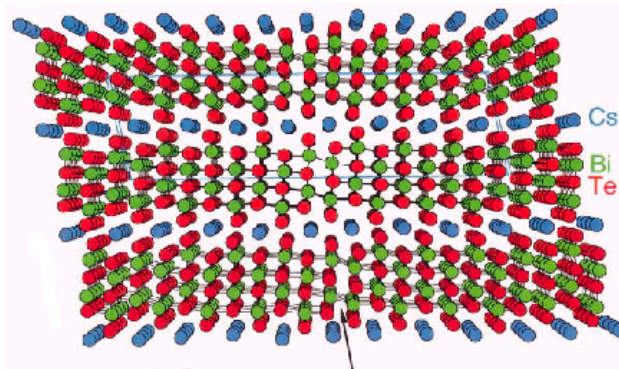
Zn₄Sb₃ je známý ve třech modifikacích: fáze α je stabilní pod teplotami -10°C , fáze β od -10 do 492°C a fáze γ je stabilní od 492°C do teploty tání 566°C . V rozsahu použitelných teplot se Zn_4Sb_3 tedy vyskytuje v β -fázi se šířkou pásma zakázaných energií 1,2 eV. Modifikace β - Zn_4Sb_3 je silně P-dopovaným polovodičem.

Jedním z nejzajímavějších rysů β - Zn_4Sb_3 , díky kterému jsou hodnoty ZT relativně velké, je jeho nízká tepelná vodivost, která má spodní hodnotu jen $6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ při 250°C . Toto je dosud nejnižší známá hodnota tepelné vodivosti u termoelektrického materiálu. Je potenciálně mnoho aplikací pro β - Zn_4Sb_3 v termoelektrických generátorech speciálně pro výrobu elektrické energie z odpadního tepla. Jedná se o zdroje, které generují odpadní teplo ve vhodném teplotním rozsahu. Pro β - Zn_4Sb_3 jsou to např. spalovny odpadků, geotermální zdroje (včetně horkého oleje z ropných vrtů), elektrárny či automobily. Na obr. 5.13 jsou pro srovnání uvedeny hodnoty ZT pro různé materiály.

CsBi₄Te₆ - je také velmi výkonný materiál, ale při nižších teplotách $ZT_{\text{max}}=0,8$ při 225°C – viz obr. 5.14.



Obr. 5.14 Porovnání ZT u CsBi_4Te_6 a $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$



Obr. 5.15 Struktura CsBi_4Te_6

Jednou z hlavních aplikací termoelektrických materiálů jsou chladicí soustavy, zvané **Pietriho chladničky**. Elektrický proud procházející přes termoelektrický materiál způsobuje teplotní rozdíl, který je možno využít pro chlazení. Takovým materiálem je **Bi₂Te₃** ($ZT = 0,9$ při 20°C). Materiály jako Bi_2Te_3 však nemohou soutěžit s chladničkami vybavené kompresory, které mají běžně $ZT = 3$. Pietriho chladničky jsou však spolehlivější než chladničky s kompresory. NASA používá těchto termoelektrických materiálů mimo jiné k chlazení pohonů, v automobilech ... Dalšími kandidáty pro tyto účely jsou spoje, které tvoří např. **(Bi,Sb)₂Te₃** pro P-typ a **Bi₂(Te,Se)₃** pro N-typ.

Termoelektrické materiály na bázi Si - Ge

Jako perspektivní materiál se jeví i mikrolegované slitiny **Si - Ge** s různým poměrem Si:Ge. Kombinací legování Si s 5 at. % Ge dopovaného 0,3 at. % B nebo 0,4 at. % P se snížila tepelná vodivost o 5,7 % nebo o 6,7 % oproti čistému Si (při 298 K). Seebeckův koeficient S dopovaného Si má lokální maximum při koncentraci nosičů náboje $(3\div 4)\cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, zatímco v dopovaném $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ nebylo maximum S pozorováno. Termoelektrická efektivnost ZT u N - a P -typu $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ se lineárně zvyšuje s teplotou T a byly naměřeny hodnoty $ZT = 0,90$ a $0,57$ při 1073 K .

La_{0,9}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1,1}CoO₄

Charakter elektrického přenosu a zajímavé magnetické vlastnosti polykrystalických keramických materiálů typu $\text{La}_{0,9}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1,1}\text{CoO}_4$ předurčují jejich aplikaci jako termoelektrický materiál.

Termoelektrické vlastnosti **CoSb₃** lze zlepšit dopováním Ni, Pd a Pt, jakožto donorovými příměsími. Hallova pohyblivost, Seebeckův koeficient a elektrická vodivost silně závisí nejen na koncentraci nosičů, ale i na nečistotách. Vysoká hodnota bezrozměrného termoelektrické efektivnosti $ZT = \text{okolo } 0,85$ (při 800 K) byla získána při současném dopování Pd a Pt.

5.3 MATERIÁLY PRO PÁJKY

Pájky jsou slitiny, které se používají v roztaveném stavu k vytváření nerozebíratelného spojení dvou kovů. Princip pájení spočívá v tom, že roztavená pájka smočí povrch kovů, proniká do jejich povrchu a po ochlazení a ztuhnutí je pevně spojí. Přitom nedochází k natavení spojovaných kovů. Spojení je zajištěno dobrou přilnavostí pájky se spojovanými součástmi. O jejich použití rozhoduje řada fyzikálních, technologických i mechanických vlastností. Při technologii pájení dochází na rozdíl od svařování k difuznímu spojování dílů nataveným přídavným materiálem pomocí **tavidla** za teploty nižší než je teplota tání spojovaných dílů. Úkolem tavidla je odstranit povlak oxidu na stykových plochách. Je vhodné při pájení užití ochranného plynu, např. argonu, který chrání spolehlivě stykové plochy před oxidací. Použití je možné i pracovních plynů s vysokou afinitou ke kyslíku, např. směsi dusíku s malým množstvím vodíku jako reakčního plynu. Pájky jsou dodávány ve formě pásů, fólií, tyčí, drátů, trubičky s tavidlem, lité tyče a zrna.

Základní požadavky na materiály pro pájky:

- **dobrá tepelná a elektrická vodivost,**
- **nízká teplota při pájení,**
- **dobrá smáčivost,**
- **velká mechanická pevnost spojů,**
- **odolnost spojů proti korozi.**

Detailní požadavky a vlastnosti materiálů pro pájky:

Pájka musí mít vždy **nižší teplotu tání než spojované kovy**.

Interval tavení pájky určené pro kapilární pájení má být **úzký** (< 100 °C), popř. se volí **eutektické složení** pájky. V opačném případě, zejména při pomalém ohřevu projevují snadno tavitelné složky (s nižší teplotou tání) snahu navzájem se od sebe oddělit. Složka pájky s nižší teplotou tání (eutektikum) začne téci nejdříve a zanechává za sebou tzv. skořápku, skládající se ze složek s vyšší teplotou tání (tuhý roztok). Tento jev se nazývá **likvace** (odměšování); je při pájení nežádoucí. Vzniklá skořápka není dostatečně tekutá a pájka potom nezaplňuje dokonale pájenou mezeru. Pájka se širokým intervalem tavení (> 100 °C) má při kapilárním pájení horší pájecí vlastnosti. Je však použitelná pro pájení nanášením.

Pájka **nesmí tvořit** s pájenými kovy **slitiny o** podstatně **nižší teplotě tání**.

Pájka na rozdíl od svařovacího drátu nemusí mít stejné ani podobné chemické složení jako spojované kovy.

Pro kapilární pájení je nutné, aby pájka měla **dobré pájecí vlastnosti** (smáčivost, roztékavost, vzlínavost). Tyto vlastnosti jsou závislé na chemickém složení pájky a zároveň i na kombinaci základní materiál – tavidlo. Pro nanosové pájení postačuje pouze dobrá smáčivost pájky.

Nečistoty obsažené v pájce výrazně zhoršují deformační vlastnosti přechodové oblasti spoje, resp. korozní odolnost pájeného spoje. Proto se vyžaduje **vysoká čistota surovin** pro jejich výrobu.

Prvky pájky a základního materiálu mají mít **určitou rozpustnost a difuzní schopnost**, přičemž nemají tvořit se základním materiálem křehké intermediární fáze. To však závisí i na kombinaci pájka – základní materiál, na teplotě i na době pájení.

Pájka má mít v roztaveném stavu **malé povrchové napětí** a **nízkou viskozitu**. Tyto hodnoty jsou však závislé na chemickém složení a výši pracovní teploty.

Z důvodu možné pozdější koroze je vhodnější pájka, jejíž prvky mají **malý rozdíl elektrochemického potenciálu** ve styku s použitým základním materiálem.

Pájka musí mít nejen **dobré mechanické vlastnosti** (pevnost ve smyku, v tahu, tažnost, popř. tvrdost), ale musí mít zvláště schopnost vytvářet **pevné spoje**. To je závislé na chemickém složení pájky a jakosti (složení) difuzní oblasti spoje.

Čisté kovy mají dobré pájecí vlastnosti, vysokou tažnost, ale nižší pevnost. Eutektické pájky mají obdobné pájecí vlastnosti jako čisté kovy, vykazují však zvýšenou tvrdost, pevnost a křehkost. Tažnější, i když méně pevné pájky jsou vhodné pro spoje, které jsou namáhány chvilkovým extrémním namáháním. Místní extrémní napětí by mohla u křehkého spoje vytvořit trhliny.

Z technologických důvodů se vyžaduje vhodný výrobní **tvar pájky**. Vhodný druh pájky pro daný způsob použití se volí podle těchto kritérií:

- a) pro které základní materiály je pájka určena a jak je konstruován spoj,
- b) která z optimálních pájecích technologií je k dispozici,
- c) jaké provozní požadavky jsou kladeny na pájený spoj, resp. jaký je způsob namáhání pájeného spoje (tah, smyk, ráz, únava, creep, koroze, oxidace atd.),
- d) hospodárnost výroby.

Podle teploty tání rozlišujeme pájky:

- a) Snadno tavitelné (do 200 °C)
- b) Měkké (200 – 500 °C)
- c) Tvrdé (nad 500 °C)

Pájky rozdělujeme podle pájecí teploty na měkké a tvrdé, hranicí je **teplota 500 °C**. Pájky pro obecné použití odpovídají ČSN 421315, podle které se **měkké** pájky dělí na **cínové** a **zvláštní** a **tvrdé** na **hliníkové**, **měděné** a **stříbrné**. Bohatý je zejména sortiment pájek do 350 °C. Měkké pájky jsou slitiny kovů, které se taví při nízkých teplotách, např. Sn, Pb, Cd, Sb a Bi. Pro náročné účely lze využít zlatou difuzní pájku. U tvrdých pájek klesá jejich sortiment nad 1000 °C, popř. nad 1500 °C, kdy ubývá kovů s tak vysokou teplotou tání. Pájky používané v elektronice mají odlišné vlastnosti a patří do skupiny **speciálních pájek**. Jejich společným rysem je vysoká čistota použitých surovin. K jejich tavení se jenom výjimečně používá plamen. Přednost se dává **kapilárnímu pájení**.

5.3.1 Snadno tavitelné pájky

Jsou to obvykle binární nebo vícesložkové slitiny blízké eutektickému složení na bázi Pb-Bi-Sn-Cd. V normách ČSN 42 36.. a ČSN 42 37.. je uvedeno více takových slitin, lišících se teplotou tání v rozmezí 60 až 215 °C. Některé z těchto slitin mají svoje názvy, např. **Woodův kov** s teplotou tání 68 °C a **Roseův kov** s teplotou tání 94 °C. Přísadou india lze snížit teplotu tání Woodova kovu až na 47 °C. Pájka galia s 8 % Sn má 20 °C, pájka galia s 24 % india dokonce teplotu tání pouze 16 °C. Indium a jeho slitiny ulpívají dobře na mnohých kovech i nekověch. Proto se snadno tavitelné slitiny **In-Cu-Ag** a **In-Cu-Au** používají na pájení slitin zlata. Ze slitin této skupiny se vyrábějí **tepelné pojistky pro síťové transformátory**. Snadno tavitelné slitiny se hodí také pro plnění trubek (např. při výrobě vlnovodů) před jejich ohýbáním, pro teploměrné účely (roztavení indikuje dosažení dané teploty), jako materiál k zalévání a na výrobu vytavitelných modelů. Tabulka 5.6 uvádí příklady složení a teploty tání některých těchto slitin.

Tab. 5.6 Příklady složení nízkotavitelných eutektických slitin

Teplota tání [°C]	Chemické složení [hm. %]				
	Sn	Pb	Bi	Cd	Ostatní
20	8	-	-	-	Ga 92
47	10,6	22,0	41,1	8,2	In 18,1
68 ^{*)}	12,9	27,6	49,5	10,0	-
91,5	-	40,2	51,7	8,1	-
94 ^{**)}	16	32	52	-	-
102,5	25,9	-	53,9	20,2	-
124,3	-	44,5	55,5	-	-
138,5	43	-	57	-	-
183,3	61,9	38,1	-	-	-
199	91	-	-	-	Zn 9
236	-	79,7	-	17,7	Sb 2,6
247	-	87	-	-	Sb 13

^{*)} **Woodův kov**, ^{**)} **Roseův kov**

5.3.2 Měkké pájky

Měkkými pájkami nazýváme slitiny s nízkou teplotou tání. Jsou to slitiny cínu a olova, které se užívají ke spojování mědi, mosazi, zinku, olova, lze pájet i ocel. Pájky s obsahem cínu pod 20 % jsou hůře tavitelné, proto se při pájení ohřívají **plamenem**. Pájky s obsahem cínu do 30 % slouží ke klempířským pracím. Pájky s vyšším obsahem cínu až do 90 % se při pájení ohřívají **pájedlem** a patří k pájkám používaným nejčastěji v elektrotechnice. Snaha po úspoře a náhradě cínu byla příčinou vzniku pájek, v nichž je cín buď zčásti, nebo zcela nahrazen. U pájky **olovo-cín-kadmium** je část cínu nahrazena kadmíem. Pájky **olovo-antimon** a **olovo-stříbro-měď** neobsahují cín. K pájení hliníku se používá slitina **cín-zinek** a **kadmium-zinek**. Pájky obsahující 60 % cínu se vyznačují nejvyšší pevností a tvrdostí.

Měkké pájky obsahující olovo mají dvě hlavní oblasti použití: **elektrotechnika a tepelné výměníky**. Největší problémy z ekologického hlediska způsobuje olovo v měkkých pájkách a kadmium v pájkách tvrdých. Alternativní **bezolovnaté pájky** jsou měkké pájky s vysokým obsahem Sn a malým obsahem legujících prvků Ag, Cu, Bi, Sb, Zn, In, Mg a jejich kombinace většinou eutektického složení. Všeobecně při aplikacích bezolovnatých pájek je

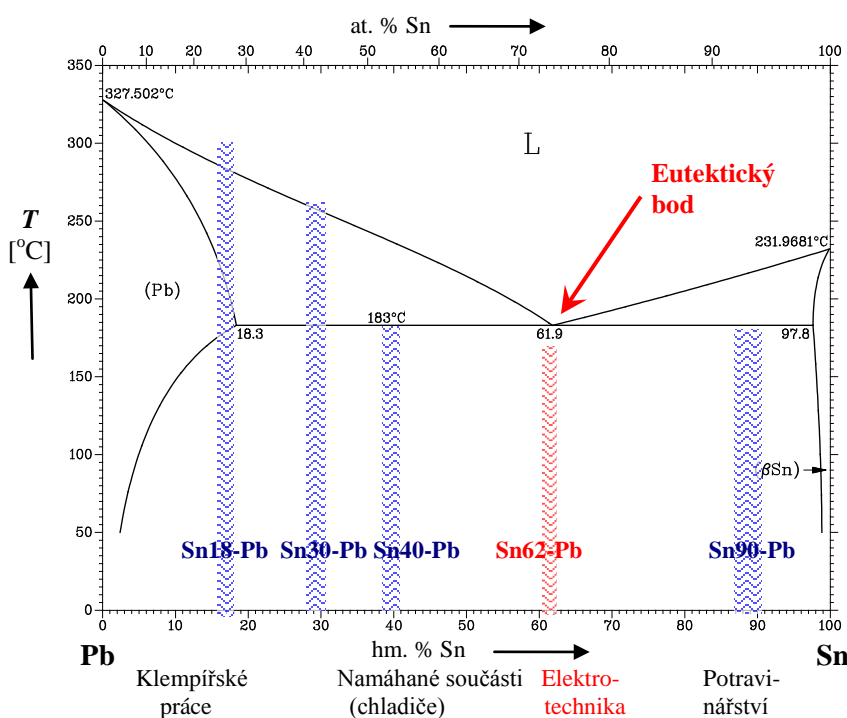
třeba počítat se zvýšenou teplotou při procesu pájení. Většina z těchto slitin má využití jako měkké pájky. Z eutektických binárních slitin cínu mají nižší teplotu tání jen slitiny s vysokým obsahem bismutu (58 hm.% Bi), india (52 hm.% In) a galia (86,5 hm.% Ga). Problémem pro větší uplatnění těchto slitin je ale jejich vyšší cena, nedostatečné světové zásoby a nejasná dostupnost. Samozřejmě se mohou použít také ternární eutektické slitiny, např. **SnAg3,5Cu0,7** s teplotou tání 217 °C, případně kvaternární slitiny cínu. V tomto případě jsou teploty tání vždy vyšší než u klasických olovnatých pájek Sn-Pb.

Speciální měkké pájky

Vyrábějí se z materiálu o čistotě 4N a pro přímé pájení polovodičových materiálů i v čistotě 5N. Pokud to jednotlivé komponenty dovolí, taví se ve vakuu, jinak v ochranné atmosféře. Dodávají se ve formě kuliček, fólií, drátů, výseků nebo pasty. Pájení s těmito pájkami se provádí v naprosté většině v peci, v některých případech i ohřevem infračerveným zářičem a v převažující míře bez použití tavidel. V tab. 5.7 jsou uvedeny teploty tání a chemické složení některých speciálních pájek pro elektroniku. Hlavním výrobcem měkkých pájek na bázi Pb-Sn i bezolovnatých pájek v ČR jsou [Kovohutě Příbram nástupnická a.s.](#)

Tab. 5.7 Speciální měkké pájky pro elektrotechniku

Složení pájky	Interval tavení [°C]	Hlavní použití
PbSn57Ag4	180 až 171	spojování keramiky s kovy
PbSn60	185	ruční a strojní pájení v elektronice
PbSn60Cu1	192 až 185	ruční pájení v elektronice pájedly s měděným hrotem
PbIn24Zn1	~300	pájení křemíkových čipů výkonových tranzistorů
SnAg2,5Sb1	237 až 220	pájení tepelně namáhaných spojů
PbSn15Ag	280 až 200	dynamicky namáhané spoje
PbSn1,5Ag2,5	304	pájení výbojek a halogenových žárovek
PbAg2,5	304	spojování keramiky s kovy



Obr. 5.16 Binární diagram systému olovo – cín s vyznačením eutektického bodu a oblastí významných typů pájek Pb-Sn

Poznámka: Údaje o koncentracích prvků jsou udávány z praktického důvodu v této kapitole zásadně v [hm. %] (hmotnostních procentech) pokud není uvedeno jinak.

Měkké pájky pro strojní pájení

Pro strojní pájení v elektronice se vesměs používají pájky odvozené z eutektické slitiny cínu a olova, která má obsah 61,9 hm. % cínu a 38,1 hm. % olova - viz obr. 5.16. Teplota tání je 183 °C. Dnes se převážně používá mírně podeutektická slitina s obsahem cínu 60 hm. %. Část cínu se někdy nahrazuje levnějším bizmutem. Mírně podeutektická slitina se výborně hodí pro strojní pájení. Dnes se nejčastěji používá postup založený na **principu postupné vlny**. Metoda spočívá v roztavení velkého množství pájky a vytvoření vlny vhodným čerpadlem. Přes její hřeben se protahují osazené desky plošných spojů. Pájecí slitina se tedy nespotebuje okamžitě jako při ručním pájení, ale zůstává trvale vystavena vlivu atmosféry. Postupně se v ní proto hromadí nečistoty. Na hladině pájky vzniká povlak oxidů. Lze mu zabránit pájecím olejem, který se přidává do pájky. Nečistoty mají nežádoucí vliv na

smáčivost pájky a na její mechanické vlastnosti. Povrch spoje přestává být lesklý a začínají se objevovat dendrity. Roste tvrdost pájky, která křehne. Z těchto důvodů je třeba chemickému složení pájky věnovat pozornost a sledovat obsah tzv. pájecích jedů. Jde o zinek, kadmium, železo a hliník.

Cínové pájky jsou slitiny cínu a olova s pracovní teplotou 190 až 350 °C. Cín je v těchto pájkách aktivní složkou a způsobuje dobrou smáčivost. Obsah cínu v podstatné míře ovlivňuje kvalitu pájení. Naproti tomu olovo má špatnou smáčivost a se základním materiálem metalurgicky nereaguje. Stačí však malá přísada cínu (min. 3 %), popř. jiného vhodného povrchově aktivního prvku (např. Sb apod.), aby se podstatně zlepšily pájecí vlastnosti pájky. Obsah cínu je u cínových pájek v rozmezí 4 až 90%.

K posouzení nejdůležitějších vlastností cínových pájek nejlépe poslouží rovnovážný diagram znázorněný na obr. 5.16. Eutektikum Sn – Pb vzniká při teplotě 183 °C a obsahu 61,9 % Sn. V tekutém stavu rozpouští cín pouze 2,6 % Pb. Olovo však při eutektické teplotě rozpouští až 19,5 % Sn a tvoří s ním tuhý roztok α . Rozpustnost Sn značně klesá s teplotou. Na obou stranách eutektického bodu existují pájky s různým intervalem tavení. Například pájka s obsahem 20 % Sn má oblast „těstovitého stavu“ v rozmezí asi 100 °C. Pájky s velkým intervalem tavení jsou vhodné pro klempířské práce. Naproti tomu v oblasti eutektického bodu jsou pájky, jejichž použití je vhodné zejména pro stavbu elektrotechnických přístrojů a všude tam, kde je vyžadována nízká pracovní teplota pájení. Pájky do 5 % Sn se používají pro spoje vystavené zvýšeným teplotám nebo tam, kde jde o podstatnou úsporu cínu (plechovky, karosérie, chladiče apod.). Cín je 10 až 14krát dražší než olovo. Se zvyšujícím se obsahem Sn cena pájek stoupá. Důležitá je chemická čistota pájek. Čím je pájka čistší, tím je korozní odolnost vyšší a mnohostrannější oblast jejího použití.

Elektrická vodivost cínových pájek je v rozmezí 10 až 5 % vodivosti čisté mědi, přičemž vodivost se zvyšuje s rostoucím obsahem cínu. Nejlepší pájecí a mechanické vlastnosti mají cínové pájky Sn50Pb a Sn60Pb. Dosahují pevnosti v tahu 40 až 60 MPa a asi 40 % tažnosti. Pevnost pájeného spoje je však vyšší. Nejvyšší je u měděných spojů, menší u mosazi a pocínovaného plechu a nejmenší u oceli.

V praxi je třeba někdy použít pájek, které splňují zvláštní podmínky, ať již jde o ekonomické, hygienické nebo protikorozní požadavky, použití při zvýšené, popř. kryogenní teplotě nebo když je požadováno malé rozpouštění spojovaného materiálu použitou pájkou. Tyto požadavky daly vzniknout novým druhům pájek. Jde o binární nebo vícesložkové slitiny skládající se kromě Sn, Pb také z Cd a Zn a jejich složení se blíží eutektickému. Legováním dalšími prvky, jako jsou např. Ag, Cu, Sb, Bi, In apod., se vytvoří pájky, které splňují speciální požadavky praxe.

Z technologických vlastností, které určují **jakost spojení**, jsou nejdůležitější **smáčivost**, tj. schopnost spojit se kovově s pájeným kovem, dále **vzlínavost a zabíhavost**. Tyto vlastnosti jsou dány typem slitiny, obsahem nečistot, plynů a pracovní teplotou. Nejlépe zabíhají čisté kovy a pájky eutektického složení. Z mechanických vlastností je důležitá pevnost celého pájeného spoje v tahu nebo ve smyku.

Nejběžnějším typem měkkých pájek jsou slitiny cínu a olova. Běžně používané pájky podle ČSN mají podle účelu použití tyto obsahy cínu: 4, 8, 18, 25, 30, 40, 50, 60, 90 a 99 %. Speciální pájky tohoto typu mají jako další přísady Ag, Cd, Bi. S rostoucím obsahem Sn se zlepšují jejich vlastnosti i použitelnost. Pájka PbSn30 se používá pro pájení pozinkovaných plechů, SnPb40 je vhodná pro spoje v elektrotechnice a SnPb5 pro lékařské přístroje.

Příklady měkkých pájek:

Cínové

- Sn99-Pb, chemické složení - min. 99,6 % Sn, teplota tání - horní 245 °C, dolní 230 °C. Používá se v elektrotechnice (vinutí, komutátory apod.)
- Sn90-Pb, chemické složení 89 až 91 % Sn + zbytek Pb, teplota tání - horní 220 °C, dolní 185 °C. Pevnost spoje v tahu 40 až 50 MPa a ve střihu 30 MPa. Používá se k pájení lékařských přístrojů.
- Sn60-Pb, chemické složení 59 až 61 % Sn + zbytek Pb, teplota tání horní a dolní 185 °C. Pevnost spoje v tahu 60 až 80 MPa a ve střihu 30 až 40 MPa. Používá se k nejjemnějšímu pájení v jemné mechanice a elektrotechnice, pro velmi namáhané spoje.
- Sn40-Pb, chemické složení - 39 až 41 % Sn + zbytek Pb, teplota tání - horní 230 °C a dolní 183 °C. Pevnost spoje v tahu 50 až 60 MPa a ve střihu 30 až 40 MPa. Používá se k jemnému pájení slitin mědi a oceli.
- Sn15-Pb, chemické složení - 14 až 16% Sn + 1 až 1,5 Ag + zbytek Pb, teplota tání - horní 280 °C, dolní 200 °C. Pevnost spoje v tahu 45 - 50 MPa a ve střihu 35 MPa. Používá se v elektrotechnice pro dynamicky namáhané spoje.

Měkká pájka cín – zinek (použití na hliník)

- označení Sn70-Zn, chemické složení pájky – 69 % až 71 % Sn, zbytek Zn, horní a dolní teplota tání 315/200 °C, pevnost pájeného spoje v tahu 60 MPa, ve střihu 40 MPa. Příklady použití: měkké pájení tenkých hliníkových plechů a fólií. K pájení hliníkových vodičů bez tavidla nebo s použitím stearinu.

Měkká pájka olověná

- Pb-Ag_{2,5}-Cu, chemické složení 2 až 3 % Ag + 0,2 až 0,3 % Cu + zbytek Pb, teplota tání: horní 350 °C a dolní 295 °C. Pevnost spoje v tahu 40 až 45 MPa, ve střihu 35 MPa. Používá se k pájení v elektrotechnice.

Bezolovnaté pájky

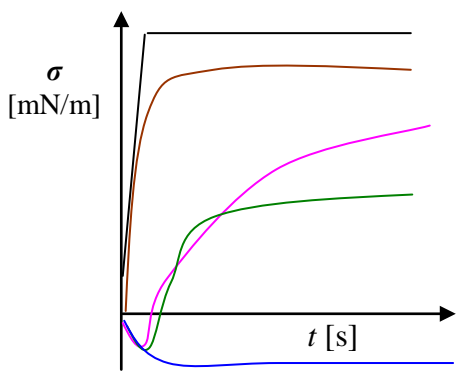
Při návrhu nového typu pájky musí být uváženo mnoho různých aspektů. Pájené spoje musí být dobře vodivé jak u výměníků tepla, tak i v elektrotechnických aplikacích. Dobrá tekutost pájek a tendence vyplnit dutiny ve spojích, které musí být nepropustné pro plyny a kapaliny, je nutná např. pro výměníky tepla, radiátory a vodovodní potrubí. Nejdůležitější technické parametry jsou smáčivost a dostatečná mechanická pevnost. Pro elektroniku a výměníky tepla je důležitá elektrická a tepelná vodivost. Další podstatný aspekt, zvláště pro elektroniku je, že teplota tání musí být nízká, aby se zabránilo poškození konstrukce nebo součástek během pájení. Legující prvky musí být dostupné v dostatečném množství a nesmí být ekologicky nebezpečné nebo jedovaté a musí mít pochopitelně také rozumnou cenu.

Z výše uvedených důvodů jsou klasické Sn-Pb pájky postupně nahrazovány jinými slitinami na bázi cínu. Řada zajímavých bezolovnatých binárních slitin na bázi cínu byla již navržena. Slitiny s eutektickým nebo blízko eutektickému složení byly vybrány kvůli jejich úzkému intervalu tuhnutí. Slitiny 99Sn1Cu, 97Sn3Cu, 96,5Sn3,5Ag, 95Sn5Sb, 91Sn9Zn a 42Sn58Bi se ukázaly jako osvědčené. Důležité vlastnosti těchto slitin, nahrazující cín a olovo, jsou smáčivost, teplota tání, mechanické vlastnosti a také rezistivita.

Smáčivost je definována jako schopnost tekuté pájky (tavidla) přilnout k čistému povrchu spojovaného materiálu při určité teplotě. Naproti tomu **roztékavost** je schopnost tekuté pájky (tavidla) roztéci se při určité teplotě po vodorovném povrchu základního materiálu. Jediná podmínka, která musí být splněna u všech slitin na pájení, je dobré smáčení substrátu. Smáčivost úzce souvisí s povrchovým napětím působícím mezi rozhraními. Povrchové napětí je termodynamická veličina a rovná se množství práce potřebné k zvětšení jednotky plochy povrchu. Při smáčení nabude kapka roztavené pájky takového tvaru, při kterém je povrchová energie systému základní materiál – pájka – tavidlo (atmosféra, vakuum) minimální a mohou tedy působit meziatomové síly.

Smáčivost je první stadium vzájemného fyzikálně-chemického působení atomů (iontů) roztavené pájky s povrchem substrátu. Při smáčení začínají působit meziatomární síly, jejichž účinkem vznikají na místech mezifázového rozhraní vazby, které se rychle rozšiřují po celé ploše styku. Přitom se snižuje volná povrchová energie systému. Vznik intermetalické sloučeniny je nutnou podmínkou dobrého smáčení a vazby pájky se smáčeným kovem. **Intermetalické sloučeniny** se mohou tvořit i po ztuhnutí pájky za nižších teplot než je pájecí teplota, např. difuzí atomů.

Existují rozdílné metody měření smáčivosti mezi pájkami a substráty. Většina z nich jsou kvalitativní a měří pouze konečný výsledek. Jediná metoda, která je kvantitativní a měří také nerovnovážnou situaci, je ponořovací metoda. Během ponořovací procedury je síla působící na vzorek měřena spojitě a umožňuje spojitě sledovat smáčení. Zaregistrovaná síla je výslednicí sil mezi silou smáčení a výtlačnou silou. Z naměřených hodnot je možné vypočítat několik veličin, jako povrchové napětí a stykový úhel. Je také možné zhodnotit kinetické parametry smáčení, jako rychlost a doba smáčení. Výsledek je často prezentován ve formě křivky smáčení. Na obr. 5.17 jsou uvedeny některé typy křivek, které lze použít k charakterizaci výsledků ze zkoušek smáčení. Křivka A představuje dokonalé smáčení. Smáčivost roste okamžitě na maximální hodnotu. Křivka B představuje dobré smáčení. Smáčivost roste rychle na maximální hodnotu. Není praktický rozdíl v kvalitě mezi pájkami s dokonalou a dobrou smáčivostí. Křivka C představuje pomalé smáčení. Smáčivost ještě nedosahuje své maximální hodnoty po 2 sekundách. Pájky s pomalým smáčením vyžadují delší časy pájení. Křivka D představuje špatné smáčení. Smáčení je pomalé a maximální smáčivost je nízká. Křivka E prezentuje případ, kdy smáčení neprobíhá. Povrchové napětí povrchu pájky není porušeno vzorkem a meniskus nikdy nevzroste.



- A** Křivka D představuje špatné smáčení. Smáčení je pomalé a maximální smáčivost je nízká. Křivka E prezentuje případ, kdy smáčení neprobíhá. Povrchové napětí povrchu pájky není porušeno vzorkem a meniskus nikdy nevzroste.
- B** Dobré smáčení
- D** Špatné smáčení
- E** Žádné smáčení

Obr. 5.17 Charakteristické typy křivek při zkoušce smáčivosti (ponořovací metoda)

Všechny pájky na bázi cínu reagují s mědí, železem a niklem za tvorby **intermetalické sloučeniny** na fázových rozhráních. Reagují-li cínové slitiny s mědí (viz obr. 4.3 v kap. 4), vznikají intermetalické fáze **Cu₃Sn** a **Cu₆Sn₅** na fázovém rozhraní (Cu₃Sn blízko Cu substrátu a Cu₆Sn₅ ve styku s pájkou) a někdy i v pájce. Rychlost růstu fází se mění pro různé pájky. Fáze **ε - Cu₃Sn** je vždy velmi tenká. Fáze **η - Cu₆Sn₅** má tvar „dlaždic“.

Tabulka 5.8 Souhrn vlastností bezolovnatých pájek ve vztahu k Sn-Pb

Pájka	Teplota tání [°C]	Smáčivost se substrátem	Pevnost [MPa]	Rezistivita [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Rychlost reakce
SnPb37	183	Dobrá B	21,0	0,1427	Střední
Sn	232	Dobrá (0) B	19,5 (0)	0,1106 (+)	Rychlá
SnCu1	227	Dokonalá (+) A	20,0 (0)	-	Střední
SnCu3	227-310	Dokonalá (+) A	18,8 (0)	0,0990 (+)	Střední
SnAg3,5	221	Dobrá (0) B	20,6 (0)	0,0891 (+)	Střední
SnSb5	235-245	Dobrá (0) B	22,8 (0)	0,1471 (0)	Rychlá
SnZn9	199	Pomalá (-) C	19,0 (0)	0,0959 (+)	Rychlá
SnBi58	138	Žádná (-) D	22,1 (0)	0,4145 (-)	Pomalá

(+)
(+) lepší než SnPb37(0)
(0) tak dobrá jako SnPb37(-)
(-) horší jakost oproti SnPb37

Tavidla pro měkké pájení

Slouží jako pájecí prostředek při spojování kovů. V elektronice mají význam zejména tavidla pro měkké strojní pájení. Tavidla se podílejí nejen na kvalitě spojů, ale jeho zbytky ovlivňují chování zapájených desek s plošnými spoji během životnosti zejména ve vlhkém prostředí a tím i funkce elektronického zařízení. Ke spojení kovů pomocí pájek dojde pouze v případě, když se dostanou do styku odhalené mřížky jednotlivých dvojic kovů. Odstranit z povrchu kovů oxidy, nitridy a zhmožděné povlaky s nečistotami je hlavním úkolem tavidla. Tavidla pro měkké pájení dělíme tradičně na **ostrá a mírná**. Ostrá tavidla obsahují soli, kyseliny nebo organické sloučeniny halogenů a výrazně zlepšují kvalitu pájených spojů. Rozpouštějí snadno oxidy kovů a odhalují kovovou mřížku. Jejich zbytky ale vyvolávají obávanou korozi. Mírná tavidla naproti tomu působí pomaleji, zato nevyvolávají korozi. Do doby, než byl vznik korozních procesů detailně prozkoumán, bylo použito **kalafuny**, která obsahuje pouze stopy iontových nečistot, pro náročné účely přímo zákazníkem předepisováno.

Kalafuna pro přípravu tavidel a pájecích laků

Používá se jako základní složka řady tavidel, pájecích laků a ochranných povlaků pájecích lázní. Protože jde o přírodní produkt, mohou být její vlastnosti kolísavé. Přípravuje se rafinací smůly, která vytéká z ran jehličnatých stromů, zejména borovic.

Kalafunová tavidla

Roztok kalafuny v organickém ředidle je základním tavidlem strojního pájení. Používají se vyšší alkoholy, zejména izopropylalkohol. Tento roztok dobře ulpívá na deskách s plošnými spoji a je možné ho napěnit. Nevyžaduje tedy přidavek dalších příměsí, nezpůsobuje korozi a na povrchu zapájených desek s plošnými spoji vytvoří tvrdý nelepivý lakový povlak. Kalafuna je ve vodě nerozpustná, při pájecí teplotě se nerozkládá. Proto tento druh tavidla nevyvolává korozní reakce ani nezmenšuje elektrický odpor izolantů. Čistící účinek je však velmi malý. Není nutné jej ze zapájených desek odstraňovat.

F-TAM - tavidlo pro strojní měkké pájení vlnou v ochranné atmosféře

Tavidlo F-TAM je tzv. samoaktivující tavidlo nové generace určené pro strojní **měkké pájení vlnou** v ochranné atmosféře. Obsahuje výhradně syntetické organické materiály definovaného složení a čistou vodu. Tavidlo zcela bez halových prvků a bez iontů alkalických nebo jiných kovů má obvykle pH 6 až 6,5. Tavidlo má vysokou smáčivost bez použití organických ředidel, vyznačuje se pohyblivostí účinných látek. Jeho pájecí schopnost postupně narůstá s teplotou při procesu pájení. Vyznačuje se úplným rozkladem a odpařením všech složek a produktů po procesu pájení při obvyklých pájecích teplotách. Při procesu rozkladu a odpařování reziduí po pájení se jako poslední odbourává aminová skupina, která působí v konečné fázi pájení a následném chladnutí antikorozivně. Tavidlo F-TAM je nekorozivní ve všech fázích aplikace, tj. při nanášení, zasychání, ohřevu, styku s roztavenou pájkou a následném termickém rozkladu, nezanechává zbytky na pájeném výrobku, neznečišťuje pájku. Je netoxické, nekarcinogenní a nehořlavé. Při manipulaci s ním nevzniká nebezpečí pro osoby ani pro životní prostředí. Tavidlo F-TAM se při obvyklých teplotách pájení rozkládá na plynné zplodiny a zcela se odpaří. Vzniklé zplodiny nejsou toxické anebo se jedná o zplodiny v biologicky neškodné koncentraci. Při pájení vznikají: vodní pára, oxid uhličitý, molekulární dusík, stopové množství čpavku.

Nové technologie pájení

V současné době se při výrobě elektronických zařízení používají vesměs desky s plošnými spoji, do jejichž pájecích otvorů se zasunou přívody elektronických součástek a strojně se zapájí pomocí pájek a tavidel. Materiály

přívodů jsou složeny z různých kovů a slitin a na svém povrchu zušlechtěny povlakem kovu, které zlepšují pájitelnost a klimatickou odolnost. Jednotlivé soustavy mají různé vlastnosti. Největší důraz se klade na jejich dobrou smáčivost pájkou a na klimatickou odolnost.

Rozhodující pro vytvoření úspěšného spoje je vznik intermetalických sloučenin na rozhraní podkladový kov - povlak. Desky plošných spojů, zejména dvouvrstvé a vícevrstvé, se cínují nebo opatřují povlakem ze slitiny Sn60Pb většinou galvanicky. Jako minimální tloušťka se volí 15 μm . Při galvanickém cínování nedochází k teplotnímu zatížení, a proto nevznikne ani difuzní přechod. Ten vzniká až při pájení. Jestliže byl ale podklad znečištěn, objevují se potíže se smáčením. Použitím aktivovaného vyhřívaného oleje na tavicí teplotu lázně dosáhneme nastavení galvanického povlaku. Tyto parametry se snadněji nastavují, použijeme-li tento olej ve formě vlny, jak ji známe při pájení, než když použijeme technologii ponořování desky plošných spojů do horkého oleje. Existují i jiné metody natavování galvanického povlaku na deskách s plošnými spoji, jako je infračervený ohřev, protahování desek vyhřátými válci apod. Z těchto technologií se dnes převážně používá postup HAL, který spočívá v ponoření desky plošných spojů opatřené nepájivým lakem do roztavené pájecí lázně SnPb a odstranění přebytku SnPb horkým vzduchem.

Dynamický rozvoj elektroniky a zvláště pak mikroelektroniky vedl k vývoji celé řady nových technologií včetně laserového pájení elektronických prvků do stále hustších sítí elektronických obvodů.

Pro pájení se nejprve používaly pevnolátkové Nd:YAG lasery, pracující na vlnové délce 1064 nm, kde docházelo k příznivé absorpci paprsku v materiálu pájky. Vedle těchto laserů přicházejí v poslední době do obliby i výkonové diodové lasery. Odlišný profil paprsku, kdy oproti kruhovému profilu obvyklému u jiných typů laserů jde zde spíše o pravoúhlý průřez s téměř konstantním rozdělením intenzity záření, technologii pájení lépe vyhovuje a při správném směřování paprsku umožňuje jak předehřev pájených míst ještě před nanášením pájky, tak i samotnou natavenou pájku držít déle v tekutém stavu.

Doposud se užití laseru k pájení většinou omezovalo na technologii pájení na měkko, oblíbenou zvláště při výrobě elektroniky, osazování plošných spojů, pájení nebo odletování elektronických prvků u technologie SMT, kde citlivé elektronické komponenty nesmí být vystaveny žádnému tepelnému zatížení.

Pájení ultrazvukem

Pájené místo se i s roztavenou pájkou vystaví mechanickým kmitům o frekvenci 5 až 100 kHz, čímž se oxidová vrstva hlavně na lehkém kovu rozruší a umožní spojení. Přístroje pro ultrazvukové pájení mohou být vytvořeny jako pájedlo nebo jako ponořovací lázeň. Pájedlo je pevně spojeno s magnetostrikčním vibrátorem z niklového plechu, který předává teplo. Vinutím protéká vf. proud, vyráběný ve zvláštním generátoru a rozkmitávající vibrátor; pájedlo je ohříváno vířivými proudy.

5.3.3 Tvrdé pájky

Pájky s teplotou tání nad 500 °C (tzv. tvrdé pájky) slouží k pájení mědi, oceli, litiny, niklu apod. Tvrdým pájením lze spojovat i jiné kovy a slitiny tající za vyšší teploty. Na tvrdo se pájejí spoje, které mají být pevné i při vyšších teplotách, houževnaté, odolné proti únavě a korozi.

Nejobvyklejší tvrdé pájky jsou **pájky mosazné s přísadami niklu, stříbra** a jiných prvků, např. normalizovaná pájka **Ms60-Ag** (teplota tání 870 až 900 °C), **MsNi8, Ms60-Si-Sn** atd. **Stříbrné pájky** s menším obsahem stříbra se používají k spájení tlustších kusů z mědi a jejich slitin a nízkouhlíkových ocelí. **Stříbrné pájky** mají nižší teplotu tání než mosazné pájky, spoje mají dobré mechanické vlastnosti a odolávají chemickým vlivům. K pájení hliníku a jeho slitin slouží obvykle **tvrdá hliníková pájka**, která je slitinou Al s křemíkem. Při pájení slinutých karbidů a oceli se často používá čisté mědi nebo slitiny Cu-Ni.

Tvrdé pájky se vyrábějí z výchozích surovin o čistotě minimálně 4N. Taví se ve vakuu a jsou proto prosté oxidů. Pájí se výhradně bez tavidel ve vakuu nebo v ochranné atmosféře. Tvrdé pájky určené pro výrobu elektroвакуových zařízení nesmí kromě toho obsahovat ani ve stopách kovy, které mají vyšší tlak par při teplotách okolo 400 až 550 °C, než je asi $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa. Dodávají se podle povahy slitiny ve formě odlitků, drátů, pásků, výseků a prášků. Výborné pájecí vlastnosti vykazují pájky s obsahem drahých kovů, např. **paládiové pájky**.

Základní rozdělení tvrdých pájek

- Mosazné pájky** podle ČSN 42 32.. a ČSN 42 33.. jsou slitiny Cu-Zn. Patří mezi ně i mosaz **Ms54**. Používají se k pájení mědi, bronzů, mosazí, litiny a oceli.
- Hliníkové pájky** pro pájení hliníku natvrdo jsou slitiny s velkým obsahem hliníku, nejčastěji slitiny **Al-Si** s dalšími přísadami. Spoje však snadno korodují.
- Stříbrné pájky** podle ČSN 42 38.. obsahují stříbro v různém množství. K pájení natvrdo se používá čisté stříbro, slitiny **Ag-Cu** a **Ag-Cu-Zn**. Stříbrnými pájkami se pájí nikl a jeho slitiny, měď a její slitiny.

- d) **Zlaté pájky** s obsahem zlata a dalších přísad stříbra, mědi a niklu slouží k pájení zlata. Slitina **Au-Cu** se používá ve vakuové elektrotechnice.
- e) **Platinové pájky** obsahují platinu a stříbro.
- f) **Paládiové pájky** obsahují kromě paladia ještě stříbro, měď, popř. nikl a mangan.
- g) **Tvrdé pájky pro velmi vysoké teploty**

Mosazné pájky

Tvrdé pájky z mědi a jejich slitin jsou nejběžnější. K mosazným pájkám je třeba také zařadit čistou měď, která se používá k spájení oceli v pecích s ochranou atmosférou. Tavicí teplota mosazných pájek klesá, zvětšuje-li se obsah zinku, zároveň však roste i křehkost. Proto se větší obsah Zn než 65 % nedoporučuje. Pomalým ohříváním mosazných pájek vzniká pórovitost, neboť se odpařuje zinek a pájka mění své složení. K pájení mosazí s větším obsahem zinku se pak doporučuje pájka z fosforové mědi Cu-P8, která má i bez přísady stříbra nízkou tavicí teplotu (710 °C). Tato pájka je však pro normální pájení oceli nevhodná, neboť spoje jsou křehké. Přísada stříbra v mosazných pájkách zvětšuje jejich tekutost a přilnavost a zároveň omezuje pórovitost spoje. Proto se hojně používá pájky (**Ms-60 Ag**). Pájka s přísadou niklu je pevná a houževnatá. Mosazné pájky jsou vhodné pro pájení malých součástí s málo rozdílnými průřezy, např. z oceli, litiny, mědi a jejich slitin a pro připájení destiček ze slinutých karbidů.

Stříbrné pájky

Výhodou pájek se stříbrem jsou vesměs nižší tavicí teploty, větší pevnost a lepší houževnatost a odolnost proti korozi. Přísadou stříbra se mění i jejich barva, což je důležité např. v klenotnictví. Do běžných pájek se přidává až 65 % Ag. S rostoucím obsahem stříbra klesá tavicí teplota, zlepšuje se houževnatost a elektrická vodivost. Přehled o používaných typech stříbrných pájek je uveden v tab. 5.9.

Charakteristika stříbrných pájek: poměrně nízká teplota tání, poskytují pevnější a houževnatější spoje, jsou chemicky odolnější než pájky mosazné.

Pro slitiny mědi vyžadující nízkou pájecí teplotu jsou vhodné stříbrné pájky s přidavkem fosforu. Velmi pevných spojů i u oceli nerezavějících se dosahuje pájkou s vhodnou kombinací Ni, Mn a Ag. Přísadou Cd se dále snižuje teplota tavení a spoje jsou pevnější, aniž ztrácejí na houževnatosti.

Tvrdé stříbrné pájky jsou vhodné pro pájení mědi a jejich slitin, niklu a jeho slitin, oceli, nerezavějící oceli, kujné a šedé litiny, slinutých karbidů, kovové keramiky, wolframu, tantalu, molybdenu a titanu. Jsou vhodné i pro velké součásti a spoje. Používají se např. pro pájení Cu trubek, kterými protéká velký el. proud a jsou mechanicky a tepelně silně namáhány (Cu krystalizátory v plazmových a obloukových pecích).

Tab. 5.9 Stříbrné pájky (dle ČSN 42 38..)

Slitina	Chemické složení v hm. %, zbytek Zn				Teplota pájení [°C]	Použití
	Ag	Cu	Cd	Jiné		
Ag10CuZn	9,7–10,3	52,0–54,0	-	-	850–900	Tlustostěnné části
Ag15CuZnP	14,7–15,3	78,5–80,5	-	P 4,0–6,0	800–850	Tenké a střední plechy z mědi
Ag25CuZn	24,7–25,3	39,0–41,0	-	-	880–920	Jemné pájení slitin z mědi
Ag30CuZnCd	29,7–30,3	40,0–42,0	2,5–3,5	-	810–850	Tlakem namáhané stroje z mědi a slitin mědi
Ag45CuZn	44,5–45,5	29,5–30,5	-	-	750–800	Slitiny mědi, nerez. oceli, tenkostěnné odlitky, pásové pily
Ag50CuZnCd	49,5–50,5	19,5–20,5	19,5–20,5	-	680–740	Stříbro a slitiny stříbra, měděné vodiče
Ag60CuZn	59,5–60,5	26,0–27,0	-	-	760–800	Slitiny stříbra, mědi, pásové pily
Ag66CuZn	65,5–66,5	26,5–28,5	-	-	770–820	Spoje v elektrotechnice
Ag28,5Cu – MnNiZn	28–29	40–41	Mn 5,5–6,5	Ni 3,0–4,0	750–780	Nerez. oceli, pevné nástrojové spoje
Ag99,5	99,5	-	-	Pb max 0,3	960–1000	Spoje v elektrotechnice

Zlaté pájky – viz tab. 5.10

Zlato má jako pájka nebo ve slitinách s ostatními kovy zcela mimořádné vlastnosti. Hlavní důvodem je okolnost, že na svém povrchu netvoří oxidy. Zapájený spoj je korozně odolný a snáší velké změny teplot. Kromě toho je velmi duktilní (tažné, tvárné). Zlato se používá také jako difuzní pájka. Ve formě fólie nebo drátu se jím dají difuzně spájet měděné díly nebo díly poměděné při teplotě okolo 450 až 550 °C, tedy při teplotě, pro kterou je k dispozici málo pájek. Zapájený spoj snese teplotu až 800 °C. Difuzním pájením se spojují také **zlaté mikrodráty** s podkladem opatřeným hliníkovým napařeným povlakem. Tímto postupem se připravuje převážná většina spojů polovodičových čipů s vnějšími kontakty.

Tab. 5.10 Speciální tvrdé pájky vyráběné firmou Degussa

Chemické složení [%]				Pájecí teplota [°C]	Použití pro materiál (+ vhodné, - méně vhodné)									
Ag	Au	Cu	Ostatní		Cu	Ni	CuNi	NiCu	ocel	FeCo	FeNi	FeCr	Kovar	MoW
33	54		13 Ge	570	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
42		33	25 Sn	640	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
60		27	13 In	720	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
72		28		780	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
20	60	20		850	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	80	20		890	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	82		18 Ni	950	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
		90	10 Ge	1000	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
	35	65		1020	-	+	-	+	+	+	+	+	+	
	35	62	3 Ni	1030	-	+	-	+	+	+	+	+	+	-
		100		1090		+	+	+	+	+	+	-	+	-

Eutektická slitina zlata s cínem **AuSn20** má pájecí teplotu 280°C. Používá se ve formě výseků pro vakuově těsné spojování kovarových dílů předem pozlacených, např. při hermetickém uzavírání keramických pouzder. Tato slitina vykazuje ze všech měkkých pájek nejlepší vakuovou těsnost zapájeného spoje a odolnost vůči náhlým změnám teplot. **Slitina zlata s antimonem nebo křemíkem** se používá ve formě fólií jako reaktivní pájka pro spojování křemíkových čipů s postříbřeným nebo pozlaceným povlakem při výrobě polovodičů a integrovaných obvodů. Reakce proběhne působením zvýšené teploty a ultrazvuku na vzduchu. Tvrdé pájky s obsahem zlata se vyznačují výbornou smáčivostí k řadě pájených kovů a slitin.

Paládiové pájky – viz tab. 5.11

Paládium zlepšuje významně pájecí vlastnosti tvrdých stříbro-měděných a nikl-manganových pájek. Pájené spoje mají vysokou mechanickou pevnost v žáru, jsou duktilnější a mají větší odolnost vůči korozi.

Tab. 5.11 Chemické složení a vlastnosti tvrdých paládiových pájek dodávaných firmou Engelhard

Chemické složení (%)					Pájecí Teplota
Pd	Ag	Cu	Ni	Mn	
5	68,4	26,6	-	-	815
10	58,5	31,5	-	-	860
20	52	28	-	-	905
15	65	20	-	-	905
25	54	21	-	-	955
5	95	-	-	-	1015
18	-	82	-	-	1095
20	-	55	15	10	1110
21	-	-	48	31	1125
20	75	-	-	5	1120
33	64	-	-	3	1220
60	-	-	40	-	1250

Nejdůležitější vlastností paládia je inhibiční účinek na difuzi stříbro-měděných pájek do slitin FeNi a slitin typu FeNiCo. Tyto vlastnosti určují spolu s vysokou cenou paládia a stříbra použití paládiových pájek na náročné spolehlivé spoje tepelně velmi zatěžované.

S výhodou se těmito pájkami spojují slitiny FeNi a FeNiCo navzájem i s mědí a jejími slitinami, dále titan, zirkonium, berylium, wolfram, molybden a nerez oceli. Jsou vhodné i pro spojování pokovené keramiky s kovy na tvrdo. Pájí se nejčastěji v pecích s ochrannou atmosférou bez použití tavidla.

Tvrdé pájky pro velmi vysoké teploty

Jedná se o pájky, které mají pájecí teplotu nad 1000°C, popř. 1500°C (tab. 5.12). V úvahu přicházejí v podstatě kovy a karbidy s vysokou teplotou tání, zejména wolfram a molybden a kovy platinové skupiny.

Tab. 5.12 Tvrdé pájky s vysokou a velmi vysokou pájecí teplotou

Druh pájky	Teplota tání [°C]	Spojované kovy	Poznámka
Tantal (fólie 20 až 40 µm)	2996	W/W	pájecí teploty se dosáhne použitím svařovacího zařízení s wolframovými elektrodami ve vakuu nebo pod vodou
Niob	2500	W/W W/Mo Mo/Mo	
Rhodium	1970	W/Mo	plochy určené k pájení předem pokryt rhodiem ve vodíkové atmosféře
Zirkonium (fólie 20 až 40 µm)	1860		
Platina (fólie 30 až 40 µm)	1770	W/W W/Mo Mo/Mo	vzniknou pružné spoje zatěžitelné do teploty 1600 °C ve vodíkové atmosféře
Paládium	1550		
ZrRh25	1500		

Pro pájení při teplotě pod 2000 °C se nejčastěji používá zirkoniová pájka, která uspokojivě spojuje kovy s vysokou teplotou tání, které byly předem pokoveny rhodiem. Vynikající smáčivostí se vyznačuje systém ZrRh. Jako nejvýhodnější se doporučuje pájka ZrRh25 s pájecí teplotou okolo 1500 °C.

Tavidla pro tvrdé pájky

Nejběžnějším tavidlem při pájení na tvrdo je **borax a kyselina boritá**. Boraxem se odstraňují oxidy při nižších teplotách než kyselinou boritou (asi 800 °C), a proto ho lze používat při pájení stříbrnými pájkami. Běžná tavidla jsou směsí z boraxu a kyseliny borité v různém poměru. Doporučuje se používat boraxu bezvodého, jinak ztrácí při ohřevu krystalovou vodu, bobtná, prská a ztěžuje pájení. Přídavek alkoholu do boraxové směsi zabrání pohlcování vody kalcinovaným boraxem. Průmyslově se vyrábějí tavidla obsahující účinné chloridy (chlorid lithný), dále sodu, potaš, oxid křemičitý apod. Odstupňováním přísad se řídí reakční teplota tavidla a přizpůsobuje se pájce. Tavidla, která musí účinně rozrušovat velmi stálé oxidy, jak je tomu např. u slitin hliníku, ocelí bohatých na chrom a křemík, se skládají převážně z chloridů a fluoridů alkalických kovů. Zbytky tavidel jsou vesměs hygroskopické a musí se po pájení odstranit. Jinak nastává zhoubná koroze spoje. Při pájení šedé litiny je třeba odstranit ze spájených povrchů grafit, čehož se dosahuje přidávkem železných pilin do boraxu nebo zvláštními tavidly.

5.4 TĚŽKÉ NÍZKOTAVITELNÉ KOVY

Do skupiny nízkotavitelných (těžkých) neželezných kovů patří zinek (Zn), kadmium (Cd) a rtuť (Hg) z II.B skupiny, galium (Ga), indium (In) a thalium (Tl) z III.B skupiny, cín (Sn) a olovo (Pb) ze IV.B skupiny a dále antimon (Sb) a bismut (Bi) z V.B skupiny. V tab. 5.13 jsou uvedeny některé významné vlastnosti této skupiny kovů.

Tab. 5.13 Vybrané fyzikální vlastnosti těžkých nízkotavitelných kovů Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi

Vlastnost	Zn	Cd	Hg	Ga	In	Tl	Sn	Pb	Sb	Bi
Z [1]	30	48	80	31	49	81	50	82	51	83
A_r [kg·mol ⁻¹]	65,38	112,4	200,59	69,72	114,82	204,37	118,69	207,19	121,8	208,98
ρ_s [kg·dm ⁻³]	7,13	8,65	13,56	5,91	7,31	11,85	7,3	11,34	6,68	9,75
t_m [°C]	419,6	321,1	-38,84	29,77	156,6	304	232	327,5	630,8	271,4
t_v [°C]	906	765	356,9	2205	2080	1460	2270	1740	1750	1560
ΔH_m [J·mol ⁻¹]	7322	6192	2295	5590	3283	4271	7029	4774	19874	11297
ΔH_v [kJ·mol ⁻¹]	129,8	112,1	61,45	285,0	237,0	195,1	302,3	196,4	206,0	324,4
Valence [1]	2	2	2	3	3	3	4	4	5	5
Mřížka při 20 °C	HTU	HTU	Rhom	Orto	FCT	HTU*	Tetr*	KPC	Rhom	Rhom
λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	113	97,5	8,21	33,49	83,7	47	62,8	33,6	25,9	8,2
$\alpha \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	30,2	30,8	60,4	18	32,1	29,9	22	28,9	11,0	13,4
ρ [μΩ·cm]	5,916	6,83	95,9	174	8,37	18	12,6	20,6	39,0	106,8
$\alpha_R \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	4,4	4,3	1,0		5,2	5,2	4,6	4,2	5,1	4,6
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	388	232	140	371	233	129	228	129	207	122

Vysvětlivky: Z – protonové číslo prvku, A_r – atomová hmotnost, ρ_s – hustota při 25 °C, t_m – teplota tání, t_v – teplota varu, ΔH_m – molární entalpie tání, ΔH_v – molární entalpie varu, λ – koeficient tepelné vodivosti při 20 °C, α – teplotní součinitel délkové roztažnosti při 20 °C, typ mřížky: Rhom – rhombická (trigonální), Orto – ortorhombická (kosočtverečná), FCT – tetragonální plošně centrovaná, Tetr – tetragonální, * – fázová transformace (změna krystalické mřížky), ρ – rezistivita při 20 °C, α_R – teplotní součinitel el. odporu při 0 až 100 °C, c – měrné (specifické) teplo při 25 °C.

5.4.1 ZINEK (Zn)

Vlastnosti zinku:

Zinek je bílý, stříbřitě lesklý kov. Krystalizuje v soustavě šesterečné (hexagonální) s nejtěsnějším uspořádáním (typ HTU). Jeho hustota je asi 7,13 kg/dm³, teplota tání 419,6 °C, teplota varu 906 °C. Pevnost litého zinku se pohybuje kolem 30 MPa, tvářeného kolem 150 až 200 MPa. Za normální teploty je zinek křehký, při teplotě 100 až 150 °C se dá kovat, válcovat a táhnout v drát, při 200 °C je opět křehký. Malá tvárnost zinku souvisí s tím, že zinek má šesterečnou atomovou mřížku. Oproti jiným kovům nenastává u zinku tvářením za studena zpevnění, protože jeho rekrystalizační teplota je blízká normální teplotě. Obrobitelnost zinku je špatná, neboť se maže, dá se však dobře slévat a pájet. Odolnost zinku proti povětrnostním vlivům je dobrá. Na suchém vzduchu je skoro stálý, na vlhkém vzduchu se na povrchu vytvoří povlak zásaditého karbonátu (uhličitanu) ZnCO₃, který zinek před další korozi chrání. Proti všem kyselinám i zásadám je zinek málo odolný. Více než třetina zinku se spotřebuje k pozinkování a přibližně totéž množství k výrobě mosazí, značné množství se zpracuje na plechy, na slitiny a na sloučeniny zinku.

Slitiny zinku:

Hexagonální struktura zinku zapříčiňuje anizotropii některých fyzikálních a mechanických vlastností: pevnost ve směru hlavní osy 50 MPa, ve směru kolmém 15 MPa. Dochází u něho k tečení za normální teploty. Příměsi výrazně ovlivňují Zn hlavně jeho tvrdost (hlavní příměsi Fe, Pb, Cd, Sn).

Dělení Zn podle stupně čistoty

Zn jemný 99,5 ÷ 99,99 % - pro tvářené Zn slitiny a plechy pro polygrafický průmysl

Zn rafinovaný 98,5 ÷ 99 % - pro pozinkovací lázně a běžné slitiny Cu

Surový hutní Zn 97 % - pájky, slévárenské slitiny mědi

Slévárenské slitiny Zn: **Zn - Al** - zejména pro lití pod tlakem (4 hm. % Al)

Zn - Cu

Zn - Al - Cu

Použití zinku:

Zinek patří mezi důležité průmyslové kovy a v čisté formě se používá zejména v oblasti protikorozní ochrany. Více než třetina zinku se spotřebuje k elektrolytickému **pozinkování**, např. plechů, trubek, drátů a přibližně totéž množství k výrobě **mosazí**, značné množství se zpracuje na plechy, na slitiny a na sloučeniny zinku. Ze zinku se vyrábějí **elektrody elektrochemických zdrojů proudu**, jako jsou **články Leclancheovy** (záporná elektroda) nebo suché neboli **uhlozinkové články** a nově i **akumulátory stříbrozinkové**. Ze **slitin zinku se používá** slitina **Zn – Pb – Cd** s obsahem cca 0,5 % Pb a 0,2 % Cd, v **polygrafickém průmyslu** na autotypické a ofsetové desky. Pro **lití pod tlakem** jsou vhodné slitiny zinku asi se 4 % Al, 0,5 až 3 % Cu a malou přísadou Mg.

Zinek je součástí polovodičových sloučenin typu $A^{IV}B^{VI}$, např. ZnS (**luminiscenční diody**), ZnS a ZnSe (**elektroluminiscenční displeje**). Používá se dále při výrobě magneticky měkkých feritů, jako ferity **Mn-Zn** pro frekvenci do 2 MHz a ferity **Ni-Zn** pro frekvenci 2 až 200 MHz, které slouží pro záznamové a čtecí hlavy a feritů s pravoúhloú hysterezní smyčkou **Mg-Mn-Zn a Li-Ni-Zn**.

Při výrobě kondenzátorů s metalizovaným papírem se zinek napařuje ve vakuu na lakovaný papír jako elektroda kondenzátoru.

5.4.2 KADMIUM (Cd)

Vlastnosti kadmia:

Kadmium je měkký, plastický, stříbřitě bílý kov. Má poměrně nízkou teplotu tání 321,1 °C a teplotu varu 765 °C. Je to kov krystalizující v HTU soustavě. Ohyb hrubozrnného kadmia je doprovázen praskáním, podobně jako je tomu při ohybu cínu, což svědčí o rozsáhlém dvojčatění. Za studena tvářené kadmium rekrystalizuje při normální teplotě. Svou krystalickou stavbou, mechanickými a některými jinými vlastnostmi se kadmium podobá nejvíce zinku. Jeho pevnost je asi 65 až 95 MPa, tažnost A_{10} asi 50 % až 20 %, tvrdost **HB** 21 až 23.

V čistém suchém vzduchu zachovává kadmium svůj bílý kovový lesk, který však ztrácí ve vlhkém prostředí, v němž se na jeho povrchu vytváří ochranná vrstvička oxidu. V městské průmyslové atmosféře je korozní odolnost kadmia snížena při přítomnosti SO_2 nebo SO_3 . Podobně jako např. olovo, rtuť a mangan je také kadmium **jedovaté**. Otravy kadmiiem, na rozdíl od uvedených kovů, nebývají chronické, mají však často vážnější průběh.

Slitiny kadmia:

S většinou kovů tvoří kadmium tvrdé a křehké sloučeniny. S kovy jemu blízkými v periodické soustavě tvoří kadmium slitiny, které mají technické použití jako pájky nebo slitiny s nízkou teplotou tání.

Ložiskové kadmiové slitiny, které obsahují nejméně 97 % kadmia, mají nízký koeficient tření, vysokou pevnost a houževnatost i za zvýšených teplot a jsou dostatečně tvrdé. Mají poměrně vysokou teplotu tání. Na rozdíl od ložiskových slitin cínových nebo olovených odolávají lépe únavě. Mají dobrou adhezi k ocelovým podložkám, jsou dostatečně houževnaté, aby se snadno přizpůsobily hřídeli a nemají sklon k praskání. **Slitiny s niklem** mívají 1 až 1,6 %, obvykle 1,3 % Ni. Struktura těchto slitin se podobá struktuře cínových kompozic. V menší míře se používá slitin **kadmium-stříbro-měď**, obsahující 0,5 až 2,25 % stříbra a 0,25 až 0,50 % mědi. Kostrou ložiska je v tomto případě tvrdá fáze Cd_3Cu . Stříbro tvoří s kadmiiem tuhý roztok a zvyšuje jeho pevnost a houževnatost. Měď tím, že vytváří tvrdé a křehké sloučeniny, dodává ložisku tvrdost, avšak na úkor jeho houževnatosti.

Měkké a tvrdé pájky kadmiové pájky jsou většinou ternární slitiny s cínem a olovem, které se dobře uplatňují vedle obvyklých pájek cínových. Jako tvrdé pájky pro pájení ocelí i neželezných kovů se s výhodou užívá pájek s přísadou **stříbra**, tvořících pevné a těsné spoje, odolné proti korozi. Převážná většina pájek tohoto druhu má vysoký obsah stříbra, takže svým charakterem patří ke slitinám stříbra, kde jsou také tyto pájky uvedeny.

Použití kadmia:

Největší množství kadmia (asi 58%) se spotřebuje v povrchové ochraně kovů, především na **pokovování slitin železa**. Kadmium se používá k povrchové ochraně především ocelových předmětů. Výrobky se kadmiiem elektrolyticky. Asi 9 % kadmia se používá na výrobu **různých slitin**, jako jsou **nízkotavitelné slitiny, měkké pájky a ložiskové kovy**. Zbytek kadmia se spotřebuje na výrobu různých **chemických sloučenin**, především užívaných na výrobu barviv, ve fotografickém průmyslu na výrobu různých chemických reagentů a technicky důležitých sloučenin.

Zvláštní použití nachází kadmium ve výrobě **nikl-kadmiových baterií**. Baterie jsou sice asi 3krát dražší než baterie normální, avšak jejich výhoda **záleží** především v jejich prakticky neomezené životnosti, odolnosti proti nárazům, zkratům a širokém pracovním tepelném rozsahu od -50 do +70 °C. Nikl-kadmiové baterie jsou alkalické, s různou náplní. U **nikl-kadmiových akumulátorů** tvoří kadmium jednu elektrodu. Amalgam kadmia, tj. kadmium rozpuštěné ve rtuti, je jednou z elektrod **Westonova normálového článku**.

Další aplikace kadmia:

Cu + přídavek Cd – trolejové dráty

Ag + CdO – kontakty

Sloučeniny **CdTe, CdSe, Cd_xHg_{1-x}Te** – optoelektronika, **detektory záření** v širokém rozsahu vlnových délek.

5.4.3 RTUŤ (Hg)

Vlastnosti rtuti:

Rtuť je jediným známým kovem, který je za normální teploty v kapalném stavu. Krystalizuje při teplotě - 38,8 °C. Díky své objemové roztažnosti a nesmáčivosti se sklem je výhodnou náplní pro **barometry, manometry, teploměry a různé měřicí přístroje**. Rtuť a zvláště její páry jsou značně jedovaté, což do určité míry ztěžuje práci s tímto kovem. Rozpouští kovy Zn, Sn, Pb, Cd, Ag, Au, Mg, Cu a Al a vytváří s nimi slitiny – **amalgamy**. Rtuť je špatným vodičem tepla a elektrického proudu. Na suchém vzduchu je stálá a ve zředěných kyselinách se nerozpouští. Rtuť nereaguje se sklem, křemenným sklem, ocelmi, slitinami FeNi, wolframem a grafitem.

Slitiny rtuti:

Rtuť tvoří s četnými kovy amalgamy, které bývaly velmi oblíbeny, dnes se jich však v technické praxi používá poměrně málo. K výrobě zrcadel se používalo **amalgamu stříbrného**. Na tmelení kovů se používá **amalgam měděný**. K dezinfekci a ochraně různých anatomických preparátů se užívá **amalgamu bismutového**. V zubním lékařství se stále uplatňuje rtuť na výrobu **stříbrných amalgamů**, za něž nebyla dosud nalezena náhrada. Rtuť netvoří amalgamy jen s V, Te, Nb, Mo, Cs, Ta, W. V metalurgii čistých kovů se ukazuje možnost oddělovat od sebe kovy, jejichž schopnost tvořit amalgamy se rtutí je různá. Např. se dá uvažovat o separaci mědi od niklu, zinku od železa, olova od antimonu apod.

Použití rtuti:

Elementární rtuť - náplně **teploměrů, tlakoměrů, speciálních vypínačů, výbojek** apod. Převážná část rtuti se spotřebuje ve výrobě různých fyzikálních a elektrotechnických přístrojů jako jsou **teploměry, tlakoměry, usměrňovače, spínače, regulátory, výbojky, rtuťové lampy**. Dále se používala jako pohonná kapalina pro **difuzní vývěvy**, ale také jako **chladicí médium** v některých **energetických zařízeních**. Dnes je nahrazena minerálními oleji. Rtuť tvoří kladnou elektrodu **Westonova normálového článku**. Používá se též při výrobě **galvanických rtuťových článků** nebo na **kontakty**.

Sloučeniny **HgS, HgTe, HgSe, Cd_xHg_{1-x}Te** – **detektory záření** v širokém rozsahu vlnových délek.

5.4.4 GALIUM (Ga)

Vlastnosti galia:

Galium je poměrně měkký, tažný, bílý, lesklý kov s modrošedým nádechem. Taje při **29,78 °C**, patří ke kovům s **největším skupenským teplem tání** 80,22 kJ.kg⁻¹. Kapalně galium smáčí velmi dobře téměř všechny kovy. Tato jeho vlastnost souvisí s jeho velmi značnou difuzní schopností. Roztavené galium zůstává po ochlazení dlouho v kapalném stavu, není-li naočkováno částičkou tuhého kovu; jinak může zůstat kapalně po dobu několika měsíců. Pouhá stopa galia na povrchu hliníku vyvolá ihned lokální křehkost hliníku, protože galium se rychle dostává difuzními pochody na hranici zrn základního materiálu. Chemickými vlastnostmi se galium podobá hliníku. Za normální teploty je na vzduchu stálé, avšak chlor a brom na ně působí velmi prudce již za chladu.

Slitiny a sloučeniny galia:

Sloučeniny galia s prvky V.B skupiny se používají jako polovodičový materiál zejména v oblasti optoelektroniky. Zde se uplatňují v průmyslovém měřítku zejména sloučeniny GaP a GaAs, v menší míře GaSb, z nichž se vyrábějí **diody**, příp. **tranzistory**. Krystaly **GaAs** slouží jako detektor v oblasti **velmi krátkých vln** a pracují při teplotách 300 až 500 °C a frekvencích až 2 GHz. **GaP** lze použít až do teplot nad 500 °C při frekvenci 10,1 GHz. Obě tyto sloučeniny našly významné uplatnění jako **laserové diody LED a LD**. Diody **GaSb** jsou citlivé až v oblastech **mikrovlnného záření**.

Sloučenina **V₃Ga** vykazuje supravodivé vlastnosti pod kritickou teplotou 16,5 K.

S kovy jako Bi, Sn, In a Cd tvoří řadu slitin o velmi nízké teplotě tavení. Slitina **Ga-25 % In** taje při 16 °C, slitina **Ga-18 % Sn** při 20 °C, čehož se využívá při výrobě **tepelných pojistek a ochrany elektrického vedení**.

Použití galia:

Technické použití galia je velmi omezené, i když jeho zvláštní fyzikální vlastnosti jsou předmětem stálého studia. Důvodem malého použití je jeho značně **vyšoká cena**. Hlavní jeho uplatnění je v moderní elektrotechnice. Užívá se jako polovodič vedle germania a křemíku. Přítomností atomů galia v krystalové mřížce germania nebo křemíku vzniká **polovodič typu P** (vytváření děrové vodivosti). Stále větší množství galia se používá v **konstrukci slunečních baterií**.

Některé jeho sloučeniny mají dobré supravodivé vlastnosti. Galium se používá také při výrobě vysoce kvalitních zrcadel a všude tam, kde lze jím nebo jeho slitinou nahradit rtuť. Plní se jím křemenné teploměry pro vysoké teploty.

5.4.5 INDIUM (In)

Vlastnosti india:

Indium je stříbrobílý kov silného lesku. Svými vlastnostmi se nejvíce podobá cínu, částečně i zinku. Je velmi tvárné a měkké, takže se dá snadno krájet nožem. Jeho tvrdost je menší než tvrdost olova. Snadno se také taví (při 156,6 °C), ale teplotu varu má velmi vysokou (více než 2000 °C).

Na suchém vzduchu si indium zachovává lesk, za tepla se na něm tvoří tenký povlak a teprve nad teplotou tání se začíná silněji oxidovat. Zahříváno s chlorem živě hoří. Také s ostatními halogeny a sírou se slučuje přímo.

Použití india, jeho slitin a sloučenin:

Nejvíce india se spotřebovává na **pokovování ložisek** pro značně namáhaná ložiska leteckých a naftových motorů. Přísada india zvyšuje pevnost a tvrdost zlata, čehož se využívá u **dentálních slitin**. Indium tvoří některé z hlediska moderní techniky důležité sloučeniny. Jsou to oxidy, selenidy, telluridy a sulfidy používané jako **polovodiče, termistory, fotobuňky**.

V **polovodičích typu P** se germanium nebo křemík legují vyčištěným indiem. Ze sloučenin **indium-arsenid** nebo **indium-antimonid** se zhotovují **Hallovovy sondy** využívající Hallova jevu.

Přísada india snižuje teplotu tání snadno tavitelné slitiny **Woodův kov**. Slitina s **50 % In a 50 % Sn** smáčí v roztaveném stavu sklo a používá se na **vakuové těsnění a spoje skla**. Podobné vlastnosti mají i slitiny **In s Pb a Au**, smáčejí dobře sklo; použití pro zatavování kovových součástek do skla.

Jako perspektivní se jeví jeho částečná náhrada za olovo u nových typů **bezolovnatých pájek**. Nevýhodou je značně vysoká cena, která dosahuje hodnoty vyšší než u stříbra.

5.4.6 THALIUM (Tl)

Vlastnosti thalia:

Čisté thalium je měkký kov. Svými vlastnosti se podobá olovu s tím rozdílem, že se na vzduchu během několika týdnů pokrývá tlustou vrstvou oxidů. Dobře se rozpouští v kyselině dusičné, málo v kyselině solné a sírové.

Slitiny a sloučeniny thalia a jejich použití:

V technické praxi se používají speciální slitiny thalia, např. slitiny s **72 % Pb, 15 % Sb, 5 % Sn a 8 % Tl**, slitiny vzdorující kyselině solné a sírové se **70 % Pb, 20 % Sn a 10 % Tl**. Karbonáty (uhličitan) thalia se přidávají do skla, směsné krystaly **bromidů a jodidů** se používají v optice (**oblast infračerveného záření**), **sulfidy** na **fotočlánky**.

Slitina **Hg-Tl (8,5 at. % Tl)**, teplota tavení: – 60 °C (náplň teploměrů do velmi nízkých teplot); fotoelektrické články.

5.4.7 CÍN (Sn)

Vlastnosti cínu:

Cín (latinsky Stannum) krystalizuje ve dvou alotropických modifikacích. Do teploty 13,2 °C existuje v kubické soustavě s diamantovým uspořádáním (α -cín, šedý cín), nad touto teplotou krystalizuje v soustavě tetragonální prostorově centrované (β -cín, bílý cín). Teplota tání Sn je 232°C, teplota varu nad 2000 °C.

Charakteristickou vlastností cínu je malá pevnost a tvrdost při velké tažnosti. Pevnost litého cínu se pohybuje kolem 30 MPa. Vzhledem k nízké rekrystalizační teplotě nelze cín ve větší míře zpevnit, pevnost tvářeného cínu je jen nepatrně větší než u cínu litého. Cín se dá výborně slévat. Litý cín má hrubozrnnou strukturu. Při ohýbání vydává praskavý zvuk, což způsobují části krystalů, které se překlápějí do polohy dvojčat. Za studena je možno ho vyválcovat na fólie zvané **staniol**, tloušťky menší než 10 μm . Fólie se zhotovují válcováním za studena z plechů navrstvených do svazku. Plechy jsou vzájemně od sebe odděleny olejovou vrstvou.

Vysoké přepětí vodíku a schopnost cínu tvořit nerozpustné oxidy SnO a SnO₂ způsobují, že cín je velmi stálý v atmosféře a ve vodě. Cín však silně koroduje i ve slabých anorganických kyselinách: solné, sírové i dusičné. Organickým kyselinám odolává poměrně dobře.

Slitiny a sloučeniny cínu:

Slitiny nízkotavitelných kovů můžeme rozdělit na kompozice, měkké pájky a nízkotavitelné slitiny.

Kompozice jsou slitiny určené pro vylévání ložiskových pánví, pouzder a kluzných ploch. Jejich zatížení je omezeno 10÷15 MPa, avšak mohou pracovat bez zadření i při poměrně vysokých rychlostech, 50÷70 m/s. Ložiskové kovy se všeobecně volí podle tlaků a kluzné rychlosti. Podle hlavního prvku se dělí na kompozice olověné, kadmiové, cínové, atd.

Cínové kompozice - jednoduchým příkladem může být slitina s **13 % Sb + 87 % Sn**. V praxi se jedná většinou o slitiny ternární a vícesložkové (Sn-Sb-Cu-Ni-Cd). Přísada **Cu** tvoří s Sn fází Cu₃Sn, resp. Cu₆Sn₅ – tvrdost HB až 100, která při ochlazování tuhne nejdříve a tvoří dendritickou kostru, na ni se pak tvoří krystalky SnSb. Použití pro značně namáhaná ložiska, Pb – nevídaná přísada.

Měkké pájky jsou převážně slitiny **Pb-Sn**. Používá se celá řada pájek s odstupňovaným obsahem cínu. Nejvýhodnější slitinou z hlediska teploty tavení a pevnosti je slitina eutektická, **Sn60-Pb**, pevnost při spájení až 80 MPa. Slitiny s vyšším obsahem Sn mají nižší pevnost, jsou i dražší a používají se tam, kde by byl vyšší obsah Pb na závadu z hlediska zdravotního (potravinářství, zdravotnictví). Na **pájení vinutí** nebo **komutátorů** ponořením do taveniny se používá takměř čistý cín (**Sn99-Pb**).



Obr. 5.18 Měkké pájky na bázi cínu vyrobené v Kovohutích Příbram nástupnická a.s.

Jako měkké pájky na hliník se běžně používají slitiny **Sn-Zn**, nazývané též těžké pájky s teplotou tuhnutí 315-200°C (**Sn70-Zn**). Používají se na měkké pájení zinku a mosazí.

Nízkotavitelné vícekomponentní slitiny se používají jako pájky s extrémně nízkou teplotou tání (**pájení tavných pojistek**), na tavné pojistky proti nadměrnému ohřevu a na jiné účely. Tyto slitiny obsahují kromě běžných prvků (Sn, Pb) i bismut, antimon a kadmium. Nejznámější slitinou je **Woodův kov**, který obsahuje bismut, olovo, cín a kadmium (poměr přibližně 4:2:1:1). Používá se na výrobu **tavných pojistek**, na pájky pro speciální účely apod.

Použití cínu:

Cín je kov se širokým rozsahem použití. Hraje významnou úlohu při ochraně jiných kovů proti korozi. Cín se dodává v pásech, drátech a fóliích a používá se při výrobě přístrojů v elektrotechnickém průmyslu. Nejvíce cínu se spotřebuje k výrobě pocínovaných plechů. Značné množství k výrobě slitin, např. **měkkých pájek a pájek na hliník**.

Všechny sloučeniny cínu jsou neškodné lidskému zdraví a odtud pramení jeho velký význam v potravinářství a konzervářství. S ohledem na nízké mechanické vlastnosti cínu a jeho vysokou cenu se nanáší při ochraně proti korozi jen povlaky cínu na jiné kovy – měď, litinu a ocel.

Fólie z Sn s přísadou asi 2 % Cu se používají k výrobě zrcadel. Nejvíce Sn se spotřebuje k výrobě pocínovaných (bílých) plechů, **pocínovaných Cu elektrických vodičů** izolovaných gumou nebo plastem. Pečlivě očištěný a odmaštěný drát se protahuje lázní roztaveného cínu. Tloušťka cínové vrstvy závisí na rychlosti, kterou drát lázní prochází. Pocínování se užívá i u ocelových drátů, které se nejprve dekapují (odstraňování velmi tenkých, obvykle neviditelných oxidových filmů na povrchu materiálu v roztoku kyseliny sírové nebo solné po dobu několika sekund, těsně před pokovováním) a pak procházejí lázní tekutého cínu.

5.4.8 OLOVO (Pb)

Vlastnosti olova:

Olovo (latinsky Plumbum) je měkký, těžký kov. Jeho hustota je $11,34 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, rezistivita $20,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, teplota tání $327 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota varu $1750 \text{ }^\circ\text{C}$. Olovo krystalizuje v soustavě kubické, plošně centrované. Má malou elektrickou a tepelnou vodivost i pevnost v tahu (čisté olovo jen 12 MPa). Olovo je modrobílý, na čerstvém řezu lesklý kov, který však rychle na vzduchu kalně modrošedě nabíhá.

Je nejměkčí z běžných těžkých kovů, podstatně měkčí než cín. Dá se krájet nožem, ba dokonce rýpat nehtem. Pro jeho malou tvrdost a velkou tažnost lze olovo snadno válcovat na plech, nelze je však táhnout v příliš tenké dráty pro jeho malou pevnost. Olovo se tvářením za studena nezpevňuje, poněvadž jeho rekrytalizační teplota je nižší než teplota normální. Olovo je dobře slévatelné s jinými kovy, obrobitelné, při pilování se maže, dá se pájet i svařovat a obrábět.

Olovo je odolné proti korozi, čisté olovo je nerozpustné v kyselině sírové a fluorovodíkové. Odolnost olova proti korozi je značná. Na vzduchu se rychle pokrývá šedou vrstvou oxidu, která ho chrání před další korozi. Ve styku s měkkou vodou a s vodou s větším množstvím CO_2 se tvoří na povrchu vlivem kyslíku hydroxid olovnatý, který je jedovatý a ve vodě rozpustný. Proti kyselině sírové je olovo velmi odolné, zředěná kyselina dusičná (vzhledem k jejím silným oxidačním vlastnostem) a organické kyseliny je porušují. Se rtutí tvoří amalgam, který je při menším obsahu olova kapalný. Často je olovo před rozpouštěním chráněno nerozpustným povlakem, který se tvoří na jeho povrchu a chrání je před dalším působením kyselin, např. povlak sulfanu (síranu) olovnatého ve styku s kyselinou sírovou a povlak fluoridu olovnatého ve styku s kyselinou fluorovodíkovou. Nerozpustnost olova v mírně koncentrované kyselině sírové je důležitá pro jeho použití v **akumulátorech** a při výrobě kyseliny sírové. Ani kyselina chlorovodíková olovo prakticky neporušuje.

Slitiny olova:

Ke zlepšení mechanických vlastností se olovo leguje různými přísadami, např. antimonem. Ze slitiny olova s antimonem, označované jako **tvrdé olovo**, se vyrábějí desky **olověných akumulátorů**. Olovo i jeho sloučeniny jsou jedovaté.

Slitina olova s antimonem a cínem se nazývá **liteřina**, která se používá např. pro vyvažovací závaží k výrobě písmen polygrafických strojů. Antimonu v ní bývá asi 25 %, cínu 2 až 20 %. Ke slitinám obsahujícím větší množství olova patří i nízkotavitelné slitiny, např. **Woodův kov**, mající 25 % Pb, 12,5 % Sn, 50 % Bi, 12,5 % Cd, který se taví při cca $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Důležitými slitinami olova jsou **kompozice** a **měkké pájky** - viz tab. 5.7.

Použití olova:

Hlavní užití kovu je při výrobě **baterií** (70 %) a při **výrobě barviv a chemikálií** (13 %). Ve výrobě **akumulátorů** se používá jednak měkké olovo Pb 99,95, jednak tvrdé olovo s 5,5 nebo 7,5 % antimonu. Dále se užívá pro výrobu válcovaných a protlačovaných výrobků, **stínění kabelů**, **výrobu slitin**, munice. Poolověného plechu se používá k **výrobě trubek na ochranu el. vedení**.

Dodává se v různých polotovarech o rozdílné čistotě. Olovo slouží ve tvaru pláště jako **ochrana silových kabelů** před vlhkostí. Kabelové pláště se lisují ze slitiny s 0,5 % antimonu, který zlepšuje mechanické vlastnosti olova (nyní je u nás nahrazováno proto tento účel **hliníkem**).

Je přísadou do snadno tavitelných slitin, často používaná je **měkká pájka** Pb-Sn. Olovo **zachycuje rentgenové a radioaktivní záření**. Olovo se používá pro přípravu **supravodivých materiálů**.

Hodně olova ve formě plechů i odlitků se užívá v chemickém průmyslu, např. při **výrobě kyseliny sírové**. Ve **strojírenství** je olovo vhodné k výrobě různých těsnících prvků, a to ve formě drátů, plechů apod.

Vysoká toxicita olova je příčinou omezení jeho spotřeby v některých výrobních oborech.

Použití olova pro rozvodné trubky ve stavebnictví a pro výrobu elektrických kabelů se dnes nahrazuje plastickými hmotami. Hliník, cín, železo a plastické hmoty postupně vytlačují olovo z oblasti balení a ochranných úprav výrobků. Tetraetylolovo užívané jako antidetonační přísada benzínu je nahrazováno přísadami aromatických uhlovodíků. Rovněž spotřeba olova při výrobě barev (minium, suřík) je účinně nahrazována jinými látkami. Podíl náhrady olova stále roste a dotkne se i výroby baterií. Při výrobě pájek je olovo účinně nahrazováno cínem a dalšími kovy.

Sloučeniny **PbS, PbSe a PbTe** mají specifické fotoelektrické vlastnosti a našly uplatnění jako **fotodetektory, fotorezistory, generátory a detektory záření v infračervené oblasti, CCD kamery**, **Pb** vykazuje **supravodivost**.

5.4.9 ANTIMON (Sb)

Vlastnosti antimonu:

Antimon (latinsky Stibium) je kov stříbrně bílé barvy V.B skupiny periodické soustavy prvků. Má nízkou elektrickou i tepelnou vodivost. Teplota tání antimonu je 630,8 °C, teplota varu 1750 °C. Je to křehký, nepříliš tvrdý kov (*HB* 40), nedá se tvářet za studena, snadno se změní v prášek. Jako čistý kov se v praxi v podstatě používá pouze v polovodičové technice pro přípravu antimonidů s kovy III.B skupiny a jako příměsový prvek (donor, polovodič typu N) v germaniu a křemíku. Je však důležitou přísadou k různým slitinám. Antimon zvětšuje tvrdost, ale také zvyšuje teplotu tavení řady nízkotavitelných slitin.

Slitiny a sloučeniny antimonu a jejich použití:

Tab. 5.14 Aplikace Sb slitin

použití Sb	[%]
Sb/Pb akumulátory	35,2
ložiska	3,5
Broky	1,8
Pájky	1
liteřina	0,6
Trubky	0,5
jiný kov	1,2
nekovové produkty	56,5
Celkem	100

Největší část antimonu se spotřebuje při výrobě **akumulátorů**. Kov na odlévání mřížek na akumulátorové desky se dříve vyráběl s obsahem 4÷5 % Sb. Antimon dodává slitině lepší slévateľnost, odolnost proti tečení, zvyšuje mez únavy a elektrochemickou stabilitu. Proto se dává přednost slitinám s 2,5 až 3 % Sb a stopami As, které snižují na minimum samovybíjení baterií, plynování a otravu záporné elektrody. Antimon je přísadou v kompozicích a v **tvrdém olovu**. Další využití slitin Sb je uvedeno v tab. 5.14.

Vysoce **čistý kovový antimon** má použití v polovodičové technice k vytváření elektronové **vodivosti N** v Ge a Si. Sloučeniny **AlSb, GaSb a InSb** se používají v polovodičové technice při výrobě zařízení **pro infračervenou oblast záření**, při výrobě diod a v přístrojích využívajících **Hallova jevu**. **Zn-Sb** má dobré **termoelektrické vlastnosti**.

5.4.10 BISMUT (Bi)

Vlastnosti bismutu:

Bismut je křehký kov bílé barvy s teplotou tání 271 °C. Některými vlastnostmi se podstatně liší od jiných kovů. V magnetickém poli se zvětšuje elektrický odpor bismutového vodiče nejvíce ze všech kovů. Vlivem magnetického pole se zmenšuje tepelná vodivost bismutu. Krystalizuje ve velmi hrubých krystalech a při tuhnutí zvětšuje svůj objem. Ve spojení s jinými kovy má bismut výrazné termoelektrické vlastnosti. Bismut je jednou z přísad ve snadno tavitelných slitinách.

Slitiny a použití bismutu:

Slitiny asi s 50 % Bi a s různými obsahy olova, cínu a kadmia tvoří skupinu nízkotavitelných slitin. Nejznámější slitinou je **Woodův kov**, který obsahuje 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd s eutektikem okolo 60,5 °C. Slitiny s nízkou teplotou tání se používají zejména **v elektrotechnickém průmyslu**, v **lékařství**, snadno tavitelné **složky pájky, tavné pojistky tepelných zařízení, ohříváče, těsnění skla**.

V oblasti polovodičové techniky má uplatnění ve sloučeninách typu $A^{III}B^{VI}$ společně s antimonem, např. **Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, Sb₂Te₃, In₂Te₃** jako **termoelektrické generátory** pro přímou přeměnu elektrické energie v tepelnou a naopak, čehož lze využít u **stabilizátorů teploty**, v **klimatizačních zařízeních, chladičích** a jině.

5.5 MATERIÁLY PRO POJISTKY

Pojistka je **jističí přístroj**, který je určen k ochraně elektrického obvodu před účinky nadměrně zvýšeného proudu. Při přetížení přeruší obvod tím, že se tepelným účinkem nadproudu přetaví tavný vodič pojistky ve tvaru drátku nebo pásku.

Požadavky na kovy, z nichž se zhotovují tavné vodiče pojistek:

- Velká elektrická vodivost.**
- Nízká teplota tání.** Při přetavení se kov nemá rozstříkovat, nýbrž se musí **vypařit teplem vzniklého elektrického oblouku.**
- Nízká oxidace.** Povrchová vrstva oxidu zhoršuje ochlazování tavného vodiče a tím ovlivňuje charakteristiku pojistky. Vrstva oxidu rovněž zmenšuje průřez tavného vodiče a tím snižuje i proud, při kterém se vodič přetaví.

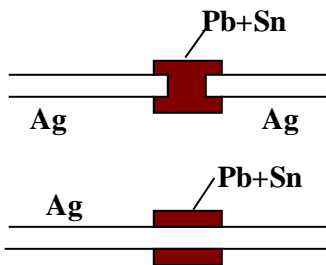
Kovy pro tavné vodiče pojistek:

Z kovů pro tavné vodiče se používá především **stříbro**, které nejlépe vyhovuje těmto požadavkům. **Měděné drátky** se chrání proti oxidaci **postříbřením** nebo drobným **křemičitým pískem**, který též slouží ke **zhašení elektrického oblouku**. Ke zvětšení vypínacího výkonu a ke zlepšení ochlazování se vodiče rozdělují na několik tenčích drátků nebo pásků. Tavné vodiče některých pojistek, např. v přístrojích, bývají z hliníku, zinku nebo ze snadno tavitelných slitin.

Materiál:

Výkonové pojistky: Ag, Cu, Ag + Cu (50 %)

Obyčejné a nízký vypínací výkon: Al, Zn, Sn + Pb



Obr. 5.19 Způsob snížení teploty tání Ag vodičů pojistek

Průměr Ag drátu	d [mm]	0,06	0,18	0,47	1,0	1,4
Tavný proud	I [A]	2	6	25	60	102

Tavný proud pojistky pro vodič kruhového průřezu, delšího než 25 cm je dán rovnicí:

$$I \text{ [A]} = k d^{1,2}$$

k – konstanta (Ag, Cu ~ 80; Al ~ 59; Fe ~ 24,5; Pb ~ 10,8); d [mm] – průměr vodiče

Tvar

- páska: $\uparrow I$, (hlavně u nízkých napětí)
- dráty: pro vysoké napětí

5.6 KOVY A SLITINY PRO DVOJKOVOVÉ MATERIÁLY

Dvojkovové materiály neboli **bimetal** jsou vytvořeny ze **dvou vrstev různých kovů nebo jejich slitin**. Obě vrstvy jsou spolu spojeny buď **metalurgicky** (naplátováním, pájením) nebo **mechanicky** (zaválcováním). Zhotovují se do tvaru **plechů, pásů** nebo **drátů**. Rozlišují se:

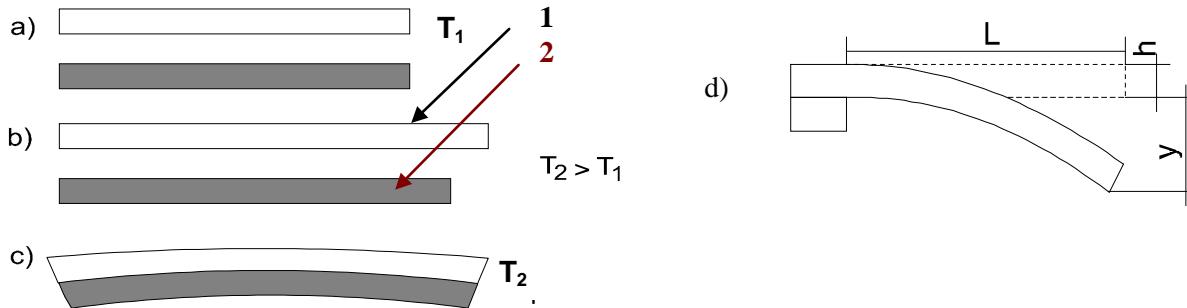
- dvojkovy ohybové,
- dvojkovové vodiče,
- dvojkovové kontakty.

5.6.1 Dvojkovy ohybové

Základní vlastností tepelných dvojkovů je **měrné tepelné vyhnutí**, které má být velké a musí se málo měnit v závislosti na teplotě a na čase. Dále musí být známa **rezistivita**, **rozsah teplot** pro optimální užití a **mezní teploty**. Měrné tepelné vyhnutí je tím větší, čím je větší rozdíl teplotního součinitele délkové roztažnosti aktivního a pasivního kovu. Rezistivita souvisí s druhem použitých slitin. Existují tepelné dvojkovy, které mají rezistivitu sníženou tím, že mezi aktivními kovy se nachází mezivrstva mědi, která zvětší elektrickou a tepelnou vodivost soustavy.

Ohybový dvojkov se skládá ze dvou vrstev různých kovů, které se liší teplotním součinitelem délkové roztažnosti – viz obr. 5.20. Ohřátím vzniká ve vrstvě s malou teplotní roztažností (**2** na obr. 5.20) namáhání tlakem, ve vrstvě s velkou teplotní roztažností (**1**) namáhání tahem. Následkem mechanických napětí se dvojkovový pásek ohne podle obr. 5.20c nebo 5.20d. Při rovnoměrném oteplení je ohnutí takové, že obrys pásku tvoří část kružnice (obr. 5.20c).

Dvojkovové články se vyrábějí prostřihováním na lisu a ohýbáním. Tyto články jsou ve tvaru pásku, destičky, kotouče, spirály nebo šroubovice. Dvojkovové články se zahřívají teplem buď přímým průchodem elektrického proudu článkem nebo nepřímo při průchodu proudu topným vinutím, navinutým kolem bimetalu. Používají se do teploty 350 °C.



Obr. 5.20 Dvojkovový materiál ohybový ve tvaru pásku

$$y = \frac{K}{h} \left(\frac{L}{100} \right)^2 \Delta T$$

- a) pásek před ohřátím
- dilatace dvou volných pásků při ohřátí
- c) ohyb bimetalu při ohřátí
- d) výchylka volného konce pásku při oteplení

K – měrné vyhnutí (pro volný konec pásky délky $L = 100$ mm, tl. 1 mm při změně teploty o 1 K).

L – volná délka pásky [mm]

h – tloušťka pásky [mm]

$\Delta T = T_2 - T_1$ [°C]

Vrstvu kovu s **malým teplotním součinitelem roztažnosti** tvoří **slitina Fe-Ni s obsahem 36 až 42 % niklu** nebo **invar** (obr. 5.21). Vrstvu kovu s **velkým teplotním součinitelem roztažnosti** tvoří **nikl**, **slitina Fe-Ni s obsahem přibližně 20 % niklu** nebo **slitina Cu-Ni**.

Materiálové řešení:

Slitiny s malým teplotním součinitelem roztažnosti:

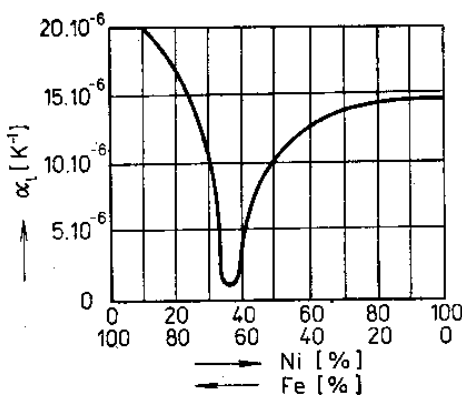
Invar (Fe + 35,6 % Ni) - $\alpha_l = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (výroba přesných měřitek, pásem, tyčí kyvadel a součástí přístrojů, jejichž rozměry se nemají měnit s teplotou).

Superinvar (Fe + 42 až 48 % Ni), stálý teplotní součinitel roztažnosti $\alpha_l = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ v širokém rozmezí teplot $\Delta T = 0 \div 400$ °C.

Kovar (54 % Fe + 29 % Ni + 17 % Co) - $\alpha_l = (4,4 \text{ až } 5,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ v širokém rozmezí teplot $\Delta T = 20 \div 300$ °C. Konstruktivní materiál pro elektronky, vhodný zejména pro zátavy s kovarovým sklem.

W, Mo, Ta

Ir, Rh, Pt - vysoká cena



Obr. 5.21 Závislost teplotního součinitele délkové roztažnosti α_l [K⁻¹] slitin železo – nikl

Slitiny s velkým teplotním součinitelem roztažnosti:

Nikl, železo, mosaz, slitina Ni-Fe

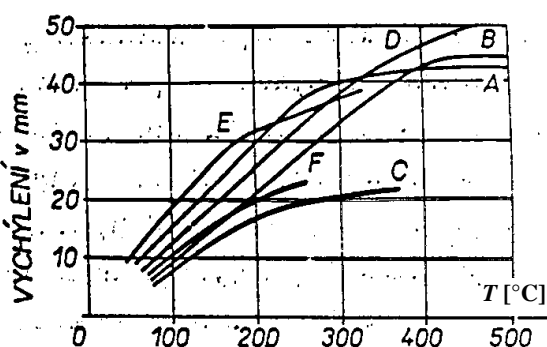
Slitina 20 % Ni + 6 % Mn + Fe - $\alpha_l = +20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Pozor! Tepelná hystereze: Vypnutí při $T = 200 \text{ °C}$; sepnutí při 160 °C .

V tab. 5.15 a na obr. 5.22 jsou uvedeny některé fyzikální vlastnosti bimetalů.

Tab. 5.15 Charakteristické vlastnosti dvojkovů (bimetalů).

Druh	Složení	Měrné vyhnutí [mm/K]	Rezistivita [$\mu\Omega\text{m}$] při teplotě [°C]				Rozsah použití [°C]	Max. teplota [°C]
			20	100	200	300		
A	20 Ni-Fe – 36 Ni-Fe	0,156	0,78	0,84	0,91	0,96	-20 až + 250	500
B	20 Ni-Fe – 42 Ni-Fe	0,112	0,70	0,79	0,87	0,92	-20 až + 400	500
C	Ni – 36 Ni-Fe	0,097	0,15	0,19	0,27	0,35	-20 až + 200	350
D	14Ni-6Mn-Fe – 42 Ni-Fe	0,12	0,70	0,79	0,87	0,92	-20 až + 400	500
E	14Ni-6Mn-Fe – 36 Ni-Fe	0,16	0,79	0,84	0,91	0,96	-20 až + 250	350
F	Konstantan – 36 Ni-Fe	0,11	0,56	0,58	0,59	0,60	-20 až + 200	250
-	Mn-Ni-Cu – 36 Ni-Fe	0,22	1,04	1,14	1,22	1,28	-20 až + 200	500



Obr. 5.22 Závislost vychýlení různých typů bimetalů dle tab. 5.15 na teplotě.

Využití zejména v oblasti lineární závislosti vychýlení – teplota.

Aplikace:

Bimetal se používají v elektrických obvodech ke spínání a rozpínání a k časově zpožděnému ovládní různých elektrických obvodů. Uplatňují se také jako tepelné pojistky (jištění točivých strojů, transformátorů). V elektrotepelných zařízeních (žehličky) pracují dvojkovové články jako termostaty. Známé jsou také dvojkovové ampérmetry a teploměry.

5.6.2 Dvojkovové vodiče

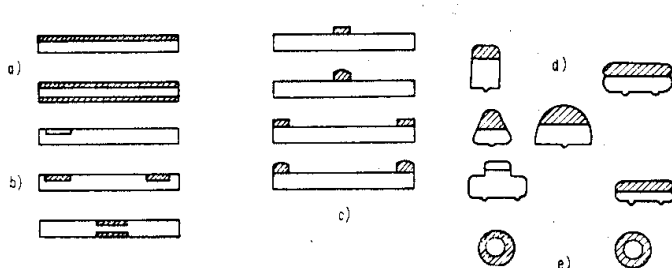
Jednou z možností výroby dvojkovových vodičů je plátování. Tato technologie spočívá v tom, že na vrstvu základního kovu se válcováním za tepla přivaří (naplátuje) vrstva jiného kovu. Takto získaný dvojkov se dále zpracovává válcováním, tažením a lisováním. Tak lze z něho vyrobit různé plátované polotovary jako dráty (tzv. plášťové dráty), trubky, plechy aj.

Druhy dvojkovových vodičů:

- Hliník plátovaný po jedné nebo obou stranách mědí ve tvaru plechu, tzv. cupal.
- Železo plátované mědí ve tvaru drátů. Používá se na venkovní sdělovací vedení.
- Železo plátované oboustranně niklem (označení **N2**), oboustranně hliníkem (označení **P2**) nebo na jedné straně hliníkem a na druhé straně niklem (označení **PN**) ve tvaru plechu. Plechy **N2**, **P2**, **PN** se používají na anody přijímacích elektronek.
- Plášťový drát se skládá ze železoničkového jádra a měděného pláště. Jádro drátu s poměrem složek 58 % železa a 42 % niklu určuje teplotní součinitel roztažnosti. Měděná vrstva na povrchu splňuje podmínky nutné při stavování drátu s měkkým sklem. Plášťový drát tohoto složení se používá na zátavy s měkkým sklem při výrobě elektronek a výbojek. Jiné plášťové dráty mají měděné jádro a niklový plášť nebo wolframové jádro a měděný plášť.

5.6.3 Dvojkovové kontakty

Skládají se ze dvou nebo i více kovových vrstev, z nichž jednu tvoří kontaktní kov a druhou podkladový pružný nebo tuhý kov. Pruhy nanesené na celou plochu se nazývají overlay. Vzhledem k úsporám ušlechtilého kontaktního kovu se dnes dvojkovy vyrábějí většinou pouze s nanesenými pruhy kontaktního kovu. Pokud se nacházejí v rovině pásu, nazývají se inlay, jestliže vystupují nad povrch pásu, označují se jako toplay (obr. 5.23).



Obr. 5.23 Druhy kontaktních dvojkovů.

- a) pásy **overlay**
- b) pásy **inlay**
- c) pásy **toplay**
- d) tažené profily
- e) plátované dráty

Prvním předpokladem pro výrobu kontaktních dvojkovů metalurgickými procesy je, aby oba kovy byly zastudena válcovatelné nebo tažitelné (v případě výroby drátových a profilových dvojkovů). **Inlay** lze vyrábět galvanicky nebo nanášením ve vakuu. Jako podkladový materiál se používá **měď**, **mosaz**, nově **stříbro** a slitiny **Fe-Ni**, pouze výjimečně slitina **Cu-Be**.

Inlay se klasickým postupem vyrábí plátováním, a to buď naplátováním desek a jejich vyválnčováním, nebo naválnčováním ušlechtilé fólie na podkladový kov v definitivním tvaru. U obou případů je nutné mezižihání. **Inlay** lze nanášet i galvanicky na pás o definitivní tloušťce. Tímto postupem lze vyrobit i pásy z více druhů kovů. Galvanicky lze nanést **zlato** a jeho slitiny s **Ni** a **Co**, **stříbro**, **nikl**, **měď** a **cín** nebo slitinu **SnPb**. Galvanický inlay je vhodný zejména pro výrobu součástek pro **konektory**. **Toplay** lze vyrábět pouze plátováním.

5.7 KOVY A SLITINY PRO ELEKTRO-VAKUOVOU TECHNIKU

5.7.1 Kovy a slitiny s definovaným teplotním součinitelem délkové roztažnosti

Zdůrazněnou vlastností je zde určitý teplotní součinitel délkové roztažnosti. Pro řadu aplikací stačí, aby součinitel byl definován pouze v úzkém pracovním teplotním rozpětí, např. od -40 do +50 C pro přesné mechanismy, kyvadla apod. Větší teplotní rozmezí vyžadují tepelné dvojkovy a nej přísnější požadavky se kladou na **slitiny používané pro spojování skel a keramik**. Teplotní součinitel délkové roztažnosti musí být definován až do teploty, kdy je sklo natolik tvárné, že smáčí kov nebo při spojování kovu s keramikou až do teplot, kdy se taví kovová pájka, která se nejčastěji používá ke spojování těchto dvojcic. Uvedené kovy a slitiny kovů se nazývají **zátavové kovy**. U zátavových kovů se požaduje velmi úzké rozmezí teplotního součinitele délkové roztažnosti.

Problém se řeší výběrem slitin podle výsledků měření teplotního součinitele délkové roztažnosti, takže se stává, že je k dispozici slitina, která má stejné chemické složení, ale různou roztažnost nebo **Curieovu teplotu**. Důvodem jsou změny struktury slitiny. Dalším požadavkem je **nízký obsah plynů**, které způsobují v zátavu bublinky a snižují jeho pevnost. Tento požadavek lze splnit tavením těchto slitin ve vakuové peci a žiháním v ochranné atmosféře.

Teplotní součinitel délkové roztažnosti měkkých skel nepřekračuje hodnotu asi $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Přibližně stejnou roztažnost má platina. **Molybden a wolfram se používají pro zátavy s tvrdými skly**.

Vakuově těsný a mechanicky pevný spoj se sklem je možné zhotovit pouze za předpokladu, že je kov vhodně zoxidován. Výroba spolehlivých zátav byla dříve nejsložitější technologií ve vakuové elektronice. Dnes je ohřev plamenem nahrazen vysokofrekvenčním ohřevem v odporových pecích, kovy se oxidují předem a spoj se vytváří v definované atmosféře. Významnou roli hraje žihání zátavových slitin a kovů. Mezioperační žihání se provádí v suchém vodíku nebo ve vakuu. Požadovaný oxid vzniká při žihání ve vlhkém vodíku nebo na vzduchu. Zároveň se povrch kovu oduhlíčí a zbaví nečistot.

5.7.2 Kovové materiály pro zátavy do skla

Zátavy kovu nebo slitin kovů se sklem musí být **vakuově těsné, mechanicky a tepelně odolné**. Na oba materiály se kladou především tyto požadavky:

- a) Kov i sklo musí mít přibližně **stejný teplotní součinitel roztažnosti** při všech provozních teplotách, jinak nastává na jejich rozhraní při zátavu pnutí, které může porušit těsnost zátavu. Rozlišují se zátavy **přízpusobené a nepřízpusobené**. Pro přízpusobené zátavy se dovolu je maximální rozdíl v teplotních součinitelích roztažnosti asi $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pro nepřízpusobené zátavy se dovolují větší tolerance.
- b) Vrstva oxidů na přechodu mezi kovem a sklem musí být tenká, musí mít dobrou soudržnost s kovem i sklem a musí mít schopnost rozpouštět se ve skle. Vhodné jsou oxid měďný a oxid chromu.
- c) Zátavové kovy musí mít dobrou elektrickou a tepelnou vodivost a musí být dokonale odplyněny.

Příklady kovových materiálů pro zátavy:

Platina a platinový plášťový drát pro měkká skla. Platinový plášťový drát obsahuje jádro ze slitiny Fe-Ni, které je obaleno platinou (používá se na výrobu žárovek a polovodičových diod).

Molybden a wolfram jako zátavové kovy pro tvrdá skla, např. zátav molybdenové fólie do křemenného skla. Wolfram je k dispozici pouze ve formě drátu a tyčí, má ze všech kovů nejmenší teplotní součinitel délkové roztažnosti. Je tedy vhodný pro výrobu tepelně zvláště namáhaných výrobků.

Měděný plášťový drát pro zátavy s měkkými, zejména olovnatými skly. Jádro je složeno ze slitiny **Ni-Fe** o obsahu 41 % až 43 % Ni. Pláštěm je **měď**, která činí asi 25 % až 30 % celkové hmotnosti drátu. Běžně se dodává již v zoxidovaném stavu a povrch je pokryt boraxovým povlakem. Plášť se zhotovuje plátováním **měděné** trubky na jádro obalené mosaznou fólií a postupným kováním nebo se **měď** nanese ve formě galvanického povlaku, přičemž se celek ještě táhne na definitivní rozměr.

Slitiny Fe-Ni-Co. Největší význam má slitina Fe-Ni28-Co18, jejíž teplotní součinitel délkové roztažnosti s tolerancí $\pm 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ je podobný jako součinitel tvrdých skel. Běžně se označuje jako **kovar**. Na rozdíl od binárních slitin Fe-Ni obdobné roztažnosti má kovar vyšší Curieovu teplotu (sahá až k transformační teplotě skel), takže je použitelný pro výrobu souhlasných zátavů. Slitina Fe-Ni28-Co23 má větší roztažnost a nedochází u ní k žádným strukturálním změnám při ochlazování. Má roztažnost, která odpovídá korundové keramice.

Slitiny Fe-Ni-Cr. Chrom zvětšuje odolnost slitiny Fe-Ni v žáru, slitina má stabilní austenitickou strukturu až do teploty $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. Obsah chromu se pohybuje od 1 do 6 %. Slitiny s tímto obsahem chromu jsou dobře mechanicky tvárné a při žhání ve vlhkém vodíku nebo ochranném plynu vytvářejí na povrchu hutný oxidový povlak, který se dobře stavuje se sklem. Slitina Fe52-Ni42-Cr6 má obdobnou roztažnost jako sklo pro černobílé a barevné obrazovky a používá se pro výrobu upevňovacích kolíků a anodových vývodů. Zátavování do skla se děje po předchozím vysokofrekvenčním předehřátí těchto součástí automaticky bez lidského zásahu.

5.7.3 Kovové materiály pro elektro-vakuová zařízení

Ve vakuové elektrotechnice používáme plátované kovy, které jsou kombinovány tak, že mají výhodné tepelné technické vlastnosti. Příkladem je materiál označovaný jako **PN**. Jde o nízkouhlíkatou ocel z jedné strany plátovanou hliníkem a z druhé strany niklem. Soustava Fe-Al při žhání výrazně změní barvu, povrch úplně zčerná. Niklový povlak si naopak i při vysokých teplotách zachová kovový lesk. Tento materiál je proto výhodný pro výrobu anod přijímacích elektronek. Lesklou stranu obrátíme směrem ke katodě, aby odrážela tepelné záření a přehřívala katodu, černá strana se ocitne na vnější části a pomáhá anodu ochlazovat. Elektronku s touto anodou můžeme tedy více zatěžovat. Plátováním základního materiálu, většinou ocelí, na jedné straně nebo na obou stranách se obecně zlepšuje korozní odolnost soustavy (jednostranně plátovaná ocel mědí) nebo vzhled (oboustranně niklovaná ocel).

Příklady materiálů:

- Oboustranně plátované ocelové pásy slitinou Al-Si1,4 až Al-Si2,0.
- Ocelové pásy plátované z jedné strany slitinou Al-Si a z druhé niklem.
- Vícevrstvé měděné pásy většinou soustavy Ni-Fe-Cu – Fe-Al nebo Ni-Fe-Cu – Fe-Ni, které mají obdobné vlastnosti jako pás PN nebo P2, Měděná vrstva zvětšuje tepelnou vodivost soustavy. Používají se pro výrobu anod tepelně zvláště namáhaných elektronek.

Vhodných kombinací jednotlivých vrstev se využívá při plátování drátů označovaných jako **plášťové dráty**. Existují hliníkové dráty plátované mědí používané jako vodiče proudu, stříbrem plátované měděné dráty a slitiny niklu a železa plátované mědí. Hliníkové dráty s měděným obalem se snadněji spojují, ať už mechanicky nebo pájením a při vedení vysokofrekvenčního proudu mají stejnou elektrickou vodivost jako **měď** ECu. Drát ze slitiny Fe-Ni42 s měděným pláštěm má v radiálním směru malý teplotní součinitel délkové roztažnosti daný spojením obou partnerů o různé roztažnosti. Jeho teplotní součinitel délkové roztažnosti je obdobný jako u olovnatého skla.

5.8 VYSOKOTAVITELNÉ KOVY

Do skupiny vysokotavitelných neželezných kovů IV., V., VI. a VII. skupiny Mendělejevovy tabulky patří titan (Ti), vanad (V), chrom (Cr), zirkonium (Zr), niob (Nb), molybden (Mo), hafnium (Hf), tantal (Ta), wolfram (W) a rhenium (Re). Technecium (Tc) nemá praktický význam. V tab. 3.28 jsou uvedeny význačné fyzikální vlastnosti těchto kovů vyjma chromu.

Tabulka 5.16 Vybrané fyzikální vlastnosti vysokotavitelných kovů

Vlastnost	Ti	V	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W	Re
Z [1]	22	23	40	41	42	72	73	74	75
A_r [kg·mol ⁻¹]	47,9	50,94	91,22	92,91	95,94	178,5	181	183,9	186,2
ρ_s [kg·dm ⁻³]	4,51	6,1	6,49	8,57	10,22	13,1	16,65	19,32	21,02
t_m [°C]	1670	1910	1855	2469	2623	2231	3020	3422	3186
t_v [°C]	3285	3400	4400	4740	4651	5400	5425	5660	5630
ΔH_m [J·mol ⁻¹]	17500	21500	20064	30000	37480	24000	36568	52313	60428
Mřížka při 20 °C	HTU*	KSC	HTU*	KSC	KSC	HTU*	KSC	KSC	HTU
λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	11,4	31	21,1	52,3	142	23	54,4	160	71,2
$\alpha \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	8,6	8,4	5,7	7,3	4,8	5,9	6,3	4,5	6,2
ρ [μΩcm]	42	25	40	12,5	5,3	35,1	12,45	5,65	19,3
$\alpha_R \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	3,8	3,9	4,4	2,6	4,35	4,4	3,5	4,8	4,5
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	523	489	278	265	251	144	140	132	137

Poznámka: Význam symbolů – viz tab. 5.13.

Jedná se o skupinu kovů, které se vyznačují řadou pozoruhodných vlastností, kterých se široce využívá zejména při výrobě **světelných zdrojů, obrazovek, rentgenek, polovodičových součástek, odporových článků a kontaktů**. V elektronice se využívá zejména **wolfram, molybden, tantal a niob**. **Rhenium** se používá pouze v omezeném měřítku.

Použití kovů s vysokou teplotou tání v elektronice – stručné shrnutí

Wolfram a molybden se v naprosto převažující míře používají jako **legury** do ušlechtilých ocelí a pro výrobu **slnutých karbidů** (asi 95 %). Zbytek využívá **světelná technika a elektronika**. Zato **tantalu** spotřebuje elektronika téměř 50 %, použití se koncentruje na výrobu **kondenzátorů**, zbytek využívá **chemický a strojírenský průmysl**. Největší množství **niobu** se používá jako **mikrolegury do ocelí**, zbytek (asi 30 %) pro **stavbu atomových reaktorů a slitin pro supravodiče**.

Rozhodující vlastností této skupiny kovů je jejich **vysoká teplota tání**, podle níž skupina dostala název. **Wolfram** má ze všech kovů teplotu tání nejvyšší, což jej předurčuje zejména pro **výrobu vláken žárovek a elektronek** a pro výrobu **svařovacích elektrod a kontaktů**. Dalším důležitým parametrem je malý teplotní součinitel délkové roztažnosti, který umožňuje **spojuvání těchto kovů s tvrdými skly a korundovou keramikou**. Modul pružnosti wolframu je velmi vysoký, což spolu s vysokou teplotou tání způsobuje, že výroba polotovarů je velmi náročná a omezená v podstatě na dráty a tyče. Zpracováním křehkých tyčí tažením na dráty se však dosáhne pružných drátů, které dovolují i výrobu komplikovaných **dvojitéch spirál pro světelné zdroje**.

Významným parametrem této skupiny jsou vlastnosti oxidů. Oxidy wolframu lnou pevně k podkladovému kovu a zabraňují „lepení“ wolframových kontaktů. Výhodně se uplatňují také při použití wolframových tyčí a drátů jako **svařovacích elektrod**.

Pro výrobu **žhavicích topných článků** se používá zejména **wolfram a molybden**. Vysoké teploty tání tantalu není možné využít, neboť reaguje s celou řadou plynů a na rozdíl od wolframu a molybdenu nelze najít vhodnou ochrannou atmosféru. V případech, kdy lze vystačit s dráty, dává se přednost wolframu, v ostatních případech se používá zejména molybden, který se běžně vyrábí i ve formě plechu, silných tyčí a fólií.

U wolframu a molybdenu je použití obou kovů ve vysokých teplotách omezené z důvodu jejich značné afinity ke kyslíku. **Wolfram** se rychle **oxiduje již při teplotách nad 600 °C**, **molybden** dokonce už **při teplotách nad 300 °C**. Z těchto důvodů je třeba součástky, které pracují při vysokých teplotách umístit v atmosféře **vodíku, dusíku nebo argonu**, popř. v jejich směsích. Druhým faktorem je žárová **rekrytalizace**, která vyvolává vznik nových zrn. Struktura zhrubne, a tím žhavicí články křehnou. U wolframových drátů je problém řešen přidávkou legujících

prvků nebo oxidů některých prvků, které zvýší rekrystalizační teplotu a ovlivní tvar zrn natolik, že se zkřehnutí projeví méně. Všechny součásti zhotovené z těchto kovů, které při tepelných operacích převýší teplotu 300 °C, musí být chráněny v argonu. Bodové svařování tantalu lze uskutečnit i ve vakuu. Na druhé straně se ale těchto sorpčních vlastností s výhodou využívá při výrobě součástí **vysílacích elektronek**, které jsou v provozu tepelně zatížené. Dochází ke stálému **jímání uvolňovaných plynů**. Při spojování těchto kovů je třeba přihlídnout k jejich specifickým vlastnostem.

Tantal a niob patří k materiálům, které lze snadno mechanicky zpracovávat i za studena. Tantal je možné dokonce z ingotu zpracovat až na tenké fólie tloušťky 10 μm bez žíhání. Tato neobvyklá okolnost je způsobena malým rozdílem v pevnosti ve vyžíhaném a tvrdém stavu. Tantal a niob se vyznačují tím, že reagují za tepla nejen s kyslíkem, ale jímají i vodík, kyslík a oxid uhličitý. Mechanické vlastnosti těchto kovů jsou velmi kolísavé. Oxidový povlak na povrchu tantalu uděluje tomuto kovu vynikající odolnost vůči vlivům agresivních kyselin. Proto se používá při konstrukci náročných chemických zařízení. Oxid tantalu Ta₂O₅ je výhodnější pro výrobu **miniaturních kondenzátorů** než oxid hlinitý Al₂O₃.

Spojování tantalu a niobu mechanicky a svařováním je velmi snadné při použití ochranné atmosféry inertního plynu, která musí zabránit přístupu vzduchu ke všem částem, jejichž teplota přesahuje u tantalu 300 °C a u niobu 100 °C. Wolfram a molybden je nutné žíhat v atmosféře vodíku, tantal a niob pouze ve vakuu.

5.8.1 TITAN (Ti)

Vlastnosti titanu:

Titan je kov bílé barvy s malou elektrickou a tepelnou vodivostí, dobrými mechanickými vlastnostmi a velkou odolností proti korozi. Za normální teploty má krystalickou strukturu HTU (**α** – titan), která se mění při 882 °C na mřížku KSC (**β** – titan). Titan má nízkou hustotu 4,51 kg·dm⁻³, avšak na druhé straně poměrně vysokou teplotu tání 1670 °C. Na vlastnosti titanu mají rozhodující vliv nečistoty, které se do něho dostávají při výrobě.

Kyslík i dusík se vyznačují dobrou rozpustností v obou modifikacích titanu a stabilizují velmi výrazně fázi **α**. Vlivem obou prvků se snižují plastické vlastnosti titanu za studena a titan křehne. Obsah kyslíku v technickém titanu bývá max. 0,1 až 0,15 %, dusíku 0,05 %. Uhlík s rozpouští v **α** i **β** titanu jen omezeně. Jeho rozpustnost za normální teploty je nižší než 0,25 %. Při vyšším obsahu tvoří uhlík s titanem karbid TiC. Proto přípustný obsah C v Ti musí být pod 0,1 %.

Mechanické vlastnosti titanu lze zvýšit tvářením za studena. Podobně jako u jiných kovů s hexagonální strukturou, vzniká i u **α** Ti při tváření výrazná textura. Charakteristickou vlastností titanu je jeho vysoká odolnost proti korozi, která předčí v některých prostředích i nerezavějící oceli díky vytvoření pasivační vrstvy na povrchu Ti. Titan dobře odolává působení kyseliny chlorovodíkové za normální teploty do koncentrace 10 až 15 % HCl. V prostředí plynného chloru, v kyselině dusičné i oxidačních prostředích vykazuje titan výborné vlastnosti.

Slitiny titanu:

- Slitina Ti–Al. Hliník je důležitý stabilizátor fáze **α** Ti, max. obsah Al je 8 %.
- Slitina Ti–Al–Sn (5 % Al, 2,5 % Sn) – vyšší pevnost než u slitin Ti–Al, dobrá tvářitelnost za tepla.
- Slitina Ti–Al8–Mo1–V1 stabilizuje fázi **β** Ti. Aplikace – konstrukce nadzvukových letadel, meziplanetárních raket, vysoce namáhané konstrukce
- Slitiny Ti–Al3–Mo8–Cr11 a Ti–Al3–V13–Cr11 s **β** fází
- Nové typy slitin Ti–Al17–Mo4, Ti–Al13–V13, Ti–Al6–V4, Ti–Mn8 ...

Použití titanu:

Největším spotřebitelem titanu je **chemický a strojírenský průmysl**, kde se využívá především jeho korozních vlastností spolu s vlastnostmi ostatními, jako je např. jeho **vysoká pevnost a nízká hustota**. Značná pozornost je věnována ocelovým polotovarům plátovaným titanem a dále různým povrchovým úpravám, např. vytváření vrstev karbidů, nitridů nebo boridů, které chrání titan před působením minerálních kyselin a proti oxidaci až do teploty 1100 až 1400 °C.

Hlavním uplatněním Ti a jeho slitin je **raketový průmysl, průmysl chemický, strojírenská výroba a textilní průmysl**. Jako kov, který za vyšší teploty váže na sebe různé plyny, se titan uplatnil **ve vysokovakuové technice**, kde se využívá také jeho dobrých mechanických vlastností za zvýšených teplot. Titan ve vakuu může být krátkodobě pevnostně namáhan až po teplotu 800 °C. Uplatňuje se ve vakuové technice také na **elektrody elektronek nebo výbojek**. Používá se jako přísada do slitin pro **trvalé magnety**. Sloučenina BaO·TiO₂ vykazuje **feroelektrické vlastnosti** s vysokými hodnotami relativní permitivity. Cena titanu je však poměrně vysoká.

5.8.2 VANAD (V)

Vlastnosti vanadu:

Vanad krystalizuje v kubické prostorově centrované soustavě. Jeho teplota tání je 1910 °C. Hustota čistého vanadu je 6,14 kg·dm⁻³ a jeho modul pružnosti kolísá od 130 do 140 GPa. Korozní a mechanické vlastnosti vanadu závisí na jeho čistotě, hlavně na obsahu uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku, které zvětšují jeho tvrdost a křehkost. Je měkký, tvárný, dobře deformovatelný i za studena bez mezižhání. V suchém vzduchu je vanad stálý, avšak za vyšší teploty asi nad 300 °C reaguje s O₂, N₂ a pohlcuje H₂. Je stálý v kyselině chlorovodíkové a odolný proti mořské vodě a roztokům solí. Dobře odolává roztaveným alkalickým kovům.

Použití vanadu:

Většina vyrobeného vanadu se spotřebuje ve formě **ferovanadu** jako **přísada do ocelí**, u kterých zjemňuje zrno a zlepšuje žárovevnost a dále v **chemickém průmyslu**. Ferovanad se uplatňuje především jako důležitá přísada k ocelím konstrukčním i nástrojovým a k některým žárovevným ocelím, ve kterých zlepšuje pevnost za vyšších teplot. V konstrukčních ocelích (0,15 až 0,25 % V) zjemňuje zrno a poněkud zlepšuje mechanické vlastnosti. V nástrojových ocelích a rychlořezných ocelích tvoří vanad velmi tvrdé karbidy (je přísazován v množství 1 až 2,5 % V). Malé množství vanadu se spotřebuje v **práškové metalurgii**, kde se někdy nahrazuje karbid wolframu karbidem vanadu.

Čistý vanad se vzhledem ke svému malému účinnému průřezu používá jako konstrukčního materiálu při stavbě **rychlých reaktorů**. Také ve slitinách neželezných kovů se setkáváme s přísadou vanadu. Nejdůležitější jsou **feromagnetické slitiny s kobaltem**, ke kterým je přísazováno až 9,5 % V. V některých slitinách s hliníkem zjemňuje malá přísada vanadu (0,1 %) zrno. Ve speciálních **mosazích** zlepšuje totéž množství vanadu mechanické vlastnosti. V oblasti **supravodičů** se uplatňují některé intermetalické sloučeniny, např. **V₃Si**.

5.8.3 ZIRKONIUM (Zr)

Vlastnosti zirkonia:

Zirkonium má hustotu $\rho = 6,5 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$; teplotu tání $T_m = 1855 \text{ }^\circ\text{C}$; teplotu alotropické transformace (HTU) α Zr na (KSC) β Zr $T_r = 863 \text{ }^\circ\text{C}$. Má \downarrow absorpční průřez pro tepelné neutrony \Rightarrow použití v jaderné technice.

Zirkonium o vysoké čistotě je značně tvárný kov, který se dá za studena dobře kovat i válcovat. Mechanické vlastnosti a tvárnost zirkonia záleží na obsahu nečistot, a to především na obsahu kyslíku a dusíku, které zirkonium intenzivně pohlcuje, zvýší-li se teplota nad 400 °C. Obě nečistoty zvyšují pevnost a tvrdost za rychlého poklesu houževnatosti. Na křehkost zirkonia působí také vodík, který je rovněž zirkoniem pohlcován; žháním ve vakuu lze však vodík odstranit.

Zirkonium má vysokou korozní odolnost. Odolává lépe korozi než titan. Na vzduchu je stálé, při teplotách do 100 °C odolává kyselině chlorovodíkové, dusičné i sírové při koncentracích pod 50 %. Rozpouští se v kyselině fluorovodíkové a v koncentrované kyselině sírové. Na vzduchu se zirkonium pokrývá souvislou vrstvou oxidu s vysokou teplotou tání. Pod touto slabou vrstvou oxidů zůstává zirkonium kovově lesklé. Rychleji však oxiduje při teplotách nad 400 °C.

Slitiny a sloučeniny zirkonia:

Zirkonium je základem několika slitin v konstrukci atomových reaktorů a je důležitou přísadou v dalších slitinách. Jedná se o komplexní slitiny Zr s různými kovy, jako je např. hliník, cín, tantal, niob, molybden, chrom a železo. Slitiny s uvedenými prvky mají vesměs vyšší mechanické vlastnosti za normální i zvýšené teploty a také jejich odolnost proti korozi zůstává přibližně stejná jako u čistého zirkonia. Jedině slitiny s cínem mají lepší korozní vlastnosti a staly se tak důležitými konstrukčními slitinami ve stavbě reaktorů. Jsou obchodně označovány jako „**Zircaloy**“. Předností slitiny „**Zircaloy**“ (s 1,3 až 1,65 % Sn) je její malá citlivost na obsah nečistot vzhledem ke korozi.

Použití zirkonia:

Největší význam má zirkonium v konstrukci **tepelných reaktorů**, kde se využívá především jeho vysoké odolnosti proti korozi a jeho dobrých nukleárních vlastností. Má nízký absorpční průřez pro pomalé neutrony a jeho vlastnosti se vlivem ozáření prakticky nemění. Uplatňuje se do teploty 400 °C v konstrukci chladičů na kovová chladiiva (sodík), která napadají většinu kovů a proti nimž se zirkonium chová netečně.

V **chemickém průmyslu** užívá se zirkonium buď jako materiál konstrukční nebo jako materiál pro vyložení chemických zařízení jako jsou reakční aparatury, pumpy, výměníky tepla, potrubí pro dopravu kapalných i sypkých hmot. Osvědčuje se zde kromě korozní odolnosti také odolnost proti erozi. Dokonalé netečnosti vůči četným chemikáliím využívá se v průmyslu **farmaceutickém** a při výrobě některých **chirurgických nástrojů** a zařízení.

Ve výrobě **speciálních elektronik** se využívá jeho **malé sekundární emise elektronů**. Zirkonium je vyhledávaným **getrem**. Plyny, které jsou zirkoniem pohlčovány a dávají s ním tuhé roztoky, netvoří na jeho povrchu nepropustné vrstvy. Kromě toho ani při vysokých teplotách do 1200 °C pohlčené plyny netěkají. Pouze vodík se po ohřevu nad 300 °C uvolňuje. Zirkonium zjemňuje rovněž zrno v některých slitinách hliníku a hořčíku. Zirkonium se objevuje jako přísada ve slitinách wolframu, niklu a mědi; se zlatem tvoří tvrdou slitinu na výrobu **kontaktů**.

5.8.4 NIOB (Nb)

Vlastnosti niobu:

Niob je kov bílé barvy, teplota tání je 2469 °C. Má podobné vlastnosti jako Ta, je však lépe zpracovatelný než tantal. Niob má obdobně dobré pájecí a svařovací vlastnosti jako tantal. Má ze všech kovů nejvyšší přechodovou teplotu (9,13 K), proto se používá jako **supravodič**.

Jeho mechanické vlastnosti za normální i zvýšené teploty nezávisí jen na obsahu nečistot, a to především uhlíku a různých plynů, ale i na způsobu výroby a zpracování. Tvářením za studena se niob intenzivně zpevňuje. Současně se však stává silně anizotropický a zůstává takový i po rekrytalizaci, která začíná při teplotě 1050 °C. Anizotropii lze odstranit žíháním při teplotě 1300 °C. S ohledem na to, že niob již od teploty 400 °C oxiduje a od teploty 250 °C přijímá z okolní atmosféry vodík, provádí se jeho žíhání obvykle ve vakuu. Po žíhání získává kovově čistý povrch, protože oxid niobu se ve vakuu za zvýšené teploty rozkládá.

Povrchová vrstva oxidu niobičného chrání niob před korozi ve zředěných organických i anorganických kyselinách jako je kyselina dusičná, vinná nebo v zásaditých roztocích, jako je hydroxid amonný. Nepůsobí na něj voda, ani mořská. Mírně jej rozpouští koncentrovaná kyselina solná, fosforečná a sírová za studena. Za tepla se rychlost koroze podstatně zvyšuje. Niob je intenzivně rozpouštěn v silných alkalických roztocích, jako je hydroxid sodný a draselný a v kyselině fluorovodíkové.

S výhodou se využívá velké chemické odolnosti niobu vůči působení kyselin a taveninám kovů (zejména Li, Na, K, Pb a Hg, a to až do teploty 900 °C u slitiny Na-K). Díky jeho tepelné stálosti a snadné zpracovatelnosti se začal využívat pro výrobu primárních okruhů pro **atomové palivové články** (malý účinný absorpční průřez pro tepelné neutrony).

Slitiny a sloučeniny niobu:

Vynikající žárovečnost a žárovzdornost vykazují některé slitiny Nb s W, Zr a Ti, které se uplatňují při výrobě součástí **raketových motorů**. Slitiny na bázi Nb–Ti–Zr a intermetalické sloučeniny Nb₃Sn, Nb₃Ge, Nb₃Al atd. vykazují **supravodivost** při teplotách podstatně vyšších než elementární niob.

Niob nabývá na významu jako přísada k neželezným slitinám pro vysoké teploty, vyráběným na bázi niklu. Přísadou 5 % Nb se zvýší odolnost těchto slitin proti tepelnému šoku a zlepšují se pevnostní vlastnosti za tepla. V mnoha případech bývá však niob nahrazován tantalem, jehož účinek je výraznější.

Také v práškové metalurgii je niob důležitou karbidotvornou přísadou při výrobě některých **slitných karbidů**. **Cermety** se směsí NbC, TaC, TiC v základní kovové hmotě niklu nebo kobaltu (10 až 30 %) patří svými vlastnostmi za vysokých teplot k nejlepším technickým materiálům svého druhu.

Mezi další perspektivní slitiny niobu patří slitiny s molybdenem, wolframem, tantalem, zirkoniem, titanem a vanadem. Slitina s 85 % Nb, 10 % W, 5 % Zr je za normální teploty dostatečně tvárná, takže se z ní mohou vyrábět válcováním za studena i tenké plechy. Jako slitina odolná proti oxidaci za zvýšených teplot byla vyvinuta slitina s 94 % Nb, 3 % Al a 3 % V, která neoxiduje do teploty 1100 °C a slitina s 65 % Nb, 7 % Ti a 28 % W, která při teplotě 1370 °C má pevnost 180 MPa a vysokou odolnost proti korozi.

Pro **lopatky turbín** na velké výkony byly vyvinuty slitiny niobu s 13,7 % W, 4,55 % Mo, 1,75 % Zr a slitiny Nb s 10,7 % W, 2,9 % Mo, 2 % Hf. Obě slitiny jsou chráněny před oxidací až do teploty 1300 °C různými povlaky, např. MoSi₂ nebo NbSi₂. Z hlediska tečení povlaku se nejlépe osvědčil povlak silicidu a vhodné keramiky. Jako svařitelná slitina byla vyvinuta slitina Nb s 4 ÷ 6 % Mo, 0,75 ÷ 1,26 % Zr, 4 ÷ 6 % V dodávaná pro tepelné namáhané konstrukce ve formě plechů.

Použití niobu:

Niob se používá pro přípravu **supravodivých materiálů**. Jeho nevýhodou je malá odolnost proti oxidaci při zvýšené teplotě. Oxid niobu je nevodivý a tvoří **dielektrikum elektrolytických kondenzátorů**. Niob slouží jako **pájka** při **spojování wolframu s tantalem**. Je často nenahraditelný při výrobě řady součástek **vakuové elektrotechniky**. Značný podíl Nb se spotřebuje jako **příísada do speciálních ocelí**.

Niob má nejbližší teplotní součinitel délkové roztažnosti ke korundové keramice. Této vlastnosti se využívá při výrobě **sodíkových výbojek**, u nichž je obal tvořen průsvitnou korundovou keramikou. **Průchodky** se zhotovují z niobu nebo ze slitiny Nb-Zr. Niob se začíná uplatňovat i v **konstrukci tepelných zařízení**. Využívá se nejen jeho dobré pevnosti za zvýšených teplot, ale i jeho poměrně malé hustoty.

Další uplatnění niobu nacházíme v **elektrotechnice** a ve **vakuové technice** v konstrukci **usměrňovačů, speciálních rentgenových lamp**. Jeho **schopnosti pohlcovat plyny** v rozsahu teplot 400 až 900 °C se využívá v konstrukci elektroněk, kde je hledaným **getrem**. Hlavní překážkou pro širší využití čistého niobu a jeho slitin je především jeho značná cena a **malá odolnost proti oxidaci za zvýšené teploty**.

Značná část niobu se spotřebuje jako **příísada do různých ocelí**. V žárovevných a žárovzdorných slitinách zvyšuje mez tečení za tepla (karbidy NbC a TiC) a má přííznyv vliv na tyto oceli jako stabilizační příísada. Uplatňuje se také při výrobě austenitických elektrod pro **svařování nerez ocelí**. Příísadou niobu do uhlíkových ocelí v množství asi 0,04 % Nb se dosahuje neobyčejně velkého **zjemnění zrna** v kombinaci s řízeným válcováním.

5.8.5 MOLYBDEN (Mo)

Vlastnosti molybdenu:

Molybden má teplotu tání 2623 °C. Je to kov šedobílé barvy. Má velmi dobré mechanické vlastnosti i při vyšších teplotách. Značná tvárnost molybdenu umožňuje výrobu plechů, pásků a drátů průměru až 20 μm, což umožňuje využít v široké míře jeho vynikajících tepelných vlastností. Má větší tažnost než W. V porovnání s wolframem má podstatně větší rychlost odpařování a menší chemickou odolnost.

Pevnost žíhaného molybdenu je okolo 800 MPa při tažnosti 25 % a tvrdost 150 HB. Molybden má dobré mechanické vlastnosti i při zvýšených teplotách, např. při teplotě 1200 °C je jeho pevnost 200 MPa. Tvářením za studena se Mo rychle zpevňuje. Pevnost může dosáhnout až 2500 MPa při tažnosti asi 5%. Vlastnosti Mo výrazně zhoršují nečistoty jako jsou např. kyslík a uhlík.

Na vzduchu i v kyslíku je molybden za normální teploty téměř stálý. Ve vlhkém prostředí však postupně nabíhá (stává se matným). Vůči vzdušnému kyslíku v žáru je méně odolný než wolfram. Od teploty 400 °C se začíná molybden oxidovat, od 600°C je průběh oxidace velmi rychlý (vznikající MoO₃ sublimuje, takže se neustále obnovuje kovový povrch). Ve vodíku je stálý až k teplotě tání, v dusíku do 2400°C. Oxidy dusíku a oxid siřičitý molybden v červeném žáru oxidují. Molybden je odolný vůči řadě roztavených kovů, a protože je snadněji opracovatelný než wolfram, používá se pro výrobu **odpařovacích lodiček**. Mo dráty lze snadno zlatit, stříbit, niklovat a mědit, plechy lze plátovat niklem nebo kobaltem. Molybden se využívá zejména na výrobu **tepelně značně namáhaných součástí, které pracují ve vakuu nebo v ochranné atmosféře** vodíku nebo směšného plynu.

Slitiny a sloučeniny molybdenu:

Slitiny Mo jsou většinou komplexní, například Mo-Ti-Zr a používají se na výrobu nástrojů pro práci za tepla i studena, dále na součástky raket pracujících při teplotách 1400 až 1600 °C. Osobitý význam má Mo v některých sloučeninách, např. se sírou, které mají vynikající kluzné vlastnosti a používá se na snižování opotřebení součástek z oceli, litiny a jiných kovů.

Sloučenina MoSi₂, známá pod obchodním názvem „**superkantal**“ se používá jako topný odporový materiál s teplotami až do 1700 °C.

Použití molybdenu:

Největší množství Mo se spotřebuje ve formě **feromolybdenu** jako příísady do **konstrukčních žárovevných ocelí**.

Molybden se používá ve výkonových elektronkách na tepelně značně namáhané součásti. Vyrábějí se z něj **vinutí mřížek, příívody proudu přijímacích a vysílacích elektroněk, anody rentgenek** a jiných **výbojek**. Z molybdenu se zhotovují anody vysílacích elektroněk chlazené sáláním. V různých elektronkách slouží na

pomocné elektrody, vrchlíky, ochranné plechy a chladicí žebra, kotouče a destičky v rentgenkách na kotouče antikatód. Z molybdeny se zhotovují objímky, svorky, nýty.

Čistý Mo slouží k výrobě **nosičů** (držáků) **šroubovitě navinutého W vlákna v žárovkách**, **halogenových výbojkách** (dráty, očka, přívody, nosníky žhavicích spirál, reflektory). Při výrobě spirál pro žárovky se wolframový drát navíjí na přesně broušené **jádrové dráty** z molybdeny, které se po tepelném zpracování spirál rozpustí v kyselinách.

Molybden se používá na **topné elementy** (ve tvaru spirál, tyčí, pásků, trubek) v nejrůznějších pecích s pracovními teplotami až do 2000 °C, před oxidací musí být však chráněn, nejlépe redukční atmosférou nebo atmosférou inertního plynu. Vzhledem k vhodnému teplotnímu součiniteli roztažnosti se hodí pro **zátavy do tvrdých skel**. Molybdenové fólie vyválcované z drátů a vhodně vyleptané lze vakuově těsně zatavovat i do křemenného skla.

V poslední době se molybden uplatňuje při stavbě **chemických armatur**. Široké použití nachází jako elektrody pro tavení skla. Vyřešení povrchové ochrany slibuje další velké možnosti použití molybdeny za vysokých teplot jako **konstrukčního materiálu**.

5.8.6 HAFNIUM (Hf)

Vlastnosti hafnia:

Hafnium má dobré mechanické vlastnosti. Jeho pevnost za normální teploty je 420 MPa při tažnosti 35 %. Poněkud nízká je mez kluzu $R_{p0,2} = 155$ MPa. Chemická odolnost hafnia je značně vysoká. Za normální teploty nereaguje hafnium se žádným běžně se vyskytujícím plynem. Za zvýšených teplot však hafnium snadno reaguje s vodíkem, dusíkem, kyslíkem. Je zcela stálé ve většině organických a četných anorganických kyselinách.

Použití hafnia:

V současné době se hafnium uplatňuje ve dvou hlavních oblastech techniky:

1. Ve **výrobě atomové energie**, kde se využívá jeho značně vysoké absorpční schopnosti, která se na rozdíl od většiny kovů nemění ani po dlouhé době ozařování. Kromě toho má hafnium vhodné mechanické vlastnosti a vysokou odolnost proti korozi. Z těchto důvodů se hafnium uplatnilo v **konstrukci reaktorů atomových ponorek**, a to jako **kontrolní tyče**.
2. Další oblastí jeho použití jsou **slitiny s niobem, tantalem, molybdenem, wolframem**, v nichž již malá přísada hafnia působí příznivě na vznik disperzních fází, které zvyšují jejich mez tečení. Příkladem toho je např. slitina W–Re–Hf nebo W–Re–Mo–Hf, obsahující 3 at. % Hf. Po žíhání při teplotě 1500 až 2000 °C v plynném dusíku se tvoří velmi stabilní nitridy HfN rovnoměrně dispergované. Jako žárovzdorný materiál se uplatnila slitina hafnia a tantalu. Zvláštní uplatnění nachází hafnium jako **getr** pro vyšší teploty. V elektrotechnice se používá některých **odporových slitin** chrómu, niklu s přísadou hafnia.

5.8.7 TANTAL (Ta)

Vlastnosti tantalu:

Tantal je těžký, platinově šedý lesklý a na vzduchu poměrně stálý kov. Je poměrně tvrdý, krystalizuje v kubické stereocentrické mřížce. Jeho teplota tání je více než 3000 °C. Tantal má malý teplotní součinitel délkové roztažnosti. Vlastnostmi se podobá niobu.

Tantal je snadno tvářitelný za studena. Tvářením se v podstatě nemění jeho mechanické vlastnosti. Výroba drátů se provádí tak, že se drát anodicky eloxuje. Tantal lze pájet přímo tvrdými pájkami, svařovat přímo navzájem nebo s jinými kovy. Podmínkou je chránit části zahřáté nad 300 °C ochrannou atmosférou. Snadné je spojování nýtováním nebo falcováním. Pozoruhodné **pružné vlastnosti** vykazují slitiny Ta-Nb.

Při teplotách nad 600 °C se vytváří vrstva Ta₂O₅, která se využívá jako **dielektrikum v elektrolytických práškových nebo fóliových kondenzátorech**. Při teplotách nad 700 °C velmi dobře pohlcuje různé plyny. Působí jako trvalý **getr**. Tantal má velkou jímací schopnost zejména k vodíku, kterého váže do své mřížky až 700 násobné množství, při čemž jeho hmotnost stoupne o 3 %. Této vlastnosti se využívá při konstrukci **součástek vysílacích elektronek**, které jsou ve vakuu vystaveny žáru.

Při vyšších teplotách reaguje tantal se všemi plyny kromě inertních plynů. Manipulace s tantalem při teplotě nad 300 °C je proto možná pouze ve vakuu nebo v prostředí inertních plynů. Korozní odolnost tantalu je poněkud lepší než u niobu. Tantal odolává za studena všem organickým kyselinám a jejich směsím. Z anorganických slitin

se rozpouští jen v kyselině fluorovodíkové. Tantal má tedy mimořádnou odolnost proti chemickým činidlům při středně vysokých teplotách.

Při pevnosti asi 350 MPa dosahuje až 40 % tažnosti. Takto je možné vyválcovat z čistého Ta fólie s tloušťkou 0,01 mm bez mezižhánání. Oproti wolframu a molybdenu se tantal dobře svařuje, hlavně v argonu i odporově.

Slitiny tantalu:

Tantal se dokonale rozpouští ve všech koncentracích s niobem, wolframem, molybdenem a titanem a částečně se rozpouští s četnými dalšími kovy. Jeho slitiny mají však jen omezený význam. Např. slitina s wolframem a hafniem se uplatňuje v konstrukci **atomových reaktorů**.

V žárovevných slitinách Ta přísazovaný spolu s Nb zvyšuje mez pevnosti při tečení. Směs karbidu tantalu (TaC) a zirkonia (ZrC) má nejvyšší teplotu tavení ze všech známých látek, a to až 4000°C.

Použití tantalu:

Použití tantalu v elektrotechnice můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin. Jedna skupina je přímé použití jako základní komponenty elektronických součástek nebo příměsí a druhá skupina je použití při zpracování surovin či technologických výrobních procesech pro elektroniku a další průmysl.

V první skupině se využívá Ta např. jako základní složka **tantalových kondenzátorů**, kde tvoří dielektrikum. Tantal se v elektronice používá také v **CD médiích**, kde se jedná o jeden z materiálů, ze kterého je CD vyrobeno. Používá se při získání vysoké plošné hustoty 10^{10} bit/inch². Použitá technologie výroby je **naprašování**.

Ve druhé skupině se jedná o využití vysoké teploty tání tantalu při výrobě pasivních prvků nebo získávání základních materiálů pro elektroniku, např. ve vakuové technice napařování. Tantal je ideálním kovem pro vakuovou techniku a elektrotechniku. Má vysokou teplotu tání (cca o 400 °C nižší než u wolframu), malou vypařovací rychlost ($1,4 \cdot 10^{-5}$ g.cm⁻².s⁻¹ při 2820 °C), malou výstupní práci elektronů, dobré mechanické vlastnosti a schopnost pohlcovat (**getrovat**) plyny. Vyrábějí se z něho konstrukční součástky **elektronek a rentgenek** (anody, mřížky, podpěry, držáky apod.). Používá se ve vakuových zařízeních při teplotách až do 2400 °C jako **vlákna žárovek** a **žhavící články, mřížky a anody vysílacích elektronek**, odolné extrémnímu namáhání vysokými rázy tepelnými i napěťovými, dále jako **reflektory záření** a jako **napařovací lodičky**. Používá se rovněž jako **getr ve vakuové technice**. Vrstvy na bázi tantalu, popřípadě slitin tantalu slouží také jako **odporové vrstvy tenkovrstvých rezistorů**.

V elektronickém průmyslu se využívá zejména pozoruhodné vlastnosti tantalu, kterou je vznik kompaktního **oxidu tantalického Ta₂O₅** na jeho povrchu s velkou chemickou odolností, velkým elektrickým odporem a extrémně malou tloušťkou několika molekulových vrstev. Vrstva oxidu tantalického je nevodivá a tvoří dielektrikum **elektrolytických tantalových kondenzátorů a usměrňovačů**. Povrchový film je mechanicky odolný, dobře lpí na povrchu a při eventuelním probití se sám obnoví. Kladná elektroda těchto miniaturních kondenzátorů se vyrábí slinováním tantalového prášku – viz níže.

Těžiště spotřeby tantalu leží v **chemickém a strojírenském průmyslu**. Pro svou chemickou odolnost se používá na výrobu součástek letadel a raket, chirurgických nástrojů, zubařských spon a hrotů plicních per. Díky své netečnosti se používá pro výrobu pouzder elektronických zařízení implantovaných do lidského těla např. kardiostimulátorů. V chirurgii je Ta nenahraditelný a používá se na výrobu vnitřních protéz, které nereagují s tkáněmi, např. slitina **vitallium**. Pro svou vysokou korozní a teplotní odolnost se v chemickém průmyslu používá jako výstelky zařízení pro výrobu kyselin, ohříváče nebo výměníky tepla. Určité množství Ta se spotřebuje při výrobě oceli a v práškové metalurgii při výrobě spékaných karbidů. Při výrobě umělých vláken se používají trysky z tantalu, které nahradily trysky zlaté a platinové.

Určité množství tantalu se spotřebuje při **výrobě oceli** a v **práškové metalurgii**. V žárovevných slitinách tantal, přísazovaný společně s niobem, zvyšuje mez tečení za tepla. Jako **karbidotvorná přísada** je tantal legován ke slinutým karbidům vyráběným cestou práškové metalurgie (0,5 až 25% Ta).

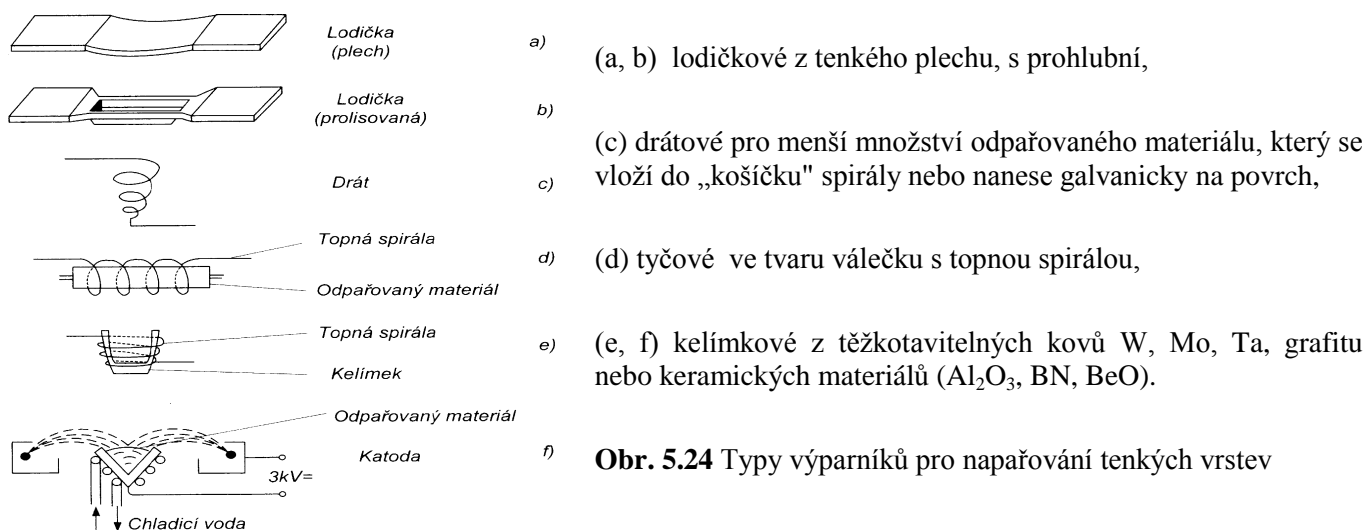
Odpařovací zdroje neboli **výparníky** se často zhotovují z tantalu. Rychlost nanášení vrstev bývá zpravidla v rozmezí 0,1 až 100 nm/s. Zdroj musí vytvářet dostatečný tlak odpařované látky nad jejím povrchem. Existuje několik typů odpařovacích zdrojů:

1. ohřívání odporovým teplem,
2. využívající elektronového svazku,
3. využívající laserového paprsku.

Nejobvyklejší je 1. druh - výparníky s odporovým ohřevem, které dělíme do dvou skupin:

- a) Výparníky s přímou sublimací tj. s přímo odpařovaným materiálem, obvykle ve tvaru jednoho nebo více svinutých drátů vyhříváných průchodem proudu. Z materiálů přichází v úvahu např. NiCr, Cr, Mo.
- b) Výparníky s nepřímou sublimací, které ohřívají látku umístěnou na něm nebo v něm.

Zde existuje množství konstrukčních i funkčních variant, viz obr. 5.24. Při volbě ohřívacího materiálu je nutno věnovat pozornost okolnosti, zda netvoří s odpařovaným materiálem slitinu nebo sloučeninu.

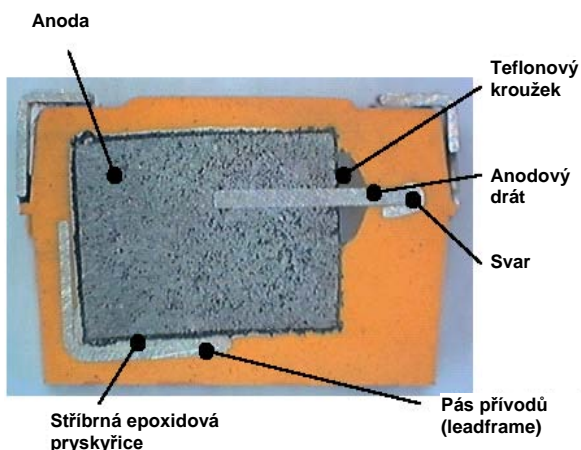


Obr. 5.24 Typy výparníků pro napařování tenkých vrstev

Tantal v tomto technologickém procesu se nepoužívá jen jako odpařovací zdroj, ale touto technologií se napařuje jako **Ta₂O₅**. Uvedeme stručný popis metody kelímkové na obrázku f), která se používá pro tantal. Využívá bombardování elektronovým svazkem. Dostatečně intenzivní svazek rychlých elektronů z katody se soustředí na vypařovaný materiál, který se v místě dopadu svazku rozžhává na vysokou teplotu potřebnou k vypařování. Kromě možnosti dosáhnout velmi vysokých teplot a tedy vypařovat některé materiály, které se jinak vypařují jen obtížně má tato metoda tu výhodu, že zamezuje znečištění. Svazkem elektronů se ohřívá skutečně jen vypařovaný materiál, kdežto jeho držák bývá chlazen. Konstrukce přitom zaručuje, že na podložku nemohou dopadnout částice vypařené ze žhavené katody, která je zdrojem elektronového svazku. Systém se nazývá též **elektronové dělo**. V tomto systému jsou elektrony fokuzovány elektrostaticky na terčík pomocí fokuzací elektrody.

Tantalové kondenzátory

Oxid Ta₂O₅ v amorfní formě, vytvořený anodickou oxidací odolává většině kyselin a navíc vyniká dobrými dielektrickými vlastnostmi a tepelnou stálostí až do +175 °C. Jeho elektrická pevnost 6.10⁸ V·m⁻¹ a relativní permitivita $\epsilon_r = 25 \div 27$ vedly k jeho využití jako dielektrika kondenzátorů. Protože vrstva oxidu může být velice tenká ve srovnání s jinými technologiemi výroby elektrolytických kondenzátorů, je možné dosáhnout velmi velké kapacity v malém prostoru. Tyto vlastnosti předurčují použití tantalových kondenzátorů v **elektronických zařízeních**, jako jsou **mobilní telefony** nebo **počítače**.



Obr. 5.25 Různá provedení tantalových kondenzátorů

Obr. 5.26 Řez tantalovým kondenzátorem pro povrchovou montáž

Firma AVX, s.r.o. v Lanškrouně patří mezi světovou špičku ve výrobě elektrolytických kondenzátorů – viz obr. 5.25. Kapacita výroby představuje jednu pětinu celosvětové produkce čipových tantalových kondenzátorů, které se vyznačují vysokou specifickou kapacitou a spolehlivostí. Dielektrikem je oxid tantalu (Ta₂O₅) s permitivitou $\epsilon_r = 27$ a tloušťkou vrstvy cca 90 nm. Technologie výrobního procesu je poměrně náročná (cca 140 kroků), kdy např. sintrování probíhá při teplotách 1250 až 1650 °C.

Existují dva základní **druhy tantalových kondenzátorů** – s kapalným a pevným elektrolytem. V současnosti se mnohem častěji využívá kondenzátorů s pevným elektrolytem. Fyzické provedení pouzder takových kondenzátorů je v zásadě dvojitě – kapkové nebo SMD jak ukazuje obr. 5.25.

Tantalový kondenzátor s kapalným elektrolytem – obr. 5.26

Pouzdro tvoří válcové pouzdro z ryzího stříbra. Slouží jako přívod proudu do elektrolytu. Vlastní druhou elektrodou - katodou kondenzátoru - je elektrolyt. Pro zvětšení vnitřní plochy povrchu se pouzdro pokrývá paládiovou černí. Anoda je držena v pouzdře za nosný tantalový drát, který prochází těsněním, sestávajícím ze dvou středících elementů, mezi nimiž je kroužek z těsnicí pryže. Vnitřní středící element a těsnicí pryž jsou kyselinovzdorné. Pro dokonalé vystředění a zajištění pevné polohy anody při chvění a nárazech je na dně pouzdra opěrný středící element z plastu. Pracovní elektrolyt tvoří kyselina sírová H_2SO_4 o koncentraci 30 %, při které má nejvyšší vodivost a nejnižší teplotu tuhnutí v mrazu. Podmínkou provozu těchto kondenzátorů je zachování stejnosměrné polarizace, přepólování vede ke zničení kondenzátoru. Nevýhodou tantalových kondenzátorů s tekutým elektrolytem je velmi náročné utěsnění, které lze rozměrově srovnat s vlastní funkční částí a zvětšuje tak rozměr kondenzátoru. K výhodám patří samoregenerační účinky, neboť v případě drobných poruch probíhá na obrovském povrchu dielektrika Ta_2O_5 přirozená elektrolyza vedoucí k „zahojení“ poruchového místa, dále větší nabíjecí proud a malý šum.

Tantalový kondenzátor s pevným elektrolytem – obr. 5.27



Aplikace pevného elektrolytu umožnila zkonstruovat tantalové kondenzátory s podstatně menšími nároky na zapouzdření. U většiny tantalových kondenzátorů s pevným elektrolytem vyráběných v současnosti, jde o tzv. kapkovou formu. Pevný elektrolyt zde tvoří MnO_2 . Aby tento elektrolyt byl schopen sledovat složitý členitý povrch porézní tantalové anody, vpravuje se do ní ve formě roztoku nitrátu manganatého $Mn(NO_3)_2$, který se pak pyrolyticky při teplotě 260 až 360 °C přemění na polovodivý burel. Kondenzátory s pevným elektrolytem nemají samoregenerační účinky.

Obr. 5.27 Řez kapkovým tantalovým kondenzátorem s tuhým elektrolytem

5.8.8 WOLFRAM (W)

Vlastnosti wolframu:

Wolfram je kov s nejvyšší teplotou tání (3422 °C) a nejmenším teplotním součinitelem délkové roztažnosti ($4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Z prvků má vyšší teplotu tavení jen uhlík (3530°C), ze sloučenin karbid hafnia HfC (3885°C) a karbid tantalu TaC (3880°C), tuhý roztok karbidu tantalu s karbidem hafnia (3945°C) a karbidu tantalu s karbidem zirkonia ZrC (3935°C). Z kovů má největší modul pružnosti v tahu.

Wolfram je v suchém vzduchu stálý, ve vlhkém prostředí však oxiduje. Wolfram netvoří s vodíkem hydridy a je za každé teploty ve vodíku stálý. Nitridy se začínou tvořit až za teplot nad 2400°C. Je odolný proti kyselinám, ale není odolný proti oxidačnímu prostředí, tj. vůči kyslíku, vzduchu a vodní páře za zvýšených teplot. Při atmosférickém tlaku 0,1 MPa začíná wolfram oxidovat asi při 400 °C, při 600 °C je oxidace značná a nakonec při teplotách nad 850 °C oxidy sublimují. Při teplotě asi 1100°C se slučuje s uhlíkem na karbid wolframu (W_2C). Pro wolfram jsou nebezpečné sloučeniny uhlíku s kyslíkem (CO a CO_2) nebo uhlíku s vodíkem (plynné uhlovodíky, páry benzenu apod.), s nimiž se tvoří karbidy wolframu asi od 1200 °C. Nejvíce působí na wolfram horká zředěná kyselina dusičná a horká lučavka královská.

Vlastnosti wolframu způsobují, že spojování wolframových dílů navzájem i s jinými materiály je mimořádně náročné. Svařování wolframových dílů navzájem a s jinými kovy je obtížné vzhledem k jeho vysoké teplotě tání a charakteru oxidů. Tyto vlastnosti jsou naopak výhodné pro použití wolframu jako kontaktů a svařovacích elektrod. Pájení wolframu je možné v peci s vodíkovou atmosférou. Tímto postupem je možné běžně spojovat wolfram s mědí, niklem nebo slitinou Fe-Ni-Co.

Významné je mechanicky pevné a vakuově těsné zatavování wolframových přívodů do skel. Používají se speciální tvrdá skla, která mají teplotní součinitel délkové roztažnosti obdobný jako wolfram. Taková skla se vyznačují velkou teplotní odolností a používají se pro výrobu tepelně vysoce namáhaných elektronek.

Slitiny wolframu:

Slitiny wolframu je možné vyrábět vzhledem k vysoké teplotě tání vakuovým tavením v elektrickém oblouku nebo pomocí plazmového hořáku v inertní atmosféře. Důležité jsou binární slitiny W-Mo, W-Ta, W-Nb a nebo

ternární slitiny s přísadami V, Cr, Ti, Rh a Pt. Slinováním wolframu a mědi se vyrábějí **pseudoslitiny** vhodné pro značně namáhané kontakty.

Největší význam mají slitiny W-Mo. Slitina W-Mo25 se používá s wolframovým vláknem jako termočlánekový materiál na měření teplot do 3000 °C. Významné jsou mechanické vlastnosti slitin W, například slitina W-Mo15-ZrC má při teplotě 980 °C pevnost 680 MPa a při teplotě 1300 °C 510 MPa.

Slitina W-Re s přísadou 15 % Re je tvárná ještě při teplotách -100 °C, při vysokých teplotách má však nízkou odolnost proti tečení. Tuto nevýhodu odstraňuje slitina W-Re s přísadou hafnia (Hf) a uhlíku (C). Karbid hafnia (HfC) vytvrzuje tuto komplexní slitinu při pokojové teplotě. Vlastnosti slitin W závisí i na způsobu jejich výroby. Na legování ocelí se používá **ferowolfram** (Fe-W) s obsahem 60 až 80 % W.

Pokles pevnosti wolframových drátů v žáru vlivem rekrystalizace lze omezit příměsmi, které zvýší rekrystalizační teplotu nebo ovlivní tvar zrn natolik, že pokles pevnosti je menší. První způsob se používá u žhavicích spirál ve speciálních elektronkách, které se legují **thoriem**. Pro žhavicí spirály barevných obrazovek se používá např. slitina **W-Re3**. Spirály žárovek však pracují v rozmezí teplot, kdy se rekrystalizaci nevyhneme. V tomto případě je třeba přidávat k wolframu takové dotační příměsi, které vyvolávají vznik podélných zrn zaklíněných do sebe. Používá se oxid křemičitý, hlinitý a oxidy alkalických kovů. Při slinování a kování se zbytky těchto příměsí shromažďují na povrchu jednotlivých vláken a ovlivňují tak teplotu rekrystalizace a tvar rekrystalizovaných zrn. Odpařování wolframové spirály u vakuových žárovek snižuje jas, neboť se páry srážejí na skle baňky ve formě zrcátka.

Prášková metalurgie, která se při výrobě wolframu výhradně používá, umožňuje ale také výrobu řady slinutých výlisků a **pseudoslitin** z kovů, které mají naprosto odlišné teploty tání, takže slévárenským postupem příprava obdobných slitin není možná. Běžně se vyrábějí **pseudoslitiny** wolframu s mědí, niklem, uhlíkem a jinými prvky. Tento postup dovoluje vyrábět slitiny, které si zachovávají výhodné vlastnosti wolframu, ale zlepšují jiné vlastnosti, jako je tepelná a elektrická vodivost (slitiny W-Cu) nebo odolnost vůči opalu (W-C). Tažnost wolframu lze také výhodně ovlivnit přidávkou molybdenu.

Použití wolframu:

Největší množství wolframu se spotřebuje jako přísada (**ferowolfram** do nástrojových ocelí) a na výrobu **tvrdokovů** (slinuté karbidy wolframu).

Rekrystalizační teplota wolframu je okolo 1100 °C. Při ohřevu wolframu na teplotu 1200 °C a vyšší dochází k rekrystalizaci; při těchto teplotách se používá wolfram pouze ve vakuu nebo v ochranné vodíkové atmosféře. Vláknem, používající se do **žárovek**, má tvar šroubovice a teplotu žhavení asi 2500 °C. Dále se používá ve vakuové technice při výrobě **přijímacích elektronek na vlákna přímo a nepřímo žhavených katod**. Z wolframu se také zhotovují **antikatydy rentgenek**, tepelně namáhané **součástky vysílacích elektronek**, **elektrody obloukových lamp** a **svařovací elektrody** a ve slaboproudé elektrotechnice wolframové **kontakty**. Již řadu let je výhodným konstrukčním materiálem v **raketové technice** a při různých kosmických projektech. Používá se také k **topným vinutím pecí** s vysokými provozními teplotami ve vakuu nebo vodíkovém prostředí. Wolfram je jedním z vodičů **termoelektrického článku**. Používá se na **zátavy** do tvrdých skel.

Wolframové dráty se hojně používají pro **napařování kovů ve vakuu**. Samotná wolframová spirála zahřívána ve zředěné vzduchové atmosféře uvolňuje oxidy wolframu, které se ve formě poloprůhledného povlaku usazují na skle čerpaného obalu. Této vlastnosti wolframu se využívá k vytváření **polovodičového povlaku** na skle baňek. Pro výrobu žhavicích spirál odporových pecí se wolfram používá málo. Hlavním důvodem je velká křehkost rekrystalovaných spirál. Hojnější je použití molybdenu, kde si můžeme dovolit obejít malou pevnost žhavicích spirál použitím tlustých drátů nebo pásů. Wolfram má ze všech těžkovitelných kovů nejvyšší součinitel tepelné vodivosti (tab. 5.16). Používá se proto jako **podložky pro výkonové polovodičové součástky** v případech, kdy už vlastnosti molybdenu nestačí. Špičkovým výrobkem z wolframu jsou **rotační antikatydy** pro **rentgenky**. Nejvyšších otáček se dosáhne odlehčením anody tím, že se jádro vyrobí z molybdenu a laminuje se slitinou wolfram-rhenium, která je velmi odolná vůči působení paprsků X.

Přídavek **thoria k wolframu** zvyšuje jeho rekrystalizační teplotu, to bylo také dříve hlavním důvodem pro výrobu thoriovaného wolframu. Thoriovaný wolfram má podstatně nižší výstupní potenciál elektronů než čistý wolfram (W-Th má potenciál 2,6 eV, W má potenciál 4,5 eV), toho se využívá při výrobě **přímožhavených katod vysílacích elektronek**. Pro tyto účely se používají dráty s maximálně možným obsahem thoria. Přídavek oxidu thoričitého nad 2 % se projevuje na zhoršených vlastnostech drátů.

Velmi často se používá ve vakuové technice, vyrábějí se z něho **vlákna žárovek, elektrody zářivek, vodiče v termoelektrických článcích** pro měření teplot nad 2000 °C. Impregnováním wolframu s mědí vznikne **pseudoslitina** – má vysokou tvrdost, velkou elektrickou a tepelnou vodivost, odolnost proti elektrickému oblouku, opotřebení a spečení, a tedy je vhodná pro tepelně namáhané elektrické kontakty.

Shrnutí: Hlavní použití čistého wolframu je na **žhavicí vlákna v žárovkách**. Uplatňuje se také jako materiál na topné elementy ve speciálních pecích (ochranná atmosféra nebo vakuum) v podobě tyčí, trubek, drátů apod. nebo v elektronkách a v usměrňovačích na katody, v rentgenkách na antikatydy. Wolframu se používá také jako konstrukčního materiálu ve vakuové technice (napínací pružiny, zátavové dráty a tyčinky, nosníky, přívody, kontakty mřížky), v přerušovačích zapalování a jinde na kontakty, poslední dobou též na termočlánky (spolu s molybdenem nebo se slitinou wolframu s molybdenem, nověji s rheniem). Hodně wolframu se spotřebuje na svařovací elektrody pro svařování v argonu.

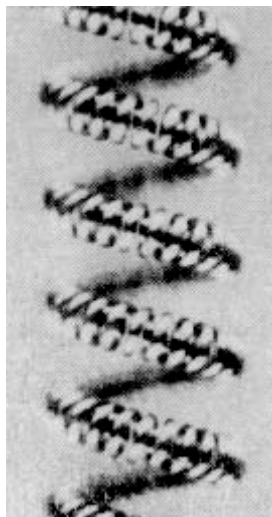
Významné aplikace wolframu v elektrotechnice:

Pro **nepřímě žhavené katody**, např. ve vakuových elektronkách a v usměrňovačích proudu se opatřením wolframových spirál keramikou na ochranu proti oxidaci podařilo vyrobit výhřevné články, které se dají bezpečně používat na vzduchu při 1500 °C.

Přímě žhavené žhavicí katody - vysoká emise elektronů a dlouhá životnost při vysoké výhřevnosti. Používá se v elektronových generátorech, v usměrňovačích a měřicích elektronkách, v usměrňovačích proudu plněných plynem, zářivkách a rentgenových lampách. Jádrové dráty pro přímě žhavené ploché katody. Vysoká elektronová emise a dobrá přiléhavost vrstvy barya na jádrový drát, který se nejprve galvanicky pomědí.

Antikatydy u rentgenových lamp - Poměrně dobrá účinnost pro rentgenové brzdící záření, vysoká specifická zatížitelnost elektronovým rázem díky vysoké teplotě tání a poměrně dobrá tepelná vodivost wolframu, provozní teplota v ohnisku elektronů krátkodobě až 3000 °C.

Napínací pera pro žhavicí elektrody - Velká pevnost a vysoký modul v krutu při vysokých provozních teplotách, čistý wolfram je pro tyto účely použitelný do 600 °C, thoriovaný wolfram do 900 °C.



Vakuové termočlánky – kombinace W se slitinou wolframu s molybdenem nebo rheniem jako druhé větve termočlánku. V neoxidující atmosféře použitelné do 2000°C.

Pyrometrové a cejchovní žárovky - jako porovnávací žhavicí vlákno a v cejchovacích žárovkách - ve tvaru kulatého drátu, řezaných pásků, nebo jednokrystalového drátu vyválcovaného na plochu. Řezání pásků z tenkých plochých fólií (o tloušťce 3 ÷ 5 μm a šířce 10 ÷ 150 μm) pomocí vedených nožů.

Výroba žhavicích vláken

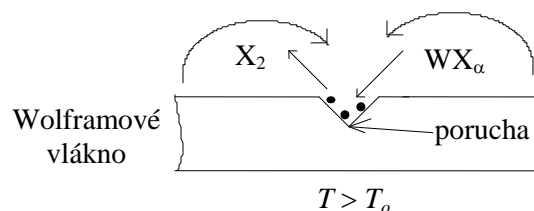
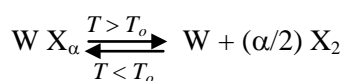
Žhavicí vlákna jsou nezbytnými polotovary pro nepřímě žhavené katody a žárovkářský průmysl. Provedení žhavicích vláken je rozmanité a lze je všeobecně rozdělit na vlákna tvarovaná a spiralizovaná. Tvarování je buď jednoduché nebo mnohonásobné, spiralizování je jednoduché nebo dvojité, přičemž druhá spirála může být vinuta buď ve stejném smyslu, nebo bifilárně – obr. 5.28. Materiál vlákna se skládá ze tří hmot, na něž se kladou v několika směrech značné požadavky.

Obr. 5.28 Dvojitá wolframová šroubovice pro žárovku

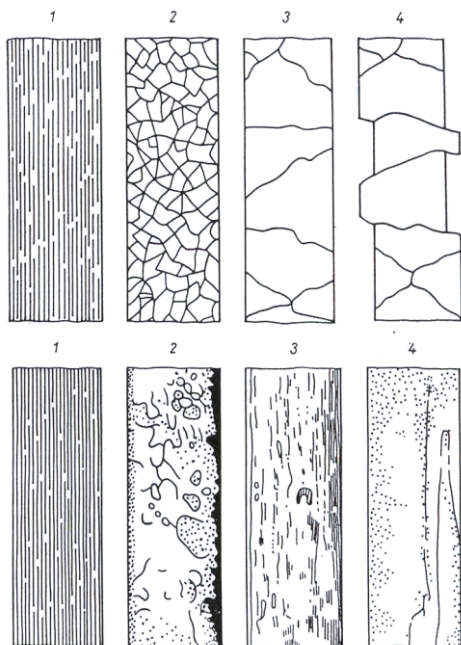
U žárovek se využívá vysokého světelného výkonu, kterého je možno u wolframu dosáhnout díky vysoké pracovní teplotě. Ta přitom pro velmi nízkou odpařitelnost tohoto kovu nesnižuje jeho životnost. Provozní teplota při životnosti asi 1000 hodin je 2050 až 2150 °C (vakuová žárovka s dlouhým vláknem), nebo 2500 až 2600 °C (plynem plněná žárovka se spirálou - AEG).

Wolfram tedy pracuje za extrémních podmínek také vzhledem ke své nepatrné odpařovací rychlosti. Je možné si pomoci tím, že se použije ochranná směs dusíku s argonem nebo přidáním **halogenu**. Wolframové páry reagují s halogenem, zabraňují tak jeho usazování na skle a při styku se spirálou se opět rozkládají. Tím se wolframová spirála neztenčuje a prodlouží se její životnost (tzv. **halogenový cyklus**).

Wolframové vlákno v **halogenových žárovkách** má vyšší životnost ⇒ využití metody transportních reakcí CVD (Chemical Vapor Deposition) podle chemické reakce – viz také obr. 5.30.



Obr. 5.30 Depozice wolframu na žhavicím vlákně



- a) wolframový drát nevhodný pro žhavicí vlákna
1. po žhání
 2. po krátkodobé rekrytalizaci
 3. růst zrn po dlouhodobém ohřevu při vysokých teplotách
 4. destrukce v důsledku skluzu krystalitů na hranicích zrn

- b) wolframový drát vhodný pro žhavicí vlákna
1. po žhání
 2. rekrytalizace při 2500 °C (technicky čistý wolfram)
 3. rekrytalizace při 2500 °C (wolfram s 0.75 % ThO₂)
 4. rekrytalizace při 2500 °C (dopovaný wolfram)

Obr. 5.29 Mikrostrukturní změny W vláken po dlouhodobém vysokoteplotním cyklu

5.8.9 RHENIUM (Re)

Rhenium je velmi tažné a tuto vlastnost si zachovává i pod teplotou kapalného dusíku (-196 °C) a po rekrytalizaci při vysokých teplotách. Jeho mechanická zpracovatelnost je obdobná jako u tantalu.

Použití rhenia:

Slitina W-Re7 se používá pro výrobu rotačních **antikatód rentgenových elektronek**. Slitina má větší tepelnou vodivost, a snese proto větší tepelné zatížení. Slitina molybdenu s rheniem Mo-Re se používá pro **výrobu plechů** určených pro složité tvary, při jejichž výrobě je třeba mechanicky tvarovat předem zhotovené svařence. Rheniem se pokrývají galvanicky **mřížky vysílačích elektronek**. Používají se i pro **kontakty** zhotovených z rhenia a jeho slitin. Wolfram s rheniem se používá pro výrobu drátů na **rychle žhavená vlákna** náročných elektronek, zejména barevných obrazovek. Používá se většinou slitina W-Re3. Hlavním důvodem je vyšší rekrytalizační teplota než má wolfram, větší plasticita po rekrytalizaci a větší rezistivita. Žhavicí vlákna jsou proto odolnější vůči rázům a mají delší životnost. Větší rezistivita dovoluje vyrábět vlákna robustnější. W dráty s obsahem Re se používají jako **termočláňkové materiály pro agresivní prostředí**, např. dvojice W-Re26/W či W-Re3/W.



Shrnutí pojmů – kap. 5

Materiály s vysokou rezistivitou – požadavky, rozdělení podle aplikace

Přehled slitin pro odporové materiály

Odporové materiály pro měřicí techniku a komerční aplikace (rezistory, potenciometry, reostaty)

Odporové materiály pro elektrotepelná zařízení

Nekovové odporové materiály

Technický uhlík, elektrografit

Konstrukční provedení rezistorů, potenciometrů, trimrů, reostatů

Materiály pro termoelektrickou přeměnu – požadavky, rozdělení podle aplikace

Seebeckův jev, Peltierův jev, Thomsonův jev

Princip termočlánku, termoelektrické napětí

Přehled kovů a slitin pro termoelektrické články, požadavky na volbu materiálu

Konstrukční provedení termočlánků

Polovodičové termoelektrické měniče – princip, materiály

Peltierův článek, termoelektrický generátor, termobaterie

Perspektivní materiály pro termoelektrické měniče

Materiály pro pájky – požadavky, rozdělení podle aplikace

Nízkotavitelné pájky – Woodův kov, Roseův kov

Měkké pájky – pájky na bázi Pb-Sn, bezolovnaté pájky – přehled, vlastnosti, aplikace

Tvrdé pájky – přehled, vlastnosti, aplikace

Těžké nízkotavitelné kovy – zinek, kadmium, rtuť, galium, indium, thalium, cín, olovo, antimon, bismut

Vlastnosti, slitiny, použití

Materiály pro pojistky – požadavky, rozdělení podle aplikace

Materiály pro bimetaly – požadavky, rozdělení podle aplikace

Kovy a slitiny pro elektro-vakuovou techniku – požadavky, rozdělení podle aplikace

Těžké nízkotavitelné kovy – titan, vanad, chrom, zirkonium, niob, molybden, hafnium, tantal, wolfram, rhenium

Vlastnosti, slitiny, použití



Otázky – kap. 5

1. Jaké jsou základní požadavky na materiály s vysokou rezistivitou?
2. Základní rozdělení odporových materiálů podle účelu použití
3. Který jsou nejvýznamnější typy slitin pro odporové materiály?
4. Jaký je rozdíl mezi konstantanem, manganinem a nikelinem.
5. Který prvek zajišťuje ve slitině kantal žárupevnost?
6. Jaký je rozdíl mezi kantalem a superkantalem?
7. Jaké jsou hlavní oblasti použití konstantanu, manganinu a kantalů?
8. Jak ovlivňuje přítomnost niklu rezistivitu ve slitinách Cu – Ni?
9. Které typy slitin jsou vhodné pro elektrotepelná zařízení?
10. Jaké znáte nekovové odporové materiály?
11. Uveďte významné vlastnosti elektrografitu a jeho aplikace v elektrotechnice
12. Co je principem termoelektrického jevu
13. Co je to kontaktní napětí (potenciál)?
14. Jaký je princip a využití Seebeckova jevu?
15. Jaký je princip a využití Peltierova jevu?
16. Jaký je princip a využití Thomsonova jevu?
17. Co je to termočlánek a způsob jeho využití v elektrotechnice?
18. Jak určíme hodnotu termoelektrického napětí?
19. Vyjmenujte pět nejznámějších typů termočlánků
20. Jak se dělí termočlánky z hlediska teplot a okolního prostředí?
21. Které typy termočlánků lze použít pro teploty do 1000°C?
22. Které typy termočlánků lze použít pro teploty do 2000°C?
23. Které typy termočlánků lze použít pro teploty do 2600°C?
24. Pro jaké teploty a prostředí lze použít termočlánky typů Cu-ko, Fe-ko, Ni-NiCr, Pt-PtRh, W-WRe?
25. Jaké typy polovodičových termoelektrických měničů znáte?
26. Jaké jsou základní možnosti aplikace polovodičových termoelektrických měničů?
27. Popište princip funkce polovodičového termoměniče

28. Co to je Peltierův článek?
29. Co to je termoelektrický generátor?
30. Jaké jsou základní požadavky na materiály pro pájky?
31. Jak dělíme pájky z hlediska teploty?
32. Které pájky patří mezi snadnotavitelné pájky?
33. Co je to Woodův kov a Roseův kov?
34. Čím se liší pájky měkké od pájek tvrdých?
35. Jaké typy bezolovnatých pájek znáte?
36. Jaké výhody a nevýhody má eutektická pájka Pb-Sn oproti bezolovnatým měkkým pájkám?
37. Jaké způsoby pájení znáte?
38. Jaký je význam tavidla při pájení?
39. Co je to pájení postupnou vlnou?
40. Zakreslete binární diagram Pb – Sn a vyznačte oblasti koncentrací pro možné aplikace
41. Který typ pájky je vhodný pro pájení hliníku?
42. Jaký je význam vzniku intermetalických sloučenin, např. Cu_6Sn_5 při pájení?
43. Jaký je význam smáčivosti při pájení?
44. Jaké znáte tavidla pro pájení?
45. Jaké typy slitin se používají pro tvrdé pájky?
46. Jaké jsou výhody a nevýhody mosazných a stříbrných pájek?
47. Jaké znáte pájky pro velmi vysoké teploty?
48. Jaké jsou hlavní oblasti použití Zn a jeho slitin v elektrotechnice?
49. Jaké jsou hlavní oblasti použití Cd a jeho slitin v elektrotechnice?
50. Jaké jsou hlavní oblasti použití Hg a jeho slitin v elektrotechnice?
51. Jaké jsou hlavní oblasti použití Ga a jeho slitin v elektrotechnice?
52. Jaké jsou hlavní oblasti použití In a jeho slitin v elektrotechnice?
53. Jaké jsou hlavní oblasti použití Sn a jeho slitin v elektrotechnice?
54. Jaké jsou hlavní oblasti použití Pb a jeho slitin v elektrotechnice?
55. Jaké jsou hlavní oblasti použití Sb a jeho slitin v elektrotechnice?
56. Jaké jsou hlavní oblasti použití Bi a jeho slitin v elektrotechnice?
57. Jaké jsou základní požadavky na materiály pro pojistky?
58. Definujte tavný proud pojistky
59. Jaké jsou základní požadavky na materiály pro bimetaly?
60. Vysvětlete princip funkce bimetalu
61. Které materiály se používají pro bimetaly?
62. Jaký je rozdíl mezi kovarem a invarem?
63. Které materiály mají malý a které velký teplotní součinitel roztažnosti?
64. Které kovy a slitiny pro elektro-vakuovou techniku znáte?
65. Jaké jsou požadavky na zátavové kovy?
66. Co je to materiál označovaný jako PN?
67. Vyjmenujte jednotlivé vysokotavitelné kovy
68. Jaké jsou hlavní oblasti použití W a jeho slitin v elektrotechnice?
69. Jaké jsou hlavní oblasti použití Mo a jeho slitin v elektrotechnice?
70. Jaké jsou hlavní oblasti použití Ta a jeho slitin v elektrotechnice?
71. Jaké jsou hlavní oblasti použití Nb a jeho slitin v elektrotechnice?
72. Jaké jsou hlavní oblasti použití Zr a jeho slitin v elektrotechnice?
73. Jaké jsou hlavní oblasti použití Re a jeho slitin v elektrotechnice?
74. Jaké jsou hlavní oblasti použití Ti a jeho slitin v elektrotechnice?
75. Jaké jsou hlavní oblasti použití V a jeho slitin v elektrotechnice?
76. Jaké jsou hlavní oblasti použití Cr a jeho slitin v elektrotechnice?
77. Jakou významnou vlastností se vyznačuje niob a jeho slitiny?
78. Co je to getr a které kovy se používají?
79. Jaké významné vlastnosti má Ta_2O_5 a kde se toho využívá?
80. Jaké znáte základní druhy tantalových kondenzátorů?
81. Jaký je význam thoria ve wolframu?
82. Kde se využívá slitina W-Re v elektrotechnice?
83. Proč mají halogenové žárovky vyšší životnost než klasické žárovky s wolframovým vláknem?



Test znalostí – kap. 5

- T151. Mezi slitiny obsahující nikl patří: a) konstantan b) kantál c) bronz d) silumin e) izopren
- T152. Kantál patří mezi slitiny obsahující prvky: a) Ta b) Fe-Cr-Al c) Fe-Cr-Ni d) Fe-C e) Mo-Si
- T153. Slitina Fe - Cr - Al - Co se nazývá: a) nikelin b) chromel c) kantál d) konstantan e) alumel
- T154. Konstantan je slitina: a) Cu - Co - Fe b) Cu - Ni - Mn c) Cu - Fe - Cr d) Cu - Cr e) Cu - Mn
- T155. Mezi slitiny obsahující Cu, Ni a Mn nepatří: a) manganin b) zeranin c) konstantan d) nikelin e) cekas
- T156. Mezi odporové materiály patří slitina a) dural b) silumin c) bronz d) tombak e) jiná odpověď
- T157. Mezi slitiny obsahující nikl jako základní kov patří: a) kantál b) mosaz c) silumin d) dural e) cekas
- T158. Slitina superkantál obsahuje prvky: a) Fe - Cr - Al - Co b) Fe - Cr - Al c) Mo - Si d) Si - C e) W - Re
- T159. Pro výrobu odporových pecí s teplotami nad 1500°C lze jako topný element použít materiál:
a) kantál b) superkantál c) slit d) uhlík e) slitinu Cr - Ni
- T160. Pro výrobu přesných a stabilních rezistorů pro měřicí techniku lze použít
a) manganin b) konstantan c) kantál d) slitinu Ag - Mn e) silumin
- T161. Vznik termoelektrického napětí v termočláncu objasňuje jev:
a) Seebeckův b) Peltierův c) Thomsonův d) Comptonův e) Henryho
- T162. Mezi materiály pro měření teplot nad 1500°C se používají:
a) nikl-chromnikl b) Si-Si_xGe_{1-x} c) Mo-W_xMo_{1-x} d) Pt-PtRh10 e) Pt-Os
- T163. Pro měření teploty v ocelářských pecích (oxidační atmosféra) se používá termočlánek typu:
a) Mo-MoRe b) Mo-MoW c) Pt-PtRh d) Pt-PtIr e) Fe-konstantan
- T164. Na výrobu termoelektrických článků se používají materiály na bázi:
a) PtRh-Pt b) CuAg-Ag c) AgRh-Rh d) Y-Ba-Cu-O e) W-WOs
- T165. Kopel je slitina: a) Ni - Cr b) Ni - Mo c) Cu - Ni - Mn d) Ni - Al - Mn - Si e) Co - Ni
- T166. Chromel slitina: a) Ni - Cr b) Ni - Mo c) Cu - Ni - Mn d) Ni - Al - Mn - Si e) Co - Ni
- T167. Alumel slitina: a) Ni - Cr b) Ni - Mo c) Cu - Ni - Mn d) Ni - Al - Mn - Si e) Co - Ni
- T168. Fe-ko tvoří dvojice železo + : a) kobalt b) měď c) konstantan d) uhlík e) kopel
- T169. Termočlánek typu T tvoří: a) Cu-CuNi b) Fe-CuNi c) NiCr-CuNi d) Ni-NiCr e) Pt-PtRh
- T170. Termočlánek typu K tvoří: a) Cu-CuNi b) Fe-CuNi c) NiCr-CuNi d) Ni-NiCr e) Pt-PtRh
- T171. Teplotní hranice mezi měkkými a tvrdými pájkami je:
a) 200°C b) 300°C c) 400°C d) 500°C e) 600°C
- T172. Mezi měkké pájky patří slitina: a) Cu - Zn80 b) Cu - Sn80 c) Woodův kov d) Ga - Sb e) Cu - Pb80
- T173. Které materiály se používají na výrobu měkkých pájek: a) InSb b) PbSn60 c) CuZn d) AgCu1 e) InSn50
- T174. Jaké materiály se používají na výrobu tvrdých pájek: a) InSb b) PbSn60 c) CuZn d) AgCu1 e) InSn50
- T175. Mezi tvrdé pájky patří: a) Pb - Sn b) Pb - Zn c) Cu - Zn d) Cu - Sn e) Ag - Cu
- T176. Mezi měkké pájky patří slitina: a) Cu - Zn75 b) Cu - Sn75 c) Cu - Pb75 d) Pb - Sn75 e) Sb - Ga
- T177. Alternativní slitina pro bezolovnaté pájky je: a) Pb - Sn b) Ag - Zn c) Cu - Zn d) Cu - Sn e) Sn - Ag - Cu
- T178. Mezi tvrdé pájky patří slitina: a) mosaz b) bronz c) dural d) silumin e) Cu-Ag
- T179. Mezi měkké pájky patří slitina: a) mosaz b) bronz c) dural d) silumin e) jiná odpověď
- T180. Slitina SAC (cín - stříbro - měď) slouží jako:
a) kontaktní materiál b) měkká pájka c) tvrdá pájka d) odporový materiál e) bimetal
- T181. Mezi materiály s nízkou dilatací používané jako bimetal patří:
a) slitina Fe-Ni (invar) b) slitina Ni-Cr (chromnikl) c) slitina Ag-Mo d) mosaz Ms68 e) grafit
- T182. Jako materiály pro pojistky se používají:
a) Pb, Cu, Ag, Sn b) U, Ta, W, Y c) Si, As, Mg d) Nb, Ti, Ge, P e) Pt, Rh, Ir
- T183. Invar je slitina používaná pro:
a) odporové materiály b) pájky c) bimetal d) zátavové kovy e) kontakty
- T184. Peltierův článek slouží jako:
a) termočlánek pro měření teploty b) termoelektrický měnič energie c) alkalická baterie
d) suchá baterie e) solární zdroj energie
- T185. Mezi polovodičové termoelektrické materiály nepatří: a) Sb₂Te₃ b) Bi₂Te₃ c) PbTe d) CdTe e) Zn₄Sb₃
- T186. Rhenium se v elektrotechnice nepoužívá jako:
a) odporové materiály b) izolanty c) termoelektrické články d) kontakty e) getr
- T187. Cínové kompozice obsahují prvek: a) Co b) Ni c) Sb d) Pb e) Bi
- T188. Slitina kovar obsahuje prvky: a) Fe - Ni - Co b) Fe - Ni - Cr c) Fe - Cr - Al d) Si - Mo - C
- T189. Sloučenina Ta₂O₅ má vysokou hodnotu:
a) tepelné roztažnosti b) permitivity c) permeability d) rezistivity e) konduktivity
- T190. Do halogenových žárovek se pro zvýšení jejich životnosti přidává: a) N₂ b) Ar c) ThO₂ d) Ne e) Br

6. SUPRAVODIČE



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

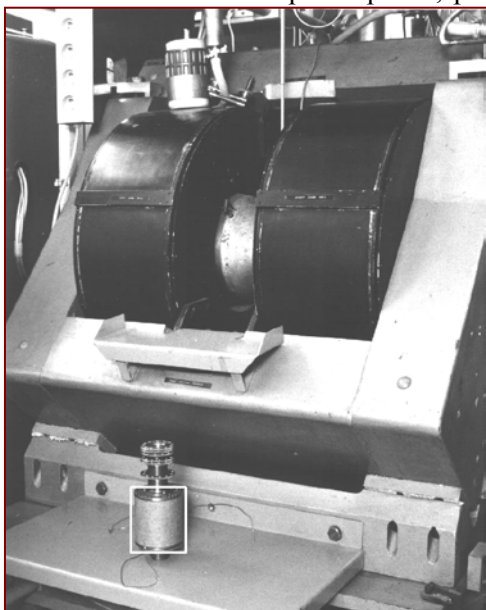
definovat stav supravodivosti, vliv vnějších parametrů a druhu materiálu na vznik supravodivosti, supravodiče 1. a 2. druhu, persistentní proud
popsat princip supravodivé levitace, chování supravodiče v magnetickém poli, popsat BCS teorii, Meissner – Ochsenfeldův efekt
navrhnout vhodné aplikace nízko- a vysokoteplotních supravodičů v praxi
charakterizovat jednotlivé druhy supravodivých materiálů



Výklad

Jednou z atraktivních oblastí dnešní fyziky je nesporně supravodivost. Přestože byla tato vlastnost pevných látek objevena již na začátku dvacátého století, trvalo mnoho desítek let než ji bylo možné využít v praxi. Co je to **supravodivost** a jak se projevuje? Kovové materiály jsou většinou dobré elektrické vodiče. Je také všeobecně známo, že průchodem proudu vodičem vzniká teplo. Toto teplo je tím větší, čím vyšší je procházející proud a čím vyšší je měrný elektrický odpor (rezistivita) vodiče. Některé slitiny kovů mají vysokou rezistivitu (např. kantal, nichrom apod.) a jsou proto vhodné do různých topných zařízení, jiné vodiče (např. měď, stříbro, zlato, hliník aj.) mají nízký měrný el. odpor a používají se proto pro rozvod elektrické energie. Přestože je jejich rezistivita nízká, stačí k tomu, aby se na něm ztratila ve formě tepla až třetina procházející elektrické energie. Bylo by výhodné najít materiál, který by měl rezistivitu nepatrnou nebo nulovou. Takovým materiálem je právě **supravodič**.

Doposud známé materiály vykazující supravodivé vlastnosti se do supravodivého stavu dostávají jen při velmi nízkých teplotách, blízkých teplotě absolutní nuly (0 K). Teplotu, při níž se daná látka stává supravodivou, nazýváme **kritickou teplotou** T_c a ta je charakteristická pro každý materiál. Když takový materiál ochlazujeme, jeho rezistivita postupně klesá a při kritické teplotě najednou prudce, skokem, klesne na nulu. Pod kritickou teplotou je už materiál supravodivý a neklade průchodu el. proudu žádný odpor. Můžeme proto do cívky z takového materiálu zapnout proud, poté zdroj proudu odpojit a zavedený proud teče cívkou po velmi dlouhou dobu (i několik let) beze změny. Protože proud budí v okolí vodiče magnetické pole, je **supravodivá cívka zdrojem magnetického pole**. To je princip **supravodivého magnetu**, který se využívá všude tam, kde potřebujeme vysoké magnetické pole a máme k dispozici potřebné chladicí médium.



Zásadní výhodou supravodivých magnetů je, že díky nulové rezistivitě supravodivého materiálu je možné pro bezpečný průchod relativně vysokého proudu použít mnohem tenčí vodič než by byla potřeba u klasické cívky. Můžeme proto do relativně malého průřezu cívky vtěsnat velké množství závitů.

Obr. 6.1 Porovnání konvenčního elektromagnetu (velké černé cívky nahoře) se supravodivým magnetem (vlevo dole v bílém rámečku)

Protože magnetické pole cívky je úměrné počtu tzv. ampéřzávitů, tj. násobku proudu a počtu závitů cívky, umožňuje obrovský počet supravodivých závitů podstatně snížit potřebný proud oproti klasickým magnetům. Je tak možné s proudy několika desítek ampérů vytvořit magnetické pole řádu několik tesla, které by při využití

klasických postupů vyžadovalo malou elektrárnu. Na obr. 6.1 je vidět rozdíl v rozměrech klasické a supravodivé cívky, které vytvářejí při stejném proudu 100 A srovnatelné magnetické pole. Malý supravodivý magnet dokonce vytváří pole více než dvakrát vyšší.

Začali jsme však u výhod nulového měrného odporu pro rozvod elektrické energie. Tato výhoda tu nesporně je, ale vzhledem k nákladům na nutné chlazení supravodivého kabelu není zatím její využití ekonomické. Velké naděje se v tomto směru vkládají do tzv. vysokoteplotních supravodičů. Zatímco klasické **nízkoteplotní** supravodiče jsou čisté kovy a jejich slitiny (jsou supravodivé při teplotách pod 23 K a musejí se proto chladit kapalným heliem, bod varu helia je 4,23 K), tzv. **vysokoteplotní** supravodiče mají kritické teploty v průměru okolo 90 K, některé až 136 K, tedy nad teplotou kapalného dusíku (bod varu dusíku je 78 K). Kapalný dusík je navíc relativně levná chladicí kapalina. Klasické nízkoteplotní supravodiče na bázi kovů jsou dobře mechanicky tvárné a výroba vodičů z nich není problém. Vysokoteplotní supravodiče jsou vesměs velmi křehké keramické materiály a technologie výroby vodičů z nich je velmi náročná. V současné době se prosazují dvě cesty, jak obejít křehkost těchto materiálů, a to jednak válcováním polykrystalického materiálu ve stříbrné matici (kapiláře), jednak napařováním nebo chemickým nanášením tenkých krystalických vrstev supravodičů na ohebné podložky ve formě dlouhého pásku. Dnešní technologie umožňuje vyrobit supravodivé pásy až do maximální délky asi 1,5 km.

6.1 PŘÍKLADY APLIKACE SUPRAVODIČŮ

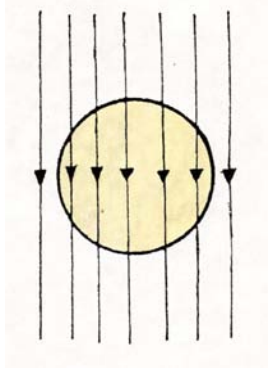
Supravodivé magnety se dnes používají např. v **urychlovačích elementárních částic**, v laboratořích pro **výzkum magnetických vlastností materiálů**, ale i v lékařství, např. v **magnetickém rezonančním tomografu**, jednom z nejšetrnějších vyšetřovacích zařízení dnešní doby. V průmyslu se používají např. pro **magnetickou úpravu vody** a další **magnetické separační procesy**.

Supravodivé magnety (oblast vysokých energií, magnetohydrodynamické generátory, plazmová fyzika, termonukleární reakce, atd.)

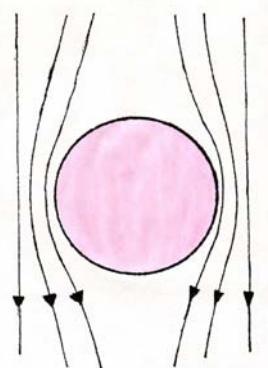
Elektrické točivé stroje (homopolární a heteropolární stroje, turboalternátory se supravodivým buďícím vinutím)

Měřicí technika (zpřesnění měření, měření ultranízkých magnetických polí)

U **supravodivé levitace** se využívá elektromagnetické indukce a nulového měrného el. odporu supravodiče. V každém materiálu, který vložíme do magnetického pole, se indukují vířivé stínící proudy, které se snaží odstínit vnější magnetické pole z objemu materiálu. Čím má materiál vyšší rezistivitu, tím větší teplo vířivé proudy v jednotkovém objemu produkují. V důsledku tepelných ztrát jsou pak tyto proudy utlumeny a magnetické pole pronikne do celého objemu materiálu. Konečný stav je vidět na obrázku 6.2. Supravodič má nulovou rezistivitu, tepelné ztráty jsou v něm nulové a vložíme-li ho do magnetického pole, indukované stínící proudy na jeho povrchu se netlumí a vnější magnetické pole je uvnitř supravodiče dokonale odstíněno. Vnější pole se v důsledku povrchových proudů zdeformuje, jak je znázorněno na obrázku 6.3.



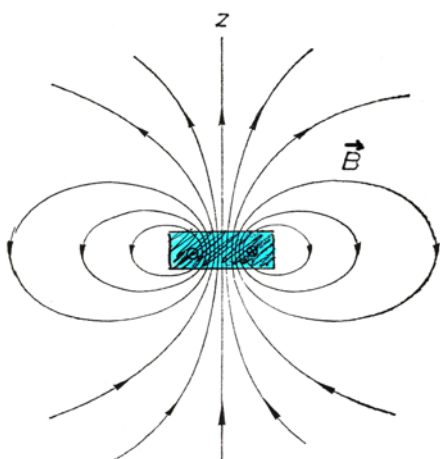
Obr. 6.2 Nesupravodivý materiál vložený do magnetického pole. Pole jím volně proniká.



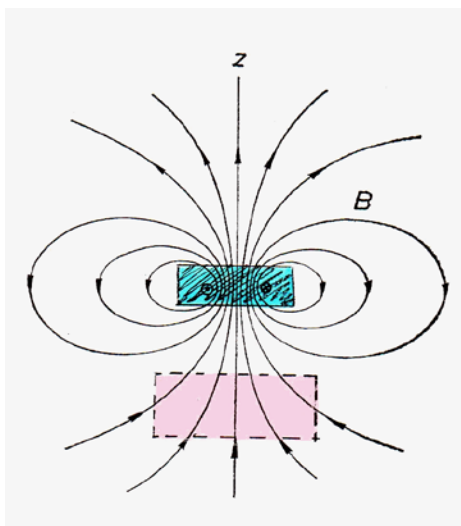
Obr. 6.3 Supravodivý materiál vložený do magnetického pole se snaží zachovat ve svém objemu původní stav (bez pole), a proto vnější pole ze svého objemu vypuzuje.

Jak to souvisí s levitací? Podívejme se na další dvojici obrázků. Na obr. 6.4 je vidět průřez permanentním magnetem a siločáry magnetického pole v jeho okolí. Když do pole tohoto magnetu vložíme „supravodič“, jehož teplota je vyšší než teplota kritická (a je proto v nesupravodivém stavu), elektromagnetickou indukcí se na jeho povrchu vybudí stínící proudy, které se však v důsledku konečného měrného el. odporu rychle utlumí a magnetické

pole pronikne do objemu materiálu (obr. 6.5). Když pak „supravodič“ ochladíme pod kritickou teplotu, stane se supravodivým. Při přechodu přes kritickou teplotu nedochází ke změně magnetického pole v oblasti supravodiče, stínící proudy na jeho povrchu se proto nevybudí a magnetické pole v supravodiči „zamrzne“ ve stavu, jaký byl před ochlazením.



Obr. 6.4 Permanentní magnet a magnetické pole v jeho okolí



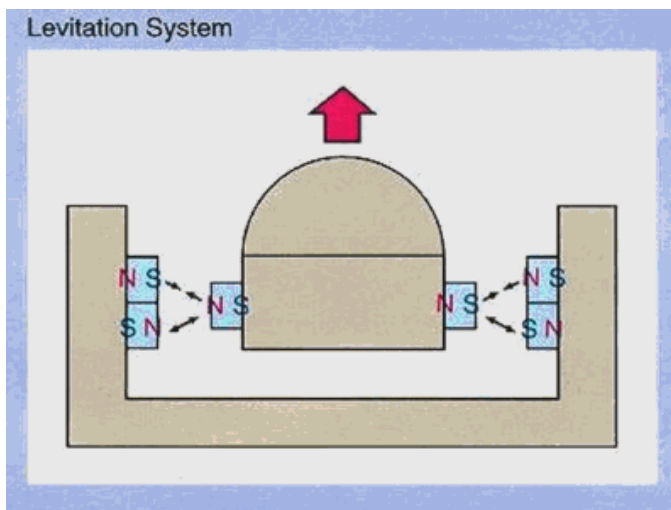
Obr. 6.5 Supravodič nad kritickou teplotou vložený do pole permanentního magnetu

Ve skutečnosti magnetický tok neprochází přímo supravodivým materiálem, ale mikroskopickými kanály, které zůstávají v nesupravodivém stavu. Tyto kanály nazýváme **vortexy** neboli „česky“ supravodivé víry. Na jejich obvodu tečou stínící proudy, které supravodivý materiál stíní od magnetického toku v jádru vortexu. Každý supravodivý vír nese jednu nebo více elementárních jednotek, tzv. kvant magnetického toku.

Při jakékoliv změně vnějšího magnetického pole, tedy nejen zvýšení, ale i snížení a dokonce i při změně orientace nebo rozložení, dojde k vybudění stínících proudů na povrchu supravodiče, jejichž účinkem se supravodič snaží vykompenzovat danou změnu.

V důsledku toho, ať pohneme permanentním magnetem jakýmkoliv směrem, je magnet tažen zpět do své původní polohy. Visí tedy v jakési magnetické kapse, ze které není snadné uniknout. Je to pravý opak situace s dvěma permanentními magnety. Nejenže se může magnet vznášet nad supravodičem, ale stejně může i viset pod ním. Dokud je supravodič chlazen, je tento stav stálý. Vzájemná poloha magnetu a supravodiče je do té míry stabilní, že magnet unese i značnou zátěž. Pokud umístíme podobné zařízení do vakua, kde odpadá tření o vzduch, a použijeme magnet rotačně dokonale symetrický (nejen svými rozměry, ale i tvarem magnetického pole), pak při roztočení magnetu získáme **bezeztrátové ložisko**, tedy **setrvačnick**. Stejněho principu se využívá v supravodivém **motoru**. Setrvačnický tohoto typu se dnes vyvíjejí pro stabilizaci polohy družic. Teplota ve vesmíru je totiž příhodně nízká, takže odpadá starost o chlazení supravodiče. Ke stabilizaci polohy dochází v důsledku sil, které vznikají při odchýlení osy otáčení setrvačnicku z původního směru. Setrvačnický obřích rozměrů s velkou hmotností jsou pak potencionálním zásobníkem kinetické energie, kterou je možné ve vhodný okamžik převést na energii elektrickou a zásobovat tak např. vesmírnou stanici.

Magneticky levitující vlak, nazývaný **MagLev** (obr. 6.7) má na bocích svých vagonů supravodivé cívky vytvářející vysoké magnetické pole (obr. 6.6). Toto pole indukuje při pohybu vlaku elektrické proudy v měděných cívkách na bocích „kolejiště“. Magnetické pole, které tyto proudy vytvářejí, interaguje s magnetickým polem supravodivých cívek tak, že se vlak vznáší dostatečně vysoko nad zemí. Takovýto vlak jezdí rychlostmi okolo 500 km za hodinu – rekord je 563 km/h. Supravodivé cívky jsou vyrobeny z klasických supravodičů, musejí se chladit kapalným heliem a provoz je proto velmi drahý. V budoucnosti se počítá s nahrazením supravodivých cívek permanentními magnety z vysokoteplotních supravodičů, které jsou pro tento účel intenzívně vyvíjeny.



Obr. 6.6 Průřez vagonem MagLevu a kolejištěm ve tvaru písmene U. Na bocích vagonu jsou znázorněny supravodivé cívky interagující s cívkami na kolejišti



Obr. 6.7 MagLev při jízdě na testovací trati Yamanashi při rychlosti asi 200 km/hod

Možností využití supravodivosti je obrovské množství, od superrychlých supravodivých přechodů – základu budoucích počítačů, až po [vysokoproudé transformátory](#), [přerušovače proudu v elektrárnách](#) nebo [obří lodě s magneto-hydro-dynamickým pohonem](#). Stovky těchto aplikací jsou ve stadiu laboratorních zkoušek a další čekají na svou šanci.

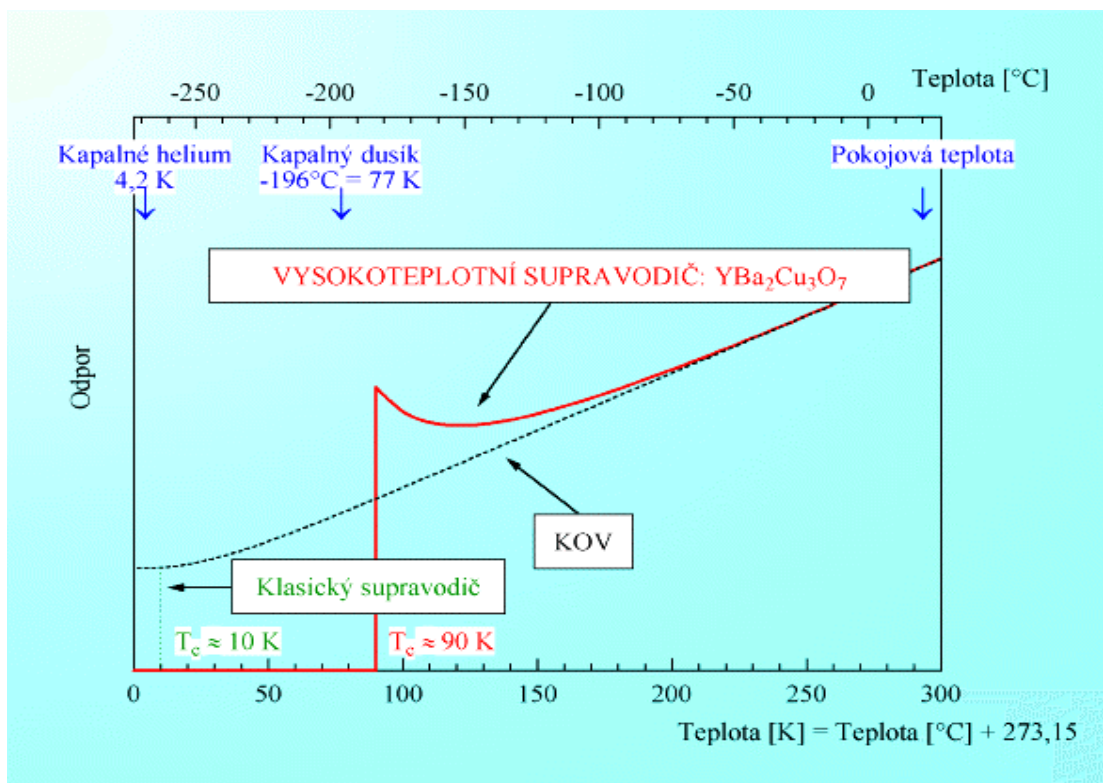
Pro masové využití supravodivosti v praxi je nutné najít především levné technologické postupy výroby, případně objevit nové materiály s ještě výhodnějšími elektrickými a především mechanickými vlastnostmi než mají ty současné. Kromě pokroku v technologii je k tomu potřeba pochopit i principy, na kterých je supravodivost v nových materiálech založena.

6.2 TEORIE SUPRAVODIVOSTI

Jev supravodivosti objevil roku 1911 holandský fyzik Heike Kammerlingh Onnes. Důležitým předpokladem tohoto objevu byl velký pokrok v dosahování nízkých teplot, který byl učiněn nedlouho předtím právě tímto vědcem. V roce 1908 se mu podařilo zkapalnit helium na teplotu 4 K. Toho využil k výzkumu elektrických vlastností kovů při nízkých teplotách. Při sledování odporu čisté rtuti pozoroval náhlé **vymizení elektrického odporu** při teplotě 4 K. Onnes rozpoznal, že je svědkem nového, dosud nepopsaného fyzikálního jevu, když sám prohlásil: „rtuť přešla do nového stavu“, který na základě jeho neobyčejných elektrických vlastností lze nazývat supravodivým stavem. Na obr. 6.8 je srovnání **závislosti elektrického odporu na teplotě** pro klasický kovový nízkoteplotní a pro vysokoteplotní supravodič. Při ochlazení se odpor kovu i supravodiče zmenšuje. U kovu zůstává i při ochlazení na teplotu 0 K nenulový zbytkový odpor. U supravodiče dojde při kritické teplotě (T_c) k vymizení elektrického odporu - viz obr. 6.8.

Jev supravodivosti byl postupně zjištěn u řady dalších kovových prvků, pokud byly ochlazeny pod **kritickou teplotu T_c** . U některých kovových prvků byla zjištěna supravodivost pouze za vysokých tlaků (např. As, Ba, Ge, Si, Se), u některých zjištěna nebyla (Pt, Fe, Co, Ni). Měřením poklesu magnetického pole vytvořeného proudem naindukovaným do supravodivého prstence bylo zjištěno, že rezistivita supravodiče v supravodivém stavu je menší než $10^{-25} \Omega \cdot \text{cm}$, tj. 10^{17} krát menší než měrný el. odpor Cu při 298 K. Pro srovnání, poměr měrných odporů izolantů a mědi je přibližně stejný jako poměr měrného odporu kovů v normálním a supravodivém stavu.

V roce 1933 zjistili Meisner s Ochsenfeldem, že kromě nulového el. odporu vykazuje materiál v supravodivém stavu ještě další významnou vlastnost: v supravodivém stavu **nevniká vnější magnetické pole** (jehož velikost musí být menší než kritická velikost magnetického pole, protože v opačném případě materiál přejde ze supravodivého do normálního stavu) **do objemu supravodiče. V objemu supravodiče je tedy intenzita magnetického pole nulová.** Výjimku tvoří tenká povrchová vrstva, jejíž tloušťka se nazývá hloubka vniku magnetického pole do supravodiče a např. u Pb, Sn, Hg a některých dalších kovů je přibližně rovna $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$.



Obr. 6.8 Kritické teploty u nízko- a vysokoteplotních supravodivých materiálů

Při vložení supravodiče do magnetického pole o indukci menší než je kritická, se na jeho povrchu indukují proudy, které vytvoří magnetické pole stejné velikosti, ale opačného směru. Proto je magnetická indukce supravodiče nulová a platí tedy, že **supravodič je ideálním diamagnetikem**. Tohoto faktu se užívá v případech, kdy je supravodič užit jako magnetické stínění proti vnějším magnetickým polím.

Ideální vodič - materiál s nulovým odporem

Supravodič - vykazuje **nulový odpor** a **ideální diamagnetismus**

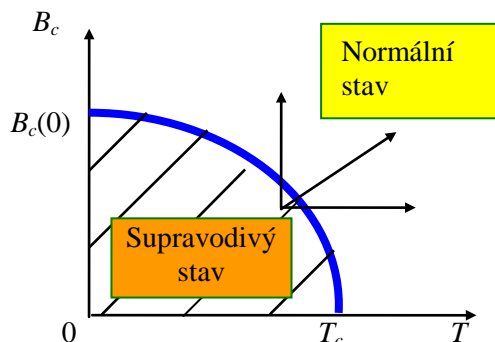
Experimenty se supravodiči dále prokázaly, že supravodivost je rušena někdy i poměrně nízkou hodnotou magnetické indukce (10^{-3} až 10^{-1} T). Tato tzv. **kritická hodnota magnetické indukce B_c** je teplotně závislá. Platí pro ni vztah:

$$B_c(T) = B_c(0) [1 - (T/T_c)^2],$$

kde T_c kritická teplota přechodu materiálu do supravodivého stavu [K],
 $B_c(T)$ kritická hodnota magnetické indukce [T – tesla] při teplotě T [K],
 $B_c(0)$ kritická hodnota magnetické indukce [T] při teplotě 0 K.

Důsledek existence supravodivého stavu: Celkový magnetický tok procházející uzavřeným bezodporovým obvodem se nemůže měnit (pokud obvod zůstává bez el. odporu).

Graf závislosti kritické hodnoty magnetické indukce na teplotě se nazývá fázový diagram supravodiče a je uveden na obr. 6.9.



Obr. 6.9 Oblast výskytu supravodivosti v závislosti na teplotě a magnetické indukci

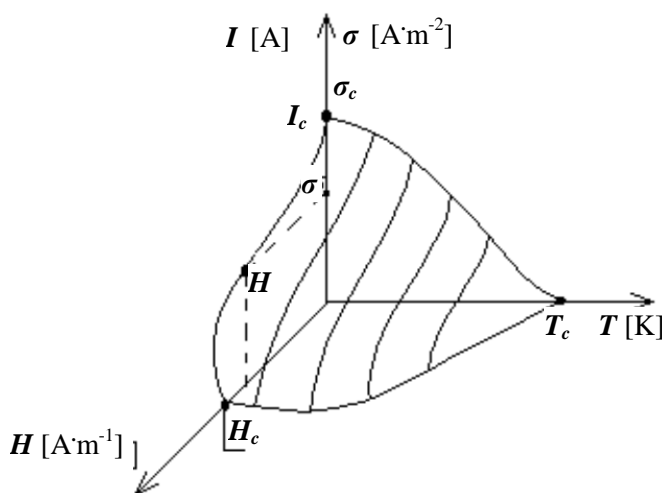
Protéká-li supravodičem elektrický proud, vzniká na jeho povrchu magnetická indukce, která při dosažení hodnoty kritické indukce B_c způsobí rovněž přechod supravodiče do normálního stavu. Kritický proud I_c je ovlivněn nejen materiálem supravodiče, ale také jeho tvarem. Tam, kde hrozí proudové nárazy, které mohou způsobit přechod supravodiče ze supravodivého do normálního stavu, je užíváno supravodivých vodičů s vodivým pláštěm např. z mědi (to je nutné zejména u vysokoteplotních supravodičů, které jsou v normálním stavu nevodivé), neboť měď je schopna po určitou dobu zajistit vodivé spojení.

Výskyt supravodivosti

závisí na : - na teplotě T
 - vnějším magnetickém poli H
 - transportním proudem I

Překročením tzv. kritické velikosti těchto veličin → supravodivost zaniká (obr. 6.10).

Přechod supravodivý ↔ normální stav pod vlivem vnějšího magnetického pole je reverzibilní.



Obr. 6.10 Závislost supravodivosti na teplotě T , intenzitě magn. pole H a transportním proudem I

Vodivost nízkoteplotních supravodičů

Vodivost nízkoteplotních supravodičů byla teoreticky vysvětlena v roce 1957 Baardenem, Cooperem a Schriefferem. Za tuto teorii (někdy se také setkáváme s názvem **BCS teorie**) získali v roce 1972 Nobelovu cenu. Základní myšlenkou této teorie je, že v supravodiči vznikají v důsledku přitažlivé interakce způsobené výměnou fononů (fonon je definován jako kvantum vibrační energie krystalové mřížky) páry elektronů s opačnými spiny. Uvedená **elektron-fonon-elektronová interakce** je silnější než odpuzivá elektrostatická síla, která panuje mezi souhlasnými náboji. To vede ke vzniku elektronového, tzv. **Cooperova páru elektronů**. Na supravodivosti se přitom podílí pouze velmi malá část ($\sim 10^{-4}$) z celkového počtu vodivostních elektronů. Střední vzdálenost elektronů tvořících pár odpovídá tzv. koherentní délce D , která je v rozmezí 10^{-6} až 10^{-4} cm. Odtud plyne, že mezi každými dvěma účastníky Cooperova páru leží velké množství vodivostních elektronů, které pár nevytvořily. Vlnové funkce jednotlivých párů se překrývají. Jejich významnou vlastností je, že se mohou pohybovat mřížkou bezeztrátově.

Proto v uzavřené smyčce supravodiče zachovává jednu urychlená soustava párů elektronů permanentní tok, tzv. **persistentní proud** při poměru **hloubky vniku** L a **koherentní délky** D definovaném parametrem β :

$$\beta = L / D$$

Velikost β je funkcí teploty, a proto existují materiály, které mohou být v závislosti na teplotě (v různých teplotních intervalech) supravodiči různých typů.

Supravodivá oblast

Magnetické pole vstupuje do supravodiče jen v malé povrchové vrstvě – **hloubka vniku** L

Rozhraní supravodivosti – normální stav → spojitý přechod do vzdálenosti tzv. **koherentní délky** D

Rozdělení supravodičů:

a) **Podle parametru β** dělíme supravodiče na dva základní typy:

supravodiče 1. typu ... $\beta < 0,7$ (např. pro Pb je $\beta = 0,4$),

supravodiče 2. typu ... $\beta > 0,7$ (např. pro Nb₃Sn je $\beta \sim 50$).

Supravodiče 1. typu (měkké, ideální) vykazují úplný Meissner – Ochsensfeldův efekt vytlačování magn. pole
Čisté kovy Al ($T_c = 1,2$ K), Sn ($T_c = 3,37$ K), Pb ($T_c = 7,22$ K), Hg ($T_c = 4,15$ K)

Supravodiče 2. typu (tvrdé, neideální)

Převážně slitiny + intermetalické sloučeniny, výjimečně elementární kovy

Ideálně čisté **homogenní** supravodiče – mohou jen výjimečně přenášet proud nad kritickou intenzitou magnetického pole.

Nehomogenní typ supravodičů – reverzibilní magnetická charakteristika dosahující až hodnot nad $8 \cdot 10^3$ kA·m⁻³.

Tvrdé supravodiče – supravodivé vlastnosti se narušují až při intenzitě magn. pole okolo 10^6 A·m⁻¹

Měkké supravodiče – ztrácejí své vlastnosti při intenzitě magn. pole okolo 10^3 A·m⁻¹

Feromagnetické látky (Fe, Ni, Co)

nejsou supravodivé – vykazují silný magnetismus

Dobré vodiče (Cu, Ag, Au, Pt)

nejsou supravodivé

b) **Podle hodnoty kritické teploty T_c [K]**

Nízkoteplotní supravodivé materiály

Vysokoteplotní supravodivé materiály

6.3 NÍZKOTEPLTNÍ SUPRAVODIVÉ MATERIÁLY

Mezi supravodiče prvního typu patří všechny kovové prvky vykazující supravodivost (některé z nich jsou v tab. 6.1) s výjimkou Nb, Tc a V. Supravodiči druhého typu jsou vedle již zmíněných tří kovů všechny slitiny a sloučeniny, které vykazují supravodivé vlastnosti.

Supravodiče 1. a 2. typu se liší zejména svým **chováním ve vnějším magnetickém poli**.

Supravodiče **1. typu** přecházejí v závislosti na poklesu vnějšího magnetického pole do supravodivého stavu **skokem**. To znamená, že při určité hodnotě magnetického pole toto pole v materiálu skokem zanikne a materiál přejde do supravodivého stavu. Uvedená závislost **je reverzibilní**.

Supravodiče **2. typu** jsou charakterizovány **dvěma kritickými hodnotami intenzity vnějšího magnetického pole** hodnotou Hk_1 a hodnotou Hk_2 . Při poli s hodnotou intenzity $H < Hk_1$ magnetické pole do supravodiče nevniká a situace je stejná jako v případě supravodiče 1. typu. Při zvyšování intenzity magnetického pole, v oblasti, kdy $Hk_1 < H < Hk_2$, vniká vnější pole postupně do supravodiče ve formě trubic magnetického toku, tzv. **fluxoidů**. Uvnitř těchto trubic je materiál v normálním stavu, zatímco vně je materiál supravodivý. Nárůstem intenzity vnějšího pole se podíl nesupravodivé fáze stále zvyšuje, až **při hodnotě intenzity Hk_2 supravodivost zanikne**. Uvedená závislost je, stejně jako v případě supravodičů prvního typu, zcela reverzibilní. Stav supravodiče v intervalu intenzit Hk_1 a Hk_2 se nazývá **smíšeným stavem supravodiče**. Hodnoty Hk_1 jsou zpravidla v řádu 10^4 A·m⁻¹, což odpovídá magnetické indukci 1 T. Hodnoty Hk_2 jsou obvykle v řádu 10^7 A·m⁻¹, což odpovídá magnetické indukci řádu 10 T.

Základní parametry některých kovových prvků, tj. kritická teplota a kritická hodnota magnetické indukce, jsou uvedeny v tabulce 6.1.

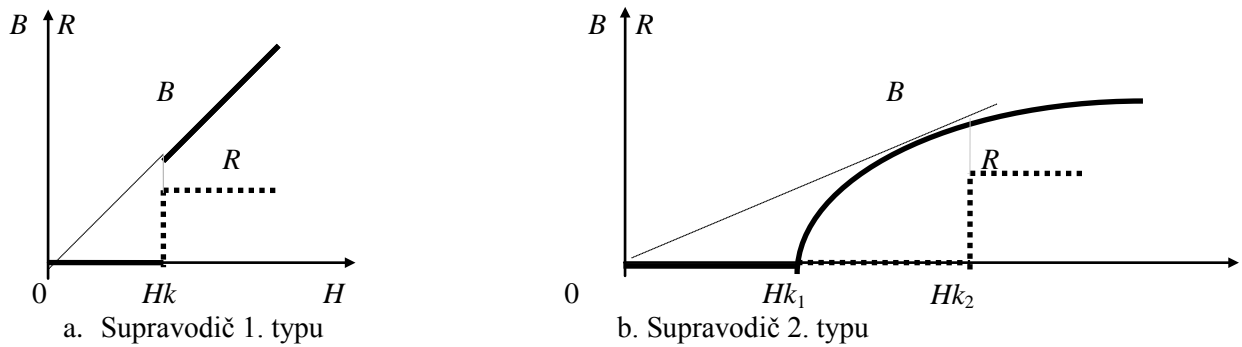
Tab. 6.1 Kritické hodnoty teploty a magnetické indukce některých kovových supravodičů

Prvek	Al	Pb	Ga	Mo	Nb*	V*	Nb ₃ Sn*	Nb ₃ Ge*
T_c [K]	1,75	7,2	1,08	0,91	9,2	5,4	18,5	23,2
$B_c(0)$ [T]	0,0105	0,0803	0,0059	0,0096	0,2060	0,1408	22	60

* supravodiče 2. typu, ostatní jsou supravodiče 1. typu

Kov, slitina	T_c [K]	Sloučenina	T_c [K]	Sloučenina	T_c [K]
V	5,1	Nb ₃ Sn	18,5	V ₃ Ga	16,5
Nb	9,2	Nb ₃ Ge	23,2	V ₃ Si	17,1
NbZr	10,8	Nb ₃ Al	17,5	Ti ₂ Co	3,44
NbTi	9,5	NbN	16,0	La ₃ In	10,4

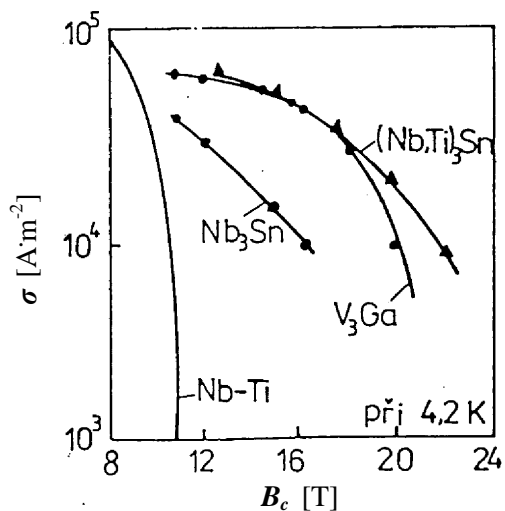
Chování supravodičů 1. typu v magnetickém poli je dokumentováno na obr. 6.11a, 2. typu na obr. 6.11b.



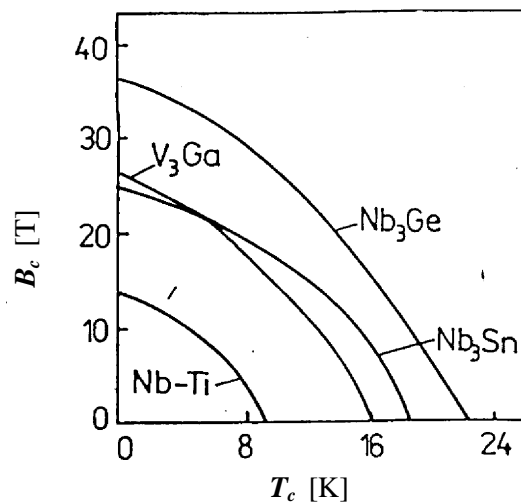
Obr. 6.11 Závislost magnetické indukce B v supravodiči a jeho elektrického odporu R na intenzitě vnějšího magnetického pole H při teplotě $T < T_c$ [převzato z Bouda V. et al. Vlastnosti a technologie materiálů. Skripta ČVUT, 1996]

Při průchodu proudem supravodičem 2. typu, který se nachází v magnetickém poli, se fluxoidy vlivem Lorentzových sil mohou materiálem pohybovat. Tím však dochází k vývinu tepla a zhoršují se kritické parametry. To může někdy vést i k přechodu supravodiče ze supravodivého do normálního stavu. Aby se zabránilo „putování“ fluxoidů objemem supravodiče, zavádějí se do mřížky supravodiče (který je homogenním materiálem) poruchy (cizí atomy, dislokace ap.), které tvoří pro fluxoidy záchytná centra, znesnadňující jejich pohyb. Takovéto supravodiče se označují jako **nehomogenní supravodiče 2. typu** neboli **tvrdé supravodiče**. Magnetizační křivka těchto materiálů již není reverzibilní a projevuje se na ní **hystereze**, která vede ke vzniku ztrát ve střídavém poli.

Z uvedených typů supravodičů jsou prakticky užívané pouze supravodiče 2. typu. Dosud bylo připraveno více než tisíc supravodivých sloučenin a slitin. Byly připraveny i supravodivé sloučeniny z prvků, které samotné nejsou supravodivé. Nejčastěji užívanými supravodiči jsou slitiny Nb-Ti, Nb-Zr a Nb-Ti-Zr a sloučeniny Nb₃Sn, V₃Ga, Nb₃Ge, Nb₃Al a Nb₃Al_{0,8}Ge_{0,2}.



Obr. 6.12 Závislost kritické proudové hustoty σ na magnetické indukci B



Obr. 6.13 Závislost kritického magnetické indukce B_c na kritické teplotě T_c

Tecnologie výroby nízkoteplotních supravodičů

Nejširší technické použití mají dosud slitiny na bázi **Nb-Ti-Zr** a intermetalická sloučenina **Nb₃Sn**.

Nb-Ti-Zr – tuhý roztok => předpoklady vyhovující plasticity => možnosti zpracování např. ve formě drátů

Tecnologie výroby supravodivých materiálů je dána charakterem materiálu a jeho vlastnostmi. Pokud je materiál tvárný, což je případ supravodivých slitin, užívá se při jejich zpracování klasické metalurgické technologie. Ze slitin se v počátcích praktických aplikací supravodivých materiálů užívalo nejčastěji slitiny Nb-Zr, ale později začala být ve větší míře užívána slitina Nb-Ti, případně Nb-Ti-Zr. Tyto slitiny jsou poměrně dobře tvárné a pevné. Slitiny jsou vyráběny nejčastěji v obloukových pecích tavením ve vakuu. Po odlití jsou žhánány a tvářeny, nejčastěji válcováním, do výchozích polotovarů – drátů nebo tyčí. Z těchto polotovarů se společně s měděným pláštěm vyrábějí tažením, protlačováním nebo válcováním vodiče různých typů. Vodiče se vyrábějí

jako jednožilové (průměr Nb žíly bývá 0,2 mm, průměr měděného pláště 0,5 mm), vícežilové (desítky žil o průměru okolo 0,1 mm ve společném Cu plášti) nebo vodiče mnohovláknové, kde ve společné Cu nebo Cu-Ni matrici je uloženo několik desítek až několik desítek tisíc Nb-Ti vláken o průměru od 5 do 50 mikrometrů. Měděný plášť či matrice se užívají pro ochranu, zlepšení vlastností a zejména stabilizaci vlastností supravodičů. Měď se používá proto, že má vysokou elektrickou a tepelnou vodivost. Překročí-li totiž Lorentzova síla velikost záchytné síly fluxoidu na záchytných centrech, dojde k prudkému přesunu soustavy fluxoidů, což je doprovázeno vývinem tepla. Tím může supravodič přejít do normálního stavu. Protože však vodivost supravodičů je v normálním stavu poměrně nízká, mohlo by dojít k jeho poškození vývinem nadměrného tepla. V tomto případě převezme vedení proudu právě měděný plášť nebo měděná matrice. Vzhledem k vysoké tepelné vodivosti brání měď také lokálnímu přehřátí supravodiče, protože teplo rozvede. Stabilizuje tedy vlastnosti supravodiče.

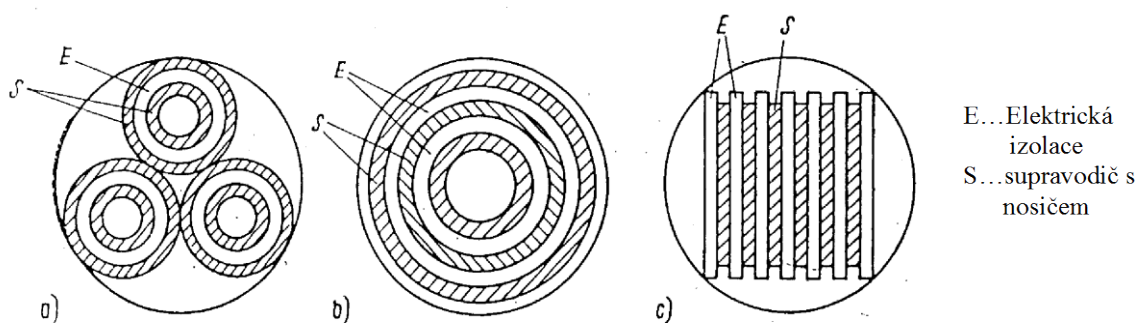
Moderní způsob stabilizace supravodivých vodičů je intrinzičká stabilizace. Supravodivá vlákna o průměru menším než 50 mikrometrů jsou pokryta měděným pláštěm a zkroucena do svazků. Jedna otočka se provede v délce několika centimetrů. V případě skoku se zde velmi dobře odvede vzniklé teplo a navíc se takto dosáhne zmenšení ztrát vířivými proudy při rychlých časových změnách. Ze slitinových supravodičů se pro praktické aplikace používá nejčastěji Nb-Ti a tento materiál se jeví velmi perspektivní i pro budoucnost.

Nb₃Sn - příprava z Nb drátů, na které se nanese vrstva Sn + difuzní žíhání => Nb₃Sn. Nb₃Sn má vysokou křehkost, proto se vyrobené supravodiče ve formě svazku „obalí“ mědí => vznik flexibilního vodiče, který lze vinout ve formě cívek => ochranná vrstva Cu může přenášet proud v kritických situacích (lokální nárůst teploty nad T_c). Je ho možno použít až do indukcí 15 T.

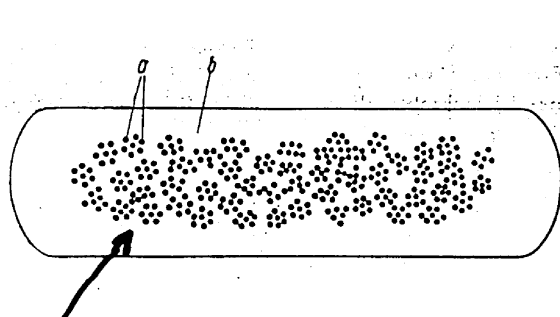
Supravodivé sloučeniny se připravují dvěma způsoby: deponiční a difuzní technologií:

Depozitová technologie je založena na redukci prvků z par chloridů. Chlorováním práškových kovů Nb a Sn za teploty okolo 1000 °C se nejprve získávají chloridy NbCl₅ a SnCl₂. Ty se ve formě par přivádějí spolu s vodíkem do prostoru, kterým je kontinuálně protahován tenký měděný (niobový nebo ocelový) drátek nebo pásek. Při optimálním režimu je možno takto vytvořit asi 9 m supravodivého drátu za hodinu. Analogickou technologií lze takto vytvořit supravodivý drát z Nb₃Ge.

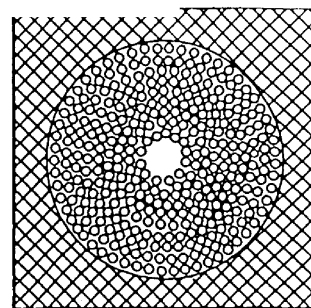
Difuzní technologie je založena na difuzi a současném slučování jednotlivých komponent sloučenin A₃B při vysokých teplotách. Postup sestává ze dvou hlavních kroků: V prvním se pokryje niobová nebo vanadová podložka ve tvaru drátu nebo pásku cínem nebo galiem. Ve druhém kroku se tato podložka žihá. Tím dojde k difuzi a vytvoření vlastní supravodivé sloučeniny Nb₃Sn nebo V₃Ga. Po vytvoření vlastního supravodiče je následující operací jeho potažení vrstvou stabilizačního kovu - mědi. Páskové supravodiče vyrobené některou z uvedených technologií, jsou vhodné pro stavbu magnetů a jsou schopny vést proud až 100 A v polích větších než 15 T. Jejich nedostatkem je však zejména to, že jich nelze použít pro přenos proudu v časově proměnných magnetických polích, protože v důsledku indukce jimi protékají značné vířivé proudy. Proto byly vypracovány technologie, které umožňují výrobu mnohovláknových vodičů z materiálů typu A₃B.



E...Elektrická izolace
S...supravodič s nosičem



a....supravodivý drát, b....Cu matrice



Řez supravodičem se 102 vlákny ze slitiny Nb-Ti

Obř. 6.14 Příklady technického provedení supravodivých vodičů

Jednou z nich je technologie, kterou jsou vyráběny firmou General Electric supravodivé stabilizované vodiče s obchodním názvem Cryostrand. Tenké niobové pocínované drátky se vloží do niobové nebo měděné trubky. Vnitřní prostor trubky se pak zalije cínem a trubka se táhne v průvlaku až na průměr 0,1 mm. Vzniklý drát se pak tepelně zpracuje a tím vznikne supravodivá sloučenina Nb₃Sn.

Jiné technologie pro přípravu mnohovláknových vodičů vycházejí z difúze cínu, který do niobu proniká při žíhání z bronzového pláště, případně difunduje skrz měděný plášť.

Zavedené aplikace nízkoteplotních supravodičů:

- přenos elektřiny beze ztrát **pomocí supravodivých drátů s pláštěm naplněným kapalným heliem**
- silnoproudé supravodivé kabely pro bezztrátový přenos energie
- přenos komunikačních nebo řídicích signálů ve slaboproudé elektrotechnice
- supravodivé magnety - vytvoření silných magn. polí ve velkých objemech
- supravodivé komory na odstínění magn. polí
- supravodivé nadnášecí zařízení
- supravodivé dutinové rezonátory
- elektrické spínače, usměrňovače, logické obvody a paměti
- tepelné spínače, generátory, detektory, zesilovače mikrovlnného záření
- citlivé měřicí přístroje na měření magnetických polí, proudu, napětí, teploty
- lékařství - měření neuronů v lidském mozku, diagnóza zdravotního stavu, vyšetření lidského plodu

Na závěr je důležité říct, že ačkoli dosáhneme u těchto typů supravodičů nulového měrného odporu, což je výhoda, na druhou stranu jsou nutné vysoké provozní náklady vzhledem k nutnému chlazení kapalným heliem.

6.4 VYSOKOTEPLTNÍ SUPRAVODIČE

Díky snadné dostupnosti a nízké ceně kapalného dusíku ve srovnání s kapalným heliem, bylo dosažení supravodivého stavu u jiných materiálů mnohem jednodušší. Tím byla zahájena éra tzv. „**vysokoteplotních supravodičů**“. Nynější nejvyšší dosažená kritická teplota je 138 K.

Historie vysokoteplotní supravodivosti

V dubnu 1986 publikovali pracovníci firmy IBM v Curychu K. A. Müller a J. G. Bednorz zprávu, že dosáhli u jistého keramického materiálu supravodivých vlastností již při teplotě 30 K. Významným pokrokem v oblasti keramických supravodivých materiálů byla náhrada lantanu ytrem, kterou provedl v roce 1987 americký fyzik čínského původu C. W. Chu na univerzitě v Houstonu. Získal tak supravodivý materiál, jehož hlavní fáze, která zajišťuje v keramice supravodivost, vykazovala kritickou teplotu vyšší než 90 K. Tato teplota znamenala překročení magické hranice, která je v dosažení supravodivosti při teplotě kapalného dusíku (77 K). Kapalný dusík jako chladicí medium je totiž více než třicetkrát levnější než helium. Snadno je ho možno získat zkapalněním vzduchu a navíc také zařízení při teplotě kapalného dusíku je jednodušší, zejména z hlediska tepelné izolace.

Požadavek na $T_c \sim 2/3$ teploty chladicího media $\Rightarrow T_c > 105$ K

Bylo zjištěno, že v základní mřížce YBa₂Cu₃O₇ existují roviny obsahující atomy Cu+O₂, které jsou chemicky vázány. Obsah **kyslíku se může měnit v širokém rozsahu** bez změny krystalické struktury. Atomy **KVZ (kovů vzácných zemin) a alkalických zemin** tvoří základní stavbu, v nichž jsou „uloženy“ řetězce Cu a O₂.

Z teorie BCS plyne:

Supravodivost je důsledkem tzv. superfluidity elektronů vyvolané interakcí mřížkové vibrace fononů a elektronů. Fononová frekvence představuje „element“, který určuje kritickou teplotu T_c . Druhým „elementem“ je pak interakce elektron - fonon.

Fyzikální parametry vysokoteplotních supravodičů

a. Kritická teplota T_c

reálná exploatační teplota $3/4 \div 2/3 T_c$

při $3/4 T_c$ dosahuje kritické magnetické pole H_c přibližně poloviny nízkoteplotního limitu H_{c0} a kritická proudová hustota I_c dosahuje $\sim 1/4$ limitní hodnoty.

Příklad: při použití kapalného N_2 (78K) lze použít supravodivý materiál o $T_c \sim 100$ K
materiál typu 1-2-3 o $T_c = 95$ K představuje „mezně“ dostupnou variantu
pro pracovní teploty 293 K by musel mít supravodivý materiál T_c okolo 400K.

b. Horní kritické magnetické pole

Materiál typu $YBa_2Cu_3O_x$ (1-2-3) vyznačuje extrémně vysokou úroveň kritického pole. Závisí na směru pole k osám a, b, c ortorombické mřížky daného typu supravodiče. Hodnoty leží v rozmezí od 30 T (osa c) do cca 200 T (osy a, b) při $T = 4,2$ K.

c. Kritická proudová hustota σ_c

požadavky: $\sigma > 10^3$ A \cdot mm $^{-2}$ pro „objemové“ vodiče (energetické aplikace) i pro tenké supravodivé filmy
materiály $YBa_2Cu_3O_x$ $\sigma \sim 10^2$ A \cdot mm $^{-2}$ při 4,2 K a hodnotě magnetického pole 6 T.

úroveň σ_c prudce klesá - při 77 K a 6 T na $1 \div 10$ A \cdot mm $^{-2}$. Dosažení co nejvyšší σ_c nad $T = 78$ K => základní požadavek technického použití „objemových“ vysokoteplotních keramických supravodičů. Předpoklady pro využití: $\sigma_c \sim 10^3$ A \cdot mm $^{-2}$, $T = 78$ K, magnetické pole 5T.

epitaxně rostlé monokrystalické tenké filmy $\sim \sigma_c \sim 10^4$ A \cdot mm $^{-2}$, $T = 78$ K, při velmi nízkém magnetickém poli (odpovídá požadavkům mikroelektroniky).

d. Chemická stabilita

materiál typu 1-2-3 reaguje s okolím za normální teploty. Vlhkost a CO_2 degradují supravodič => podporují vznik hydroxidů a karbonátů (uhličitánů)

opatření: nanášení ochranných vrstev!

zamezení difuze ve vnějších vrstvách (zejména u tenkých filmů) - jinak degradace supravodivých vlastností.

e. Radiační účinky

vysokoteplotní supravodivá keramika je citlivější na radiační účinky než tzv. konvenční supravodiče (potenciální problémy při aplikacích v extrémně silných magnetech při fúzní reakci)

f. Vliv frekvence

konvenční supravodivé materiály vykazují ztráty při použití střídavého proudu
u oxidických supravodivých materiálů se očekávají menší ztráty

g. Materiálové charakteristiky

Vysoká pevnost => náchylnost ke křehkému porušení, vhodné způsoby zpracování => deformace před konečnou oxidací => vinutí cívek

Dosud vyráběné vysokoteplotní supravodiče jsou v podstatě **keramickými materiály**. Prvním materiálem byla sloučenina $LaBa_2Cu_3O_{7-x}$. Krátce nato byly zjištěny příznivější fyzikální vlastnosti u materiálu připraveného podobně jako předchozí, ale lantan byl nahrazen ytrem ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$). Nejlepší supravodivé vlastnosti vykazují materiály, ve kterých je x blízké 0,1. V tomto typu materiálu, který je označován jako “1-2-3“, může být ytrem nahrazeno téměř všemi prvky vzácných zemin nebo skandiem. Naopak supravodivé vlastnosti nebyly zjištěny, pokud bylo ytrem nahrazeno prvky vzácných zemin cerem, praseodymem a terbiem.

Keramické supravodiče skupiny 1-2-3 mají ortorombickou strukturu blízkou struktuře perovskitů. Od ní se liší kyslíkovým deficitem. Plnému obsazení kyslíkových míst v mřížce těchto látek by odpovídal vzorec $YBa_2Cu_3O_9$ a látky by měly vrstevnatou strukturu typu $BaCuO_3:CuO_3:BaCuO_3$. Supravodivá fáze definovaná vztahem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ však vzniká tak, že při zahřátí látky nad teplotu 500 °C ztrácí tento materiál kyslík a v uspořádání mřížky, kde jsou ytřiové a baryové ionty odděleny vrstvami atomů mědi a kyslíku, se objevují kyslíkové vakance.

Velká pozornost byla věnována výzkumu modifikovaných supravodivých keramických materiálů typu 1-2-3. Byly např. připraveny fluorované analogy, u kterých byla prokázána přítomnost supravodivé fáze s kritickými teplotami nad 100 K a dokonce i nepatrné množství složek supravodivých při pokojových teplotách. Všechny práce, které však hovoří o supravodivém stavu při pokojových teplotách, se zmiňují spíše o “záblesku supravodivosti“, protože tento jev je dosud zcela nestabilní. Koresponduje však s teorií vodivosti vysokoteplotních supravodičů, kterou vypracovali vědci v Pasadeně na základě zákonů kvantové mechaniky a atomové fyziky. Podle této teorie nebude možné v supravodivých materiálech dosáhnout stabilní supravodivý stav za pokojové teploty. Teplotní hranicí, kdy by mohl nastat supravodivý stav, je teplota 220 K.

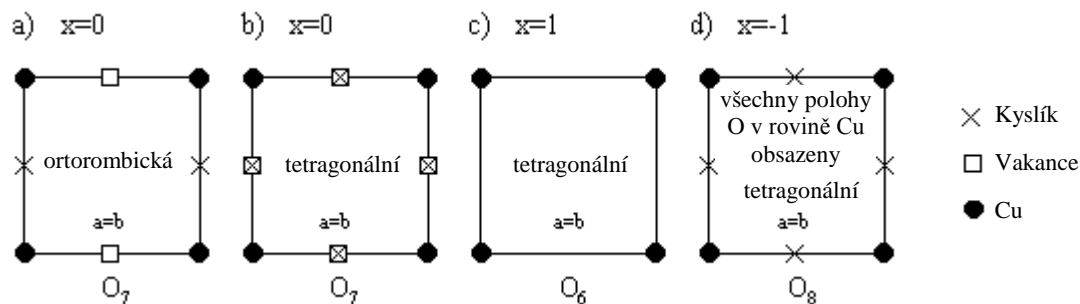
Další kolo intenzivního zájmu o supravodivé keramické materiály zahájila v roce 1988 zpráva japonského týmu o objevu nové supravodivé keramické látky skládající se z bismutu, stroncia, vápníku, mědi a kyslíku, u které se supravodivost projevila při teplotách vyšších než 100 K. Tato látka měla složení dané přibližně vzorcem $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$, kde x se pohybuje v intervalu 8 ÷ 9. U této látky začíná pokles elektrického odporu mezi teplotou

115 až 120 K a vymizí přibližně při teplotě 90 K. U těchto materiálů se zdá, že nejsou přítomny lineární řetězce atomů mědi a kyslíku, které byly u materiálů typu 1-2-3 většinou teorií považovány za základní pro vznik supravodivosti. Uvedený materiál se zatím jeví jako nejvýhodnější také z hlediska dlouhodobé časové stálosti. Na rozdíl od materiálů typu 1-2-3, u kterých nastává při jejich dlouhodobé expozici ve vlhkosti a oxidu uhličitým zhoršování jejich vlastností, nebyly takovéto změny u uvedeného materiálu pozorovány.

Strukturní charakteristiky vysokoteplotních keramických supravodičů

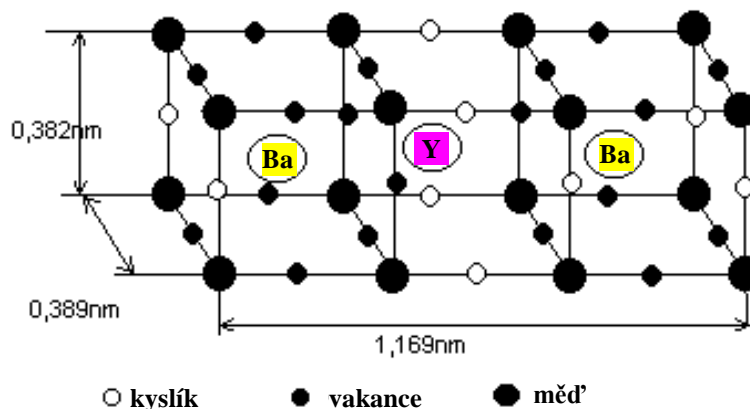
Kyslík - má významný vliv v mřížce keramických supravodičů

- struktura ortorombické fáze se dá zobrazit jako „vrstvení“ ve směru osy „c“ tvořené vrstvami CuO; BaO; CuO₂; Y; BaO; CuO₂; BaO a CuO
- parametry mřížky: $a = 0,386 \text{ nm}$, $b = 0,387 \text{ nm}$, $c = 1,170 \text{ nm}$



Obr. 6.15 Pozice prvků ve struktuře YBa₂Cu₃O₇

Struktura (uspořádání atomů) na rovině (001) Cu-O. Kromě varianty „a“ nevykazují jiné strukturální varianty supravodivé vlastnosti.



Obr. 6.16 Idealizovaná elementární ortorombická buňka YBa₂Cu₃O₇

Supravodivé materiály YBa₂Cu₃O_x jsou citlivé na obsah O₂

- ortorombická supravodivá fáze transformuje za vysokých teplot (~ 700 °C) na kyslíkem deficitní tetragonální fázi
- v dané soustavě však existují dvě „třídy“ supravodivosti - vysokoteplotní (~ 95 K) a nízkoteplotní (~ 50 ÷ 60 K) ~ dle obsahu O₂
- obsah O₂ se prudce snižuje nad 550 ÷ 600 °C
- ortorombická fáze YBa₂Cu₃O_x ($x > 6,4$); $T < 750 \div 800 \text{ °C}$
- tetragonální fáze YBa₂Cu₃O_x ($x < 6,4$); $T > 750 \div 800 \text{ °C}$

Účinek O₂ lze „rozdělit do tří charakteristických oblastí

1. parametry mřížky jsou prakticky konstantní při obsahu $7,0 > x > 6,8$
2. nastává změna parametrů mřížky, resp. až do dosažení „plata“ hodnot pro $6,7 > x > 6,4$
3. nastává drastická změna parametrů mřížky pro $x \ll 6,3$

Tyto oblasti odpovídají údajům o třech oblastech existence: dvou ortorombických a jedné tetragonální fáze.

Výrobní postupy vysokoteplotní supravodivé keramiky

Při přípravě (syntéze) supravodivé keramiky s $T_c \sim 95$ K lze postupovat následovně:

1. Základní struktura se vytváří za teplot 600 ÷ 700 °C => tetragonální struktura s deficitem O₂ (nevykazuje supravodivost)
2. Druhá fáze syntézy - žhání v oxidické atmosféře => umístění atomů O₂ v mřížce => konverze původní tetragonální symetrie na ortorombickou => předpoklad pro vysokoteplotní supravodivost v soustavě Y-Ba-Cu-O.

Problémy: - anizotropie teplotní roztažnosti

- deformace spojené se změnou mřížky => iniciace mikrotrhlin => potlačení vzniku mikrotrhlin (jemnozrná struktura po slinování, zrna pod 1 mikrometr)

Zajištění přednostní orientace (uspořádání v rovině a-b): materiál je v peci částečně nataven a teplotním gradientem pece usměrňován do dlouhých orientovaných krystalů.

„Plněné profily“

- supravodivý materiál ve formě prášku je plněn do Ag trubky
- trubka se deformuje (tažením, válcováním)
- trubka chrání supravodivý materiál před vnějším prostředím, může v případě defektu v supravodiči přenášet elektrický proud
- tepelné zpracování při teplotě blízké teplotě tavení, $\sigma_c \sim 1,5 \cdot 10^4$ A·cm⁻², magnetické pole až 26 T

„Technologie práškové metalurgie“

1. Kalcinace Y₂O₃, BaCO₃ a CuO
2. Míchání směsi s organickým materiálem (metanol, xylen), který plní funkci pojiva a plastifikátoru
3. Průtlačné lisování drátů, trubek ($d \sim 10$ mm, $l \sim 15$ m). Tento materiál v neslinutém stavu je ohebný a dá se navíjet, předtím se povléká izolační vrstvou z Y₂BaCuO₅ (vzniká reakcí CO₂ s YBCO) odpor $\sim 10^3$ Ω·cm.
4. Slinování v proudu O₂, tlak $1,3 \cdot 10^3$ Pa, teplota 890 °C

Technologie vysokoteplotních supravodičů není nová, protože příprava perovskitů s kyslíkovými defekty již byla vyvíjena řadu let před objevem vysokoteplotních supravodičů. Znalosti získané uvedeným způsobem pak byly využity při přípravě supravodivých materiálů. Příprava vzorků keramických supravodičů typu 1-2-3 je poměrně jednoduchá. Nejobvyklejším způsobem je reakce směsi práškových oxidů mědi a yttria s karbonátem barnatým. Tato směs se v poměru jednotlivých složek 1:2:3 rozdrtí a rozemele na velmi jemný prášek.

Pro praktické využití je třeba zvládnout nejen technologii výroby kompaktních (objemových) supravodičů s potřebnými fyzikálními parametry (T_c , σ_c), ale i jejich zpracování do užitečných tvarů – drátů, vláken, pásků, vrstev apod. Je vypracována celá řada postupů přípravy tenkých vrstev na vhodný substrát napařováním, napařováním, epitaxními, magnetronovými nebo laserovými technikami. Proudové hustoty tenkých vrstev dosahují 10^5 až 10^6 A·cm⁻².

Jiný způsob výroby supravodivého drátu vyvinula japonská firma Toshiba. Do stříbrné kuličky o průměru 6 mm a délce až 20 mm se pod tlakem vhání keramický prášek z výchozích oxidů potřebných pro vytvoření supravodivé keramiky. Válcem naplněné oxidy se pak vytahují za studena do drátů požadovaného průměru a tvarují se jako běžný drát. Pak se zahřívají na teplotu 1000 °C, při které dojde ke slinování keramické fáze a vytvoří se supravodivá duše chráněná kovovým obalem.

Dráty, ale i jiné tvary lze vyrobit i klasickým zpracováním keramických prášků spolu s organickým pojivem. Plastická směs se tvaruje a tepelně zpracovává.

Dalším možným postupem přípravy výchozích surovin je smíchání prášku hydroxidu barnatého s koncentrovaným roztokem nitrátů yttria a mědi při 100 °C a vysušení tohoto roztoku při 150 °C během 12 hodin. Prášková substance získaná některým z uvedených způsobů se zahřívá na vzduchu při teplotách 750 až 1000 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se látka rozemele a lisuje do tablet. Pak se znovu vypaluje v proudu kyslíku po dobu asi 10 hodin při teplotě 900 až 970 °C. Přitom dochází ke slinování vzorků a ke vzniku keramické hmoty. Pak se vzorky velice pomalu ochlazují na pokojovou teplotu. Rychlost ochlazení nesmí překročit 100 °C/hod. Takto připravené vzorky je možno vrtat, brousit, řezat, leštit ap.

Zpracování supravodivého prášku nemusí být pouze ve formě vylisování objemového supravodiče. V některých případech se keramický prášek nebo práškové oxidy mísí s organickým pojivem a poté se plastická směs tvaruje protlačováním (např. na drát). V této fázi je možné drát tvarovat nebo obrábět. Po jeho zformování následuje ohřev, při kterém se nejprve vypálí organické pojivo a pak dojde ke slinování vlastního supravodiče.

Z hlediska dosahovaných proudových hustot je výhodnější užívat vysokoteplotních supravodičů ve formě vrstev. Tato forma je výhodnější také z toho důvodu, že zde odpadají problémy s křehkostí uvedených materiálů. Vrstvy se připravují jako tlusté nebo tenké. Tenké vrstvy jsou zeskávány různými technikami. K základním patří

vysokofrekvenční naprašování, napařování, laserová ablace a epitaxe, ale je užívána i řada jiných metod. K dosažení krystalického růstu vrstvy je třeba monokrystalických podložek s mřížkovými parametry velice blízkými vytvářené vrstvě. Jsou to např. podložky safírové, podložky typu GGG (galium gadoliniový granát), NdGG (neodym gadoliniový granát), ZrO_2 a další. Jejich cena je obvykle velmi vysoká.

Shrnutí

Většinu praktickému uplatnění klasických kovových supravodičů brání nutnost jejich chlazení kapalným heliem. To vyžaduje složité a nákladné kryogenní zařízení. Novým keramickým oxidickým supravodičům, kterým k chlazení postačuje levnější kapalný dusík, se předvídá široké využití v nejrůznějších oblastech. Mezi nejperspektivnější patří elektronika a výpočetní technika, efektivní výroba a uchování elektrické energie a její bezztrátový přenos, zdokonalení přístrojové techniky pro fyzikální a lékařské účely, zvýšení výkonu elektromotorů, transformátorů, magnetických separátorů a v neposlední řadě i zdokonalení vojenské techniky. Významný krok vpřed v praktických aplikacích vysokoteplotních supravodičů by mohlo přinést užívání materiálu $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$. Příprava tohoto materiálu je podstatně jednodušší než příprava materiálu 1-2-3. Lze ho také snáze zpracovávat do použitelných tvarů, navíc není tak křehký jako předchozí materiál. Jeho objevitelé tvrdí, že má spíše charakter „hlíny“ než keramiky. Je možné ho lisovat do plochých tvarů, vyrábět z něj dráty, lze z něj vyrábět velmi tenké destičky. Navíc je tento materiál velmi ohebný, a proto ho bude možné používat i ve formě supravodivých pásků.

Zásadní význam pro výsledné supravodivé vlastnosti připraveného materiálu typu 1-2-3 má obsah kyslíku, struktura a uspořádání vrstev oxidů mědi. Tyto vrstvy v krystalech $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ vedou proud pouze v horizontální rovině. Pokud jsou vrstvy mědi v sousedních krystalech seřazeny chaoticky, je průchod proudu látkou ztížen a snižuje se také proudová hustota supravodiče. Proto se v objemových vzorcích supravodičů nedosahuje tak vysokých proudových hustot jako v jednotlivých zrnech monokrystalů nebo tenkých vrstvách.

V současné době je však největší objem výzkumných prací zaměřen na další vývoj technologií přípravy a zpracování „klasického“ materiálu pro vysokoteplotní supravodiče – $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, kde se zdá, že ještě zdaleka nebyly vyčerpány všechny možnosti, které tento materiál poskytuje. Cesta od laboratorních pokusů k praktickým aplikacím představuje však ještě mnoho výzkumné a vývojové práce, stejně tak i v teoretické oblasti, kde fyzikové hledají fyzikální model pro vysokoteplotní supravodivost, protože dosud aplikovaná teorie BCS ne vždy odpovídá pozorované realitě.



Shrnutí pojmů – kap. 6

Stav supravodivosti

Chování supravodiče v magnetickém poli – ideální diamagnetismus

Meissner – Ochsenfeldův efekt vytlačování magnetického pole supravodičem

Baarden – Cooper – Schriefferova teorie supravodivosti

Cooperův elektronový pár

Fluxiody

Kritická teplota T_c

Kritická intenzita magnetického pole H_c

Kritický transportní proud I_c

Hloubka vniku, koherentní délka, persistentní proud parametr β

Supravodiče 1. a 2. typu – definice, vlastnosti

Nízkoteplotní supravodiče – přehled, vlastnosti elementárních, slitinových a sloučeninových supravodičů

Vysokoteplotní supravodiče – přehled, vlastnosti keramických supravodičů

Vliv vnějších parametrů a chemického složení na vlastnosti vysokoteplotních supravodičů

Aplikace supravodičů v elektrotechnice, energetice a dalších oborech

 Bezztrátový přenos elektřiny pomocí supravodivých drátů

 Supravodivé magnety

 Supravodivé elektrické točivé stroje

 Supravodivá levitace – MagLev

Technologie výroby nízko- a vysokoteplotních supravodičů

Technické provedení supravodičů



Otázky – kap. 6

1. Definujte stav supravodivosti
2. Které fyzikální veličiny ovlivňují existenci supravodivého stavu?
3. Znázorněte graficky závislost supravodivosti na T_c , H_c , I_c .
4. Definujte Curieovu teplotu pro supravodiče
5. Jak se chovají supravodiče v magnetickém poli? Proč vykazují ideální diamagnetismus?
6. Vysvětlete princip Meissner – Ochsenfeldova jevu
7. Co jsou to vortexy?
8. Co jsou to fluxiody?
9. Vysvětlete Baarden – Cooper – Schriefferovu teorii supravodivosti
10. Jak vzniká Cooperův elektronový pár?
11. Vysvětlete princip funkce magnetické levitace
12. Co je to MagLev?
13. Jaký je zásadní rozdíl mezi nízko- a vysokoteplotními supravodiči?
14. Příklady nízkoteplotních supravodičů z hlediska chemického složení (elementární, slitinové a sloučeninové)
15. Příklady vysokoteplotních keramických supravodičů – vlastnosti
16. Jaký je rozdíl mezi supravodičem 1. a 2. typu? Uveďte příklady materiálů
17. Definujte persistentní proud – parametr β , hloubka vniku, koherentní délka
18. Které prvky nevykazují stav supravodivosti?
19. Jaké znáte příklady aplikace supravodičů v elektrotechnice, energetice a dalších oborech?
20. Popište jednu technologii výroby nízkoteplotního supravodiče na bázi Nb
21. Popište jednu technologii výroby vysokoteplotního supravodiče
22. Jaká jsou běžná provedení supravodičů?
23. V jakém prostředí je nutno uchovávat supravodiče?
24. Jaká je intenzita magnetického pole v objemu supravodiče?
25. Jakou rezistivitu má supravodivá měď při teplotě kapalného helia?
26. Který z nízkoteplotních supravodičů vykazuje nejvyšší T_c ?
27. Jak ovlivňuje koncentrace kyslíku parametry vysokoteplotních supravodičů?
28. Které prvky ze skupiny KVZ se používají u vysokoteplotních supravodičů?
29. Jaké nejvyšší teploty se dosáhlo u vysokoteplotních supravodičů?
30. Které vnější parametry ovlivňují supravodivost u vysokoteplotních supravodičů?



Test znalostí – kap. 6

- T191. Supravodivost nevykazují tyto prvky: a) Nb b) Pt c) Al d) Fe e) Cu
T192. Supravodivost nevykazuje: a) NbTi b) Nb₃Sn c) Fe d) Pb e) Cu
T193. Supravodivost se projevuje u: a) feromagnetických látek b) dobrých vodičů
c) polovodičů d) některých intermetalických slitin e) některých intermetalických sloučenin
T194. Na kterých parametrech závisí přechod materiálu do supravodivého stavu?
a) na teplotě b) na koncentraci nečistot c) na rezistivitě d) na vnějším magnetickém poli
e) na transportním proudu
T195. Jakých kritických teplot se dosahuje nejvýše u nízkoteplotních supravodičů?
a) 10 K b) 20 K c) 75 K d) 90 K e) 220 K
T196. Jakých kritických teplot se dosahuje nejvýše u vysokoteplotních supravodičů?
a) 10 K b) 20 K c) 75 K d) 90 K e) 220 K
T197. Pro vysokoteplotní supravodiče je charakteristická kritická teplota
a) do 30 K b) nad 30 K c) nad 100 K d) nad 200 K e) nad 300 K
T198. Jakých kritických teplot se dosahuje u sloučeniny Nb₃Sn
a) ~ 10 K b) ~ 20 K c) ~ 75 K d) ~ 90 K e) ~ 220 K
T199. Mezi supravodiče 1. typu patří: a) Nb b) V c) Al d) Pb e) Cu
T200. Mezi supravodiče 1. typu patří: a) NbTi b) Nb₃Sn c) keramické supravodiče d) Nb e) Pb
T201. Mezi supravodiče 2. typu patří: a) Nb b) V c) Al d) Pb e) Cu
T202. Mezi supravodiče 2. typu patří: a) NbTi b) Nb₃Sn c) keramické supravodiče d) Nb e) Pb
T203. V nejběžnějších typech vysokoteplotních supravodičů se vyskytují prvky
a) Y-Fe-Nb-Ti b) Sn-Nb-Cu-Ag c) Y-Ba-Cu-O d) Nb-Sn-Ti e) Cu-Nb-Sn
T204. V nejběžnějších typech nízkoteplotních supravodičů se vyskytují prvky
a) Y-Fe-Nb-Ti b) Sn-Nb-Cu-Ag c) Y-Ba-Cu-O d) Nb-Sn-Ti e) Cu-Nb-Sn
T205. Mezi vysokoteplotní supravodiče nepatří
a) YBaCuO₅ b) YBa₂Cu₃O_x c) Y₂O₃:BaO·CuO d) Y₂O₃:Ba₂O·CuO e) Y₂O₃:BaO·Cu₂O₃
T206. V jakém prostředí je nutno uchovávat supravodiče?
a) ve vakuu b) v kapalném CO₂ c) v kapalném N₂ d) ve vesmíru e) v mrazničce
T207. Které prvky ze skupiny KVZ se používají pro vysokoteplotní supravodiče?
a) Y b) Ga c) Gd d) Tb e) Er
T208. Supravodiče se nevyrábějí v provedení:
a) jednožilové b) mnohovláknové c) ploché mnohožilové d) trubičky e) nanovlákná
T209. Pro mnohovláknové supravodiče se používají:
a) slitina NbTi b) sloučenina Nb₃Sn c) keramické supravodiče d) čistý Nb e) čisté Pb
T210. Která sloučenina vykazuje nejvyšší T_c? a) Nb₃Sn b) Nb₃Ge c) V₃Si d) Nb₃Al

7. MAGNETICKÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

Definovat základní fyzikální veličiny z oboru magnetismu, charakteristické vlastnosti a chování materiálů z hlediska permeability a magnetické susceptibility. Definovat materiály z hlediska tvaru a typu hysterezní smyčky včetně magnetických skel.

Popsat princip diamagnetismu, paramagnetismu, feromagnetismu, ferimagnetismu, antiferomagnetismu. Popsat hysterezní smyčku feromagnetického materiálu.

Navrhnout postup při magnetizaci látek. Navrhnout vhodné slitiny magneticky měkkých materiálů, magneticky tvrdých materiálů, feritů atd. pro různé aplikace.



Výklad

ZÁKLADNÍ POJMY

Magnetizace		- pochod, který nastává v látkách při působení magnetického pole
Magnetizace	M	- Ampérův magnetický moment objemové jednotky zmagnetované látky [$A \cdot m^{-1}$]
Magnetická polarizace	J	- platí pro Coulombův magnetický moment [T]
Magnetická indukce	$B = \mu H = \mu_0 \mu_r H$	[T]
Remanentní indukce	B_r	[T]
Intenzita magnet. pole	H	[$A \cdot m^{-1}$]
Koercitivní intenzita	H_c	[$A \cdot m^{-1}$]
Permeabilita vakua	$\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$	[$H \cdot m^{-1}$]
Relativní permeabilita	μ_r	[1]
Absolutní permeabilita	$\mu = \mu_0 \mu_r$	[$H \cdot m^{-1}$]
Počáteční permeabilita	μ_i (při $H = 0$)	[1]
Magnetická susceptibilita	$\chi = M / H = \mu_r - 1 = (\mu - \mu_0) / \mu_0$	[1]
Měrné ztráty v železe	ΔP_{Fe}	[$W \cdot kg^{-1}$]
Činitel pravouhlosti	R_s	[1]
Měrná energie	w_m	[$J \cdot m^{-3}$]
Curieova teplota	T_c	[K]
Orbitální magnetický moment		- pohyb elektronů na orbitech okolo jádra
Spinový moment		- rotace elektronů kolem osy

DIAMAGNETISMUS je způsoben oběhovým magnetickým momentem. Vnější magnetické pole vede k precesnímu pohybu elektronových drah v atomech, čímž vzniká magnetický moment namířený proti působícímu poli, takže je zeslabuje ($\mu_r < 1$, $\chi < 0$)

PARAMAGNETISMUS vykazují látky s vlastním atomárním nebo molekulárním magnetickým momentem. Působením vnějšího magnetického pole se jednotlivé domény začnou natáčet ve směru pole → slabý magnetismus ($\mu_r > 1$, $\chi > 0$). Při nulovém poli v důsledku tepelných kmitů jsou tyto látky nemagnetické.

FEROMAGNETISMUS je vlastnost látek, které nemají vykompenzovány spinové momenty. Jejich paralelní uspořádání zaručuje velký výsledný magnetický moment na jednotku objemu ($\mu_r \gg 1$, $\chi \gg 0$).

7.1 FYZIKÁLNÍ PODSTATA MAGNETISMU

Pohyb částic s elektrickým nábojem je vždy provázen vznikem magnetického pole v jejich bezprostředním okolí. Částice s elektrickým nábojem (elektrony a protony) jsou v neustálém pohybu, takže vytvářejí ve svém okolí magnetická pole. Existence magnetických polí (tj. magnetismus) je proto přirozenou vlastností látek. V tomto smyslu má tedy každá látka magnetické vlastnosti, avšak ne vždy lze tyto vlastnosti technicky využít.

Každá elektricky nabitá částice, která periodicky obíhá po uzavřené dráze (orbitu), je ekvivalentní proudové smyčce tvaru dráhy částice a vytváří **magnetický moment**. Magnetický moment je vektorová veličina. Tento magnetický moment se nazývá **orbitální (dráhový) magnetický moment**, který má každý elektron a proton. Vzhledem k tomu, že elektrony obíhají na drahách s poloměry mnohem většími, než jsou poloměry drah protonů, mají také podstatně větší orbitální magnetické momenty.

Při popisu magnetických jevů má zvlášť velký význam přirozená vlastnost elektronu – **spinový magnetický moment**. Vznik tohoto momentu se často spojuje s představou rotace elektronu kolem vlastní osy. Celkový magnetický moment atomu je dán vektorovým součtem magnetických momentů všech elektronů a protonů; rozhodující je podíl magnetických momentů elektronů.

Magnetický moment = moment orbitální + moment spinový (rotace elektronu kolem vlastní osy).

Interakce mezi elektrony sousedních atomů: elektrostatické síly, magnetické síly, výměnné síly.

Z hlediska velikosti magnetického momentu atomů dělíme látky na **diamagnetické**, jejichž atomy nemají magnetický moment a **paramagnetické**, jejichž atomy mají magnetický moment.

Má-li atom magnetický moment, dochází ve vnějším magnetickém poli k silovému účinku, následkem kterého se magnetický moment snaží orientovat do směru působení vnějšího magnetického pole, aby měl atom co nejmenší potenciální energii. Tato orientace však nenastává bez překážek. Brání jí neustálý chaotický tepelný pohyb atomů. To znamená, že při určité intenzitě magnetického pole je orientovanost tím menší, čím vyšší je teplota. V některých paramagnetických látkách nastává za vhodných podmínek samovolně takové uspořádání atomů, že v celých oblastech (doménách) jsou jejich magnetické momenty následkem vzájemného působení atomů orientovány paralelně (rovnoběžně). Látky v tomto stavu se nazývají **feromagnetické (feromagnetika)**. Existují však i takové

paramagnetické látky, v jejichž doménách za vhodných podmínek dojde k antiparalelní orientaci magnetických momentů atomů (jsou uspořádány rovnoběžně, avšak s navzájem opačnými směry působení). Látky v tomto stavu se nazývají **antiferomagnetické látky (antiferomagnetika)**. Některé antiferomagnetické látky se skládají z několika druhů atomů, které se liší velikostí magnetického momentu. Následkem toho mají jejich domény nevykompenzovaný magnetický moment. Látky tohoto druhu se nazývají **ferimagnetické látky (ferimagnetika)**.

7.2 ROZDĚLENÍ MATERIÁLŮ PODLE CHOVÁNÍ V MAGNETICKÉM POLI

Diamagnetismus	Paramagnetismus	Feromagnetismus	Ferimagnetismus	Antiferomagnetismus
P ř e d p o k l a d y:				
atomy s obsazenými dráhami	atomy s neobsazenými dráhami	atomy s neobsazenými dráhami	atomy s neobsazenými (vnitřními) dráhami určité mřížkové struktury	neuzavřené dráhy, velmi malá vzdálenost atomů
M a g n e t i c k ý m o m e n t:				
Bez vnějšího pole není magnetický moment. Kompenzace spinových momentů.	Moment je ↓, existuje bez vnějšího pole. Nepravidelné rozdělení momentových směrů.	Moment ↑, spontánní magnetizace. Weissovy domény, elementární magnety.	Moment existuje v důsledku neúplné kompenzace.	Kompenzace momentů v důsledku antiparalelního postavení.
S m ě r m o m e n t ů:				
P e r m e a b i l i t a (s u s c e p t i b i l i t a):				
$\mu_r < 1$ ($\chi < 0$)	$\mu_r > 1$ ($\chi > 0$)	$\mu_r \gg 1$ ($\chi \gg 0$)	$\mu_r \gg 1$ ($\chi \gg 0$)	$\mu_r \approx 1$
P ř í k l a d y m a t e r i á l ů:				
Cu, Au, Ag	Al, Sn, Pt	Fe, Co, Ni	Ferity	MnO

Podle μ_r a χ můžeme materiály rozdělit do čtyř skupin.

- $\mu_r < 1$; $\chi < 0$ – diamagnetické materiály
- $\mu_r = 1$; $\chi = 0$ – magneticky neutrální materiály
- $\mu_r > 1$; $\chi > 0$ – paramagnetické a antiferomagnetické materiály
- $\mu_r \gg 1$; $\chi \gg 0$ – feromagnetické a ferimagnetické materiály

Tab. 7.1 Hodnoty susceptibility některých kovových prvků a plynů

Diamagnetické materiály								
Látka	Bi	Au	Ag	Zn	Cu	CO ₂	N ₂	H ₂
$\chi \cdot 10^6 = (\mu_r - 1) \cdot 10^6$	-160	-34	-25	-12	-8	-0,012	-0,006	-0,002
Paramagnetické materiály								
Látka	Pd	Pt	Al	O ₂ (l)	O ₂ (g)	vzduch		
$\chi \cdot 10^6 = (\mu_r - 1) \cdot 10^6$	+690	+270	+22	+3620	+1,86	+0,364		

7.2.1 Diamagnetismus ($\chi < 0$; $\mu_r < 1$)

Nezávisí na teplotě a intenzitě magnetického pole $\Rightarrow \chi = \text{konst.}$

Supravodiče \rightarrow v supravodivém stavu mají extrémně velkou susceptibilitu ($\chi = -1$)

Bez vnějšího magnetického pole není magnetický moment \rightarrow intenzita magnetizace působí proti směru vnějšího pole.

7.2.2 Paramagnetismus

$$(\chi > 0; \mu_r > 1)$$

Látky mají vlastní magnetický moment \Rightarrow výsledek nevykompenzovaných dráhových popř. spinových magnetických momentů:

nulové magnetické pole \rightarrow tepelné kmity \Rightarrow magnetické momenty nahodile orientovány

vnější magnetické pole \Rightarrow momenty se začínou stáčet do směru pole \Rightarrow látka jeví určitou magnetizaci. Magnetizace má stejný směr jako vnější budící pole.

7.2.3 Feromagnetismus

$$(\chi \gg 0; \mu_r \gg 1)$$

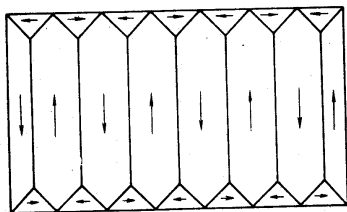
Feromagnetické látky se vyznačují těmito charakteristikami:

- $\mu_r \sim 10^5$
- elektrony nezaplňené vnitřní energetické hladiny (3d u Fe, Co, Ni, analogické vlastnosti mají některé lantanoidy)
- atomy feromagnetického materiálu jsou paramagnetické
- elementární magnety vykazují vzájemné působení \sim tepelné kmity \rightarrow **paralelní upořádání**
- i bez vnějšího magnetického pole dochází v tzv. Weissových doménách k **nasycené magnetizaci**
- tyto oblasti jsou odděleny tzv. **Blochovými stěnami**, kde dochází ke změně směru magnetického momentu předpokladem pro paralelní uspořádání je kladná hodnota tzv. výměnné energie
- krystalická stavba – pravidelné rozložení atomů v krystalu
- kolektivnost pravidelného uspořádání atomů v krystalové mřížce
- rostoucí teplota vede při specifické tzv. **Curieově teplotě** T_c k přeměně feromagnetika na paramagnetikum

Prvek	Fe	Co	Ni	Gd
T_c [K]	1043	1404	631	290

Feromagnetické látky (feromagnetika) se vyznačují tím, že při teplotách nižších než je Curieův bod existují v nich oblasti, tzv. **feromagnetické domény**, v nichž následkem vzájemného působení atomů jsou magnetické momenty těchto atomů uspořádány paralelně. Aby se atomy mohly takto navzájem ovlivňovat, musejí být dostatečně blízko. To je splněno pouze v pevných látkách. Mnoho desetiletí se předpokládalo, že feromagnetismus je vázán pouze na pevné krystalické látky. V současné době však známe i amorfní feromagnetika.

Zahříváním se atomy feromagnetických látek od sebe vzdalují, počet atomů s paralelní orientací magnetických momentů se postupně zmenšuje, až při **Curieově teplotě** zanikají domény a tím i feromagnetický stav látky. Přestože ve feromagnetikách existují **domény**, v nichž je látka zmagnetována, těleso z feromagnetik se navenek jeví jako nezmagnetované. Domény jsou totiž uspořádány tak, aby celková energie soustavy byla co nejmenší. Tomu odpovídá uspořádání znázorněné na obr. 7.1, při kterém magnetické momenty čtveřice sousedních domén tvoří uzavřený magnetický obvod.



Obr. 7.1 Energeticky nejvýhodnější uspořádání domén ve feromagnetiku

Existence domén ve feromagnetikách byla dokázána i experimentálně. Jsou to makroskopické útvary, jejich délka a šířka jsou řádově jednotky mm a tloušťka je řádově 0,001 až 0,1 mm. Intenzita vnitřního magnetického pole v doménách je velmi velká, takže domény jsou zmagnetovány až do nasycení. Sousední domény jsou navzájem odděleny vrstvami, které se nazývají **Blochovy stěny**. Tloušťka každé této vrstvy je stonásobek až tisícinásobek rozměru elementární buňky krystalu. Pomocí doménové struktury lze vysvětlit mnohé důležité jevy a vlastnosti feromagnetik, např. jejich magnetizaci ve vnějším magnetickém poli.

Feromagnetické domény jsou prostorové útvary, které se seskupují do větších útvarů.

Vlastnosti:

- minimalizace celkové energie feromagnetického krystalu (je menší, než kdyby byl krystal homogenně magnetován jako celek)
- tloušťka Blochových stěn bývá obvykle 10^{-6} až 10^{-4} cm, tj. \sim 500 až 5000 atomových vzdáleností
- celková energie sestává z:
 - výměnné energie \Rightarrow spontánní magnetizace
 - energie vnějšího magnetického pole (magnetostatická či magnetická)

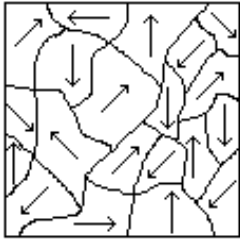
energie magnetické anizotropie
energie magnetoelastická

Závěr: Zvyšování počtu domén probíhá tak dlouho, dokud vzrůst energie spojené s tvorbou Blochových stěn nepřekročí úbytek energie vyvolaný dělením domén.

Magnetizační křivka a hysterezní smyčka

- souvisí s doménovou strukturou feromagnetických látek

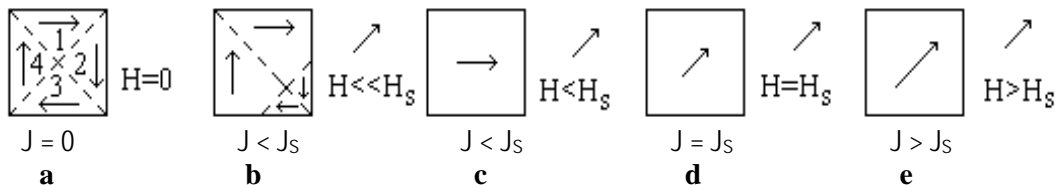
$$J = f(H) \quad J \text{ magnetická polarizace [T]} \\ H \text{ intenzita magnet. pole [A·m}^{-1}\text{]}$$



Obr. 7.2 Charakteristika feromagnetika ve stavu bez magnetizace

→ rozložení domén ve feromagnetiku (nepůsobí vnější pole)
teplota je nižší než Curieova teplota
vektorový součet všech momentů je nulový
feromagnetikum je odmagnetováno, nemagnetický (panenský) stav

Chceme-li zmagnetizovat feromagnetickou látku, která po ochlazení na teplotu nižší než Curieův bod nebyla ještě zmagnetována, musíme ji vložit do vnějšího magnetického pole. Jestliže intenzitu vnějšího magnetického pole postupně zvětšujeme, látka se postupně víc a víc magnetizuje, až při dostatečně velké intenzitě magnetického pole se látka uvede do stavu magnetického nasycení.



Obr. 7.3 Schéma procesu magnetování feromagnetické látky

a.... $H = 0$, domény spontánně magnetovány do stavu nasycení J_S ve směru „snadné magnetizace“,

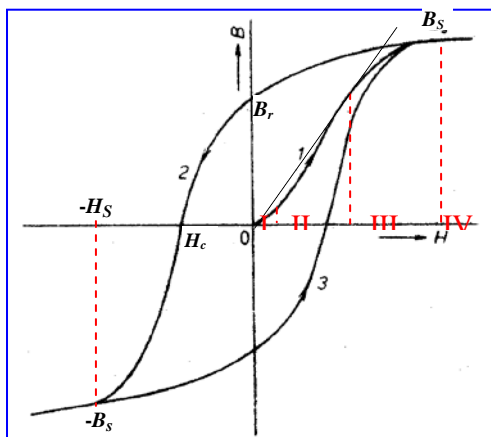
1,2,3,4 – směry krystalografických os (pro Fe)

b, c... $H < H_S$, celé feromagnetikum tvořeno jedinou doménou

d... $H = H_S$, směr J_S se stáčí do směru vnějšího pole

e.... $H > H_S$, poněkud vzrůstá $J > J_S$

Závislost magnetické indukce na intenzitě vnějšího magnetického pole má typický průběh, který se nazývá křivka prvotní magnetizace – viz obr. 7.4. Tuto křivku lze podle dějů, které přitom probíhají ve feromagnetiku, rozdělit na čtyři oblasti.



Obr. 7.4 Hysterezní smyčka feromagnetika

1 – křivka prvotní magnetizace tzv. „panenská křivka“,

2, 3 – části smyčky odpovídající navzájem opačným změnám intenzity magnetického pole

I – počáteční obor magnetizační křivky (probíhají vratné posuny stěn)

II – nevratné stáčení (spontánní magnetizace v doménách)

III – končí procesy stáčení

IV – absolutní hodnota magnetizace mírně stoupá - směrnice závislosti je dána součinem $\mu_0 H$

ANIMACE

č. 4

MAGNETICKÉ
MATERIÁLY

[EXE]

První část (označená **I**) odpovídá situaci, kdy se vlivem vnějšího magnetického pole posouvají doménové (Blochovy) stěny tak, že se zvětšuje objem domén, v nichž se směr magnetických momentů nejvíc přibližuje směru intenzity vnějšího magnetického pole. Objem těchto domén se zvětšuje na úkor objemu domén s nepříznivou orientací magnetických momentů. Celý tento děj je vratný, to znamená, že magnetická indukce je stejná při zvětšení i při zmenšení intenzity vnějšího magnetického pole.

Druhá část křivky (označená **II**) odpovídá dalšímu zvětšování objemu domén s příznivou orientací magnetických momentů na úkor domén s nepříznivou orientací. Tyto změny objemu se však uskutečňují skokovými nevratnými posuny doménových stěn. Magnetická indukce se v této oblasti zvětšuje malými skoky a při případném zmenšení intenzity vnějšího magnetického pole má už vyšší hodnotu než při prvním dosažení příslušné intenzity.

V oblasti třetí části křivky (označená **III**) se už doménové stěny neposouvají. Je-li feromagnetická látka monokrystalická, je celý krystal jedinou doménou. Dalšího zvětšování magnetické indukce lze dosáhnout pootočením (orientováním) magnetických momentů do směru intenzity magnetického pole. Orientování magnetických momentů je děj, který vyžaduje větší energii, a proto se může uskutečnit pouze v silných magnetických polích. Jsou-li magnetické momenty všech domén orientovány do směru intenzity vnějšího magnetického pole, dochází k magnetickému nasycení látky. Nasycení se projeví tím, že magnetická indukce se při dalším zvětšování intenzity magnetického pole již téměř nemění.

Čtvrtá část křivky (označení **IV**) charakterizuje stav technického **nasycení** feromagnetika. Magnetická indukce se ve skutečnosti nepatrně zvětšuje i při tomto stavu, protože silné magnetické pole je schopno obrátit směr magnetických momentů těch atomů, kterým tepelný pohyb vnutil antiparalelní orientaci.

Jestliže po zmagnetizování feromagnetika až do stavu nasycení intenzitu vnějšího magnetického pole postupně zmenšujeme, magnetická indukce má větší hodnoty než při prvotní magnetizaci (obr. 7.4). Tento jev se nazývá **magnetická hysterese**. Zrušíme-li vnější magnetické pole, indukce neklesne na nulovou hodnotu, ale zůstane na určité hodnotě B_r , která se nazývá **remanentní indukce** (popř. zbytková indukce, remanence). Jestliže pak feromagnetikum magnetizujeme v opačném směru, indukce se postupně zmenšuje až na nulu. Intenzita magnetického pole, při níž se zruší remanentní magnetická indukce, se nazývá **koercitivní intenzita magnetického pole**, zkráceně **koercitivita**. Označuje se symbolem H_c . Jestliže se intenzita magnetického pole v opačném směru dále zvětšuje, nastává zvětšování magnetické indukce až do stavu nasycení. Při zmenšování intenzity magnetického pole se indukce mění podle křivky 3. Změní-li se opět směr intenzity magnetického pole, zvětší se intenzita až na hodnotu odpovídající stavu nasycení. Dokončí se celý magnetizační cyklus, jehož grafickým znázorněním je maximální **hysterezní smyčka**. Hysterese se projevuje i při střídavé magnetizaci, jestliže intenzita střídavého magnetického pole zasahuje alespoň do oblasti nevratného posunu doménových stěn.

Následkem magnetické hysterese odpovídá jedné hodnotě intenzity magnetického pole nekonečně mnoho hodnot magnetické indukce. Indukce přitom závisí nejen na intenzitě magnetického pole při magnetizaci, ale i na historii vzorku, tzn. na tom, jaké magnetické pole působilo na feromagnetikum před tím. Existují však způsoby, jak lze následky tohoto vlivu u jednotlivých vzorků odstranit a získat reprodukovatelné a porovnatelné hodnoty magnetické indukce. Atomy feromagnetických prvků se vyznačují tím, že mají **nevykompenzované spinové magnetické momenty** a že **některá z vnitřních vrstev elektronového obalu není zcela zaplněna elektrony**.

Feromagnetické látky lze snadno zmagnetovat už ve slabých magnetických polích a zůstávají zmagnetovány i po zrušení vnějšího magnetického pole. Lze je přemagnetovat tak, aby magnetická indukce byla opačná. Mají velmi **velkou relativní permeabilitu μ_r až 10^6** , ta však velmi závisí na teplotě a na intenzitě magnetického pole. Feromagnetismus není způsoben pouze magnetickými momenty jednotlivých atomů, ale magnetickými momenty domén, které vznikají, jakmile jsou atomy navzájem dostatečně blízko, takže dochází k paralelní orientaci jejich magnetických momentů. Proto neexistují feromagnetické plyny a kapaliny. Mezi feromagnetické látky patří mnohé prvky (α – Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), dále jejich slitiny a také některé sloučeniny feromagnetických kovů s prvky ze skupiny vzácných zemin (zejména sloučeniny typu RCO_5 , kde R může být prvek Sm, Ce, Y, Pr aj.). Kromě toho jsou feromagnetické i některé slitiny Mn-Cu-Al (Heuslerovy slitiny), popř. Mn-Ag-Al a další slitiny neferomagnetických prvků.

Shrnutí postupu magnetizace:

- * Stav nezemagnetovaný - orientace domén nepravidelná (navenek nemagnetický)
- * Působením vnějšího magnetického pole dochází k rozšiřování těch oblastí, jejichž moment ve směru působení pole je největší - pochod je v této etapě vratný.
- * Při dosažení kritické hodnoty intenzity magnetického pole se vytvoří skokem velká magnetická oblast a celý krystal pak tvoří jedinou doménu - pochod nevratný.
- * Při dalším zvětšování intenzity magnetického pole se vektory magnetizace doménových oblastí natačejí stále více až konečně s tímto polem splynou - stav nasycení (trvalý magnetismus).

7.2.4 Antiferomagnetismus

Antiferomagnetické látky (antiferomagnetika) jsou pevné látky s krystalickou strukturou, v nichž vzájemným působením atomů dochází ke vzniku magnetických domén. V těchto doménách jsou magnetické momenty atomů uspořádány **antiparalelně**. Protože opačně orientované magnetické momenty se navzájem ruší, nemají antiferomagnetika navenek žádný magnetický moment až do určité kritické teploty (nazývané Néelův bod, popř. Curieův bod), kdy antiparalelní orientace magnetických momentů atomů zaniká. Nad kritickou teplotou se tyto látky chovají jako paramagnetika. K antiferomagnetikům patří Mn a Cr, některé oxidy (např. MnO, FeO, NiO) a různé sloučeniny (MnSe, FeCl₂, FeF₂, CuCl₂ aj.). V současné době jsou známa i amorfni antiferomagnetika.

7.2.5 Ferimagnetismus

Jedná se o zvláštní případ antiferomagnetismu. Vyskytuje se u látek krystalické povahy. Typickým příkladem této skupiny jsou ferity.

Ferity – oxid železitý Fe₂O₃ + oxidy dalších kovů většinou dvojmocných

Podmřížky jsou krystalograficky odlišné, liší se i druhem iontů, jež obsazují uzlové body.

Obě mřížky nejsou ekvivalentní.

Spontánní magnetizace podmřížky A je jiná než u podmřížky B.

Magnetizace se navzájem neruší.

Ferity vykazují určitý magnetický moment.

Tab. 7.2 Některé charakteristiky kubických feritů

Typ feritu	Vzorec	J_s při 0 K [T]	J_s při 20 °C [T]	T_c [°C]	ρ při 20 °C [Ω cm]
Ferit manganatý	MnO · Fe ₂ O ₃	0,70	0,50	300	10 ⁶
Magnetit	FeO · Fe ₂ O ₃	0,64	0,60	585	4 · 10 ³
Ferit kobaltnatý	CoO · Fe ₂ O ₃	0,60	0,53	520	10 ⁷
Ferit nikelnatý	NiO · Fe ₂ O ₃	0,38	0,34	585	10 ³ .. 10 ⁶
Ferit měďnatý	CuO · Fe ₂ O ₃	0,20	0,17	455	10 ³
Ferit hořečnatý	MgO · Fe ₂ O ₃	0,18	0,15	440	10 ³ .. 10 ⁶

Poznámka: J_s - magnetická polarizace při nasycení

7.3 VLASTNOSTI MAGNETICKÝCH MATERIÁLŮ

Z hlediska magnetické vodivosti všechny materiály vedou magnetický indukční tok. Nejsou tedy materiály, které by jej nevedly, tj. materiály magneticky nevodivé, pro které by platilo $\mu_r = 0$. Magnetickému indukčnímu toku není možné vymezit cestu jako elektrickému proudu ve vodiči.

Charakteristiky magnetování

Magnetické vlastnosti feromagnetických a ferimagnetických materiálů v magnetickém poli popisuje závislost **magnetické indukce B** na **intenzitě magnetického pole H** podle vztahu

$$B = \mu H = \mu_r \mu_0 H$$

Závislost $B = f(H)$ není pro feromagnetické materiály lineární, protože jejich relativní permeabilita μ_r se mění podle velikosti intenzity magnetického pole H , a proto se znázorňuje obvykle graficky.

Pro neferomagnetické materiály je závislost $B = f(H)$ lineární, protože jejich **poměrná permeabilita μ_r** je konstantní ($\mu_r < 1$ pro látky diamagnetické, $\mu_r > 1$ pro látky paramagnetické, $\mu_r = 1$ pro vakuum). Křivka magnetizace pro neferomagnetické materiály je přímka vycházející z počátku, jejíž směrnice je úměrná poměrné permeabilitě μ_r .

Křivka magnetizace (magnetování) materiálu, který je magnetován buď poprvé nebo po předcházejícím dokonalém odmagnetování, se nazývá **křivka prvotní magnetizace**. Spolu s hysterezní smyčkou patří tato křivka k charakteristikám magnetického materiálu. Každý magnetický materiál má své vlastní charakteristiky magnetizace. Tyto charakteristiky se získají při magnetování stejnosměrným proudem. Tvar charakteristik se změní při magnetování střídavým proudem.

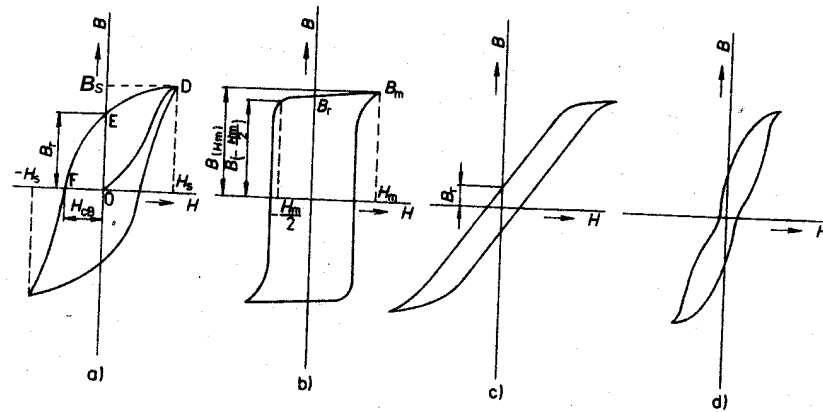
Ve **vakuu** platí vztah $B_0 = \mu_0 H$. V magnetickém poli mohou mít materiály buď značně větší indukci (feromagnetické látky) nebo nepatrně větší indukci (paramagnetické látky), popř. nepatrně menší indukci (diamagnetické materiály) než ve vakuu. Přídavná indukce pocházející z vlastního materiálu se nazývá **magnetická polarizace J** . Platí pro ni vztah

$$J = B - B_0 = (\mu_r - 1) B_0 = \chi B_0 = (\mu_r - 1) \mu_0 H = \chi \mu_0 H.$$

Magnetická susceptibilita $\chi = \mu_r - 1$ je bezrozměrné číslo a udává, kolikrát je magnetická polarizace větší než magnetická indukce ve vakuu.

Hysterezní smyčka

Hysterezní smyčka feromagnetického materiálu (obr. 7.5) je uzavřená magnetizační křivka, která vyjadřuje závislost $B = f(H)$ při pomalé, plynulé změně intenzity magnetického pole od $+H_S$ do $-H_S$. Intenzita magnetického pole H_S odpovídá bodu nasycení D. Hysterezní smyčka se získá provedením jednoho cyklu magnetování. Úsek hysterezní smyčky 0E se nazývá remanence B_r , úsek OF koercivita H_{cb} . Hysterezní smyčka, která vychází z pracovního bodu odpovídajícího magnetické indukci v magnetickém nasycení B_S , se nazývá hraniční (maximální) hysterezní smyčka.



a) normální typ b) pravouhlý typ c) plochý typ d) perminvarový typ

Obr. 7.5 Typy hysterezních smyček

Podle tvaru rozlišujeme několi typů hysterezních smyček:

- | | | |
|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| a) normální | – poměr $B_r/B_S = 0,5$ až $0,8$ | (obr. 7.5a) |
| b) pravouhlý | – poměr B_r/B_S se blíží jedné | (obr. 7.5b) |
| c) plochý | – poměr $B_r/B_S = 0,1$ až $0,2$ | (obr. 7.5c) |
| d) perminvarový | – smyčka je ve střední části zúžená | (obr. 7.5d) |

Na tvar hysterezní smyčky má vliv především chemické složení a stav krystalové mřížky, související se způsoby technologického zpracování, jako např. válcování za studena nebo za tepla, žhání nebo kalení.

K vzrůstu magnetizace dochází v důsledku:

1. změny objemu jednotlivých zón
2. změny směru spontánní magnetizace
3. změny velikosti spontánní magnetizace

Ztráty v magnetickém obvodu

Celkové ztráty P představují výkon spotřebovaný magnetickým materiálem při jeho střídavém magnetování. Celkové ztráty se dělí na ztráty hysterezní P_h , ztráty vířivými proudy P_v a ztráty zbytkové P_r . Platí rovnice:

$$P = P_h + P_v + P_r$$

Tyto ztráty se projevují zahříváním magnetického materiálu.

Hysterezní ztráty jsou úměrné ploše hysterezní smyčky. Lze pro ně psát vztah: $P_h \sim f B_{max}^{1,6}$

f frekvence proudu magnetování,
 B_{max} maximální magnetická indukce.

V kovových feromagnetických materiálech vznikají při změně magnetické indukce B při střídavém magnetování vířivé proudy. Průchodem proudu vodičem vznikají tepelné ztráty, proto jsou vířivé proudy ztrátové. Část energie, kterou dodáme na magnetování materiálu, se mění v energii tepelnou (Joulovo teplo). **Ztráty vzniklé vířivými proudy** závisejí na maximální magnetické indukci B_{max} , na frekvenci f , rezistivitě ρ materiálu, jeho tloušťce t a na konstrukčních úpravách materiálu. Pro tyto ztráty lze použít vztah

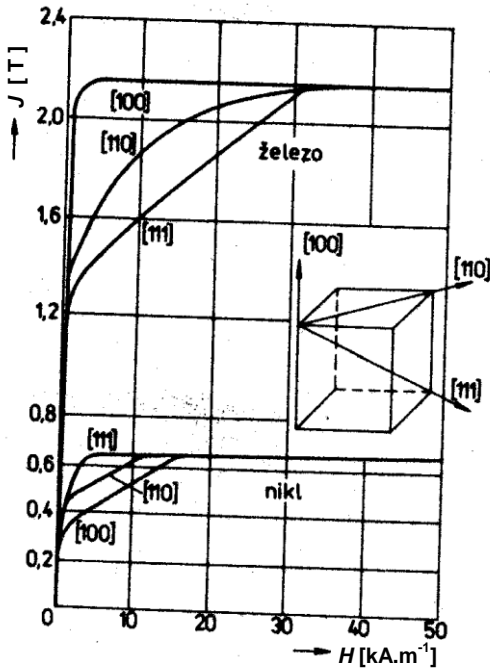
$$P_v \sim f^2 B_{max}^2 t / \rho$$

Zmenšení ztrát vířivými proudy se dosáhne zvětšením odporu cesty vířivých proudů tak, že se použijí materiály s velkou rezistivitou ρ a malou tloušťkou plechu. Příkladem jsou ferity s rezistivitou až $10^5 \Omega \cdot m$. Ztráty způsobené vířivými proudy se omezují např. použitím navzájem izolovaných plechů, čímž dojde k rozdělení jádra, použitím materiálu s velkým elektrickým odporem (přidáním malého množství křemíku do základního materiálu oceli se

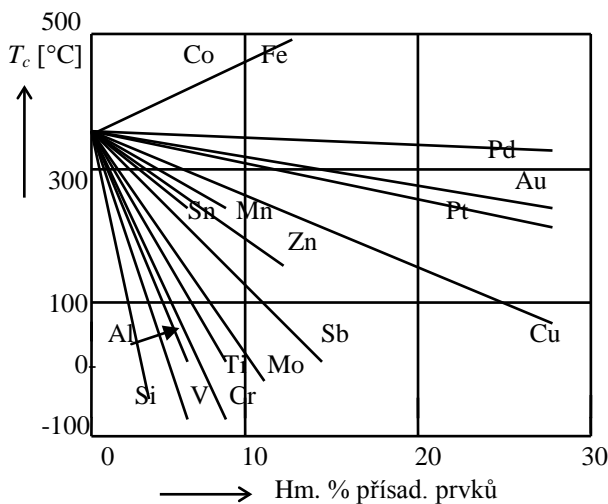
zvětší původní rezistivita oceli až šestinásobně) nebo snížením indukovaného napětí. Celkové ztráty ve feromagnetických materiálech jsou vyjádřeny rovnicí:

$$P_{Fe} = P_h P_v$$

Konstrukční úprava materiálu magnetického obvodu, již se dosáhne zmenšení indukovaného napětí z důvodu vířivých proudů, spočívá ve složení magnetického obvodu ze vzájemně izolovaných tenkých výlisků nebo ve slisování zrněk feromagnetického materiálu, která jsou vzájemně izolována (materiály na bázi železa). Zmenšování tloušťky plechu za účelem zmenšení ztrát vířivými proudy je omezeno ekonomickými důvody. Velikost ztrát ve feromagnetickém materiálu se hodnotí podle měrných ztrát p .



Obr. 7.6 Křivky magnetování železa a niklu v různých krystalografických směrech

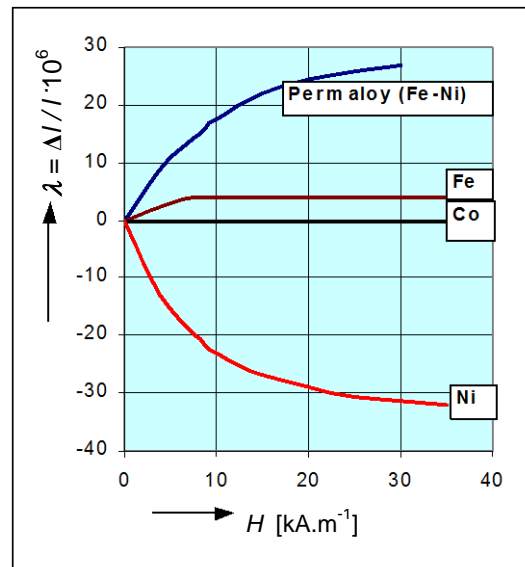


Obr. 7.7 Vliv přísadových prvků na Curieovu teplotu niklových slitin

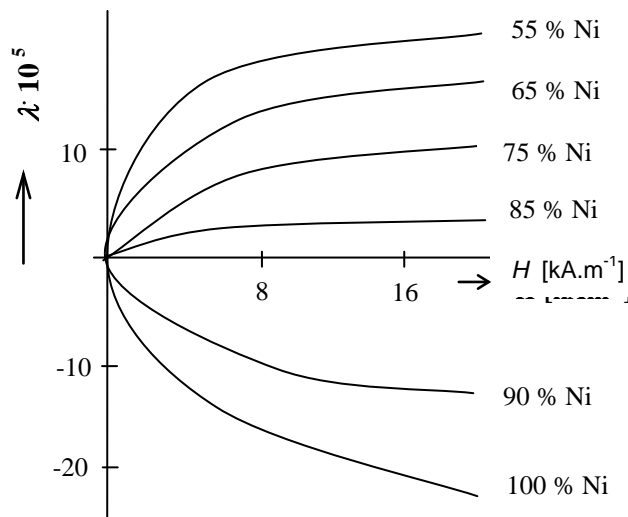
Magnetická anizotropie

U feromagnetických materiálů se projevuje magnetická anizotropie tím, že jejich krystaly mají v různých krystalografických směrech odlišné magnetické vlastnosti. V některém směru je magnetování snazší než v jiném směru. Podle toho se rozlišuje směr snadného a nesnadného magnetování vzhledem k osám krystalu. U krystalu železa α s KSC mřížkou je směrem snadného magnetování směr jeho osy (100). Směr méně snadného magnetování je směr (110). Směr nejméně snadného magnetování je směr (111) – viz obr. 7.6. U krystalu niklu s KPC mřížkou je směrem snadného magnetování směr jeho osy (111).

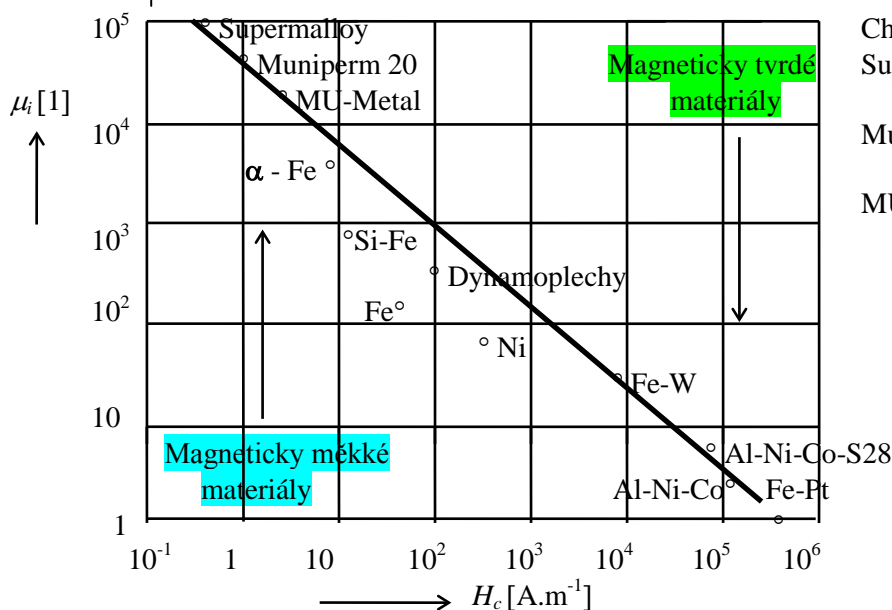
Magnetostrikce je jev, při němž se působení magnetického pole na feromagnetický materiál projevuje změnami jeho délky a objemu. Hodnotí se součinitelem magnetostrikce λ , který se zvětšuje s rostoucí intenzitou magnetického pole a nabývá konečné hodnoty v oblasti nasycení – obr. 7.8 a 7.9.



Obr. 7.8 Magnetostrikce různých feromagnetických materiálů v závislosti na velikosti H
 λ – délková změna (magnetostrikce)



Obr. 7.9 Koefficienty magnetostrickce λ pro různé slitiny Fe-Ni v závislosti na H



Chemické složení [hm. %]:
 Supermalloy: Ni – 79; Mo – 5;
 Mn – 0,5; Fe - zbytek
 Muniperm 20: Ni – 80; Mo – 2,6;
 Cr – 1,8; Fe - zbytek
 MU – metal: Ni – 77; Cu – 4,7;
 Cr – 1,7; Fe - zbytek

Obr. 7.10 Vztah mezi počáteční permeabilitou μ_i a H_c pro různé magnetické materiály

7.4 ROZDĚLENÍ MAGNETICKÝCH MATERIÁLŮ

Z hlediska potřeb elektrotechnického průmyslu se vžilo toto roztržení magnetických materiálů:

1. magneticky měkké materiály
2. magneticky tvrdé materiály
3. magnetické materiály pro speciální účely

Do první skupiny se zařazují materiály, které lze snadno zmagnetovat i odmagnetovat. Používají se především ve střídavých magnetických polích.

Druhá skupina zahrnuje materiály, které lze obtížně zmagnetovat a odmagnetovat. Používají se zejména k vytváření stejnosměrných magnetických polí, tj. k výrobě trvalých (permanentních) magnetů.

Magneticky tvrdé materiály

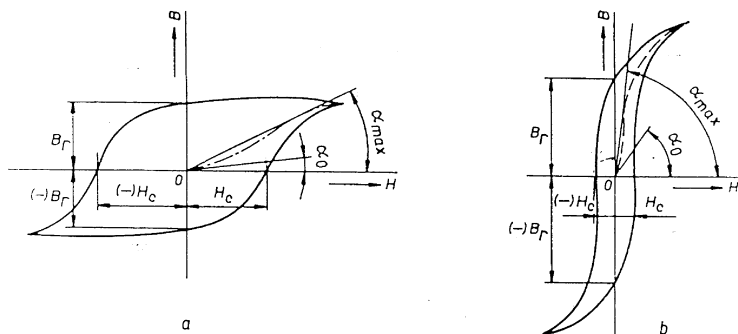
- kovy a slitiny
- práškové magnety
- magneticky tvrdé ferity

Magneticky měkké materiály

- kompaktní kovy a slitiny
- práškové magnety
- magneticky měkké ferity
- materiály s konstantní permeabilitou

Magnetické materiály pro speciální účely

- materiály s pravouhlou hysterezní smyčkou
- magnetostrickní materiály
- materiály s velkou indukční nasycení
- amorfní kovy (kovová skla)
- nemagnetické materiály



Obr. 7.11 Charakteristické hysterezní křivky pro
a) magneticky tvrdé materiály
↑ H_c , panenská křivka s malou strmostí
b) magneticky měkké materiály
↓ H_c , panenská křivka s velkou strmostí

U magnetických materiálů jsou nejdůležitější jejich magnetické vlastnosti. Požadavky na hodnoty jejich parametrů jsou však často protichůdné a závisí na tom, k jakému účelu má být materiál použit. Kvalita magnetického materiálu se obvykle posuzuje podle celého souboru parametrů; v úvahu se bere i jejich závislost na různých provozních činitelích. Do tohoto souboru nezřídka patří i parametry fyzikální, elektrické, tepelné a mechanické. Velký význam mají i technologické vlastnosti, které rozhodují o zpracovatelnosti materiálu. Při zpracování a využití magnetických materiálů je nezbytné přihlížet k ekonomickým požadavkům (malé výrobní náklady, dostupnost surovin z domácích zdrojů apod.). **Vlastnosti magnetických materiálů** lze do značné míry řídit jak změnou chemického složení, tak i změnou struktury.

Rozdělení magnetických materiálů dle technologie výroby

1. **Kovové kompaktní materiály** - křemíková ocel, kovová skla, permalloy
2. **Kovové práškové materiály** - železová jádra, magnety s KVZ
3. **Nekovové oxidické materiály** - ferity

7.4.1. MAGNETICKY MĚKKÉ MATERIÁLY

Vyznačují se **úzkou hysterezní smyčkou**. Zdůrazněnými vlastnostmi je počáteční a maximální permeabilita (μ_i , μ_{\max}) a maximální magnetická indukce (B_{\max}), které mají být co největší a malá koeritivita (H_c). Kromě těchto požadavků se vyžadují některé speciální vlastnosti, např. velký poměr B_r/B_{\max} pro materiály s pravoúhlou hysterezní smyčkou, magnetostrikční vlastnosti ($\lambda_{B_{\max}}$), vysoká nebo i nízká Curieova teplota (T_c), malý nebo i velký teplotní součinitel indukce, konstantní permeabilita, vysoký elektrický odpor, malá tepelná roztažnost apod.

Podle chemického složení rozdělujeme popisované materiály na oceli a slitiny na bázi Fe-Ni. Výroba magneticky měkkých materiálů je náročná. Požaduje se nízký obsah cizích nečistot, ať už ve formě pevné nebo plynné a definovaná krystalická struktura s anizotropní texturou. Těchto cílů se dosahuje výběrem surovin, legováním vhodnými příměsemi a vedením tavby tak, aby docházelo ke snižování obsahu cizích nečistot.

Vhodné krystalické struktury se dosahuje kombinací tvářecích postupů se žhacími operacemi. U materiálů se špičkovými magnetickými parametry je rozhodující závěrečné žhání zformovaných součástí. Je třeba dodržovat žhací a chladičí režim a čistotu ochranné atmosféry. Vyhřívání součástky se už nesmějí mechanicky tvářet ani pevně upínat.

Základní vlastnosti magneticky měkkých materiálů (MMM):

- snadno se zmagnetují (i slabým magnetickým polem), snadno se odmagnetují
- úzká hysterezní smyčka
- malá koeritivní intenzita H_c ($H_c < 800 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$)
- velká počáteční a maximální permeabilita
- malé hysterezní ztráty a ztráty vířivými proudy při magnetování střídavým proudem
- bývají to i mechanicky měkké materiály.

Technicky čisté Fe (železo Armco)

Parametry : $\mu_i = 500$; $\mu_{\max} = 15000$; $H_c = 7,9$ až $32 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$

Vysoce čisté Fe pro stejnosměrná pole - nízká rezistivita → střídavé pole ⇒ velké ztráty vířivými proudy.

Výroba : - Elektrolyticky + tavení + lití + žhání

- Výroba pentakarbonylového železa: $\text{Fe} + 5(\text{CO}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5(\text{CO})$ - vysoká čistota
velikost částic $\sim 1 - 5 \mu\text{m}$

Magnetické parametry - $H_c \sim 7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$; $B_r \sim 0,5 \text{ T}$; $\mu_{\max} \sim 21000$

Plechý a pásy z elektrotechnické oceli

Základní surovinou pro výrobu elektrotechnických plechů je železo, které má nejvyšší hodnotu indukce nasycení ($B_s = 2,15$ T). Koercitivita, permeabilita, hysterezní ztráty jsou silně ovlivněny chemickou čistotou, krystalovými poruchami a vnitřním pnutím. Velmi nepříznivě se projevuje přítomnost kyslíku, dusíku a uhlíku, tj. prvků, které snadno tvoří přesycený tuhý roztok v α Fe a dávají předpoklad pro stárnutí (precipitace karbidů, nitridů a oxidů). Jemné částice precipitátů vyvolávají vnitřní pnutí a blokuji (kotví) Blochovy stěny.

Křemíková ocel

Křemík **snižuje** hysterezní ztráty

(Fe + 0,5 - 4,5 % Si) - $\uparrow \rho \Rightarrow \downarrow$ ztráty vířivými proudy

- \uparrow Si \Rightarrow zhoršuje zpracovatelnost materiálu

- nejlevnější magnetický materiál

Použití: - točivé stroje a trafoplechy v transformovnách vysokého napětí

Křemíkové oceli patří k nejrozšířenějším magnetickým materiálům používaným v elektrotechnice. Legující příměs křemík má rozhodující podíl na jejich magnetické, elektrické a mechanické vlastnosti. Křemík potlačuje vliv doprovodných příměsí, působí jako dezoxidační činidlo a podporuje vylučování uhlíku ve formě grafitu. Způsobuje růst elektrického odporu a tím zmenšuje ztráty vířivými proudy. Křemík zvětšuje permeabilitu, zmenšuje koercitivitu a měrné ztráty. Zmenšuje ale magnetickou indukci železa. Tyto příznivé vlastnosti se zlepšují s růstem obsahu křemíku. Tím ale narůstají obtíže při mechanickém tváření. Do obsahu Si asi 2,5 % se plasticita oceli téměř nemění, potom ale prudce klesá. Hranice obsahu Si leží proto okolo 4,5 %.

Dalším výrazným efektem, který zlepšuje magnetické vlastnosti pásů z křemíkových elektrotechnických ocelí, je krystalografická orientace zrn označovaná jako **textura**. Dosahuje se jí kombinacemi tváření a válcování. Pásy z elektrotechnické křemíkové oceli se vyrábějí izotropní, s malou texturou a **anizotropní**. Směr válcování je totožný se směrem snadné magnetizace. V poslední době se vyrábějí pásy z křemíkové oceli s tzv. **kubickou strukturou**. Převážná většina zrn je s ohledem na magnetické vlastnosti nejvýhodněji orientována. Rovina válcování je identická se stěnou krychle. Z těchto důvodů vykazují takto orientované plechy malou anizotropii magnetických vlastností, což je důležité zejména u plechů pro točivé stroje. Elektrotechnické křemíkové oceli se dělí podle způsobu tváření a textury na:

- * **válcované za tepla, izotropní**, obsah křemíku (3,5 % až 4,6 %). Používají se zejména pro **jádra sdělovacích transformátorů** se zaručenou permeabilitou při malé intenzitě magnetického pole a pro **jádra nízkofrekvenčních tlumivek**.
- * **válcované za studena, izotropní**, obsah křemíku okolo 2,5 %. Používají se zejména pro **točivé stroje**.
- * **válcované za studena, anizotropní**, obsah křemíku cca 3 %. Vyrábějí se ve tvaru tenkých pásů a mají orientovanou strukturu. Povrch se často pokrývá izolačním povlakem. Použití: elektromagnetické **stroje netočivé i točivé** a pro přístroje.

Použití orientovaných plechů u transformátorů vede k zmenšení rozměrů a hmotnosti, resp. ke zvýšení výkonů a snížení ztrát oproti použití neorientovaných plechů. Při tomtéž výkonu transformátoru se sníží jeho hmotnost asi o 25 %, spotřeba materiálu pro vinutí asi o 15 %. Speciální druhy orientovaných pásů pro výrobu **malých transformátorů, tlumivek, měřicích, regulačních a impulzních transformátorů** se válcují na tloušťky až 0,05 mm v šířce do 100 mm, a pak se stříhají na šířky 10 až 30 mm. Vinou se z nich prstencová (toroidní) jádra nebo dělená jádra vzniklá rozříznutím navinutého jádra.

Důležitá je **izolace povrchů plechů**. Plechy válcované za tepla mají povrch zoxidovaný, což pro jádra transformátorů a motorů pracujících s frekvencí 50 Hz je dostatečná izolace. Velké transformátory pro kmitočty vyšší než 120 Hz vyžadují plechy s jednostrannou izolační vrstvou vodního skla nebo laku. Pásy válcované za studena se musí izolovat, neboť se vyznačují hladkým, kovově čistým povrchem. Pro malé motory a transformátory s frekvencí 50 Hz postačí oxidická vrstva získaná v průběžných pecích při teplotě 550 až 800 °C.

Slitiny s velkou počáteční permeabilitou (slitiny Ni-Fe)

Ni - má z feromagnetických materiálů nejmenší krystalovou anizotropii

- má ale také nejmenší magnetickou polarizaci v nasyceném stavu (nevýhoda) \Rightarrow řešení: slitiny

Ni-Fe

Ni tvoří s Fe substituční tuhý roztok s KPC mřížkou, stabilní za pokojové teploty do 67 hm.% Fe \Rightarrow tzv. γ fáze (austenit)

Nad 67 % Fe \Rightarrow vznik α fáze s KSC mřížkou

Curieova teplota:

Ni $\approx T_c = 354$ °C

Ni + 35% Fe $\approx T_c = 612$ °C

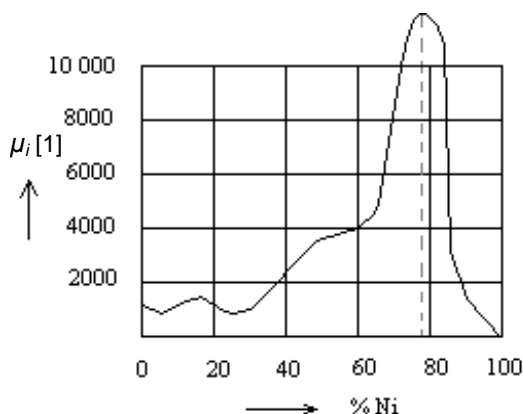
Slitiny PERMALLOY (35 až 80% Ni)

Vlastnosti:

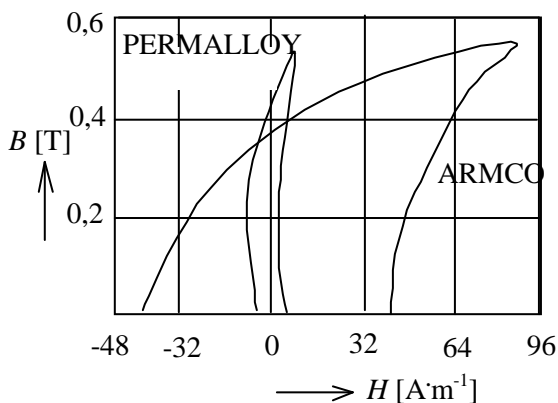
- velmi dobré magnetické vlastnosti
- vedle vysoce čistého Fe jsou magneticky nejměkčí materiály vůbec
- mají $\uparrow \mu_i$, $\downarrow H_c$, \downarrow hysterezní ztráty
- max. permeabilita $\mu_{\max} = 80\,000 \div 100\,000$
- rezistivita permalloye je 2krát větší než u čistého Fe
- úprava vlastností složením a tepelným zpracováním

Použití:

- sdělovací technika, přenos napětí v širokém rozsahu kmitočtů
- jádra transformátorů, tlumivek, stínící kryty k magnetickému odstínění



Obr. 7.12 Průběh počáteční permeability μ_i v systému Fe – Ni



Obr. 7.13 Srovnání hysterezních smyček pro permalloy a železo armco

Tab. 7.3 Magnetické vlastnosti vybraných slitin Fe–Ni

Slitina	μ_i	μ_{\max}	J_S [T]	H_c [$A \cdot m^{-1}$]	$\rho \cdot 10^8$ [$\Omega \cdot m$]
Supermalloy (78 % Ni + 5 % Mo + 17 % Fe)	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	0,80	0,3	60
79 Permalloy (78% Ni+ 4% Mo + Fe)	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	0,85	4	55
MU-metal (78% Ni+ 5% Cu + Fe)	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	0,80	4	42
Hypernik (50% Ni + Cu, Mn, Si, W, Co + Fe)	4500	$1 \cdot 10^5$	1,60	20	45
45 Permalloy	2700	$2,3 \cdot 10^4$	1,60	24	40

Slitiny Ni-Fe s obsahem 75 až 80 % niklu a dalšími příměsmi

Vyznačují se největšími hodnotami počáteční a maximální permeability (μ_i, μ_{\max}).

Mají malou koercitivitu a malé hysterezní ztráty. Maximální indukce je asi 0,9 T. Vyrábějí se s dalšími příměsmi (Cu, Cr, Mo, Mn) a označují se obecně jako „*permalloy*“. Špičkové permeability se dosahuje pečlivě vedeným magnetickým žíháním. Žíháním se dá upravit hysterezní smyčka až na pravoúhlý tvar.

Slitiny Ni-Fe s obsahem niklu 50%

Mají ze všech binárních slitin největší magnetickou indukci (1,55 T). Cílenými postupy a výběrem surovin lze vyrobit řadu slitin stejného složení o různých vlastnostech. Dá se zejména zvýšit počáteční a maximální permeabilita na hodnoty $\mu_i = 1000$, $\mu_{\max} > 100000$. Lze nastavit hysterezní smyčku tak, aby měla pravoúhlý tvar.

Tab. 7.4 Vlastnosti magnetických slitin Ni-Fe50 značky Nifemax, výrobce VEB Auerhammer, Aue

Název slitiny	μ_i	μ_{\max}	Koercitivita H_c [$A \cdot m^{-1}$]	Magn. indukce B_{\max} [T]	Rezistivita ρ [$\Omega \cdot m$]	Curieova teplota T_c [$^{\circ}C$]
Nifemax 2,5	2500	25000	20	1,5	$450 \cdot 10^{-9}$	470
Nifemax 4	4000	30000	12	1,5	$450 \cdot 10^{-9}$	470
Nifemax 10	10000	50000	5	1,5	$450 \cdot 10^{-9}$	470
Nifemax 40	40000	80000	2	1,5	$450 \cdot 10^{-9}$	450

Slitiny Ni-Fe s obsahem niklu 36 %

Jde o slitinu označovanou obecně jako **Invar**. Vykazuje ze všech slitin nejmenší teplotní součinitel délkové roztažnosti $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při teplotě 0 až 100 °C a největší rezistivitu $850 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$. Má srovnatelnou permeabilitu a koercitivitu s kvalitními křemíkovými oceli. Počáteční permeabilita se pohybuje od 2000 do 3000, maximální magnetická indukce je asi 1,3 T. Vykazuje malý vzestup permeability při malé intenzitě magnetického pole.

Slitiny Ni-Fe s obsahem niklu 30%

Vyznačují se nízkou Curieovou teplotou (30 až 100 °C). Tím je způsobena velká závislost maximální magnetické indukce na teplotě. Změnami v obsahu niklu lze měnit Curieovu teplotu.

Slitiny s konstantní počáteční permeabilitou v slabých magnetických polích

Pro dosažení pravoúhlosti hysterezní smyčky je vhodné použití magnetického pole při ochlazení pod Curieovu teplotu. **Termomagnetické zpracování** vyvolává při probíhající rekrytalizaci orientaci elementárních oblastí. Tak je možno u slitin s 65 % Ni dosáhnout žádané textury (slitina Dynamax). Také u slitin se 78 % Ni lze kombinací válcování za studena a žhání dosáhnout u malých tloušťek velmi strmou hysterezní smyčku. U slitin s 50 % Ni lze vhodně aplikovaným termomagnetickým zpracováním vyrobit pásek se snadným směrem magnetování, kolmým k podélné ose pásku. Tím vznikne materiál označovaný jako **Izoperm** s úzkou smyčkou konstantního sklonu.

Pro dosažení nejvyšších hodnot indukce nasycení se používají **slitiny Fe-Co**. Slitina s 35 % Co má vůbec nejvyšší dosažitelnou hodnotu $B_S = 2,43 \text{ T}$. Podobné vlastnosti jako Izoperm má slitina **Perminvar**. Naopak pravoúhlou smyčkou vykazuje slitina **Permendur** (49 % Fe, 49 % Co, 2 % V) s velkou hodnotou indukce nasycení ($B_S = 2,15 \text{ T}$) zpracovaná termomagneticky po tváření za studena. Pro běžné aplikace jsou kobaltové slitiny cenově nedostupné.

- **Perminvar:** 45 % Ni, 30 % Fe, 25 % Co
vysoká rezistivita, $\mu_i = 450$ v konstantním magnetickém poli do $159 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$
(ocel $\mu_i = 200$ při $7000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)
- **Izoperm:** 40 ÷ 50 % Ni, 3 ÷ 4 % Al, 10 ÷ 15 % Cu + Fe (zbytek)
 $\mu_i = (30 - 80)$ konstantní pro magnetické pole $7950 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$

Slitiny s permeabilitou proměnnou s teplotou

- bod magnetické přeměny převládajícího kovu se snižuje do oblasti teploty normální (25 °C)
- malé změny $T \Rightarrow$ změny magnetické indukce slitiny
- **Termoperm** (Fe + 30 % Ni)
- **Calmalloy** (Ni + 30 ÷ 55 % Cu, 1 ÷ 2 % Fe)

Slitiny Fe-Co

Vyznačují se největší magnetickou indukcí. Slitina s obsahem Co 35 % má $B_{\text{max}} = 2,4 \text{ T}$. Nelze ji ale mechanicky tvářet. Nejrozšířenější je proto slitina s obsahem 50 % Co a 2 % V, která má $B_{\text{max}} = 2,35 \text{ T}$ a je mechanicky za tepla zpracovatelná až na tenký plech. Připravuje se i s orientovanou strukturou. Slitina má též velkou magnetostrikci při B_{max} ($\lambda_{\text{max}} = 80 \cdot 10^{-6}$).

Magnetická skla

Amorfni magnetické materiály se označují také jako **magnetická kovová skla**. Jde o novou skupinu magneticky měkkých materiálů.

Kovová skla, nazývána také **amorfni kovy** nebo **amorfni kovové slitiny**, nejsou krystalická jako běžné kovové materiály, zachovávají si však vzhled kovů a mají charakteristické fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti, jimiž předčí kovové krystalické materiály podobného složení. Poněvadž tyto látky nemají krystalickou strukturu, tedy ani hranice zrn a jsou přitom velmi homogenní, je pohyb Blochových stěn snadný, a proto jsou ve srovnání s obdobným materiálem v krystalickém stavu magneticky značně měkké.

Řada **vlastností kovových skel** (např. hustota, stlačitelnost) je shodná s vlastnostmi krystalických materiálů. Rozdíly jsou zaznamenány ve vlastnostech, které jsou závislé na orientaci krystalů. Krystalická struktura ovlivňuje anizotropii magnetických, elektrických a mechanických vlastností. Anizotropie se v kovových sklech neuplatňuje. Kovová skla vykazují vysokou **odolnost vůči radiačnímu poškození**. I po vysoké radiaci nedošlo u řady typů kovových skel k zřetelným strukturním změnám.

Mechanické vlastnosti: Žádné kovové materiály nedosahují tak **vysoké meze kluzu** jako kovová skla, ačkoli některé oceli mají srovnatelnou úroveň lomové pevnosti. Z fyzikálního hlediska vysoká hodnota meze kluzu kovových skel souvisí s tím, že je v nich velmi nízká mobilita (pohyblivost) dislokací. Jedná se o důsledek vysoké neuspořádanosti matečné struktury a absence skluzových rovin. Kovová skla jsou při tahovém zatížení **plasticky nestabilní**; v ohybu, smyku a tlaku kovová skla však snášejí **velké plastické deformace**.

Korozní vlastnosti kovových skel: Na jejich povrchu se vytváří homogenní ochranný oxidický film, který je (velmi) rezistentní vůči účinkům koroze, především v prostředí, jež obsahuje chloridy. Chrom v kovových sklech podporuje rovněž vytváření ochranného filmu. Tyto filmy zaručují mnohem lepší a účinnější ochranu než filmy, které vznikají na polykrystalických korozivzdorných - tzv. nerez ocelích. Kovová skla vykazují tedy extrémně vysokou **odolnost proti korozi**. Např. slitina kovového skla o chemickém složení Fe72Cr8P13C7 koroduje v prostředí NaCl méně než 10^{-4} mm/rok, kdežto u korozivzdorné oceli (18 % Cr + 13 % Ni + 2,5 % Mo) je korozní napadení vyjádřeno úrovní okolo 0,9 mm/rok. Vzhledem k vysoké odolnosti proti účinku roztoků chloridů, resp. H₂SO₄, jsou kovová skla velmi perspektivní např. pro použití na námořní kabely, chemické filtry, elektrody, reaktory v chemickém průmyslu atp.

Magnetické vlastnosti kovových skel: Oceli o vysoké pevnosti se obtížně magnetují, kovová skla konstituovaná na bázi železa jsou charakterizována **snadnou magnetizací**. Magnetizace kovových skel je mnohem snadnější než magnetizace slitin typu Permalloy. U konvenčních materiálů je pro dosažení vyšší účinnosti magnetizace třeba snížit hustotu dislokací, což vede k snížení pevnostních vlastností. U kovových skel toho docílíme snížením počtu metaloidů a snížením nepravidelnosti struktury. Snadná magnetizace kovových skel je spjata s **vysokou mobilitou stěn magnetických domén** v matici. Tato vysoká mobilita je dána tím, že zde nejsou přítomny překážky pohybu stěn (jako jsou hranice zrn), materiál má vysokou izotropii vlastností a díky vysokému elektrickému odporu kovových skel se tlumí vířivé proudy. Vysoká mobilita doménových stěn se odrazí i při dosahování vynikajících makroskopických magnetických vlastností. S tím souvisí i nízké wattové ztráty (W/kg). Využití kovových skel je např. při výrobě **transformátorů, zesilovačů, spínačů, hlav záznamových přístrojů** atd.

Přednosti a charakteristické vlastnosti amorfních kovů oproti klasickým kovovým materiálům:

- Vysoká tvrdost
- Vyšší poměr pevnost/hmotnost
- Vyšší mez pružnosti a kluzu
- Vysoká odolnost proti korozi
- Vysoká rezistivita
- Jedinečné zvukové vlastnosti

Další přednosti při aplikaci kovových skel jsou jejich vysoké mechanické vlastnosti, což značně omezuje opotřebení (otěr). Mimo to také kovová skla vykazují vysokou rychlost šíření vln a mají také vynikající clonící účinek.

Tab. 7.5 Porovnání údajů pro dva typy transformátorů (15 kVA)

Parametr	Křemíková ocel	Kovové sklo
Proud	2,5 A	0,12 A
Wattové ztráty	112 W	14 W
Ztráta v mědi	210 W	166 W
Celková ztráta	322 W	180 W
Úspory energie	0	1250 kWh/rok
Teplota	100 °C	70 °C

Pro přípravu kovových skel byla vypracována celá řada metod. Hlavní podstata všech metod je dosažení velké rychlosti ochlazování – **rychlá solidifikace**, která je podmínkou získání amorfní struktury. Základní **požadavky** pro aplikaci rychlé solidifikace jsou:

- a) rozšíření oblasti existence tuhého roztoku
- b) zjemnění precipitátů (jsou nahrazeny velmi jemnými precipitáty)
- c) metastabilní krystalické fáze (difuzní procesy jsou při procesu rychlé solidifikace potlačeny)
- d) při překročení určité úrovně rychlosti ochlazování není dostatek času k dosažení krystalické struktury, takže se zachová struktura taveniny – kovová skla (amorfní, mikrokrytalické kovy).

Způsoby přípravy: Rychlé ochlazování tavenin

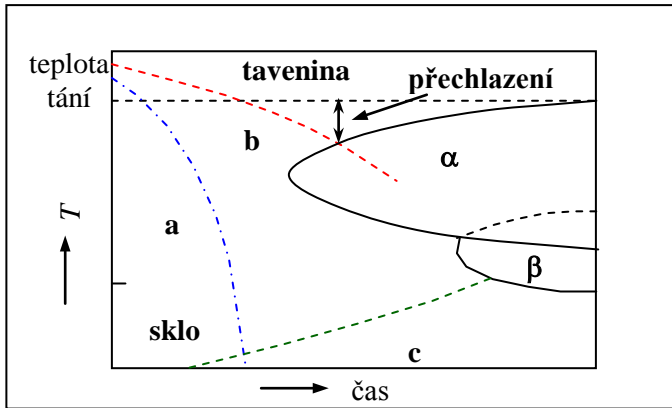
(RSP – Rapid Solidification Processing)

(RST – Rapid Solidification Technology)

Rychlost chlazení – RSP $\Rightarrow 10^4$ až $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$; konvenční chlazení 10^3 až $10^0 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

- ❖ Technika založená na výrobě velmi tenkého pásu, vznikajícího při styku roztaveného kovu s chladícím rychle rotujícím měděným bubnem. Obvodová rychlost bubnu $\sim 100 \text{ km/h} \Rightarrow$ pásek tloušťky do $80 \mu\text{m}$, šířka 1 až 150 mm.
- ❖ Technika, umožňující „atomizaci“ částic kovu pomocí rychle přiváděného proudu inertního plynu („jet“ technika). V daném případě vznikají rychle solidifikované, velmi jemné částice.
- ❖ Technika založená na rozstříkávání taveniny dopadající na rotující disk za vzniku velmi jemných částic.
- ❖ Ochlazování tenké povrchově natavené vrstvy samotného materiálu (laserový ohřev).

Ve srovnání s běžnými metalurgickými metodami výroby pásků a drátů mají postupy používané při výrobě kovových skel značné ekonomické přednosti. Jsou rychlé, poměrně jednoduché a málo náročné na spotřebu energie. V některých případech je možno ušetřit ve srovnání s klasickou výrobou pásků až 80 % energie.



Obr. 7.14 TTT diagram (schematicky)

α – stabilní krystalická fáze

β – metastabilní krystalická fáze

a) rychlé ochlazování \sim tvorba skla

b) pomalé ochlazování – krystalizace

c) ohřev skla – krystalizace

T ... teplota krystalizace pro danou rychlost ohřevu

Tab. 7.6 Kritické rychlosti ochlazování v_c některých látek pro vznik amorfni struktury

Látka	$v_c [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]$	Látka	$v_c [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]$	Látka	$v_c [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]$
H_2O	10^{12}	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	10^6	SiO_2	10^{-1}
NaCl	10^{10}	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	10^4	P_2O_5	10^{-23}
Ni	10^{10}	$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$	10^1	Glycerin	10^{-40}

Kovová skla jsou **perspektivní magneticky měkké materiály**. Potlačení krystalizace se dosáhne přívodem paprsku taveniny na rotující chladicí válec. Vzniklý pásek má tloušťku asi 10 až $50 \mu\text{m}$ a šířky dosahují desítky až stovky mm. Je možné je ohýbat, tvářet, válcovat a stříhat. Nevýhodou kovových skel je teplotní nestabilita. Při ohřevu nad určitou teplotu dochází ke krystalizaci a tím i ke ztrátě příznivých vlastností. Teplota je závislá na typu slitiny, obvykle nepřesahuje $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Skelného stavu lze snáze dosáhnout u slitin, vyznačujících se náchylností kapalně fáze k přechlazení.

Chemické složení: **Fe, Co, Ni +10 ÷ 30 % (B, C, P, Si, ...)**.

Obecný vzorec magnetických skel $(\text{Fe,Co,Ni})_{80} (\text{B,C,P,Si})_{20}$.

Tab. 7.7 Vlastnosti některých kovových skel

Složení	$B_s [\text{T}]$	$H_c [\text{A}\cdot\text{m}^{-1}]$	μ_{max}
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1,8	6,4	$1 \cdot 10^5$
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0,5	0,8	$4 \cdot 10^5$
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$	1,2	3,0	$3 \cdot 10^5$

Chemické složení $\Rightarrow \mu, H_c$, tvarová magnetostrikce. Tyto materiály mají několikanásobně větší rezistivitu.

$\text{Fe}_{86}\text{B}_7\text{C}_7$ – magnet. polarizace v nasyceném stavu $J_s = 1,77 \text{ T}$; $\rho \sim 3$ x větší než u slitin Fe-Si.

$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{10}\text{Si}_{11} \sim H_c = 0,4$ až $0,5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$.

K přemagnetování kovového skla stačí magnetické pole o intenzitě $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ (stejně jako u špičkových permalloyů. Příčina \rightarrow nepřítomnost hranic zrn.

Aplikace:

Magnetické hlavy ($\uparrow \mu, \downarrow H_c, \downarrow$ anizotropie, \downarrow magnetostrikce, $\uparrow \rho \Rightarrow$ potlačení rušivých vlivů vířivých proudů. \uparrow tvrdost $\Rightarrow \downarrow$ otěr, \uparrow životnost).

Výroba transformátorů – jádra $\uparrow \rho, \downarrow$ tloušťka, $\Rightarrow \downarrow$ hysterezní ztráty, \downarrow ztráty vířivými proudy \Rightarrow celkové ztráty **5krát nižší** než u klasických materiálů!

Nevýhody: omezená časová a teplotní stabilita \rightarrow časem přechod do krystalického stavu (odskelnění).

Doporučení: ne vyšší ohřev než $T = 0,4$ až $0,8 T_L$; T_L – teplota likvidy příslušné krystalické slitiny.

Závěr:

Oproti elektrotechnické oceli mají **kovová skla** až pětinasobnou rezistivitu, a tedy nižší ztráty vířivými proudy. Z hlediska uvedených vlastností amorfních kovů se nabízí možnost jejich použití např. ke konstrukci jader transformátorů, k výrobě vysoce kvalitních a laciných **magnetických snímacích hlav pro magnetofony, miniaturní mikrofony, magnetické zesilovače** apod. Zajímavé je využití pro **magnetické stínění**, kdy se úzké pásy tkají do širokých pásků, na které se nanáší epoxidová vrstva.

7.4.2. MAGNETICKY TVRDÉ MATERIÁLY

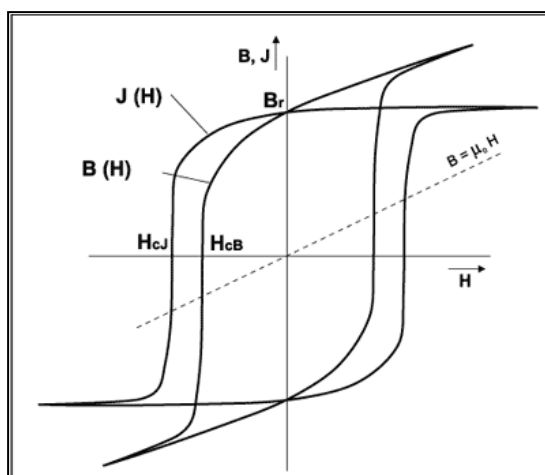
Magneticky tvrdých materiálů se používá v technické praxi k výrobě **trvalých (permanentních) magnetů**, které slouží k vytváření magnetického pole bez přítomnosti elektrického proudu (na rozdíl od elektromagnetů). Fyzikálním základem uvedených vlastností je zpravidla defektní struktura, znesnadňující přemagnetování. Jinou možností je použití jednodoménových částic, v nichž směr spontánní magnetizace a s tím související směr magnetických momentů lze změnit pouze účinkem velmi silného vnějšího magnetického pole. U těchto materiálů vyžadujeme **vysoké hodnoty koercitivní intenzity, remanence i energetického součinu $(BH)_{\max}$** . Tento požadavek splňují např. oceli s velkým vnitřním pnutí. Proto se pro kalené magnety používají oceli s martenzitickou strukturou, která je však nestabilní při stárnutí, čímž dochází ke ztrátě potřebných magnetických vlastností. Do této skupiny patří dále vytvrditelné slitiny netvářitelné, vytvrditelné slitiny tvářitelné, práškové materiály, ferity a sloučeniny na bázi kobalt – vzácné zeminy.

Základní vlastnosti magneticky tvrdých materiálů:

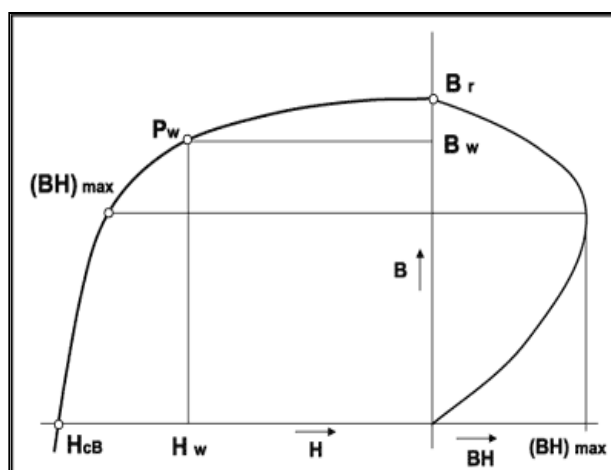
- nesnadno se zmagnetují a zejména obtížně se přemagnetovávají
- široká hysterezní smyčka
- velká koercitivní intenzita H_c ($H_c > 800 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$)
- velká remanentní indukce B_r .

Hysterezní smyčka

Funkční závislosti $J(H)$, resp. $B(H)$ charakterizují magneticky tvrdý materiál. Úplný průběh závislosti od $-H_{\max}$ do $+H_{\max}$ a zpět se nazývá **hysterezní smyčka**. Je odrazem změn uspořádání magnetických domén (Weissovy domény) v materiálu. Rozeznáváme v zásadě dva druhy těchto změn: posun doménových stěn a rotaci vektorů magnetizace. Zatímco první mechanismus se uplatňuje zejména v oblasti nižších polí, druhý je významný v oblasti nasycení. Na obr. 7.15 jsou vidět příklady obou typů hysterezní křivky. Liší se od sebe o aditivní složku $\mu_0 H$. Závislost $B(H)$ se častěji využívá v technické praxi, závislost $J(H)$ slouží spíše v oblasti materiálového výzkumu.



Obr. 7.15 Závislosti $J(H)$ a $B(H)$ pro magneticky tvrdý materiál



Obr. 7.16 Demagnetizační křivka magnetu

Charakteristické parametry permanentních magnetů

Trvalý magnet je zpravidla charakterizován těmito základními parametry: koercivitou H_c remanencí B_r a maximálním součinem $(BH)_{\max}$. Koercitivita H_c [A/m] je taková intenzita magn. pole, která působí proti směru spontánní magnetizace, až dosáhne celkové indukce v materiálu $B = 0$. Parametr H_c je mírou odolnosti magnetu

proti odmagnetování (vnějším polem i vlastní demagnetizací). Remanence B_r [T] je hodnota magn. indukce, která se ustálí po zmagnetování v uzavřeném obvodu magnetu bez působení vnějšího magnetického pole. Z obr. 7.15 vyplývá, že zatímco parametr B_r je pro oba typy křivek $B(H)$, $J(H)$ shodný, neplatí totéž pro parametr H_c . Proto rozlišujeme koercitivitu H_{cJ} a koercitivitu H_{cB} . Maximální součin $(BH)_{\max}$ [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$] (někdy též nazývaný **maximální energetický součin**) je úměrný magnetické energii, uložené v magnetu optimálního tvaru. Parametr $(BH)_{\max}$ odpovídá interakční síle magnetu vůči jiným feromagnetickým předmětům (nejčastěji železu).

Demagnetizace

Jedná se o proces, při kterém se snižuje celková magnetická polarizace v magnetu. Může se tak stát působením vnějšího magn. pole opačného směru ke směru polarizace. Tento proces se nazývá demagnetizace (odmagnetování). Kromě toho je však každý magnet podroben působení vnitřního demagnetizačního pole H_d , jehož vznik souvisí s principem snižováním jeho vnitřní energie. Velikost H_d je dána vztahem:

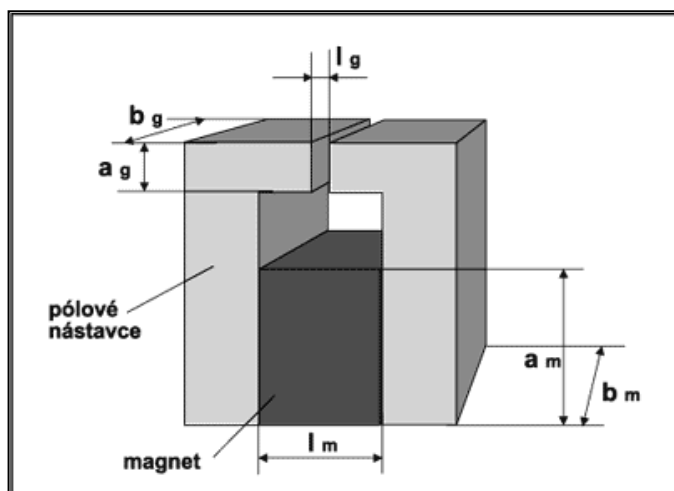
$$H_d = -K_d J / \mu_0,$$

kde K_d je demagnetizační faktor. Faktor K_d závisí na tvaru magnetu a směru magnetování a jeho přesný výpočet je v obecném případě komplikovaný. Proto se využívá tabulkových hodnot nebo různých matematických aproximací. Obecně platí, že čím je větší poměr rozměru magnetu ve směru magnetování vůči jeho kolmým rozměrům (někdy nazývaný poměrem štíhlosti magnetu), tím menší je jeho demagnetizační faktor. Závislost má charakter hyperboly, tj. zmenšení poměru na polovinu může znamenat zmenšení K_d o desetinu, ale také desetkrát.

Pracovní bod

Často se místo hysterezní smyčky zobrazuje pouze druhý kvadrant této závislosti - tzv. **demagnetizační křivka** (obr. 7.16), která zachycuje pracovní oblast trvalého magnetu a její významné body. Pracovním bodem P_w trvalého magnetu je bod na této křivce, charakterizovaný dvojicí B_w , H_w . Díky demagnetizaci se posune pracovní bod magnetu po zmagnetování z remanence po demagnetizační křivce vlevo až do konečného bodu P_w , o jehož poloze právě rozhoduje K_d magnetu resp. celého obvodu. V optimálním případě se P_w shoduje s bodem $(BH)_{\max}$.

Magnetický obvod



Trvalý magnet se často používá v magnetickém obvodu, složeném z magnetu a z pólových nástavců z magneticky měkkého materiálu, nejčastěji železa. Dosahuje se tím optimálního tvarování pólů a vzduchové mezery. Výpočet složeného magnetického obvodu je značně komplikovaný.

Obr. 7.17 Složený magnetický obvod

Způsoby magnetování

Aby trvalý magnet plnil svou funkci, je nutno jej po vyrobení zmagnetovat. Intenzita magnetovacího pole by měla dosáhnout minimálně 3-násobku koercitivity daného materiálu. Materiály s menší hodnotou H_c lze magnetovat až po sestavení celého obvodu. Tím lze totiž dosáhnout optimalizace pracovního bodu magnetu. Magnety s velkou koercitivitou je snazší magnetovat samostatně, protože není nutno konstruovat speciální přípravky a eliminovat síly, které při magnetování vznikají. Pro magnetování trvalých magnetů se používají většinou speciální **magnetizéry** na principu elektromagnetu, jehož cívky jsou napájeny pulzním proudem velké hodnoty, získané vybitím baterie kondenzátorů nebo ze speciálně navrženého pulzního zdroje. Někdy je potřeba, aby všechny magnety měly shodně nastaven pracovní bod. Toho se dosahuje opakovaným působením vzrůstajícího magn. pole opačné polarity k magnetovacímu poli po zmagnetování.

Vícepólové magnetování

Základním typem magnetování je dvoupólové, tj. s jedním severním a jedním jižním pólem. Tímto způsobem se obvykle magnetují magnety ve tvaru kvádrů nebo válců (**axiální magnetování**). U některých magnetů je však často

zapotřebí vícepólové magnetování. Např. pásy z magnetické pryže tím získají větší přídržnou sílu, v případě prstencových magnetů pro elektromotory lze počtem pólů ovlivnit jeho otáčky a hladký záběr. Vícepólového magnetování se dosahuje zvláštním uspořádáním pólových nástavců.

Magnetická anizotropie

Každý typ magneticky tvrdého materiálu má své fyzikální hranice parametrů, jichž může dosáhnout. Pokud je požadován např. větší součin $(BH)_{\max}$, je nutno zvolit jiný typ materiálu. Přesto je možno v řadě případů dosáhnout lepších parametrů u stejného nebo podobného materiálu, a to zavedením magnetické anizotropie. Ta může být vytvořena v průběhu výroby magnetů různými způsoby, nejčastěji působením silného magnetického pole nebo mechanického napětí jistého směru. Výsledkem je usměrněná (anizotropní) struktura materiálu a následně také anizotropní magnetické vlastnosti. Zatímco podél hlavní osy (nebo roviny) magnetování jsou parametry trvalého magnetu výrazně vyšší než u izotropního ekvivalentu, v kolmých směrech (rovinách) je situace opačná. Aby bylo plně využito vlastností anizotropního magnetu, musí být magnetován ve směru hlavní osy.

Curieova teplota

Magnetizace veškerých feromagnetických materiálů se vzrůstající teplotou klesá až k nule, totéž platí i pro trvalé magnety. Teplotní závislost je charakterizována Curieovou teplotou T_c . Při použití trvalých magnetů je třeba dbát na to, aby se pracovní teplota nepřiblížila T_c , bezpečná "vzdálenost" je cca do 0,4 násobku T_c .

Nevratné změny

Teplotní a časové změny magnetizace jsou dílem vratné a dílem nevratné. Nevratné změny mají svůj původ v mikrostruktuře a mechanismu magnetování materiálu. Vlivem času a teploty dochází k relaxačním pochodům, které vedou ke snížení vnitřní energie. Makroskopicky se tyto změny projevují **snížením magnetizace**, případně dalších parametrů magnetu. Pokles je však většinou nevýznamný. Tam, kde je potřeba velké časové stálosti vlastností, je magnet podroben umělému stárnutí, příp. teplotní stabilizaci (střídáním teplot). Před závěrečným magnetováním je pak magnet vystaven působení střídavého magnetického pole s klesající amplitudou.

Povrchová úprava magnetů

Bez povrchové úpravy. Trvalé magnety jsou zpravidla dodávány bez povrchové úpravy. Řada druhů má totiž dobrou až vynikající korozní odolnost. Navíc jsou magnety většinou určeny pro vnitřní zabudování do strojů a přístrojů. Povrchové úpravě v místech pólů pak brání konečně i to, že při sestavování magnetického obvodu by povrchová vrstva vytvářela magnetický odpor.

Lak. Některé druhy zejména kovových magnetů podléhají v menší míře korozi. Pokud pracují magnety v normálních podmínkách, stačí pro jejich ochranu běžný syntetický lak, práškový lak nebo nitrolak.

Galvanické pokovení. Pro použití některých typů magnetů (Fe-Nd-B, Alnico) v náročných podmínkách, např. ve vlhkém, teplém prostředí či ve vodě, je nutná protikorozní ochrana pokovením. Tato vrstva musí mít velmi dobrou otěruvzdornost, přilnavost k povrchu a zachovává přesné rozměry. Nejčastěji se provádí galvanické niklování. Možné jsou ale i jiné metalické povlaky.

Rozdělení magneticky tvrdých materiálů

Z hlediska **významu v technické praxi** lze magneticky tvrdé materiály rozdělit v tomto pořadí:

- kujné (tvárné) oceli na bázi Fe-C s různými legujícími přísadami
- kovové magnety ze slitin Al-Ni a Al-Ni-Co, lité nebo spékané
- tvárné bezuhlíkaté slitiny, u nichž Fe není převažující složkou
- magnety z velmi jemných prášků Fe s případnou přísadou legur nebo zvláště upravovaných
- feritové magnety na bázi $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ aj., keramické nebo tmelené
- ostatní druhy materiálů

Martenzitické oceli jsou oceli s martenzitickou strukturou dosahující i po přidání **wolframu, chromu, molybdenu** nebo **kobaltu** maximálního součinu $(BH)_{\max}$ pouze $4 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Zejména z tohoto důvodu význam celé skupiny těchto materiálů klesá.

Do skupiny vytvrditelných slitin netvářitelných patří slitiny na bázi **Al-Ni-Fe** a **Al-Ni-Co-Fe**. U nás se tyto slitiny vyrábějí pod označením **Permag**. Slitiny Al-Ni-Fe obsahují 12 až 15 % hliníku, 24 až 28 % niklu a 57 až 63 % železa. Pro zlepšení vlastností se přidávají **Cu, Ti** nebo **Nb**. Magnety z těchto slitin se vyrábějí litím do forem. Odličky lze jen obtížně obrábět broušením. Podstatou tepelného zpracování magnetů je rozpouštěcí žíhání a vytvrzení. Slitiny Al-Ni-Co-Fe s menším obsahem kobaltu jsou magneticky **izotropní**. Zvětšením obsahu kobaltu na 25 % a tepelným zpracováním v magnetickém poli, vzroste maximální součin $(BH)_{\max}$, přičemž materiál má

anizotropní vlastnosti. Dalšího zlepšení magnetických vlastností se dosahuje zavedením **řízené krystalizace**, při níž se usměrňuje růst krystalů řízeným odvodem tepla z odlitků při chladnutí.

Kromě litých magnetů se vyrábějí též magnety zhotovené práškovou metalurgií tak, že se buď lisuje prášek slitiny s pojivem, např.: fenolformaldehydovou pryskyřici nebo se směs prášků základních kovů lisuje a slinuje. Magnetické vlastnosti těchto magnetů jsou horší než u magnetů litých.

Magneticky tvrdé materiály (vytvrditelné slitiny) tvářitelné nedosahují sice velkých hodnot maximálního součinu (BH)_{max}, mají však velkou přednost v tom, že je možné z nich vyrábět pásy a dráty a lze je třískově obrábět, lisovat, ohýbat apod. Magneticky tvrdé materiály tvářitelné se dodávají jako izotropní a anizotropní materiály pod označením **Cunico, Cunife, Vicalloy, Platinax, Comol, Crovac** apod. Používají se v magnetických obvodech, kde hlavní podmínkou je možnost tvarování magnetu, jako jsou obvody telefonních sluchátkových vložek, rotory hysterezních motorků, jehly pro kompas atd.

Pro výrobu trvalých magnetů z práškových materiálů se používají jemné prášky, a to slitiny **Mn–Bi, železo (slitiny Fe)–Co**. Prášek se lisuje při teplotě 300 °C v magnetickém poli. Práškové magnety mají anizotropní vlastnosti. O oxidických magnetických materiálech – **feritech** – bude řeč v další kapitole.

Pro výrobu trvalých magnetů na bázi **kobalt – vzácné zemin** se uplatňují sloučeniny vzácných zemin (samarium, ytrium, lantan, cer) s kobaltem. Vyrábějí se práškovou metalurgií. Obrábějí se pouze broušením. U těchto materiálů se dosahuje maximálního součinu (BH)_{max} až 200 kJ·m⁻³.

Přehled magneticky tvrdých materiálů

1. Kovové materiály: martenzitické oceli s velkým vnitřním pnutím ~ kalené oceli s martenzitickou

strukturou ⇒ procesy stárnutí materiálu vedou k získání dobrých magnet. vlastností

- oceli s ~ 0,8 až 1,5 % C:

$$B_r = 0,9 \div 1,2 \text{ T}; H_c = 1,6 \div 4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$$

2. Magneticky tvrdé materiály slitinové

Wolframové oceli – (0,5 ÷ 1,1 % C; 1,5 ÷ 7 % W) ⇒ ↑ H_c , $B_r = 0,9 \text{ T}$, $H_c = 4,8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$

Nevýhoda: stárnutí, vysoká cena, ↓ magn. vlastnosti.

Chromové oceli – (0,8 ÷ 1,2 C; 2 ÷ 6 % Cr; 0,15 ÷ 1,5 % Si), $B_r = 0,8 \div 1,05 \text{ T}$, $H_c = 4,4 \div 6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$

Oproti wolframovým jsou levnější a stabilnější, ale mají horší magnetické vlastnosti.

Vyrábějí se pod označením **Magnet C** a používají se na elektroměry, synchronní motory.

Kobaltové oceli – (1 % C; 2 ÷ 45 % Co; 2 ÷ 10 Cr; 0 ÷ 7 % W; 0 ÷ 2 % Mo)

$B_r = 0,75 \div 1,1 \text{ T}$; $H_c = 5,6 \div 23 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$; ↑ T_c , ↑ magnetostricke, odolnost proti stárnutí.

Molybdenové oceli – **Remalloy** (12 % Co; 17 % Mo).

3. Slitiny Alnico - lité magnety

Hlavním představitelem jsou slitiny na bázi **Fe–Al–Ni–Co**, které dosahují vynikajících magnetických vlastností. Slévárenská technologie umožňuje vyrábět magnety s usměrněnou krystalickou strukturou. Hlavní přísadou je kobalt, dále hliník, nikl a další prvky, dle požadavků titan a měď. Existuje celá řada slitin, kdy snahou je úspora deficitního kobaltu, při dosažení uspokojivých vlastností pro daný účel. Všechny používané slitiny jsou velmi tvrdé, křehké a obrobitelné prakticky pouze broušením. Nutným předpokladem optimálních magnetických vlastností je vlastní lití magnetů do pískových forem a následné tepelné zpracování (homogenizační žhání při teplotě 950 až 1200 °C), spočívající v precipitaci jehlicovitých (tyčinkových) feromagnetických útvarů v krystalografických směrech <100>, čímž jsou vytvořeny podmínky pro uplatnění magnetické tvarové anizotropie. Pokud precipitace probíhá v silném magnetickém poli, vylučují se tyčinky precipitátu přednostně ve směru vnějšího pole, což má za následek výrazné zvýšení magnetické anizotropie slitiny. Vysoká Curieova teplota je předurčuje i pro nasazení při zvýšených teplotách.

Tab. 7.8 Magnetické vlastnosti slitin Alnico (na bázi železa)

Označení	Složení	B_r [T]	H_c [kA·m ⁻¹]	$(BH)_{\max}$ [kJ·m ⁻³]
Alni	Fe-Al-Ni-Cu	0,5 ÷ 0,7	32 ÷ 44	0,9 ÷ 1,4
Alnico	Fe-Al-Ni-Co-Cu	0,5 ÷ 1,4	44 ÷ 110	7 ÷ 34
Alnico 2	Fe-10Al-18Ni-13Co-5Cu	0,7	45	
Alnico 5	Fe-8Al-13Ni-24Co-3Cu	1,2	49	
Ticonal	Fe-Al-Ni-Co-Cu-Ti	0,7 ÷ 1,1	135 ÷ 155	24 ÷ 55
Alnico 9	Fe-8Al-15Ni-34Co-4Cu-5Ti	1,0	125	

Charakteristika - slitiny jsou křehké, netvářitelné. Magnety se vyrábějí odléváním a technikou práškové metalurgie. Zlepšení magnetických vlastností → tepelné zpracování v silném magnetickém poli. Magnetické anizotropie se dosahuje u určitých materiálů také vhodným ochlazováním v magnetickém poli z teplot ležících v blízkosti teploty tání. Tímto postupem se získávají anizotropní slitiny Al-Ni-Co, které mají energetický součin $(BH)_{\max} = 45 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, zatímco obdobná izotropní slitina má $(BH)_{\max} = 23 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

4. Slitiny Cunife – (Cu-Ni-Fe) 60 % Cu, 20 % Ni a 20 % Fe,
 $B_r = 0,5$ až $0,58 \text{ T}$; $H_c = 35$ až $47,8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Jsou magneticky anizotropní.

5. Slitiny Cunico – (Cu-Ni-Co) 35 ÷ 60 % Cu ; 20 ÷ 41 % Co
 Slitiny Cu50-Ni21-Co29 dosahují remanence 0,35 až 0,5 T při $H_c = 56 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Vyrábějí se ve tvaru drátů, pásů, tyček, resp. speciálně tvarované pro malé přístroje.

6. Slitiny Vicalloy – (Fe32-Co52-V14) se zpracovávají kalením, popouštěním a tvářním za studena. Tyto slitiny získávají magnetické vlastnosti až po tvářeni. Jsou určeny pro náročné podmínky (hodinky, magnetické záznamy, speciální motory, paměti a pod.). Mají vysokou remanenci 0,6 až 1,45 T při $H_c = 36 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Pro vysoký obsah Co jsou drahé.

7. Slitiny Fe-Cr-Co Díky tvářitelnosti za studena lze z těchto slitin vyrobit i velmi tenké pásy (až 0,25 mm) a dokonce i dráty. Navíc tvářením získávají některé typy anizotropní vlastnosti, kdy ve směru tvářeni vykazují pronikavé zlepšení magnetických vlastností. Tenké pásy z tvářitelných magneticky tvrdých slitin se používají pro výrobu miniaturních magnetů pro nejrůznější účely: informační displeje, magnety palubních přístrojů, indikační prvky, kompas. Z polotovaru ve tvaru tenkého pásu lze rovněž snadno vyrábět i tvarově složitější magnetické prvky (lisováním, ražením, vystřihováním, ohýbáním).

8. Slitiny ostatní

Další skupinu materiálů představují slitiny bez feromagnetických vlastností. Magnetické vlastnosti získávají materiály až po tvářeni zařazeném mezi kalení a stárnutí. Patří k nim např. **Silmanal** (Ag89-Mn9-Al5) s remanencí 0,05 T při $H_c = 46 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, resp. **Oertit** 900CP (Pt78-Cr22) s remanencí 0,65 T a $H_c = 385 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Velmi vysoká cena, použití pouze na speciální případy (náramkové hodinky, kosmická technika).

Tab. 7.9 Porovnání magnetických vlastností slitinových materiálů

Označení	Složení	B_r [T]	H_c [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]	$(BH)_{\max}$ [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$]
Cunife	Cu-Ni-Fe	0,5÷0,7	20÷40	3÷5
Cunico	Cu-Ni-Co	0,3÷0,5	36÷56	3,6÷4
Remalloy	Fe-Co-Mo	1	20	4÷5
Vicalloy	Co-Fe-V	0,9÷1,0	20÷40	4÷14
	Fe-Co-V	0,5÷0,8	15÷28	8
	Fe-Cr-Co (I)	0,9÷1,1	31÷36	12
	Fe-Cr-Co (A)	1,2÷1,3	43÷49	32
Platinax	Pt-Co	0,6	380	37

Poznámka: (I) - izotropní, (A) - anizotropní

9. Magnety vyráběné práškovou technologií

Další skupinu materiálů pro trvalé magnety tvoří **kovové práškové magnety**, které umožňují dosáhnout velké rozměrové přesnosti a téměř zcela odstraňují pracné obrábění. Jsou to např. spékané (sintrované) kovové magnety (typu Al-Ni a Al-Ni-Co), pro něž jsou výchozí materiály Fe, Ni a Co. Hliník se přidává v podobě práškové předslitiny se železem, niklem nebo mědí. Práškové kovy nebo předslitiny musí být velmi čisté, s malým obsahem uhlíku. Po promíšení, rozemletí a prosévání se směsi lisují a vypékají při vysokých teplotách 1250 až 1330 °C. Výroba spékáním je vhodná pro magnety malých rozměrů.

Velmi progresivní metodou je výroba magnetů z velmi jemných prášků, kdy rozměr zrna je srovnatelný s velikostí Weissovy domény. Směs prášku a pojiva se lisuje v magnetickém poli. Zrna se natočí vůči vnějšímu poli ve směru spontánní magnetizace domén. Takto je získána vysoká **magnetická anizotropie**. Prášky jsou vyráběny z čistého železa nebo slitiny Fe-35 % Co. Nejlepších výsledků je dosahováno s částicemi podlouhlého tvaru. Tyto

magnety jsou označovány jako ESD (Elongated Single Domainparticles). Dosahované hodnoty: $B_r = 1 \text{ T}$, $H_c = 95 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ a $(BH)_{\max} = 25 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

Mezi práškové kovové magnety patří také slitina manganu a vizmutu (Mn-Bi). Příprava slitiny je obtížná, a proto se tento materiál v praxi dosud nerozšířil.

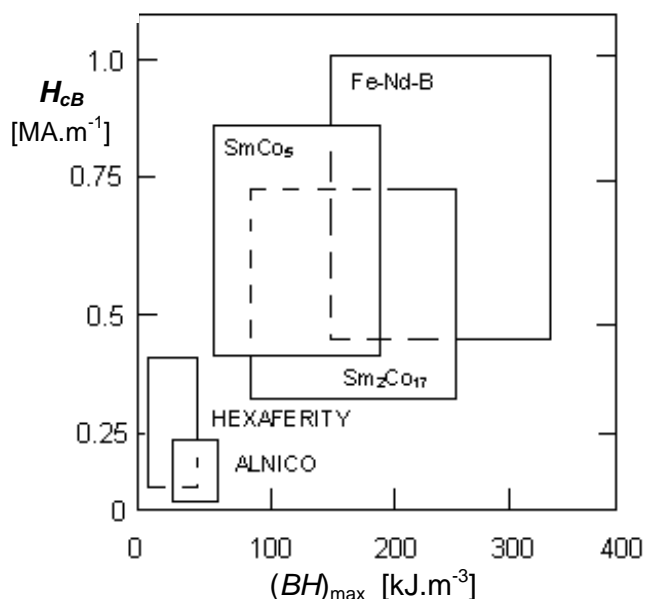
10. Magneticky tvrdé materiály na bázi kovů vzácných zemin

Do nové generace magneticky tvrdých materiálů patří **slitiny kobaltu s kovy vzácných zemin typu RCo_5** , kde R představuje nejčastěji lantanoid např. Sm, Pr, Nd atd. Základní typy těchto materiálů mají chemické složení SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Krystalová struktura je **hexagonální s vysokou krystalovou anizotropií**. Směr snadné magnetizace: $\langle 0001 \rangle$. Sloučeniny jsou velmi tvrdé a křehké. Magnety se vyrábějí **práškovou technologií**. Dosahované výsledky jsou vynikající, např. u slitiny SmCo_5 jsou: $B_r = 0,9 \text{ T}$, $H_c = 800 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 250 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Tyto magnety umožňují značnou miniaturizaci rozměrů, protože dosáhnou stejné přídržné síly při mnohem menších rozměrech než např. feritové magnety. Širšímu uplatnění brání zejména vysoká cena surovin, ale i technologie zpracování je velmi náročná.

Výborných vlastností dosahují **slitiny železo-neodym-bor** ve složení $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$.

Tab. 7.10 Magnetické vlastnosti magneticky tvrdých materiálů na bázi KVZ

Materiál	Koercitivita H_c [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]	Remanence B_r [T]	Max. součin $(BH)_{\max}$ [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$]	Curieova teplota T_c [$^{\circ}\text{C}$]
SmCo₅ 160/175	680 ÷ 710	0,9 ÷ 0,925	160 ÷ 170	720
Sm₂Co₁₇ 190/160	720 ÷ 790	1,03 ÷ 1,06	190 ÷ 215	825
Fe-Nd-B 210/160	780 ÷ 850	1,05 ÷ 1,12	210 ÷ 240	310
Fe-Nd-B 240/95	830 ÷ 870	1,13 ÷ 1,2	240 ÷ 265	310



Trvalé magnety na bázi kovů vzácných zemin mají řadu využití v aplikacích, kde je potřeba vyvinout silnou magnetickou interakci (přídržnou sílu) nebo tam, kde záleží na malých rozměrech. Jsou to např. rotory a statory motorů, lineární motory, magnetické spojky a brzdy, magnetické polarizátory tekutin, magnetické separátory, systémy proti zlodějům v obchodech. Dále se magnety ze vzácných zemin používají např. v těchto oblastech: automaty a roboty, automobily, hračky, kuchyňské stroje, pračky, myčky, náramkové hodinky, výpočetní technika apod.

Obr. 7.18 Porovnání magnetických materiálů z hlediska H_{cB} a $(BH)_{\max}$

11. Monokrystalické magnetické materiály

Používají se při výrobě **bublinových pamětí**, v **mikrovlnné technice** a pro **jádra čtecích hlav magnetických pamětí**.

Samostatnou skupinu tvoří **magnetické kompozity**. Vyrábějí se ze směsí magnetických prášků a plastů. U některých druhů je přídavek plastů malý a dostatečný pouze k tomu, aby zabezpečil mechanickou soudržnost výlisku, jindy přebírá kompozit vlastnosti plastu. Magnetické suspenze prášků ve vhodných ředidlech a pojidlech slouží k přípravě aktivních povlaků magnetických pásků.

Aplikace permanentních magnetů

Elektrotechnika

- Měření a regulace** – galvanometry, ampérmetry, voltmetry, fluxmetry, fotometry, tachometry, otáčkoměry, wattmetry, zapisovací přístroje, zapisovače chvění, oscilografy, kardiografy, seismografy, měřiče tlaku, spínací měřicí přístroje
- Motory a generátory** – alternátory, magnety zkratových motorů, dynamy, stejnosměrné motorky, motorky hodinových strojků, motorky ke stěračům, ventilátory, gyroskopy, pulzní generátory, dynamy pro zapalování
- Elektroakustika a telekomunikace** – tónové generátory, telefonní přístroje, přístroje pro nedoslýchavé, snímače strunných nástrojů, elektromagnetické přenosky, magnetofony, diktafony, vlnovody, směrové izolátory
- Radiotechnika a televizní technika** – reproduktory, vibrační konvertory, fokuzační jednotky, korekční jednotky, vypínače a spínače, zhášení elektrického oblouku

Aplikovaná fyzika

- Průmyslové využití** – kompenzace kompasů, třídění materiálů, zkoušky tvrdosti, indikátory polarity, změkčovadla vody, lapače kovových nečistot
- Všeobecné využití** – kompasy, náhrada pružin, magnetická jha

Mechanika

- Měření a regulace** – průtokoměry, indikátory hladiny, brzdy výchylkových přístrojů, tlumení kmitavých pohybů
- Spojovací zařízení** – spínače, mikroskopy, magnetické spojky, pumpičky, mixéry, pohony přes stěnu, odstředivé spojky, polarizované kontakty, přichytky
- Konzumní zboží** – kalendáře, kartotéky, svítilny, signální lampy, magnetické uzávěry, magnetické tabule
- Průmyslové využití** – přídržná zařízení, dopravníky, uzavírací zátky, filtry, separátory, čističe a zametače podlah, informační a plánovací tabule, třecí brzdy, šroubováky, uzávěry ledniček, uzávěry na nábytku

Další aplikace

- Lékařství** – protézy, testování krve, vyjímání ocelových třísek, veterinární ochrana
- Keramický průmysl** – separátory a lapače kovových nečistot
- Potravinářský průmysl** – magnetické zámky, magnetické dopravníky
- Strojírenský průmysl** – přídržné elementy, magnetická sklířidla a upínače, olejové filtry
- Hutnický průmysl** – magnetické separátory kovových prvků, dopravníky
- Automobilový průmysl** – malé motorky, magnetická zámky
- Textilní průmysl** – ložiska vysokootáčkových vřeten

7.5 OXIDICKÉ MAGNETICKÉ MATERIÁLY

FERITY (magnetické oxidické materiály)

Obecný vzorec: $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ alias $\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-} \cdot 2\text{Fe}^{3+}3\text{O}^{2-}$, kde Me^{2+} mohou být:

Cd, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ba, Sr a další prvky

Ferity jsou oxidické materiály (keramika) odvozené z oxidu železitého Fe_2O_3 . Jejich magnetismus je dán nevyváženým antiparalelním uspořádáním magnetických momentů v doménách (ferimagnetika). Podle krystalové mřížky se podobají ferity nerostům jako je spinel, granát nebo mají hexagonální (HTU) uspořádání atomů. Krystalové mřížky feritů jsou velmi složité.

Vlastnosti:

- vysoká rezistivita ($10^2 \div 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)
- jsou dokonale homogenní
- záporný teplotní součinitel rezistivity
- nízká magnetizace nasycení
- nízké ztráty elektromagnetické energie, malé ztráty vířivými proudy
- struktura typu nerostu spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) – složitý typ kubické mřížky
- magnetické vlastnosti – vliv spinů d-elektronů iontů tranzitivních kovů
- vliv rozdělení kationtů
- sloučeniny oxidů Fe s oxidy některých kovů

Rozdělení feritů

1. Magneticky měkké ferity s okrouhlou hysterezní smyčkou (Me – Ni, Zn, Mn, Fe, Cu, Li, Mg, Co).

- Vlastnosti - vysoká strukturní a fázová citlivost na magnetické vlastnosti
Aplikace - radiotechnika v rozsahu frekvencí 100 Hz až 100 MHz
- magnetostrikční materiály pro přeměnu elektromagn. energie a mechanických kmitů

2. Magneticky tvrdé ferity (Me – Co, Ba, Pb, Sr)

- Vlastnosti - vysoká H_c , nižší B_r , rezistivita $\sim 10^9 \Omega\text{cm}$, křehké.
Aplikace - trvalé magnety, rotory, statory stejnosměrných a asynchronních motorků

3. Ferity s pravouhlou hysterezní smyčkou (Me – Mn, Mg)

- Vlastnosti - vysoký činitel pravouhlosti
- doba přemagnetování velmi malá
Aplikace: - výpočetní technika (paměťové prvky) a ASŘ

4. Magneticky měkké ferity pro velmi vysoké frekvence (Me - Ni+Cu, Mg+Mn, Ni+Zn, Y_2O_3)

- Požadavky - vysoká hustota
- vysoká rezistivita $10^8 \div 10^{11} \Omega\text{cm}$ (snížení magnetických ztrát)
- stabilita vlastností v daném teplotním intervalu
- vysoká citlivost v oblasti pracovních frekvencí
Aplikace - vlnovody

5. Monokrystalické ferity a jejich vrstvy

- Vlastnosti - feromagnetická rezonance
- homogenní struktura
- vysoká hustota
- nízká krystalografická anizotropie

Technologie výroby feritů – prášková metalurgie

Svým charakterem se ferity blíží keramice – tvrdost, ↑ křehkost. Výroba feritů vyžaduje zpracování velmi čistých surovin, oxidů příslušných kovů. Celkový obsah nečistot nesmí přesáhnout 0,2 %, zvláště škodlivá je přítomnost „feritových jedů“ Ba, Si a Na. Suroviny se melou a mísí v kulových mlýnech. Po vysušení se prášek podrobuje kalcinaci, což je vypalování v tunelových elektrických pecích za teploty 900 až 1100 °C, kdy dochází k prodifundování kationtů a aniontů a tím ke vzniku zárodků feritových zrn. Vzniklé hrudky se drtí a třídí podle velikosti zrn. Příliš malé zrno snižuje permeabilitu, naopak velké zrno zvětšuje ztráty vířivými proudy. Dobré jakosti feritů se dosahuje při homogenní velikosti zrn a malé pórovitosti. Směs se mísí s pojivem a lisuje na požadovaný tvar. Výlisky se suší v plynových elektrických pecích. Konečnou operací je slinování při teplotách okolo 1400 °C. Tvar hysterezní smyčky lze ovlivnit termo-magnetickým zpracováním. Ochlazováním v magnetickém poli lze získat smyčku s konstantní permeabilitou nebo naopak pravouhlou. Obrábění feritů je velmi obtížné, neboť jsou velmi tvrdé a křehké. Použitelné je jen broušení, příp. ultrazvukové obrábění. Výroba práškovou technologií však poskytuje přesné tvary a dobrou jakost povrchu, takže obrábění nebývá nutné.

Výchozí suroviny: Fe_2O_3 + oxidy CaO, CoO, MgO, SiO_2 , ZnO, PbO, TiO_2
nebo karbonáty (uhličitany) $CaCO_3$, $MnCO_3$, Li_2CO_3

- Postup výroby:
1. míchání v kulových mlýnech za mokra (velikost prášků $\sim 5 \div 10 \mu\text{m}$)
 2. sušení
 3. kalcinace (tepelný rozklad) při $800 \div 1000 \text{ °C}$ (vznik feritické struktury)
 4. mletí za mokra (velikost prášku $\sim 1 \div 2 \mu\text{m}$)
 5. sušení
 6. tvarování (lisování, protlačování)
 7. vypalování při $1100 \div 1400 \text{ °C}$ (velké smrštění až 30 %)
 8. povrchové opracování (broušení, řezání diamantem).

1. Magneticky měkké ferity (MMF)

Spinelové ferity

Mají typ struktury $FeO \cdot Fe_2O_3$. Základní buňka je složena z osmi krychlí a přísluší jí 32 iontů kyslíku, 8 iontů Fe^{2+} a 16 iontů Fe^{3+} . V prakticky užívaných feritech jsou ionty Fe^{2+} nahrazeny ionty dvojmocných prvků: Mn, Zn, Mg atd. Nejvýznamnější jsou ferity $MnO \cdot Fe_2O_3$.

Směsné ferity : dvě složky - $MnO \cdot ZnO \cdot 2Fe_2O_3$, $NiO \cdot MnO \cdot 2Fe_2O_3$, $CuO \cdot ZnO \cdot 2Fe_2O_3$,
tři složky - $MgO \cdot MnO \cdot NiO \cdot 2Fe_2O_3$

Nejpřísnější požadavky na magnetické vlastnosti magneticky měkkých feritů má telekomunikační technika. Vyžaduje materiály s co největší permeabilitou, malým ztrátovým činitelem, malými hysterezními ztrátami atd. Všechny tyto požadavky byly splněny zavedením výroby feritu Mn-Zn. Počáteční permeabilita μ_4 průmyslově

vyráběných feritů je od 10 do 10000. Teplotní součinitel počáteční permeability je u těchto materiálu snížen na $0,6 \cdot 10^{-6}$ až $1,8 \cdot 10^{-6}$ K v teplotním rozsahu 20 až 60 °C, časová stabilita počáteční permeability je u materiálu s velkou počáteční permeabilitou ($\mu_i \approx 1000$) menší než $8 \cdot 10^{-6}$, u materiálu s malou permeabilitou ($\mu_i \approx 24$) menší než $50 \cdot 10^{-6}$, což je v souladu s potřebami telekomunikační techniky.

Tab. 7.11 Charakteristické vlastnosti Mn-Zn a Ni-Zn feritů

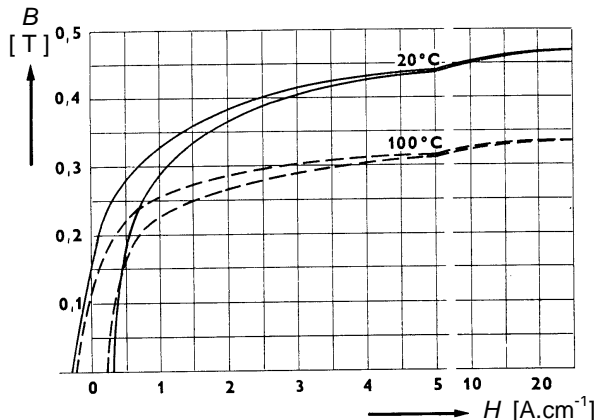
Ferit	μ_i	hustota [kg·m ⁻³]	J_S [T]	H_c [A·m ⁻¹]	T_c [°C]	rezistivita ρ [$\Omega \cdot \square \cdot \text{m}$]
Mn _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	1500	4900	0,35	16	100	$2 \cdot 10^3$
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	250	4500	0,42	56	250	$1 \cdot 10^7$

V posledních letech byl sortiment MMF rozšířen o materiály se zaručenou rezistivitou $10^5 \Omega \cdot \text{m}$. Jedná se o ferit Mg-Mn-Zn určený pro jádra vychylovacích cívek barevných obrazovek.

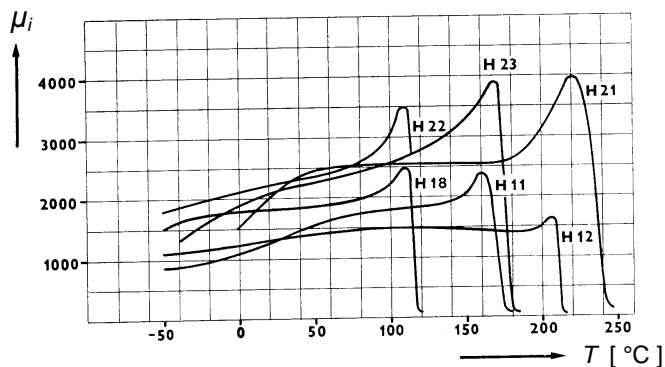
Monopolním výrobcem magneticky měkkých feritů v ČR je Pramet Šumperk. Vlastnosti jimi vyráběných feritů dodávané pod označením **Fonox** jsou shrnuty v tab. 7.12.

Tab. 7.12 Druhy a vlastnosti magneticky měkkých feritů [katalog firmy Pramet Šumperk]

Druh	μ_i	H_c [A·m ⁻¹]	ρ [$\Omega \cdot \text{m}$]	T_c [°C]	Druh	μ_i	H_c [A·m ⁻¹]	ρ [$\Omega \cdot \text{m}$]	T_c [°C]
Ferity manganato-zinečnaté					Ferity nikelnato-zinečnaté				
H 6	600	90	1	>220	N 01	8	150	10^5	>550
H 7	650	70	1	>220	Perminvar	11	150	10^4	>500
H 10	1300	30	1	>90	N 02	20	120	10^3	>450
H 11	1100	30	1	>160	N 05	50	450	10^2	>350
H 12	1200	30	1	>160	N 1	120	250	10^2	>260
H 18	1800	20	1	>90	N 2	200	120	10^2	>200
H 20	2000	20	1	>140					
H 21	1900	20	1	>200					
H 22	2200	20	1	>90					
H 23	2200	20	1	>150					



Obr. 7.19 Hysterezní křivky feritu typ H1 a vliv teploty na jejich charakter



Obr. 7.20 Závislost počáteční permeability na teplotě pro různé typy feritů Fonox.

Aplikace magneticky měkkých feritů:

Vysokofrekvenční elektrotechnika (Mn-Zn, Ni-Zn), miniaturizace v radiotechnice a radioelektronice, mikrovlnná technika (jádra širokopásmových, mezifrekvenčních, výstupních a pulzních transformátorů, hlavičky magnetofonů, jádra sdělovacích vysokofrekvenčních transformátorů, feritové antény, magnetické zesilovače, vychylovací kroužky pro katodové trubice televizorů).

2. Magneticky tvrdé ferity (MTF) - hexagonální ferity

Hexagonální ferity s magnetoplumbitovou strukturou mají složení $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, kde Me je Ba, Sr, Co nebo Pb. Hexagonální mřížka se vyznačuje vysokou krystalovou anizotropií ve směru $\langle 0001 \rangle$. Obvykle se používá ferit $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, ve kterém je část iontů Ba nahrazena ionty Co, Ni, Mg apod. Vysoká rezistivita feritů umožňuje maximální snížení ztrát vířivými proudy. Nízká remanence dává malé hysterezní ztráty při strmé magnetizační křivce, což je příznivé z hlediska miniaturizace součástek. U magneticky tvrdých feritů se anizotropie dosahuje

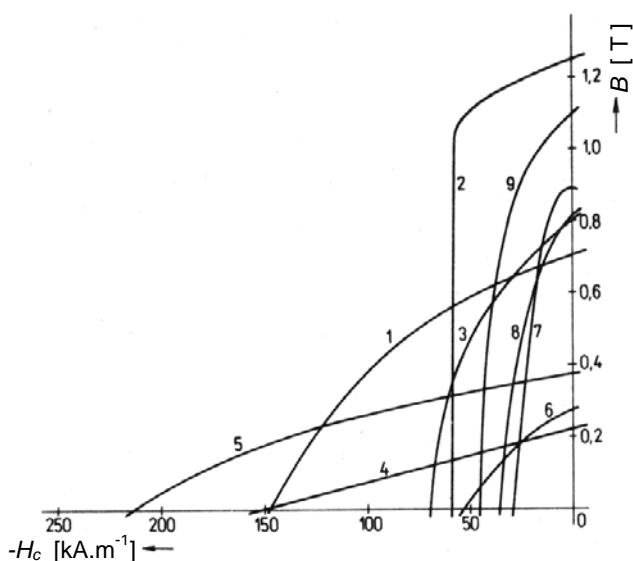
lisováním výlisků v magnetickém poli. Anizotropie je v tomto případě tak vyhraněná, že součástka vykazuje i anizotropii mechanických a tepelných vlastností. U nás se magneticky tvrdé feritové magnety vyrábějí pod označením **Durox** v s.p. Pramet Šumperk v závodě Světlá Hora u Bruntálu a dosažitelné hodnoty různých typů magnetů jsou uvedeny v tabulce 7.13.

Tab. 7.13 Srovnání magnetických vlastností feritů Durox s magneticky tvrdými materiály na bázi KVZ

Magneticky tvrdé ferity					
Typ	Značka	Druh	$(BH)_{\max}$ [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$]	B_r [T]	H_c [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]
MTF	Durox 80	izotropní	6,4	0,19	120
MTF	Durox 100	izotropní	7,6	0,2	136
MTF	Durox 280	anizotropní	22,4	0,35	128
MTF	Durox 300	anizotropní	24	0,35	220
MTF	Durox 330	anizotropní	25,4	0,37	160
MTF	Durox 350 H	anizotropní	27,8	0,38	215
Sloučeniny na bázi kovů vzácných zemin					
SmCo ₅	Vacomax 65K	anizotropní	70	0,6	460
	Vacomax 145	anizotropní	150	0,9	650
	Vacomax 170	anizotropní	170	0,95	720
	Vacomax 200	anizotropní	200	1	750

Výroba MTF

Prášky oxidů Fe a Ba (resp. Sr) se smíchají a kalcinují v oxidační atmosféře při 1200 až 1300 °C, kdy vzniká žádaný ferit. Potom se drtí na prášek o velikosti zrna 1 až 2 μm . Prášek se mísí s pojivem a lisuje do požadovaných tvarů. Následuje vypalování při 1200 až 1250 °C. Výroba polotovarů s následným izostatickým zhuštěním polotovarů tlakem inertního plynu asi 10 až 30 MPa umožňuje dosažení pórovitosti 0,2 až 0,3 %. Vysoké anizotropie lze dosáhnout magnetickým polem, kdy se zrna natočí do osy snadné magnetizace.



Obr 7.21 Demagnetizační křivky různých typů magneticky tvrdých materiálů

- 1 - Permag A40140
- 2 - Permag OK7575
- 3 - Permag A2572
- 4 - Durox 100
- 5 - Durox 350H
- 6 - Cunico
- 7 - Vicalloy
- 8 - Crovac izotropní
- 9 - Crovac anizotropní

3. Magnetické kompozity

Klasické magnety mají zpravidla tvar válců, hranolů nebo kvádrů se všemi rozměry řádově srovnatelnými. Nelze většinou vyrobit magnety malé tloušťky nebo složitých tvarů, neboť se jedná o sintrované (spékané) nebo odlévané výrobky. Proto byla vyvinuta nová skupina trvalých magnetů, která toto omezení eliminuje.

Magnetické kompozity jsou složeny z jemnozrnné feromagnetické nebo ferimagnetické látky a nosného média. Tímto médiem jsou roztoky přírodních nebo syntetických pryskyřic, případně granulát, který se tepelně vytvrdí. Nejstarším kompozitem bylo tzv. vysokofrekvenční železo. Existují dvě skupiny těchto kompozit. Do první řadíme směsi, u nichž organický podíl má pouze úlohu pojidla, do druhé skupiny potom kompozity u nichž pryskyřičný podíl ovlivňuje podstatněji vlastnosti kompozit (tzv. magnetická pryž).

Do **první skupiny** patří magneticky tvrdé ferity, které se lisují spolu s **plastem**. Použijeme-li formaldehydové pryskyřice, získáme tzv. **bakelitový ferit**. Jeho výhodou jsou přesné rozměry a snadná opracovatelnost. Polyetylenferit, zkráceně **pefer**, je aglomerátem rozvětveného polyetylenu a jemně mletého feritového prachu. Příklad feritového prášku se volí tak, aby se materiál dal tvarovat vstřikováním na běžných vstřikovacích strojích. Vstřiky jsou rozměrově přesné a není třeba je upravovat, pouze se zmagnetují. Postup je vhodný pro levnou výrobu velkých sérií stejných magnetů.

Do **druhé skupiny** se řadí **magnetické pryže**. Název je odvozen od **pružného pojiva** (termoplastická pryskyřice nebo pryž), do kterého je přimíchán prášek s vlastnostmi trvalého magnetu. Tím se sice do jisté míry sníží magnetická energie na jednotku objemu, ale získá se možnost výroby tvarově složitých nebo tenkých magnetů. Technologie výroby je navíc dostatečně zavedená a levná. Magnety se vyznačují elastickými vlastnostmi a vyrábějí se ve tvaru plochých desek nebo pásů o tloušťce 2 až 5 mm. Z desek lze vyřezávat libovolné tvary. Rovněž lze lisovat tvarové výlisky. Od kompozitu se požaduje zachování elastických vlastností typických pro kaučuk. Pryž se plní nejčastěji magneticky tvrdým práškovým feritem a zpracovává válcováním a kalandrováním. Při opakovaném válcování se zrna feritu uspořádají tak, že celek je anizotropní. Magnetické pryže lze bez dalšího opracování ihned použít nebo je možno upravit jejich tvar do požadovaných rozměrů řezáním, vysekáváním, stříháním pásů, vrtáním, soustružením a podobnými operacemi.

Vlastnosti magnetických kompozitů

Plastové magnety jsou relativně měkké, pokud je použité pojivo pryž, jsou navíc pružné. Hustota materiálu je poněkud vyšší než u čistých plastů a pryží, pohybuje se v rozmezí 3,2 až 4,5 kg·dm⁻³. Magnetické vlastnosti jsou závislé na použitém druhu magnetického prášku. Používají se v zásadě feritové prášky a materiály na bázi kovů vzácných zemin.

Tab. 7.14 Magnetické vlastnosti plastových a pryžových magneticky tvrdých materiálů

Typ materiálu	H_c [kA·m ⁻¹]	B_r [mT]	$(BH)_{max}$ [kJ·m ⁻³]	T_c [°C]
3/18 p	85 ÷ 95	135 ÷ 140	3,2 ÷ 3,5	100
9/19 p	145 ÷ 155	215 ÷ 220	8,8 ÷ 9,2	100
12/22 p	170 ÷ 180	250 ÷ 255	12 ÷ 13	100
35/100 p	300 ÷ 330	450 ÷ 470	35 ÷ 37	110
37/60 p	300 ÷ 330	480 ÷ 500	37 ÷ 40	120
55/100 pw	380 ÷ 400	580 ÷ 620	55 ÷ 65	120
65/64 pw	360 ÷ 420	610 ÷ 650	65 ÷ 72	120
MQ 1-D 10	440 ÷ 460	680 ÷ 700	78 ÷ 82	110

Použití magnetických kompozitů

Magnetické kompozity, vyráběné ze směsi feritu barnatého a polyethylenu, se používají dnes nejen pro méně náročné účely (magnetické zámky, magnetické pryžové těsnění v ledničkách), ale i pro membrány reproduktorů, magnety pro korekci barev barevných obrazovek, magnetické spínače, magnetické spojky, rotory a stator malých motorků apod. Rozšiřuje se i používání magnetických laků a lepidel. Do této skupiny patří i magneticky aktivní vrstvy magnetických pásků. Tenké profily, pruhy a pásy se používají jako přichytné prvky ke kovovým předmětům, nosiče reklamních a informačních nápisů. Při výrobě plastového magnetu vstřikováním nebo lisováním za tepla lze v jedné operaci vyrobit díl včetně osy motoru, ozubeného kola apod.

4. Ferity se speciálními vlastnostmi

Do této skupiny řadíme ferity, které jsou určeny pro zvláštní použití a mají odlišné chemické složení. Řadíme sem mikrovlnné ferity s granátovou strukturou, ferity s pravoúhloú hysterezní smyčkou, magnetostrikční ferity a kompaktní ferity pro záznamové a čtecí hlavy.

Tyto ferity jsou zvlášť náročné na chemickou čistotu výchozích surovin, stupeň oxidace, homogenitu a zrnitost. Chemické čistoty se dosahuje výběrem a rafinací surovin. Někdy se používají roztoky solí (šřavelany, mravenčany), které se smísí ve stechiometrickém poměru, odpaří a žháním převedou na oxidy. Ve většině případů se ale vhodné složení získá mícháním čistých oxidů, kterých se dosáhne žháním za definovaných tepelných podmínek a v atmosféře s definovaným parciálním tlakem kyslíku v dusíku.

5. Materiály pro bublinové paměti - magnetické granáty (granátové ferity)

Jedná se o monokrystalické ferimagnetické látky s obsahem vzácných zemin a feromagnetického galia nebo železa. Magneticky anizotropní materiály s nízkou magnetizací jsou prostředím pro vysoce pohyblivé válcové domény („bubliny“). Mají obecný vzorec $3Ln_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, resp. $Ln_3Fe_5O_{12}$, kde Ln představuje yttrium nebo vzácné zeminy Gd, Eu, Tb aj. s výjimkou Nd, Pr, La a Ce, které neposkytují ve větších množstvích stabilní granáty. Pro úspěšné aplikace musí magnetická vrstva obsahovat minimum poruch, tj. takových, které brzdí nebo vychylují domény v jejich pohybu (např. dislokace, příměsi, trhlinky, magnetický prach).

Magneticky aktivní součást tvoří epitaxně zhotovený povlak ytrito-železitého granátu (YIG). Povlak se připravuje z kapalné fáze izotermickým růstem na monokrystalické podložce nemagnetického substrátu granátu gadolinito-galitého (GGG), který má obdobnou mřížkovou konstantu. Monokrystalický GGG se připravuje tažením z taveniny Czochralskiho metodou v dusíkové atmosféře s přídavkem 2 % kyslíku. Kelímek je zhotoven z iridia. Členění, broušení a leštění plátek se děje obdobnými postupy jako u polovodičů. Kvalitních monokrystalů s málo poruchami se dosáhne řízeným tažením z taveniny s využitím počítače.

Používají se v mikrovláknové technice a k výrobě magnetických bublinových pamětí.

6. Materiály s magnetostrikčními vlastnostmi

Při magnetování feromagnetických látek se mění rozměry feromagnetika, aniž by došlo ke změně objemu. Tento jev se označuje se jako magnetostrikce. Při mechanickém namáhání se však mění charakter hysterezní smyčky. Činitel magnetostrikce závisí na intenzitě magnetického pole a ustálené hodnoty dosahuje při nasycení. Magnetostrikce je obecný jev všech feromagnetik. Existuje výrazná anizotropie magnetostrikčních vlastností. Některé látky vykazují pozitivní, jiné negativní magnetostrikci. Jedná se o dotované ferity Ni nebo Ni-Cu. Přidáním kobaltu se zmenšuje teplotní závislost rezonanční frekvence. Vyrábějí se dva druhy těchto feritů, a to:

Magnetostrikční ferity pro rezonátory. Jsou hlavní součástí elektromechanických filtrů v rádiové technice. Mají vyšší selektivitu než běžně užívané obvody LC.

Magnetostrikční ferity pro měniče. Používají se pro generátory a detektory ultrazvukových vln.

7. Ferity s pravoúhlou hysterezní smyčkou (PHS)

Spontánní pravoúhlou hysterezní smyčku vykazují určité druhy feritů Mg-Mn-Zn a Li-Ni-Zn. Vhodným zpracováním lze u nich dosáhnout hysterezní smyčky s vyšší pravoúhlostí než mají slitiny Ni-Fe. Používají se ve výpočetní technice ve tvaru různých toroidů na výrobu paměťových matic. Zavedením feritových jader místo kovových svitků klesla překlápečí doba v poměru 40:1. Dalšího zvýšení operační rychlosti počítačů lze dosáhnout zmenšováním rozměrů feritových jader.

Tato skupina feritů se speciálními vlastnostmi zaznamenala v průmyslové praxi neobvykle rychlý růst produkce a poté neméně náhlý pokles. Důvodem byla rychle rostoucí poptávka po feritových pamětech, která se později náhle přesunula do oblasti pamětí na bázi polovodičů. Výroba miniaturních feritových toroidních jader se vyžádala zavedení zcela nových lisů s obrovskou lisovací kapacitou vybavených automatickou výměnou razníků a následnou elektronickou kontrolou těchto toroidů. Předností feritových pamětí je jejich odolnost vůči jadernému záření, což je o polovodičů na bázi křemíku stěžejním problémem. Proto jistá část produkce feritů pro vojenské účely je stále aktuální.

Tab. 7.15 Vlastnosti feritů s pravoúhlou hysterezní smyčkou (výrobce VEB Keramische Werke Hermsdorf)

Vlastnost	Název materiálu		
	Mf 530	Mf 531	Mf 541
Koercitivita [$A \cdot m^{-1}$]	75	25	45
Remanentní indukce [T]	0,16	0,22	0,20
Rezistivita [$\Omega \cdot m$]	10^5	10^5	10^5
Curieova teplota [$^{\circ}C$]	≥ 300	≥ 110	≥ 230

I když v současné době jsou jadrové magnetické paměti nahrazovány polovodičovými paměťovými součástkami s vyšší hustotou paměti, používají se ferity v případech, kdy je možné využít některou z jejich předností:

- vysoká stabilita záznamu
- uchování informací bez přívodu vnější energie
- nedojde ke změnám v informacích při výpadku proudu
- energie potřebná k uložení a čtení informace je nepatrná

8. Ferity pro záznamové a čtecí hlavy

U těchto materiálů se kromě velmi dobrých magnetických vlastností požaduje co nejmenší poróznost. Cílem je dosažení hustoty odpovídající monokrystalu. Dalším požadavkem na tyto hutné ferity je schopnost obrobitelnosti za účelem dosažení bezporuchových hran a drsnosti povrchu po lapování. Pro tyto účely se používají ferity Ni-Zn a Mn-Zn.

Funkční mezery magnetických obvodů hlav jsou široké a úzké. Úzké jsou nezbytné pro moderní vysokokapacitní záznamy diskových pamětí a obrazové záznamy. Jejich velikost je srovnatelná s póry feritu. Kvalita záznamu je ovlivňována porózností feritu a vydroleninami hran. Zmenšení poróznosti feritu se dosahuje těmito způsoby:

- úpravou běžného postupu výroby se zaměřením na snížení pórů. Tímto postupem lze zmenšit poróznost z 5 % na 1 až 2 %. Tento materiál je použitelný pro méně náročné případy.
- současným působením teplot a tlaku při lisování součástek ve speciálních vyhřívaných nástrojích při teplotě 1200 až 1300 °C. Tímto postupem lze zmenšit poróznost až na 0,1 %. Postup je individuální a vylisky jsou obtížně opracovatelné.

Podle klasického dělení spadají tyto materiály do skupin magneticky tvrdých materiálů i magneticky měkkých materiálů, ale typ aplikace a další specifické požadavky je od výše uvedených odlišují. Princip magnetického záznamu spočívá v převedení dvojkového elektrického signálu na dvě magnetizační úrovně a jejich spolehlivé a trvalé uložení do záznamového materiálu. Při čtení ze záznamu se snímá magnetizace a ta se transformuje na elektrický signál. V současnosti se informace vytvářejí a zaznamenávají ve formě digitálního signálu. Vysoké úrovně magnetizace se dosahuje v hlavách, které jsou konstruovány z magneticky měkkého materiálu a umožňují záznam, čtení i mazání informace. Záznamové materiály jsou fero- či ferimagnetika, jejichž koercitivita dosahuje hodnot 25 až 100 kA·m⁻¹. Dalším odlišným rysem je to, že se užívají ve formě velmi drobných částic rozptýlených v organickém médiu nebo jako tenké vrstvy. Mimo jiné se připravují metodami chemickými (např. elektrolyzou), nikoli metalurgickými postupy. Vzhledem k rostoucím požadavkům na miniaturizaci je důležitá hustota záznamu, která je závislá na materiálu a jeho formě.

a. Materiály pro magnetické pásky a disky

Při záznamu se vrstva pohybuje v těsné blízkosti mezery v záznamové hlavě. Rozptylové pole mezery, vyvolané budícím signálem, magnetuje vrstvu ve dvou odlišných úrovních magnetizace. Zmagnetované oblasti zachovávají informaci až do dalšího záznamu nebo vymazání. Při čtení je vrstva zdrojem změn magnetického toku v indukčních hlavách nebo rezistance v magnetoodporových hlavách. Požadavky na magnetické vlastnosti záznamového materiálu jsou:

- vysoká indukce nasycení (jejím důsledkem jsou velké hodnoty magnetizace),
- vysoká koercitivita (vyvolává stabilitu záznamu),
- co největší pravoúhlost smyčky (dobré odlišení magnetizačních úrovní),
- vysoká rezistivita vrstvy (snižuje ztráty vířivými proudy a umožňuje zmenšit magnetované oblasti).

Tyto požadavky v současné době splňují práškové oxidické ferity i kovová feromagnetika používaná ve formě tenkých vrstev.

Práškové materiály se používají se ve formě jednodoménových tyčinek submikronových rozměrů. Spolu s pojídlem z plastů tvoří tenkou vrstvu na pásce z plastu nebo na ohebném či pevném disku (Al). Ve vrstvě tvoří částice až 40 % objemu. Nejpoužívanější práškové materiály jsou uvedeny v následující tabulce 7.16. Struktura γ Fe₂O₃ má kubickou mřížku a v případě Co-Fe₂O₃ je prášek povrchově sycen kobaltem, vyžhán a v povrchové vrstvě je část atomů Fe nahrazena atomy Co (3 ÷ 4 %).

Tab. 7.16 Vlastnosti feritů pro magnetický záznam

Materiál	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	BaO · 6Fe ₂ O ₃	Co-Fe ₂ O ₃	Fe
H _c [kA·m ⁻¹]	28	55	160	60	130
B _s [T]	0,5	0,6	0,3	0,25	1,3
Forma	tyčinka	tyčinka	destička	tyčinka	tyčinka
Rozměr [μm]	0,3x0,6	0,5x0,005	0,1x0,025	0,3x0,006	0,3x0,005

Materiály používané ve formě tenkých vrstev jsou nanášeny na nemagnetický podklad v tloušťkách menších než jeden mikrometr. Mají polykrystalický charakter s tím, že domény jsou větší než krystalová zrna. Hranice zrn brání v pohybu doménových stěn a tím zvyšují koercitivitu. Na rozdíl od prášku má tenká vrstva mnohem větší

hustotu feromagnetika ve vrstvě, což se projeví větší indukcí v nasycení. Nevýhodou je vysoká cena a složitá technologie přípravy, kde se používá vakuové napařování nebo naprašování. Používají se vrstvy ze základních feromagnetických kovů (Fe, Ni, Co), jejich slitiny se vzácnými zeminami a vrstvy z ferimagnetických oxidů. Vlastnosti vrstev některých kovů jsou v tabulce 7.17.

Tab. 7.17 Vlastnosti kovů používaných ve formě tenkých vrstev pro magnetický záznam

Materiál	Co	Fe	Ni	10 % Co-Fe
H_c [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]	90	70	30	90
B_s [T]	1,3	1,9	0,4	1,8

b. Materiály pro magneto-optický záznam

Magneto-optický záznam je jednou z neúčelnějších cest k uchování dat na pevných výměnných discích. Při tomto druhu zápisu se využívá vlastností, které má daný materiál v oblasti teplot blízkých Curieově teplotě. Za těchto podmínek má materiál velmi nízkou koerцитivitu (vysokou schopnost pojmout magnetickou informaci). Koerцитivita klesne na méně než 1/10 oproti hodnotě koerцитivity při 20 °C. Přemagnetování je potom snadné a nevyžaduje velkých magnetických polí. Typickou hustotu dosahovanou v komerčních magneto-optických discích je 1 zapsaný bit na 3 μm^2 , tj. 128 MB na 3,5" oboustranném disku). K zápisu se používá zaostřeného paprsku infračervené laserové diody (vlnová délka emitovaného záření je 830 nm) Zápisování informací na disk se děje termo-magneticky. Magneto-optický film na disku je lokálně tepelně zahřát pulsem (po dobu asi 500 ns) laseru o výkonu asi 10 ÷ 20 mW. Poté se informace zaznamenává magnetickým polem H . Když vrstva chladne, koerцитivní pole H_c se ztrácí a účinné magnetizační pole H_{ef} je větší než H_c , zapíše informaci. H_{ef} se skládá z vnitřního demagnetizujícího pole a z pole působícího. Během chladnutí bude směr remanentní magnetizace určen polem H_{ef} .

Čtení je realizováno detekováním změn v polarizaci lineárně polarizovaným světlem po odrazu od povrchu magneto-optického filmu. Tyto změny jsou způsobené různým směrem magnetizace, a to tak, že po dopadu laserového paprsku na magnetický materiál dojde k jeho pootočení, které je závislé na polaritě. Pootočení je menší než jeden stupeň, ale citlivá elektronika tuto změnu je schopna rozpoznat a vyhodnotit. K získání vyššího čtecího signálu a nízkého šumu, musí být remanentní magnetizace magneto-optického filmu stejná jako její nasycená magnetizace. Kromě toho musí být směr remanentní magnetizace kolmý k povrchu disku. Záznamová vrstva se volí tak, aby měla :

- co nejmenší Curierovu teplotu (T_c),
- musí vykazovat co největší anizotropii ve směru kolmém k povrchu,
- co největší koerцитivitu.

Výše uvedenými vlastnostmi jsou dány podmínky pro vznik domén s magnetizací kolmou k povrchu a s velkou stabilitou.

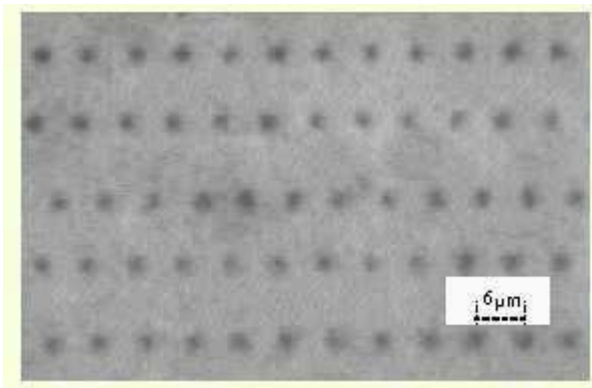
Obecně se používají amorfní slitiny vzácných zemin (20 % Gd nebo Tb) a feromagnetických přechodových kovů Fe, Co, které jsou uvedeny v tabulce 7.18. V současnosti se připravují katodovým naprašováním. Dalšími perspektivními materiály jsou granáty ($T_c = 160$ °C) a slitiny Co-Pt, Co-Ca, pracující při vyšších frekvencích než jsou frekvence viditelného záření s $T_c = 250\div 400$ °C.

Tab. 7.18 Vlastností materiálů pro magneto-optický záznam

Materiál	T_c [K]	Úhel natočení [deg]	H_c [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]
TbFe	400	0,25	500
GdCo	700	0,33	100
GdFe	450	0,5	30

Dodnes jsou amorfní tranzitní kovy (RE-TM) slitiny (např. Gd-Tb-Fe nebo Tb-Fe-Co) používány v komerčních magneto-optických discích jako záznamové médium. Jakkoliv jsou dnes atraktivní, kandidáty v blízké budoucnosti budou vysoce husté a multivrstvé záznamové materiály. Pro představu, vícevrstvé Co/Pt disky mají snadnější řízení kolmé magnetizace a 100 % remanenci. Co/Pt filmy nabízejí vyšší korozní odolnost a širší rotační úhel na kratší vlnovou délku použitého paprsku (300÷400 nm), která podporuje větší záznamovou hustotu použitím laserové diody s modrým světlem.

Materiály Co-Ni/Pt byly vyvinuty pro magneto-optická média, protože jejich Curieova teplota T_c je nižší než u Co/Pt materiálu. Nižší T_c je vyžadována k spolehlivějšímu nízkovýkonovému záznamu spolu s velkým počtem R/W (read/write tj.čtení/zápis) cyklů. Termo-magnetický zápis provedený na Co-Ni/Pt multivrstvém materiálu je na obr. 7.22. Obrázek záznamu na magneto-optickém médiu může být pozorovatelný pomocí Kerrova mikroskopu, magnetickým mikroskopem nebo Lorentzovým mikroskopem.



Obr. 7.22

Magneto-optický zápis bitů na Co-Ni/Pt multivrstvu $5\text{APt}/(5\text{ACo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/5\text{APt}) \times 10$ na skleněném substrátu. Laser 780 nm, výkon 15 mW, puls 0,24 ms, $H = 47 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Velikost bitu je kolem 2 μm (pořízeno pomocí Kerrova mikroskopu)

Počítače využívají **optické mechaniky**, pracující na principu laserového světla nebo elektromagnetických vln blízkých světelnému spektru, jako část procesu čtení a zápisu dat. Je to periferní zařízení na ukládání dat na optické disky. Většina mechanik umí čtení i zápis. Rekordéry se někdy nazývají vypalovací mechanika nebo zapisovací mechanika. Optické mechaniky jsou většinou využívány k archivaci nebo výměně dat. Spolu s flash pamětí vystřídala disketovou mechaniku a magnetofonové přehrávače. Nejdůležitější částí optické mechaniky je optická hlava skládající se z **polovodičového laseru**, **čochky pro usměrnění laserového paprsku** a **fotodiody**, která přijímá odražené světlo z povrchu disku. Laser pro práci s **CD** má vlnovou délku 780 nm, **DVD** 650 nm a **Blu-ray** i **HD DVD** 405 nm. Základní princip vypalování je pro všechny systémy stejný. Jednou zapisovatelný disk má na vrstvě zlata nanosenou organickou vrstvu krytou polykarbonátovým základem. Laserový paprsek projde polykarbonátem a propálí organickou vrstvu až k vrstvě zlata a tím vzniká důlek (pít).

Zatímco čtecí laser není silnější než 5 mW, psací laser je mnohem výkonnější. Vyšší zapisovací rychlost snižuje dobu zápisu a tím méně času musí laser vypalovat bod na povrchu. Jeho výkon musí růst úměrně. DVD laser má výkon asi v 100 mW v netlumené vlně a 225 mW při impulsech. Pro přepisovatelná CD-RW, DVD-RW, DVD+RW, DVD-RAM, BD-RE, HD DVD-RW nebo HD DVD-RAM média je zápis složitější. U nich je možné předešlý záznam smazat a nahradit novým. Základem je použití materiálů, které mohou měnit svoji strukturu z krystalické na amorfni a zpět. Jestliže se tento materiál místně ohřeje laserovým paprskem na teplotu přes 600°C, změní se struktura v tomto místě po ochlazení na amorfni. Pokud se ohřeje méně (kolem 200 °C), vrátí se do původního stavu. Paprsek čtecího laseru se od místa s amorfni strukturou odráží méně než od místa s fází krystalickou, jsou tedy rozlišeny dva stavy - nula a jednička. Dvouvrstvá média (DL - dual layer) mají dvě nezávislé vrstvy oddělené polopropustnou vrstvou. Obě vrstvy jsou přístupné z jedné strany, ale optika musí změnit vzdálenost laserového ohniska. Hustota záznamu dat je na optických discích konstantní.

c. Materiály pro záznamové a snímací hlavy

Požadavky na materiály pro indukční hlavy jsou tyto:

- velká indukce nasycení
- velká počáteční a maximální permeabilita
- malá koercitivita
- malá anizotropie
- malá magnetostrikce
- velká rezistivita
- odolnost proti opotřebení
- tepelná stálost
- odolnost proti stárnutí
- dobrá tvarovatelnost.

V současné technice se využívají dva principy transformace magnetického signálu na signál elektrický. Při indukčním odpovídá změna pole indukovanému napětí, při magneto-odporovém změna pole vyvolává změnu rezistivity snímače umístěném ve snímací hlavě. Magneto-odporový princip umožňuje pouze čtení informace, kdežto indukční může číst, zaznamenávat i mazat. Pro magneto-odporové aplikace je nejdůležitější změna relativní rezistivity vztažená k rezistivitě bez pole. Tato změna je pro malá pole úměrná H^2 , pro vyšší pole je konstantní. Nejdůležitější skupiny materiálů pro výrobu záznamových a snímacích hlav jsou magneticky měkké ferity, slitiny „Permalloy“, slitiny „Sendust“ a amorfni slitiny. Největší citlivost vykazuje současně nejpoužívanější slitina 81 % Ni a 19 % Fe.



Shrnutí pojmů – kap. 7

Magnetizace	Hysterezní ztráty
Magnetická polarizace	Ztráty vířivými proudy
Magnetická indukce	Magnetická anizotropie
Remanentní indukce (remanence)	Magnetizace feromagnetických materiálů
Intenzita magnetického pole	Demagnetizace
Koercitivní intenzita (koercitivita)	Magnetostrikce
Permeabilita vakua	Magneticky měkké materiály
Relativní permeabilita	Magneticky tvrdé materiály
Absolutní permeabilita	Magnetické materiály speciální
Počáteční permeabilita	Železo Armco
Magnetická susceptibilita	Křemíková ocel
Maximální energetický součín	Permalloy
Měrné ztráty v železe	Magnetická skla
Činitel pravoúhlosti	Martenzitické oceli
Fyzikální podstata magnetismu	Lité magnety na bázi Fe-Al-Ni-Co
Diamagnetismus	Materiály typu Sm-Co, Fe-Nd-B
Paramagnetismus	Ferity (oxidické magnetické materiály)
Feromagnetismus	Magneticky měkké ferity
Ferimagnetismus	Magneticky tvrdé ferity
Antiferomagnetismus	Ferity s pravoúhlou hysterezní smyčkou
Blochovy stěny	Ferity pro záznam a čtení informace
Feromagnetické domény	Prášková metalurgie
Hysterezní smyčka	Magnetické kompozity
Křivka prvotní magnetizace	Bublinové paměti (magnetické granáty)



Pojmy k zapamatování – kap. 7

Diamagnetismus, paramagnetismus, feromagnetismus, ferimagnetismus, antiferomagnetismus
Remanentní indukce a koercitivní intenzita
Hysterezní smyčka feromagnetického materiálu
Magneticky měkký a magneticky tvrdý materiál
Oxidické magnetické materiály (ferity)
Magnetické materiály s KVZ
Magnetická skla



Otázky – kap. 7

- 1) Definujte pojem magnetizace.
- 2) Definujte pojem magnetická polarizace.
- 3) Co je to magnetická indukce? Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 4) Definujte pojem remanentní indukce (remanence).
- 5) Definujte pojem intenzita magnetického pole. Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 6) Definujte pojem koercitivní intenzita (koercitivita).
- 7) Definujte konstantu permeabilita vakua. Uveďte fyzikální symbol a její hodnotu.
- 8) Definujte pojem relativní permeabilita. Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 9) Definujte pojem absolutní permeabilita. Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 10) Jaký je matematický vztah mezi magnetickou indukcí a intenzitou magnetického pole?
- 11) Definujte pojem počáteční permeabilita. Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 12) Definujte pojem magnetická susceptibilita. Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 13) Jaký je matematický vztah mezi magnetickou susceptibilitou a relativní permeabilitou?
- 14) Definujte pojem maximální energetický součín. Uveďte fyzikální symbol a jednotku.
- 15) Co jsou to měrné ztráty v železe?
- 16) Definujte činitel pravoúhlosti.

- 17) Co je to Curieova teplota v případě magnetických materiálů?
- 18) Jaká je fyzikální podstata magnetismu?
- 19) Definujte diamagnetismus. Které materiály vykazují tuto vlastnost?
- 20) Definujte paramagnetismus. Které materiály vykazují tuto vlastnost?
- 21) Definujte feromagnetismus. Které materiály vykazují tuto vlastnost?
- 22) Definujte ferimagnetismus. Které materiály vykazují tuto vlastnost?
- 23) Definujte antiferomagnetismus. Které materiály vykazují tuto vlastnost?
- 24) Definujte magnetický moment.
- 25) Definujte feromagnetické domény.
- 26) Definujte Blochovy stěny. Kde se vyskytují?
- 27) Nakreslete a popište charakter hysterezní smyčky pro magneticky měkké materiály.
- 28) Nakreslete a popište charakter hysterezní smyčky pro magneticky tvrdé materiály.
- 29) Co je to křivka prvotní magnetizace? Jaký je její význam?
- 30) Co je to magnetická hystereze?
- 31) Popište postup při magnetizaci feromagnetických materiálů
- 32) Jak lze provést demagnetizaci materiálu?
- 33) Jaké znáte ztráty v magnetickém obvodu?
- 34) Jak určíte velikost hysterezních ztrát?
- 35) Kdy a kde vznikají ztráty vířivými proudy?
- 36) Jak se projevuje magnetická anizotropie?
- 37) Co je to magnetostrikce?
- 38) Popište základní charakteristické vlastnosti magneticky měkkých materiálů
- 39) Popište základní charakteristické vlastnosti magneticky tvrdých materiálů
- 40) Jaké znáte magnetické materiály pro speciální účely?
- 41) Charakterizujte vlastnosti železa typu Armco.
- 42) Charakterizujte vlastnosti křemíkové oceli. Kde se používá?
- 43) Jaké znáte slitiny s vysokou hodnotou počáteční permeability?
- 44) Charakterizujte vlastnosti slitin typu permalloy. Kde se používají?
- 45) Čím se liší železo typu Armco od permalloye z hlediska magnetických vlastností?
- 46) Popište základní charakteristiky magnetických skel. Kde se využívají?
- 47) Jakými technologickými postupy se získávají amorfní slitiny?
- 48) Které prvky většinou obsahují amorfní magnetické slitiny?
- 49) Základní rozdělení kovových magneticky tvrdých materiálů z hlediska složení
- 50) Jaké typy ocelí vhodných pro magneticky tvrdé materiály znáte?
- 51) Charakterizujte vlastnosti slitin na bázi Fe-Al-Ni-Co
- 52) Charakterizujte vlastnosti slitin na bázi KVZ – příklady materiálů.
- 53) Které typy magneticky tvrdých materiálů vykazují nejvyšší hodnoty H_c a $(BH)_{max}$?
- 54) Kde se používají monokrystalické magnetické materiály v elektrotechnice?
- 55) Definujte obecný vzorec pro ferity.
- 56) Popište základní charakteristické vlastnosti feritů (oxidické magnetické materiály).
- 57) Charakteristické vlastnosti magneticky měkkých feritů, složení, aplikace.
- 58) Charakteristické vlastnosti magneticky tvrdých feritů, složení, aplikace.
- 59) Charakteristické vlastnosti feritů s pravoúhlou hysterezní smyčkou, složení, aplikace.
- 60) Popište stručně technologii práškové metalurgie a u jakých materiálů se používá.
- 61) Jaké typy magnetických kompozitů se používají v praxi?
- 62) Jaké typy materiálů se používají pro bublinové paměti?
- 63) Jaké materiály se používají pro záznam a čtení informace?
- 64) Jaké materiály se používají pro magneto-optický záznam?
- 65) Vyjmenujte základní požadavky na materiál pro záznamové a snímací hlavy.



Zadání a řešení praktického příkladu – kap. 7

Příklad 1:

Zadání:

Hodnota susceptibility monokrystalu germania o jednotkovém objemu $V = 1 \text{ m}^3$ je $\chi = -8 \cdot 10^{-6}$. Určete hodnotu magnetické indukce B v krystalu při $H = 1 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$. Dále určete magnetickou polarizaci J .

Řešení:

Vztah mezi magnetickou indukcí B a intenzitou magnetického pole H je dán rovnicí $B = \mu H = \mu_0 \mu_r H$. Dosazením susceptibility $\mu_r = \chi + 1$ získáme $B = \mu_0 (\chi + 1) H = 4 \pi \cdot 10^{-7} (1 - 8 \cdot 10^{-6}) \cdot 10^5 = 0,126 \text{ T}$.

Magnetická polarizace J je dána vztahem $B = \mu_0 \chi H$. Po dosazení $J = -4 \pi 10^{-7} 8 \cdot 10^6 10^5 = 1,005 \cdot 10^{-6} \text{ T}$.

Příklad 2:

Zadání:

Součinitel indukčnosti A_L [H] je indukčnost, kterou by měla cívka o jednom závitu daného tvaru a rozměrů, umístěná v jádru v dané poloze. Lze ji určit ze vzorce $A_L = L / N^2$, kde L je indukčnost cívky [H] o N počtu závitů. Pro praktické účely se používá jednotky nH nebo μH . Součinitel indukčnosti musí být měřen za podmínky, aby hodnota $B < 0,5 \text{ mT}$.

Často se také používá číselný faktor závitů α . Je to počet závitů, který by cívka daného rozměru a tvaru, umístěná na jádru v dané poloze musela mít, aby se dosáhlo jednotkové indukčnosti: $\alpha = N / \sqrt{L}$. Konkrétní zadání – viz příklady 7.3 až 7.5.

Příklad 3:

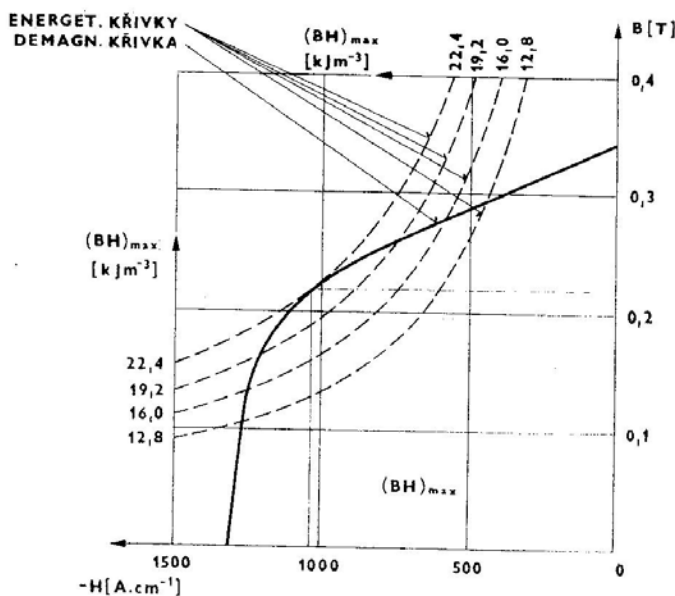
Informace:

Pro praktické využití magnetu je důležitý údaj maximálního energetického součinu $(BH)_{\max}$. Tato hodnota je rovna ploše největšího obdélníku vepsaného do magnetizační křivky. Součin $(BH)_{\max}$ bude tím větší, čím bude demagnetizační křivka vypuklejší (anizotropní ferit). Při zjišťování $(BH)_{\max}$ daného materiálu vycházíme z demagnetizační křivky a hledáme bod dotyku s některou hyperbolou ze soustavy energetických křivek – obr. 7. 23. V tomto případě se demagnetizační křivka dotýká energetické křivky $22,4 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, takže maximální energetický součin $(BH)_{\max} = 22,4 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Magnet, který bude pracovat v bodě dotyku, bude mít největší měrnou energii a současně nejmenší rozměry (maximální využití materiálu), avšak pracovní bod je třeba volit s ohledem na použití. Z hlediska stability obvodu má být pracovní bod nad bodem $(BH)_{\max}$. Konkrétní zadání – viz příklad 7.7.

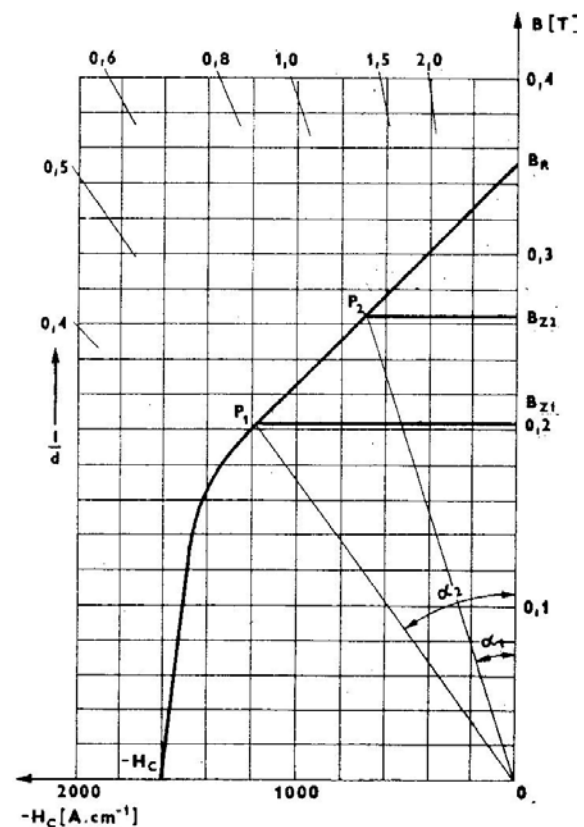


Úlohy k řešení – kap. 7

- 7.1 Hodnota susceptibilitivity monokrystalu křemíku o jednotkovém objemu $V = 1 \text{ m}^3$ je $\chi = -0,4 \cdot 10^{-5}$. Určete hodnotu magnetické indukce B a hodnotu magnetické polarizace J v krystalu při hodnotě intenzity magnetického pole $H = 3,2 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$.
- 7.2 Určete hodnoty magnetické polarizace J a magnetické indukce B v krystalu niobu, umístěného do magnetického pole intenzity $10^6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$. Magnetická susceptibilita niobu je $\chi_m = 2,89 \cdot 10^{-5}$.
- 7.3 Vypočítejte počet závitů cívky s indukčností $640 \mu\text{H}$, je-li součinitel indukčnosti $A_L = 100 \text{ nH}$.



Obr. 7.23 Způsob určení parametru $(BH)_{\max}$



Obr. 7.24 Demagnetizační křivka feritu

- 7.4 Určete součinitel indukčnosti A_L a činitel závitů α , má-li cívka 300 závitů cívky a indukčnost 36 mH.
- 7.5 Jakou má indukčnost cívka, která má 550 závitů a parametr $A_L = 2000$ nH?
- 7.6 Vypočítejte plochu celé hysterezní smyčky (tedy teoretickou velikost hysterezních ztrát), která je matematicky vyjádřena krajními křivkami v I. a II. kvadrantu rovnicemi:
 $B [T] = -0,84 + 0,1535 H - 0,00462 H^2$ funkční rozsah $H_{\min} = 7$, $H_{\max} = 15,5 \text{ A.cm}^{-1}$
 $B [T] = 0,318 + 0,027 H - 0,002366 H^2 + 0,00007018 H^3$ funkční rozsah $H_{\min} = -6,84$, $H_{\max} = 15,5 \text{ A.cm}^{-1}$
- 7.7 Určete hodnotu $(BH)_{\max}$ pro konkrétní typ feritu, jehož demagnetizační křivka je znázorněna na obr. 7.24.



Test znalostí – kap. 7

- T211. Největší hodnotu relativní permeability vykazují: a) feroelektrika b) amorfní iontové izolanty
 c) izolanty s dipólovou vazbou d) feromagnetika e) ferimagnetika
- T212. Curieova teplota určuje teplotu přechodu: a) alotropické přeměny
 b) diamagnetismu na paramagnetismus c) paramagnetismu na feromagnetismus
 d) paramagnetismu na ferimagnetismus e) normálního stavu do stavu supravodivého
- T213. Domény ve feromagnetiku jsou oblasti: a) se stejnou orientací vektoru indukce B
 b) s konstantní velikostí intenzity H c) s nevykompenzovanou intenzitou vněj. pole H d) jiná odpověď
- T214. Látka paramagnetická má: a) magnetickou susceptibilitu menší než 0 b) magnetickou susceptibilitu menší než 1
 c) relativní permeabilitu menší než 0 d) relativní permeabilitu menší než 1 e) jiná odpověď
- T215. Látka diamagnetická má: a) magnetickou susceptibilitu větší než 0 b) magnetickou susceptibilitu větší než 1
 c) relativní permeabilitu menší než 0 d) relativní permeabilitu menší než 1 e) jiná odpověď
- T216. Pro magneticky měkké materiály je významný parametr: a) pravouhlost hysterezní křivky
 b) koercitivní intenzita c) počáteční permeabilita d) maximální energetický součin e) parametr B_r
- T217. Pro magneticky tvrdé materiály je významný parametr: a) pravouhlost hysterezní křivky
 b) koercitivní intenzita c) počáteční permeabilita d) maximální energetický součin e) parametr B_r
- T218. Slitina Fe - Ni se používá v elektrotechnice jako materiál pro: a) supravodiče b) pájky c) termočlánky d) pojistky e) jiná oblast použití
- T219. Nejvyšší hodnoty relativní permeability vykazují slitiny: a) AlNiCo b) ocel legovaná wolframem c) SmCo₅ d) MnO · Fe₂O₃ e) permalloy
- T220. Mezi magnetické materiály s velkou hodnotou počáteční permeability patří: a) slitina Ni - Fe b) sloučenina BaO·TiO₂ c) ferit typu FONOX
 d) ferit typu DUROX e) železo typu Armco f) slitina Al - Ni - Co
- T221. Mezi magneticky měkké materiály patří slitina: a) AlNiCo b) Ocel legovaná chromem c) SmCo₅ d) MnO · Fe₂O₃ e) permalloy
- T222. Mezi materiály s nejvyšší hodnotou $(BH)_{\max}$ patří: a) Al-Ni-Co b) Cu-Ni-Fe c) Fe-Nd-B d) SmCo₅ e) PbO·Fe₂O₃
- T223. Vzorec pro ferit (oxidický magnetický materiál) může mít následující formu: a) FeO·Fe₂O₃ b) FeO₂·Fe₂O₃ c) Fe₂O·Fe₂O₃ d) FeO₃·Fe₂O e) Fe₃O₄
- T224. Fyzikální veličinu pro maximální energetický součin lze zapsat ve formě: a) $(\mu H)_{\max}$ b) $(RH)_{\max}$ c) $(BH)_{\max}$ d) $(B_r H)_{\max}$ e) $(B_r H_c)_{\max}$
- T225. Mezi diamagnetické materiály patří skupina: a) Cu, Ag, Au b) Al, Sn, Pt c) Fe, Co, Ni d) MeO·Fe₂O₃ e) MnO, FeO, NiO
- T226. Mezi paramagnetické materiály patří skupina: a) Cu, Ag, Au b) Al, Sn, Pt c) Fe, Co, Ni d) MeO·Fe₂O₃ e) MnO, FeO, NiO
- T227. Mezi feromagnetické materiály patří skupina: a) Cu, Ag, Au b) Al, Sn, Pt c) Fe, Co, Ni d) MeO·Fe₂O₃ e) MnO, FeO, NiO
- T228. Mezi ferimagnetické materiály patří skupina: a) Cu, Ag, Au b) Al, Sn, Pt c) Fe, Co, Ni d) MeO·Fe₂O₃ e) MnO, FeO, NiO
- T229. Mezi antiferomagnetické materiály patří skupina: a) Cu, Ag, Au b) Al, Sn, Pt c) Fe, Co, Ni d) MeO·Fe₂O₃ e) MnO, FeO, NiO
- T230. Mezi magneticky měkké ferity patří: a) MnO·Fe₂O₃ b) PbO·Fe₂O₃ c) ZnO·Fe₂O₃ d) SrO·Fe₂O₃ e) NiO·Fe₂O₃
- T231. Mezi magneticky tvrdé ferity patří: a) MnO·nFe₂O₃ b) PbO·nFe₂O₃ c) ZnO·nFe₂O₃ d) SrO·nFe₂O₃ e) NiO·nFe₂O₃

- T232. Magnetostrikce se projevuje při magnetování změnou:
 a) permeability b) objemu c) remanence B_r d) hodnoty H_c e) $(BH)_{\max}$
- T233. Magnetostrikce se projevuje u:
 a) diamagnetik b) paramagnetik c) feromagnetik d) ferimagnetik e) feroelektrik
- T234. Ytrito-železitý granát je znám pod zkratkou:
 a) YFG b) YAG c) YIG d) GGG e) MIG
- T235. SI Fyzikální jednotkou pro koercitivní intenzitu magnetického pole H_c je:
 a) $A \cdot m^{-2}$ b) $A \cdot m^{-1}$ c) $V \cdot m^{-2}$ d) $W \cdot m^{-2}$ e) Oe (oersted)
- T236. SI Fyzikální jednotkou pro remanentní magnetickou indukci B_r je:
 a) G (gauss) b) T (tesla) c) H (henry) d) Wb (weber) e) Oe (oersted)
- T237. Slitiny PERMALLOY obsahují 35 až 80 %:
 a) Fe b) Co c) Ni d) Al e) Cu
- T238. Hodnota relativní permeability u feromagnetických látek se pohybuje v řádu:
 a) 10 b) 10^2 c) 10^3 d) 10^4 e) 10^5
- T239. Pro získání magnetických skel na bázi Fe – Ni – Co rychlou solidifikací lze jako prvek rozšiřující oblast tuhého roztoku použít:
 a) O b) P c) B d) C e) Si
- T240. Metodou práškové metalurgie se vyrábějí tyto magnetické materiály:
 a) Alnico b) ferity c) Fe-Nd-B d) permalloy e) wolframová ocel

8. VYSOCE ČISTÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

Definovat význam vysoce čistých materiálů, rozdělovací koeficient příměsí v základním kovu za termodynamických a kinetických podmínek krystalizace, definovat principy epitaxe a difuze.

Popsat základní druhy krystalizačních rafinačních metod, základní typy epitaxních technik, napařování, naprašování a iontové implantace.

Navrhnout pro konkrétní kovový materiál vhodnou techniku rafinace, příp. výroby monokrystalů, navrhnout vhodný teplotní režim pro získání P-N-P přechodu pomocí difuze. Navrhnout vhodný režim pro zonální tavení nebo směrovou krystalizaci za účelem dosažení definovaného stupně čistoty.



Výklad

Vzrůst **významu vysoce čistých látek** přinesly s sebou zejména nové oblasti techniky, jakými jsou např. polovodičová technika, mikroelektronika, optoelektronika, nanotechnologie, supravodiče, nukleární technika a jaderná energetika, vakuová technika, analytická chemie (chemické standardy), letecká, reaktivní a kosmická technika i se speciálními technikami přenosu vlnění a kvant energie či jiné oblasti aplikace čistých látek. V těchto speciálních oblastech se zásadně neobejdeme bez materiálů s definovanou chemickou a fyzikální čistotou.

Kovy, speciální slitiny a sloučeniny o vysoké chemické čistotě s definovanými fyzikálními a strukturními parametry a specifickými užitnými vlastnostmi mají své singulární vlastnosti. Tyto lze nalézt a dosáhnout zejména u vysoce čistých látek a prvků s **čistotou** řádově **99,9999 % a vyšší**, což znamená se sumární hladinou všech přítomných příměsí a nečistot **pod 10^{-4} % a nižší**.

Čistá látka je fyzikálně a chemicky stejnorodá látka nebo chemická sloučenina sestávající z jednoho stanoveného typu atomů nebo iontů či molekul a mající pouze jí vlastní komplex konstantních vlastností. Opakované rafinační operace jsou neefektivnější tenkrát, když vedou k účinnému dosažení čisté látky s minimálním počtem operací.

Účelová čistota je definována z hlediska přítomnosti příměsí nevhodných nebo naopak vhodných pro dosažení dané či požadované vlastnosti. Např. křemík určený pro **polovodičové účely** musí obsahovat minimální obsah příměsí kovů první, druhé, třetí, páté a šesté skupiny, přičemž nevádí relativně vyšší koncentrace příměsí čtvrté skupiny (Ge), protože se touto příměsí výrazně negativně neovlivní elektrické a polovodičové vlastnosti základního prvku. Materiál **nukleárně čistý** nemá obsahovat příměsí účelově nevhodné pro jadernou aplikaci. Na příklad v Zr jako povlakovém materiálu nesmí být přítomno Hf vzhledem k jeho vysokému absorpčnímu průřezu pro tepelné neutrony. Pojem **izotopická čistota** představuje stupeň obohacení nebo oddělování izotopů jednoho druhu, např. separace $^{238}_{92}\text{U}$ jako neštěpitelného izotopu přírodního či obohaceného uranu od $^{235}_{92}\text{U}$ jako štěpného izotopu uranu při zpracování jaderných paliv. U uměle připravených monokrystalů se hodnotí jejich **strukturní dokonalost**, úhel desorientace subzrn i hustota a rozložení dislokací.

Pro označování chemické čistoty kovů nebo koncentrace příměsí v oblasti čistých kovů našla největší uplatnění devítková soustava podle **van Arkela**:

označení	čistota (%)	obsah nečistot (%)	
1 N	90 - 99	10 - 1	
2 N	99	1	
3 N	99,9	0,1	1000 ppm
4 N	99,99	0,01	100 ppm
5 N	99,999	0,001	10 ppm
6 N	99,9999	0,0001	<u>1 ppm</u>
7 N	99,99999	0,00001	100 ppb
8 N	99,999999	0,000001	10 ppb
9 N	99,9999999	0,0000001	<u>1 ppb</u>

Označení koncentrace nečistot **ppm** znamená parts per milion; $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$ příměsí, tj. taková čistota, kdy na 1 milion (10^6) atomů základní látky připadne pouze 1 atom příměsí. Pro ještě nižší koncentrace platí **ppb** - parts per bilion; $1 \text{ ppb} = 10^{-7} \%$ příměsí, tj. na 1 miliardu (10^9) atomů základní látky připadá jenom 1 atom příměsí.

Dalším způsobem označování čistoty, zejména v polovodičové technice je jednotka cm^{-3} , která vyjadřuje sumární počet atomů příměsí a nečistot v 1 cm^3 základního polovodiče. Soudobé požadavky na křemík vhodný pro mikroelektroniku povolují max. celkový obsah 10^{14} všech atomů příměsí v 1 cm^3 Si, což představuje čistotu cca 8N, tj. cca 10 ppb přítomných nečistot. Křemík se strukturou diamantového typu má mřížkovou konstantu $a = 5,429 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, což představuje celkem $5 \cdot 10^{22}$ atomů Si v 1 cm^3 . Po nalegování 1 ppm dopantu (mikrolegující příměsí) se do křemíku dodá $5 \cdot 10^{16}$ atomů příměsí. V tomto případě na "1 milion" atomů Si připadá pouze "jeden" atom dopantu. Při výše uvedené požadované čistotě polovodičového křemíku 8N je tedy přípustný "jediný" atom škodlivé příměsí na "sto milionů" atomů křemíku.

Pro získání vysoce čistých kovů a polovodičových látek je nevyhnutelné hluboké čištění základní složky od příměsí. Proto je nutno v účelné kombinaci používat způsoby založené na rozdílných fyzikálních, chemických a fyzikálně chemických vlastnostech látek, které zaručí účinné oddělování příměsí a nečistot ze základní látky.

Níže je uvedena klasifikace základních procesů rafinace kovů a definovaných látek od příměsí a nečistot. V této klasifikaci rafinačních pochodů pro dělení a rafinaci látek je členění pochodů provedeno do osmi skupin podle fyzikálně chemických vlastností, využívaných pro dělení složek.

1. SORPCE

- adsorpce
- iontová výměna
- chromatografie

2. EXTRAKCE

- kapalinová extrakce

3. KRYSTALIZACE

- krystalizace z roztoků
- krystalizace z tavenin
- směrová krystalizace
- zonální tavení
- vymražování

4. VYPAŘOVÁNÍ A KONDENZACE

- sublimace
- destilace
- rektifikace
- destilace pomocí chemických transportních reakcí

5. ELEKTROLÝZA

- elektrolytické srážení s předběžným čištěním elektrolytu
- elektrolytická rafinace
- amalgamační elektrolyza
- elektropřenos

6. DIFUZE

- difuze
- termodifuze
- vysokonapěťová dialýza

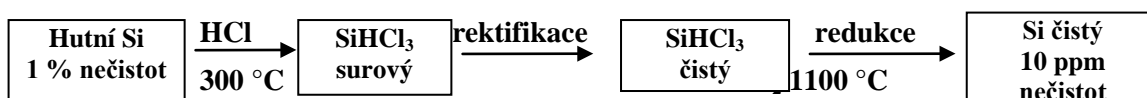
7. SELEKTIVNÍ SRÁŽENÍ, OXIDACE A REDUKCE

- selektivní srážení
- selektivní oxidace a redukce

8. ODSTRAŇOVÁNÍ PLYNŮ

- vakuová extrakce
- elektronové tavení

Jako příklad postupného čištění (rafinace) křemíku s finální čistotou 5N (99,999 % Si) uvádíme následující schéma:



SiHCl₃ – trichlorsilan (nizkovroucí kapalina)

Rektifikace – opakovaná destilace

Redukce vodíkem – depozice (usazování) čistého křemíku na Si jádrech (výchozí Si tyčinky mají průměr 4 mm) do konečného průměru cca 80 mm (5 dnů). Křemík je však polykrystalický.

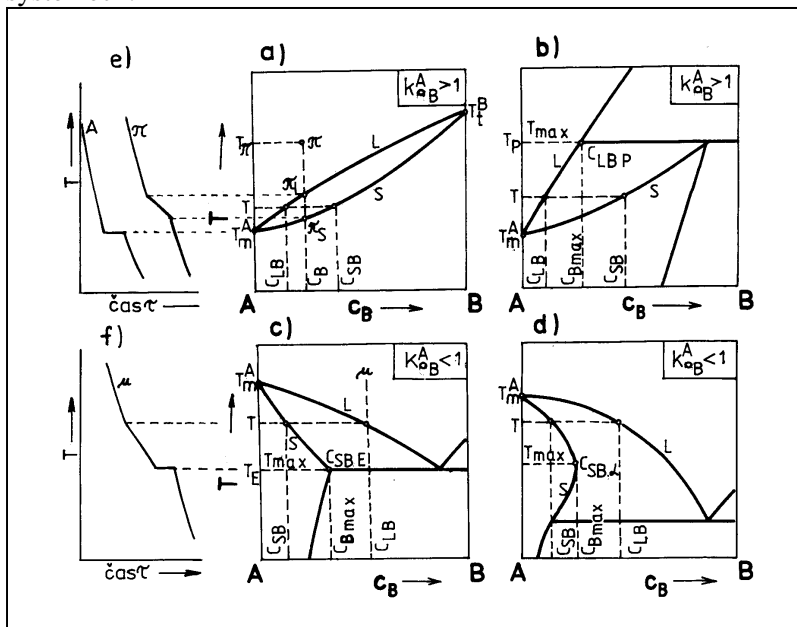
Vyšší čistoty lze dosáhnout fyzikálními metodami rafinace (několikanásobné zonální tavení).

8.1 ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENT PŘI KRYSTALIZACI

Krystalizace z taveniny je proces přechodu kovů a slitin ze stavu likvidu L (tavenina) do stavu solidu S (krystal). **Kinetika procesu krystalizace** sestává ze dvou na sobě nezávislých dějů:

- **nukleace** – vznik krystalizačních zárodků,
- **růstu krystalu** – přemísťování různých typů fázových rozhraní krystal–tavenina v závislosti na teplotním gradientu.

Koncentrační poměry v procesu tuhnutí slitin lze hodnotit pomocí příslušných rovnovážných fázových diagramů binárních či polykomponentních systémů. Existence teplotního rozdílu mezi likvidem a solidem - viz obr. 8.1 - svědčí o tom, že při každé teplotě v tomto intervalu jsou v termodynamické rovnováze tuhá a tekutá fáze s odlišným chemickým složením. Z toho vyplývá, že při procesu tuhnutí dochází na rozhraní krystal - tavenina k rozdělování příměsí a nečistot mezi oběma fázemi. Za předpokladu, že příměs je neomezeně rozpustná v tavenině i tuhé fázi (obr. 8.1a), mění se v procesu tuhnutí nepřetržitě složení obou fází, při čemž rovnováhu mezi nimi představují křivky solidu a likvidu v binárních systémech A – B nebo příslušné plochy v polykomponentních systémech.



Obr. 8.1 Základní typy binárních diagramů a křivky chladnutí

- dokonalá rozpustnost obou složek A a B navzájem (ideální typ)
- peritektický typ
- eutektický typ
- retrográdní rozpustnost na křivce solidu
- křivky chladnutí čisté látky A a slitiny μ
- křivka chladnutí pro slitinu μ v případě eutektické reakce

a) Rovnovážený rozdělovací koeficient

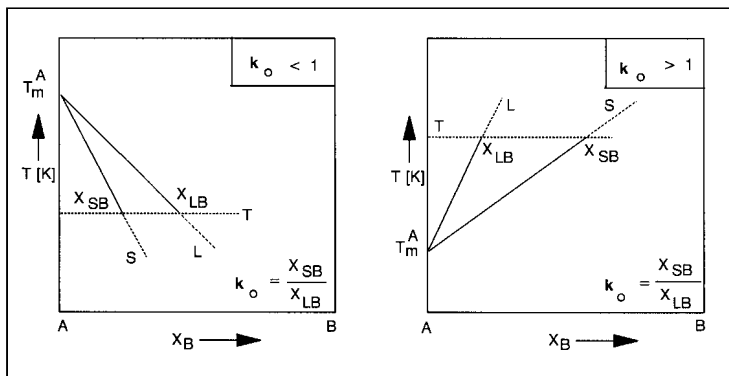
Mírou rozdělování příměsí mezi tuhou a tekutou fází je **rovnovážný rozdělovací koeficient** příměsí B v základní látce A, definovaný jako **izotermní poměr** ($T = T_S = T_L$) **koncentrace příměšového prvku B v tuhé fázi** X_{SB} (solidu) a **v kapalně fázi** X_{LB} (likvidu):

$$k_o = k_{oB}^A = X_{SB} / X_{LB}, \quad (8.1)$$

kde koncentrace jsou udávány v mol. zlomcích, příp. vyjádřeny procentuálně (at. %, mol. %).

Poznámka: Symbol X je používán pro koncentrace v at. % (mol. %), písmenem C je uváděna koncentrace obecně. Rovnovážený rozdělovací koeficient uvádíme symbolem k_o nebo k_{oB}^A a jedná se vždy o charakter rozdělování příměšového prvku B v základní látce A, jak je definováno výše.

Rovnovážený rozdělovací koeficient nabývá hodnot menších než jedna $k_o < 1$ pro systémy, v nichž příměsový prvek B snižuje teplotu tání T_m^A základní složky A, viz obr. 8.2 vlevo – např. eutektické systémy. Pro systémy, u nichž příměsový prvek B zvyšuje teplotu tání, bude mít rozdělovací koeficient hodnotu větší než jedna $k_o > 1$ - obr. 8.2 vpravo - peritektické typy binárních diagramů. Rozdílná rozpustnost příměsí a nečistot v tavenině a krystalu vede v souvislosti s přenosovými jevy k přerozdělování prvků matrice A i příměsí B. Tím vznikají při každé primární krystalizaci různé **segregační mikronehomogenity** či **makronehomogenity**, které negativně ovlivňují vlastnosti utužených látek.



Obr. 8.2 Definice rovnovážného rozdělovacího koeficientu

- a) příměs B snižuje teplotu tání T_m^A základní složky A ($k_o < 1$)
levý obrázek
- b) příměs B zvyšuje teplotu tání T_m^A základní složky A ($k_o > 1$)
pravý obrázek

Výše definovaný rozdělovací koeficient představuje **hlavní materiálový parametr pro rafinaci látek krystalizačními procesy**, jakými jsou zonální tavení a směrová krystalizace, jako výběrové krystalizační procesy. Obecně lze konstatovat, že čím je k_o vzdálenější od jedné, tím vyšší bude účinnost rafinace základní látky od dané příměsi při krystalizačních rafinačních procesech, jakými jsou zonální tavení a směrová krystalizace – viz dále.

Znalost hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů příměsí v základních prvcích či sloučeninách obecně umožňuje:

- předpověď rozdělování příměsí jak při výběrových, tak při obecných krystalizačních procesech,
- posoudit vhodnost praktického provádění zonálního tavení či směrové krystalizace pro přípravu vysoce čistých látek,
- výběr vhodných vstupních materiálů pro tyto procesy,
- předem vyhodnotit dosažitelný stupeň rafinace,
- objektivní řízení krystalizačních procesů v rafinační metalurgii,
- řízené mikrolegování a dotování příměsí při pěstování krystalů i z technických slitin, u nichž tím zvyšují fyzikálně metalurgické vlastnosti,
- výpočet koncentračního přechlazení v tuhacím materiálu na rozhraní krystal-tavenina a tím prognózu růstových struktur – viz kap. 8.2,
- prognózu rozdělovací schopnosti a obohacování cizích příměsí s $k_o > 1$ v osách dendritů, hromadění příměsí s $k_o < 1$ v mezidendritických prostorech, v matečné tavenině při dendritické segregaci, která téměř vždy provází reálné tuhnutí látek (kap. 8.2),
- stanovení šířky intervalu krystalizace, který je nutno znát k řízení výrobních procesů technických slitin při klasickém nebo nepřetržitém lití a tuhnutí látek.

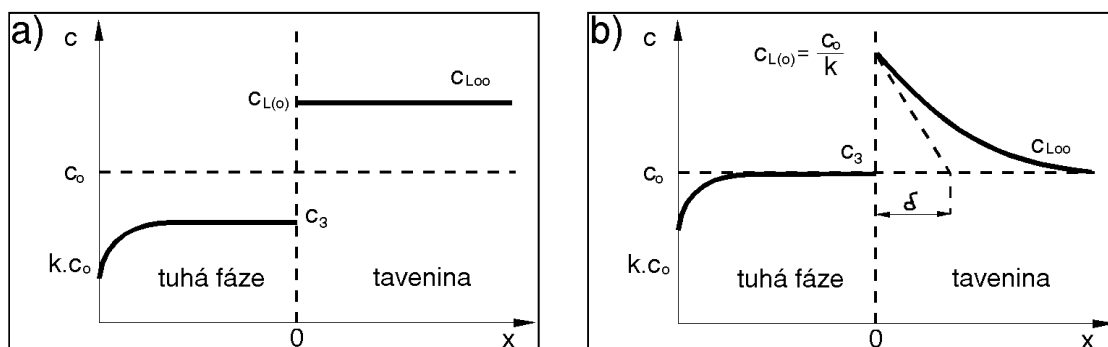
b) Kinetický rozdělovací koeficient

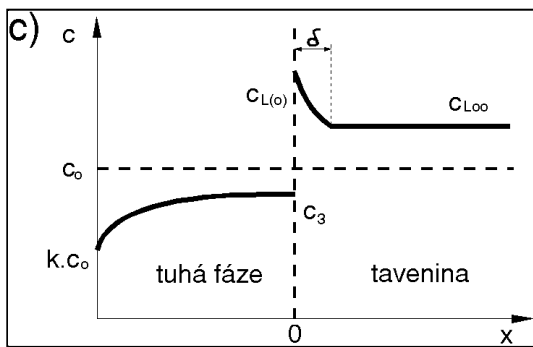
Při reálném procesu krystalizace nedochází k úplnému **ustavení termodynamické rovnováhy** jednotlivých fází na rozhraní krystal-tavenina. Fázová přeměna probíhá určitou rychlostí, takže v kapalně i tuhé fázi se vyskytují koncentrační gradienty, teplota na rozhraní bývá poněkud nižší než rovnovážná. Na fázovém rozhraní se uskutečňují obecně dva procesy, a to vlastní fázová přeměna a transportní pochody účastnicích se fází (přenos hmoty a energie). Při tuhnutí čistých kovů a většiny dalších látek určuje krystalizační rychlost odvod skupenského tepla (molární entalpie) krystalizace od rozhraní. Příměsí s $k_o < 1$, které se při krystalizaci zabudovávají do krystalu s nižší koncentrací než je v tekuté fázi, obohacují taveninu před fázovým rozhraním a musí být transportovány do hlavního objemu tekuté fáze – obr. 8.3. Chování příměsového prvku B na fázovém rozhraní krystal-tavenina popisuje tzv. mezifázový neboli kinetický rozdělovací koeficient k_{kin}

$$k_{kin} = C_{S(o)} / C_{L(o)}, \quad (8.2)$$

kde $C_{S(o)}$, $C_{L(o)}$ je koncentrace příměsí v krystalu (resp. v tavenině) na fázovém rozhraní.

Kinetický rozdělovací koeficient závisí však rovněž na morfologii fázového rozhraní, které může být atomárně hladké nebo atomárně zvrásněné (difuzní rozhraní) a dále závisí na krystalografické orientaci růstových ploch.





Obr. 8.3 Charakter rozložení příměsi v blízkosti fázového rozhraní ($k_o < 1$)

a) Dokonalé rozdělení příměsi v tavenině

$$C_3 = C_{S(o)} = k C_{L(o)} = k C_{L(\infty)} \rightarrow k_{ef} = k_o$$

b) Rozdělení příměsi v tavenině jen difuzí

$$C_3 = C_{S(o)} = k_{ef} C_{L(\infty)} \rightarrow k_{ef} = 1,$$

$$C_3 = C_{S(o)} = k_{kin} C_{L(o)} \rightarrow k_{kin} \cong k_o$$

c) Rozdělení příměsi v tavenině difuzí i konvekcí

$$C_3 = C_{S(o)} = k_{ef} C_{L(\infty)} \rightarrow k_o < k_{ef} < 1.$$

c) Efektivní rozdělovací koeficient

Procesy probíhající při krystalizaci na rozhraní tuhé a kapalně fáze vyvolávají změny koncentrace v tavenině v bezprostřední blízkosti tohoto rozhraní – obr. 8.3. Koncentrace příměsi v tavenině je vyrovnávána působením různých typů konvekcí v hlavním objemu taveniny a difuzí v mezní vrstvičce o tloušťce δ (obr. 8.3c). Vztah pro efektivní rozdělovací koeficient k_{ef} příměsi v základní látce odvodili z rovnice kontinuity a za vhodných okrajových podmínek Burton, Prim a Slichter:

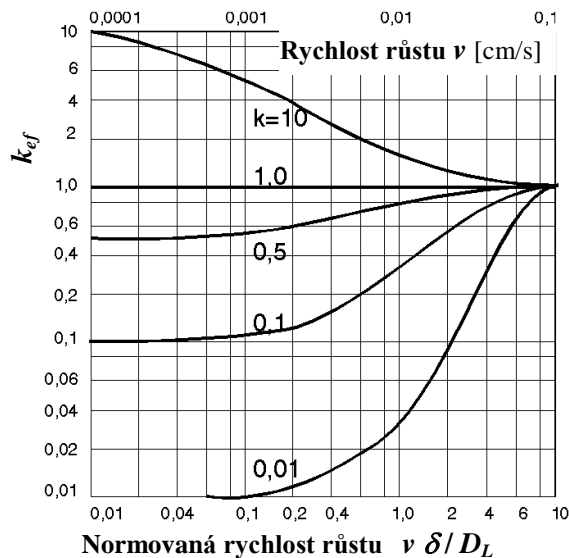
$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp\left(-\frac{v\delta}{D_L}\right)}, \quad (8.3)$$

kde v – rychlost krystalizace ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$),

δ – tloušťka sublaminární difuzní vrstvičky (cm),

D_L – koeficient difuze příměsi v kapalně fázi ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Jejich teorie předpokládá, že se na krystalizační frontě vytvoří tenká difuzní vrstvička, jejíž tloušťka δ se mění v



závislosti na intenzitě promíchávání taveniny. Tloušťka této vrstvičky je závislá na přirozené konvekcii a viskozitě taveniny, na rychlosti rotace krystalu (nucená konvekce) a na charakteru proudění v tavenině (turbulentní či laminární proudění), ale jen omezeně závisí na rychlosti krystalizace. Z rovnice (8.3) vyplývá, že při rychlosti růstu $v = 0$ hodnota $k_{ef} = k_o$, což znamená, že čím pomalejší je rychlost tuhnutí, k tím výraznějšímu obohacení na příměsi dochází v tavenině pro případ, kdy $k_o < 1$. Při rychlosti $v = \infty$ bude $k_{ef} = 1$, k rozdělování příměsi v makro-prostoru ingotku nedochází – viz obr. 8.4.

Obr. 8.4 Změna hodnot efektivního rozdělovacího koeficientu k_{ef} v závislosti na rychlosti růstu v pro různé hodnoty k_o (platí pro $\delta / D_L = 100 \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Efektivní rozdělovací koeficient lze určit experimentálně a platí pro něj rovnice (obr. 8.3c):

$$k_{ef} = C_{S(o)} / C_{L(\infty)}. \quad (8.4)$$

Aby byl proces rafinace základní látky od příměsi účinný, je třeba volit pokud možno co nejnížší rychlost postupu krystalizačního rozhraní a pro zmenšení tloušťky difuzní vrstvičky δ zvýšit nucenou konvekci taveniny (mícháním taveniny, elektromagneticky, vysokofrekvenčními proudy, mechanicky nebo rotací krystalu i taveniny apod.).

8.2 KRITÉRIA STABILITY ROZHŘANÍ KRYSTAL-TAVENINA

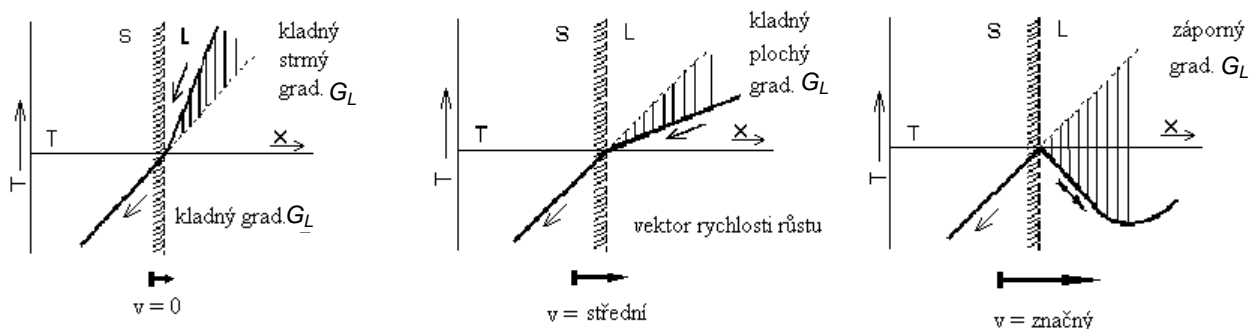
Na fázovém rozhraní likvidus-solidus probíhají při krystalizaci kromě vlastní transformace představované nukleací rovněž transportní pochody ve fázích, podílejících se na fázové přeměně. Přitom je transportována jak vlastní hmota krystalizující látky s hmotnostními i koncentračními změnami na rozhraní likvidus-solidus, tak energie (entalpie tání), která se při krystalizaci na rozhraní uvolňuje.

a) Teplotní podmínky krystalizace

Pro plynulý růst krystalu je zapotřebí zabezpečit stálý odvod skupenského tepla tuhnutí (entalpie krystalizace) od fázového rozhraní. To však je možné pouze při určitém teplotním gradientu v tavenině G_L v oblasti přiléhající krystalizačnímu rozhraní, při kterém současně nastává pohyb rozhraní. Při tuhnutí čistých látek je krystalizační rychlost přeměny v (viz obr. 8.5) obecně dána odvodem tepla od rozhraní. Na fázovém rozhraní tavenina-tuhá látka mohou z tohoto pohledu vznikat dva rozdílné typy odvodu tepla, které zásadně ovlivňují proces krystalizace:

- **teplo je odváděno pouze tuhou fází** - teplotní gradient je v solidu i likvidu kladný. Při pomalé rychlosti růstu vzniká rozhraní rovinné a probíhá na něm směrová (řízená) krystalizace,
- **tavenina je přechlazená**, přenos tepla probíhá tuhou fází i taveninou, teplotní gradient v tavenině je záporný, rychlost růstu je vysoká a na rozhraní dochází k dendritickému růstu krystalů.

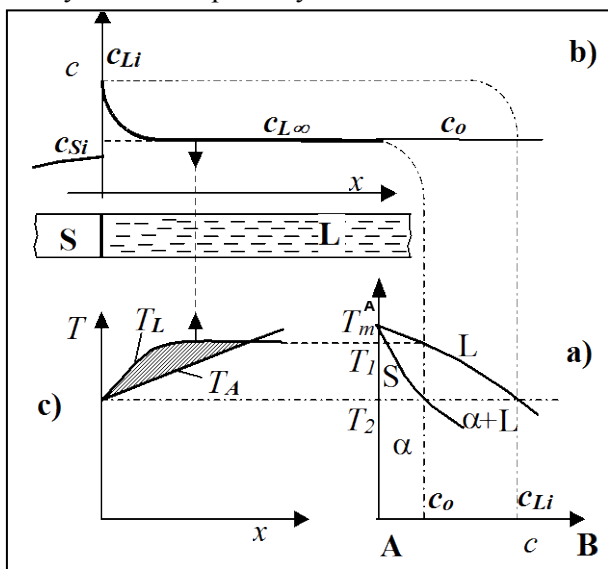
Teplotní gradient G_L [$K \cdot cm^{-1}$] je kladný, je-li před rovinou krystalizace teplota vyšší než na fázovém rozhraní – obr. 8.5 vlevo. Je-li teplotní gradient záporný, je teplota před rovinou krystalizace nižší než teplota krystalizace a tavenina je přechlazená – viz obr. 8.5 vpravo.



Obr. 8.5 Charakter teplotních gradientů v krystalu (S) a tavenině (L) v oblasti fázového rozhraní při krystalizaci. Tenkými šipkami je označen směr odvodu krystalizačního tepla od rozhraní

b) Koncentrační přechlazení při krystalizaci

Pozorujeme-li binární systém A – B s hodnotou rozdělovacího koeficientu $k_o < 1$ – viz obr. 8.6a, pak teplota likvidu s přibývajícím koncentrací složky B klesá. Příměs B s $k_o < 1$ se obohacuje v tavenině před krystalizačním rozhraním solidus-likvidus – viz obr. 8.3 a 8.6b. Koncentrace příměsi B se podle teoretických výpočtů mění se vzdáleností x od rozhraní exponenciálně a každý bod v tavenině před krystalizačním rozhraním má známou koncentraci příměsi B. Tím vzniká také se vzdáleností x před krystalizačním rozhraním přibližně exponenciální přírůstek teploty dT_L/dx , neboli každý odpovídající bod tohoto tzv. izolikvidu T_L má také definovanou rovnovážnou teplotu podle příslušného binárního diagramu – křivka T_L v obr. 8.6c. Chladnutím roztaveného kovu vzniká v tavenině teplotní gradient $G_L = dT_A/dx$. Přímka T_A představuje průběh skutečné teploty v tavenině před rozhraním způsobený zdrojem ohřevu (např. odporový ohřev). Uvedený kladný teplotní gradient způsobuje, že teplota T_A je v některých místech před krystalizačním rozhraním nižší než je teplota T_L izolikvidu – obr. 8.6c.



Obr. 8.6 Podmínky vzniku koncentračního přechlazení

- část binárního diagramu systému A-B,
- koncentrační profil složky B v tavenině, $C_{Li} \dots C_{L\infty}$ u krystalizačního rozhraní,
- průběh rovnovážné teploty izolikvidu T_L a skutečné teploty taveniny T_A u krystalizačního rozhraní.

Tento jev nazval B. Chalmers **koncentračním přechlazením** a v obr. 8.6c jej vyznačuje vyšrafovaná oblast mezi křivkou izolikvidu T_L a skutečnou teplotou taveniny T_A prezentovanou teplotním gradientem G_L . Tato oblast je koncentračně přechlazená. Při strmých teplotních

gradientech a malém obohacení příměsi B před fázovým rozhraním a pro malé krystalizační rychlosti může být skutečná teplota T_A v tavenině vyšší než teplota izolikvidu T_L , čili T_A bude ke křivce T_L v krajním případě tečnou v místě $x = 0$. Jen tenkrát lze fázové rozhraní považovat za rovinné, což je podle Tillerova mezní podmínka stability rovinného rozhraní, kdy koncentrační přechlazení v daném systému ještě nevzniká. Tuto podmínku stability rovinného rozhraní lze vyjádřit vztahem:

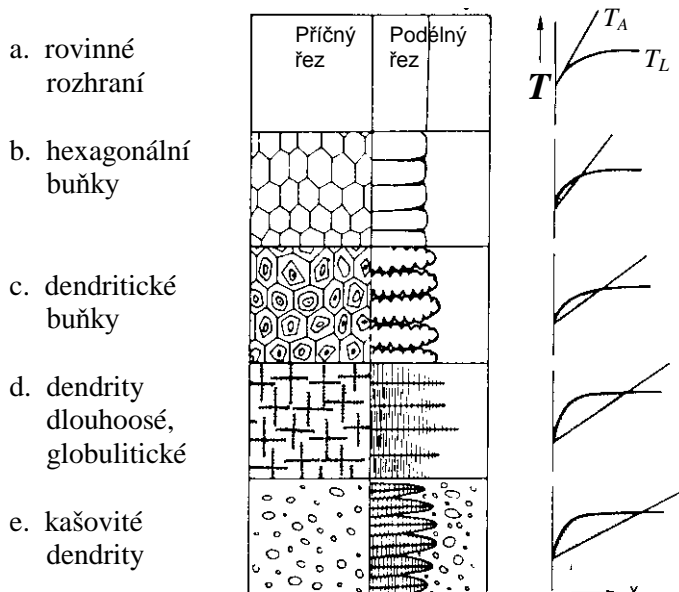
$$\frac{G_L}{v} = \frac{m_L C_o}{D_L} \cdot \frac{1-k}{k}, \quad (8.5)$$

kde G_L - gradient teploty na frontě krystalizace ve směru do taveniny, $G_L = \Delta T_A / \Delta x$ [$\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$],
 v - rychlost pohybu krystalizační fronty [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$],
 m_L - směrnice tečny ke křivce likvidu při koncentraci C_o ,
 D_L - difuzní koeficient příměsi v tavenině [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 C_o - výchozí koncentrace příměsi ve slitině,
 k - rozdělovací koeficient příměsi (obecně).

Pohyb povrchu rozhraní tuhé a tekuté fáze, tj. adsorpce atomů v krystalu s regulární strukturou se děje přenosem tepla a v případě slitin rovněž přenosem hmoty. Proto si hladké (rovinné) rozhraní zachovává stabilitu pouze do určité kritické rychlosti růstu a gradientu teploty. Udržení rovnovážného stavu na pohybující se frontě tuhnutí vyvolává destabilizaci povrchu růstu v krystalizující tavenině, což vede k odpovídajícímu zvětšení rychlosti růstu, neboli ke zmenšení teplotního gradientu.

Koncentrační přechlazení taveniny má zásadní význam pro vznik krystalizačních zárodků, atomární kinetiku a anizotropii růstu. Má rovněž vliv na morfologii rozhraní, velikost krystalů a primárních zrn i na rozložení poruch v krystalu. Vznik oblasti přechlazené taveniny způsobuje nestabilitu krystalizace a je u reálných slitin podmínkou vzniku rozvětvených struktur buněčného a dendritického typu – viz obr. 8.7.

- **Rovinný (hladký) povrch** rozhraní se může vyskytovat pouze při krystalizaci velmi čistých kovů a při izotropní atomární kinetice růstu – obr. 8.7a.
- **Vrstevnatý (stupňovitý) povrch** se objevuje při anizotropní atomární kinetice růstu, která se vyskytuje u kovů s rozdílnou polohou atomů v různých krystalografických směrech nebo při přítomnosti cizích atomů s přednostní absorpcí na některých rovinách krystalů.
- **Buněčný (difuzní) povrch** rozhraní vzniká při koncentračním přechlazení vyvolaném nahromaděním atomů cizích příměsí před čelem krystalizační fronty. Na fázovém rozhraní vznikají ojedinělé nepravidelné výstupky, které již při malém koncentračním přechlazení vedou ke vzniku buněk nepravidelného tvaru. Dalším zvětšením koncentračního přechlazení se na krystalizační frontě tvoří buňky pravidelného hexagonálního tvaru – obr. 8.7b.
- **Dendritický povrch** fázového rozhraní vzniká při dostatečně vysokých koncentračních rozdílech v obsahu příměsí v krystalizující látce, při plochém teplotním gradientu. Na krystalizační frontě se objevují výstupky s přednostní orientací růstu a s malým poloměrem zakřivení, které pronikají jako dendritické buňky do taveniny – obr. 8.7c. Se zvyšujícím se koncentračním přechlazením vznikají sférické, rovnoosé a dlouhoosé dendrity – obr. 8.7d a kašovitě dendrity dvoufázového pásma – obr. 8.7e. Mezi těmito výstupky rostoucích dendritických os do taveniny zůstává uzavřen poměrně značný podíl odmišlené matečné taveniny obohacené o příměsi s $k_{ef} < 1$. Kromě čelního růstu se uplatňuje i boční růst, při čemž dochází ke známému větvení dendritů prorůstajících taveninou. Nedojde-li k výraznějšímu bočnímu větvení, vznikají na rozhraní rostoucím proti směru odvodu tepla, tedy směrem od ochlazující stěny kokily do taveniny, dlouhoosé kolumnární dendrity.



Obr. 8.7 Vztah mezi velikostí koncentračního přechlazení (oblast mezi T_A a T_L) a morfologií růstových struktur, T_A - průběh reálné teploty v tavenině, T_L - průběh rovnovážné teploty likvidu, x - vzdálenost od fázového rozhraní směrem do taveniny.

Výsledkem buněčného a zejména dendritického růstu je vznik nehomogenit chemického složení, které jsou v metalurgii známy jako dendritická mikrosegregace. V uzlových bodech hexagonálních buněk, stejně jako v mezidendritických prostorech se výrazně koncentrují příměsi s rozdělovacími koeficienty $k < 1$. Příměsi s $k > 1$ přednostně obohacují osy dendritů (příp. buněk).

8.3 RAFINAČNÍ METODY KRYSTALIZACE

Procesy krystalizace z tavenin zaujímají v současné době jedno z nejvýznamnějších míst mezi ostatními způsoby rafinace kovů a polovodičů. Používají se v konečném stadiu rafinace pro odstranění velmi malých i stopových množství příměsí.

Mezi rafinační metody, využívající procesy krystalizace z tavenin patří:

- směrová krystalizace,
- zonální tavení,
- tažení krystalů a monokrystalů z tavenin.

8.3.1 Směrová krystalizace

je rafinační metoda, založená na rozdělování příměsí mezi tekutou a tuhou fází. Princip metody spočívá v tom, že roztaveným ingotkem rafinovaného materiálu o délce l_0 a výchozí koncentraci příměsí C_0 se posouvá pomalou rychlostí fázové rozhraní krystal-tavenina (obr. 8.8). Přitom dochází na tuhoucím rozhraní k **přerozdělování příměsí a nečistot přítomných v základní látce**.

Koncentrační profil příměsí ve ztuhlé části $C(x)$ závisí na změně koncentračních poměrů na fázovém rozhraní, které jsou dány především hodnotami rozdělovacích koeficientů jednotlivých přítomných příměsí v základní rafinované látce. Vztah mezi rozdělovacím koeficientem, množstvím utuhlé látky a koncentrací příměsí uvádí W.G. Pfann (původně E. Scheil) pro směrovou krystalizaci ve tvaru:

$$C(x) = C_0 k (1 - g)^{k-1}, \quad (8.6)$$

kde $C(x)$ - koncentrace příměsí v bodě x od začátku krystalu,
 C_0 - výchozí průměrná koncentrace příměsí v celém objemu taveniny,
 k - rozdělovací koeficient prvku B v základní látce A,
 g - poměrná část utužlého krystalu ($g = x / l_0$).

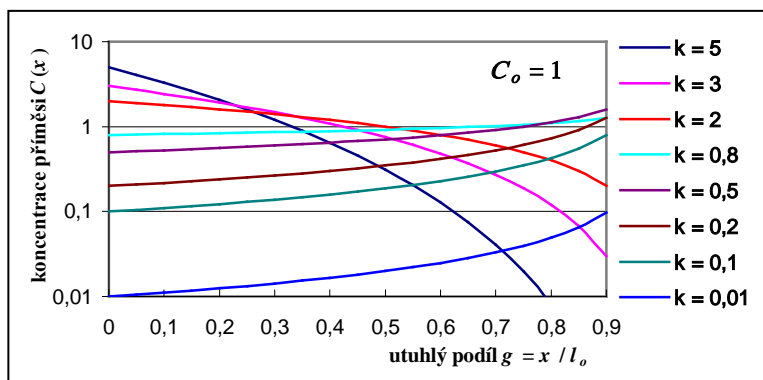


Obr. 8.8 Princip směrové krystalizace

Pfann vycházel při sestavení rovnice z těchto předpokladů:

- difuze příměsí D_L v tavenině je úplná a ideální,
- difuze příměsí D_S v tuhé fázi je nulová,
- příměs tvoří se základní látkou tuhý roztok,
- při tuhnutí se hustota materiálu nemění ($\rho_S / \rho_L = 1$).

Pro $x = 0$ bude nově vznikající koncentrace $C(x = 0) = C(0) = C_0 k$. Čím je hodnota rozdělovacího koeficientu vzdálenější od jedné ($k \ll 1$, $k \gg 1$), tím účinnější bude rozdělování dané příměsí v celém objemu ingotku.



Obr. 8.9 Koncentrační profily směrové krystalizace pro různé hodnoty rozdělovacího koeficientu k

ANIMACE č. 5

SMĚROVÁ KRYSTALIZACE

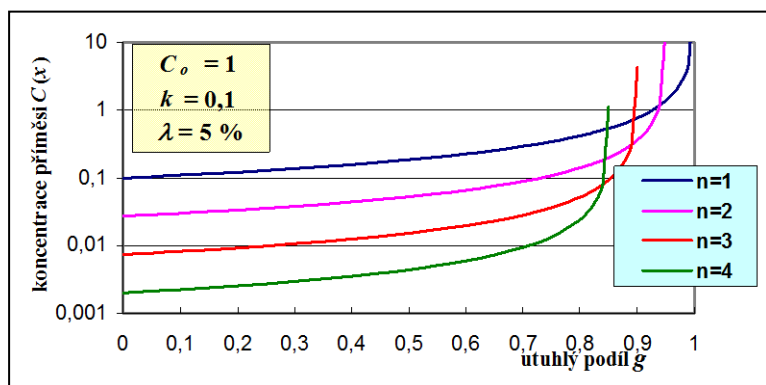
[EXE]

Pro rafinaci pomocí směrové krystalizace mají význam ty příměsi, jejichž rozdělovací koeficient je menší než 1. V tomto případě dojde v průběhu postupu krystalizačního rozhraní tuhoucím krystalem k postupnému obohacování taveniny o příměsi s $k < 1$ a tedy k obohacení koncové části utuženého ingotku o celkové délce l_0 . Naproti tomu bude začátek ingotku o příměsi s $k < 1$ ochuzen (obr. 8.9). Opačně je tomu pro příměsi s $k > 1$, o které se obohacují počáteční části tuhoucího ingotku a o něž je tedy koncová část ochuzena.

Klasická směrová krystalizace je však proces pouze **jednorázový**. Roztavíme-li znovu ingotek s takto vzniklým koncentračním profilem $C(x)$, dojde po jeho novém roztavení v důsledku konvekčního proudění v tavenině k vyrovnání koncentrace příměsi v celém objemu taveniny na původní hodnotu C_0 . Po opakovaném procesu směrové krystalizace vznikne shodný koncentrační profil $C(x)$ po celé délce ingotku.

Má-li být metoda směrové krystalizace účinná, musí se znečištěná část ingotku odstranit – sekcionovat. V praxi se to provádí dvěma způsoby:

- První způsob předpokládá sekcionování utuženého ingotku, tj. odstraňování znečištěných částí. Následuje sestavení čistších sekcionovaných částí i několika ingotků a jejich opětovné přetavování směrovou krystalizací.
- Druhý způsob předpokládá tavení materiálu v lodičce zvláštní konstrukce. Ta dovoluje odvod obohaceného podílu λ matečné taveniny z koncové části ingotku – viz obr. 8.10, která by utuhla jako poslední a ve které předpokládáme zvýšenou koncentraci příměsi s $k < 1$. Po odvodu obohaceného podílu λ se původní hladina C_0 příměsi sníží na C_p . Pokud se tento proces opakuje několikrát, mluvíme o vícenásobné **směrové krystalizaci s odvodem materiálu**.



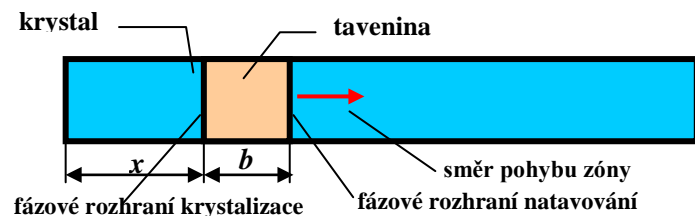
Obr. 8.10 Koncentrační profily příměsi po čtyřnásobné směrové krystalizaci s odvodem materiálu (n – počet procesů směrové krystalizace)

8.3.2 Zonální tavení

je výběrová metoda směrové krystalizace využívaná k rafinaci látek na vysokou čistotu, při níž dochází k řízenému rozdělování v ingotku přítomných příměsí a nečistot periodickým opakováním rafinačního krystalizačního procesu v omezené části (zóně) taveného ingotku – obr. 8.11.

Při zonálním tavení je v ingotku o délce l_0 natavena pouze jeho definovaná část, tj. **úzká zóna** o šířce b . Roztavená zóna s koncentrací příměsi v tavenině C_L , která postupuje ingotkem, má dvě rozhraní mezi taveninou a tuhými fázemi (obr. 8.11):

- frontu natavování – $(x+b)$, kde je původní tuhá fáze o koncentraci C_0 do zóny natavována,
- frontu krystalizace – v místě (x) , kde v zóně roztavený a konvekce v tavenině homogenizovaný materiál o koncentraci C_L opět tuhne, ovšem s novou koncentrací $C(x)$.



Obr. 8.11 Princip zonálního tavení

ANIMACE
č. 6
ZONÁLNÍ TAVENÍ
[EXE]

Koncentrační profil rozdělování příměsi lze podle Pfanna pro první průchod zóny (obr. 8.12) ingotkem popsat rovnicí :

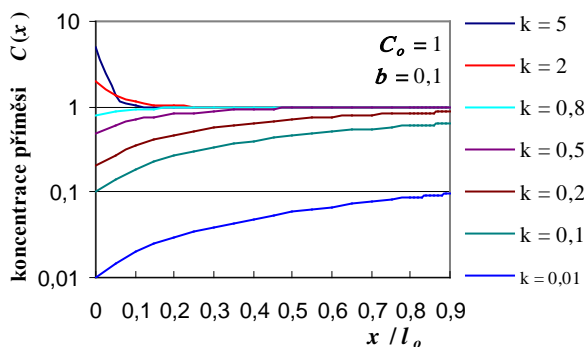
$$C(x) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)], \quad (8.7)$$

- kde $C(x)$ - koncentrace příměsi v utužené části ingotku v místě x po jednom průchodu zóny,
 C_0 - původní koncentrace dané příměsi v celém objemu ingotku,
 b - šířka zóny.
 Pro $x = 0$ opět platí $C(x = 0) = C(0) = k C_0$.

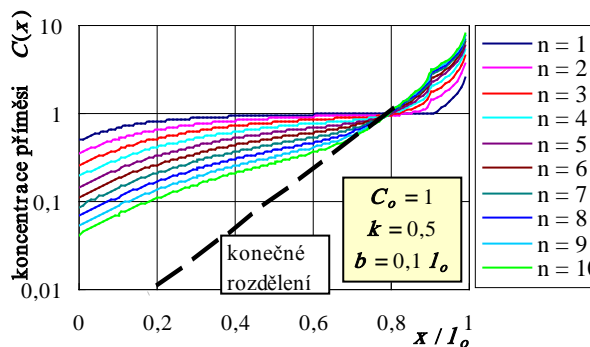
Pro vícenásobné zonální tavení byla na základě zákona o zachování hmoty odvozena rovnice umožňující výpočet koncentrace v krystalu po n -tém průchodu zóny. Rovnice udává vztah mezi změnou koncentrace příměsí v postupující zóně a rozdílem mezi tokem příměsí, který do zóny vstupuje a tokem příměsí, který zónu opouští. Je odvozena za těchto zjednodušených předpokladů: šířka zóny b se nemění, průřez zóny zůstává stálý, k je konstantní, při tuhnutí nenastává změna objemu, promíchávání taveniny je dokonalé a v tuhé fázi není žádná difuze. Finální vztah má tvar:

$$C_n(x) = \frac{k}{b} \left[\int_0^{x+b} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right], \quad (8.8)$$

avšak neplatí pro celou délku ingotku. V okamžiku, kdy fronta natavování zóny dosáhne konce ingotku, probíhá v tomto posledním zbytku taveniny směrová krystalizace.



Obr. 8.12 Koncentrační profily zonálního tavení po jednom průchodu zóny pro různé hodnoty k



Obr. 8.13 Koncentrační profily zonálního tavení po jednom až 10 průchodech zóny pro $k = 0,5$ včetně konečného rozdělení

Z porovnání koncentračních profilů zonálního tavení a směrové krystalizace pro $k < 1$ vyplývá (viz obr. 8.9 a 8.12 např. pro $k = 0,1$), že ochuzení o cizí příměsí je v úzké zóně při zonální rafinaci v důsledku jejího menšího objemu menší než tomu bylo v široce po celé délce rozprostřené matečné tavenině při směrové krystalizaci. V souladu s tím je po jednom průchodu zóny hladina koncentrace cizích příměsí v jedenkrát zonálně přetaveném ingotku vyšší než tomu bylo při směrové krystalizaci.

Na obr. 8.13 je znázorněn charakter rafinačního účinku po jednom až 10 průchodech zóny. Z porovnání se směrovou krystalizací a jejím koncentračním profilem vyplývá, že zonální tavení je účinnou metodou rafinace jen v tom případě, je-li vedena jako vícenásobný rafinační proces. Při něm lze v závislosti na parametrech b , k a l_0 dosáhnout tzv. konečného čili mezního rozdělení.

Nedostatkem zonálního tavení, ale i směrové krystalizace jako rafinačních metod je současná přítomnost příměsí s $k > 1$ i $k < 1$ v základní látce. Je tedy nutno před zvolením těchto metod rafinace vyhodnotit přítomnost všech příměsí v základní látce a jejich možné rozložení vzhledem k hodnotám rozdělovacích koeficientů nebo předem volit jinou metodu jejich odstraňování.

Vyššího účinku lze dosáhnout tzv. zonální rafinací s odvodem materiálu, kdy se ze zonálně rafinované látky odstraňuje postupně např. po každém průchodu zóny její poslední malá část z konce ingotku (při $k < 1$), která je nejvíce obohacena příměsími. Tento postup tedy umožní vyšší výtěžek rafinovaného materiálu. Zonální tavení slouží kromě výroby vysoce čistých látek rovněž k přípravě **mikrolegovaných** částí zónovaných ingotků nebo k **pěstování monokrystalů** vysoce čistých látek (Si, Ge, vysokotavitelné kovy aj.).

8.4 TECHNIKY KRYSTALIZAČNÍCH METOD RAFINACE A VÝROBY MONOKRYSTALŮ

8.4.1 Základní rozdělení

Existuje více než sto technologií sloužících k rafinaci různých typů materiálů, k přípravě krystalů kovů, nekovů, jejich sloučenin a slitin se zadaným obsahem legujících prvků. Krystalické i amorfnní látky lze připravovat z plynné, kapalně nebo tuhé fáze. Krystalizace z taveniny má pro své nesčetné výhody většinou přednost, poněvadž pomocí ní lze získat objemné krystaly definované svým vnějším tvarem, rozměry, stupněm chemické čistoty i strukturní dokonalostí. Většinou slouží tyto krystaly přímo jako vstupní materiály k dalšímu technologickému zpracování (např. výroba integrovaných obvodů, výroba elektrotechnických, elektronických či optoelektronických prvků).

Krystalizační metody, vycházející ze základních zákonitostí směrové krystalizace a zonálního tavení, jsou při vlastní technologické výrobě využívány k rafinaci základní látky na maximální možnou čistotu a k výrobě krystalů s homogenním nebo zadaným rozložením příměsí.

Při konstrukci zařízení pro rafinaci látek krystalizačními metodami je proto třeba navrhnout optimální parametry, které mají vliv na stupeň oddělení příměsí a na čas potřebný k jeho dosažení, zvolit nejvhodnější tvar krystalizační nádoby, způsob ohřevu a ochlazování, mechanismus procesu. Např. při rafinaci zonálním tavením je pro získání požadovaného výtěžku materiálu dané čistoty s nejmenší spotřebou času a s minimálními finančními náklady nutno volit počet průchodů zóny n , délku zóny b , vzdálenost mezi zónami, rychlost postupu zóny v a způsob promíchávání taveniny. Malá délka zóny a malá vzdálenost mezi zónami zkracují čas potřebný pro jednotlivé průchody. Zvětšování rychlosti postupu zóny způsobuje, že efektivní rozdělovací koeficient k_{ef} se v makroprostoru ingotku přibližuje k jedné, takže klesá účinnost procesu.

Při návrhu techniky rafinace je tedy nutno volit tvar a rozměry krystalizátoru, způsob ohřevu, uspořádání procesu, mechanismus posuvu, způsob míchání taveniny, vhodnou atmosféru nebo vakuum.

Klasifikace metod rafinace a výroby krystalů

a) dle polohy krystalizátoru nebo krystalu

- horizontální (obr. 8.14b,d)
- vertikální (obr. 8.14a,c,e,f)

b) dle velikosti objemu roztavené vsázky

- směrová krystalizace
 - Bridgmanova metoda (obr.8.14a)
 - Czochralskiho (CZ) metoda (obr. 8.14c,f)
- zonální tavení
 - v krystalizátoru (obr. 8.14d)
 - metoda visuté zóny - floating zone (FZ) (obr. 8.14e)

c) dle použité atmosféry

- vakuum
- inertní atmosféra (He, Ne, Ar, N₂)
- reakční atmosféra (H₂, N₂, O₂, CO, S₂, As₂, Cl₂, I₂)

d) podle tlaku v tavící komoře

- velmi nízký tlak (vysoké vakuum)
- snížený tlak
- atmosférický tlak
- vysoký tlak (tavení v autoklávu)

e) dle materiálu krystalizátoru (pro zamezení kontaminace krystalu)

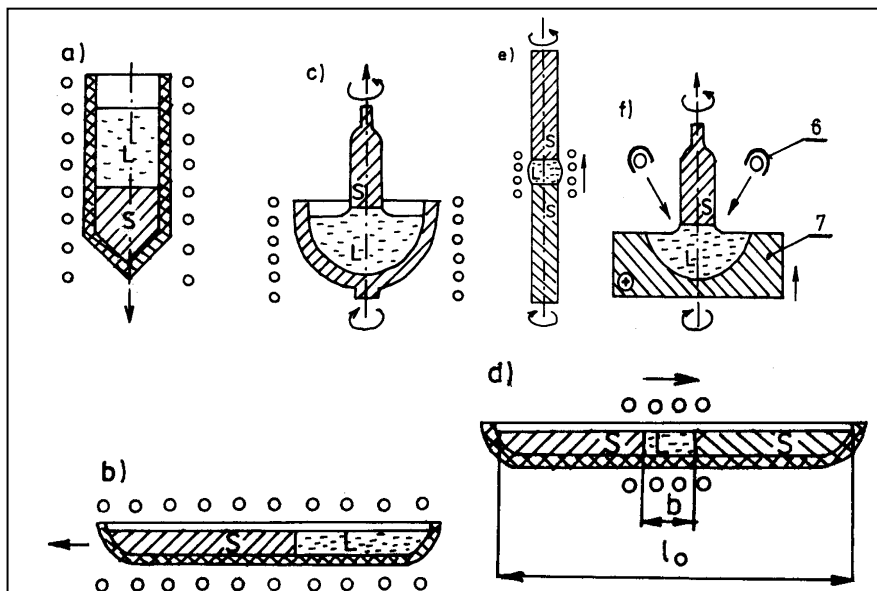
- bezkelímkové metody (FZ) (obr. 8.14e)
- autokelímek (kelímek z téhož materiálu jako krystal) (obr. 8.14 f)
- oxidické materiály (křemen, Al₂O₃ - korund, MgO, CaO, ZrO₂..)
- grafit (pro materiály, které netvoří karbidy)
- měď (měděná, vodou chlazená lodička či krystalizátor)
- nitrid boru (pro polovodičové materiály)
- ušlechtilé kovy (platina, iridium) pro krystaly reaktivních a oxidických materiálů

f) dle způsobu ohřevu

- odporový ohřev
- indukční (vysokofrekvenční a středofrekvenční ohřev)
- plynový ohřev
- elektrický obloukový ohřev
- plazmový ohřev (nízkoteplotní plazma, vysokofrekvenční plazma)
- elektronový ohřev (svazek urychlených elektronů)
- iontový ohřev (svazek iontů)
- ohřev zářením (solární pece, laser)
- vymražování (např. kapalným CO₂)

g) dle způsobu míchání

- rotace kelímku a krystalu
- indukované vysokofrekvenční proudy
- mechanické
- magnetické, elektromagnetické



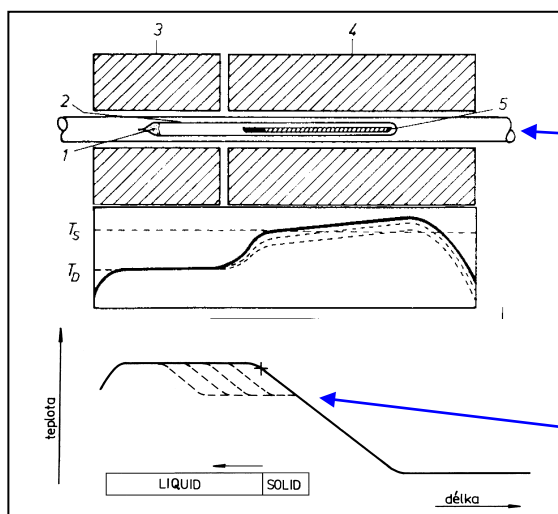
Obr. 8.14 Základní přehled metod přípravy krystalů

- a) Bridgman – Stockbargerova metoda
- b) Směrová krystalizace (horizontální uspořádání)
- c) Czochralskiho metoda (CZ)
- d) Zonální tavení (horizontální uspořádání)
- e) Bezkelímkové zonální tavení - metoda floating zone (FZ)
- f) CZ metoda tavení v autokelímku

8.4.2 Bridgmanova metoda

Je jednou z nejjednodušších, a proto také nejužívanějších způsobů. Existuje v horizontálním či vertikálním uspořádání. Na obr. 8.14a je uvedena varianta ve vertikálním uspořádání se zárodkem ve spodní části, známá pod názvem Bridgmanova - Stockbargerova metoda. Ampule (kelímek) se vsázkou a zárodkem ve spodní části je umístěna v teplotním poli pece. Při pomalém průchodu kelímku s roztaveným kovem strmým teplotním gradientem, dochází k postupné směrové krystalizaci taveniny a tím k růstu krystalu. Používají se tři základní typy uspořádání:

- Kelímek se pohybuje ve stacionární peci z oblasti teplot nutných k natavení kovu do oblasti teplot krystalizace.
- Pohyblivá pec se přemísťuje přes pevně uchycený kelímek (lodičku), což je vhodné zejména pro práci ve vakuu.
- Pec i kelímek s taveninou jsou stacionární (nepohyblivé). Postupné směrové krystalizace se dosahuje řízeným snižováním teploty pece (metoda "Horizontal Gradient Freezing" nebo metoda "Electrodynamic Gradient Freezing") – obr. 8.15.



Obr.8.15a Metoda "Horizontal Gradient Freezing"

- 1 – zásobník lehce prchavé látky (arsen)
- 2 – křemenná ampule
- 3 – nízkoteplotní odporová pec
- 4 - vysokoteplotní odporová pec
- 5 – lodička s taveninou polovodičové sloučeniny GaAs
- T_S – teplota solidifikace (krystalizace) sloučeniny
- T_D – teplota disociace (vypařování) prchavé látky (As)

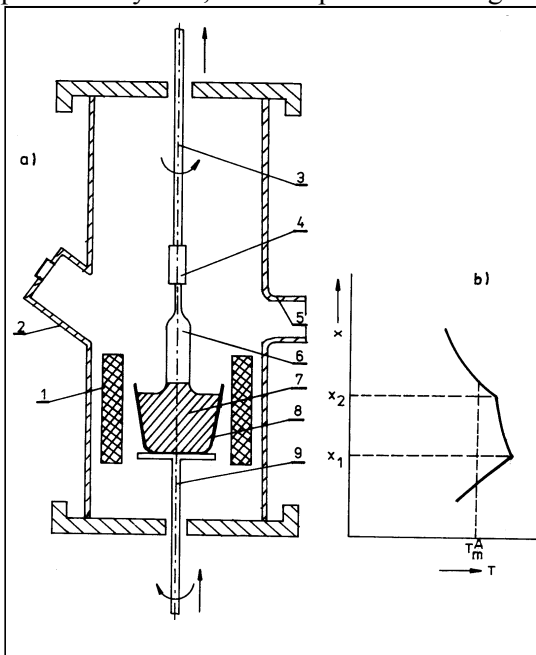
Obr.8.15b Metoda "Electrodynamic Gradient Freezing"

8.4.3 Tažení krystalů z taveniny, Czochralskiho metoda (CZ) přípravy monokrystalů

Princip metody spočívá v tom, že se do taveniny v kelímku ponoří zárodečný krystal, ten se částečně nataví, načež se pomalou rychlostí vytahuje z taveniny – obr. 8.14c a 8.16. Rozložení teploty v příčném průřezu krystalu musí být symetrické vzhledem k ose krystalu, čemuž napomáhá buď rotace zárodku nebo rotace kelímku s taveninou, případně obojího. Rotace krystalu a taveniny zabezpečuje dostatečnou homogenitu taveniny a minimální šířku difuzní vrstvičky na frontě krystalizace. Kelímek s taveninou je umístěn v uzavřeném prostoru pece ve vakuu, dusíku nebo v inertní atmosféře pro zamezení oxidace taveniny. Jako zdroje tepla se používá odporový nebo indukční ohřev. Běžně používané rychlosti tažení bývají v rozmezí $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ při rychlosti rotace 0,1 až 1 s^{-1} . Teplota taveniny v kelímku má být udržována na předepsané hodnotě těsně nad teplotou tání daného materiálu s poměrně velkou přesností $\pm 1 \text{ K}$.

Průběh teplot podél osy kelímku v Czochralskiho krystalizační aparatuře je schematicky znázorněn na obr. 8.16b. Izoterma odpovídající teplotě krystalizace látky leží nad povrchem taveniny. Teplota taveniny v kelímku

vzrůstá směrem dolů ke dnu kelímku. Monokrystalický zárodek i rostoucí krystal slouží k účinnému odvodu tepla od fronty krystalizace. Tvar povrchu taveniny je ovlivňován gravitací a povrchovým napětím taveniny. Rychlost tažení krystalu, rychlost rotace a teplota taveniny v kelímku ovlivňují i tvar fázového rozhraní krystal-tavenina. Při vysoké teplotě taveniny nebo při velké rychlosti tažení leží izoterma tuhnutí výše nad povrchem taveniny, čímž dochází ke zmenšování průměru krystalu. Naopak snížení teploty taveniny a rychlosti tažení vede ke zvětšení průměru krystalu, což se v praxi technologicky využívá.



Obr. 8.16 Schéma Czochralského metody tažení monokrystalů z taveniny

a) řez tavicím zařízením,
b) teplotní profil v ose kelímku.

1-odporový ohřivač, 2-průzor, 3-tažná tyč, 4-držák zárodku, 5-připojení vakuového systému, 6-monokrystal, 7-tavenina, 8-křemenný kelímeček, 9-držák kelímku

Czochralského krystalizační metodou lze získat z taveniny monokrystalu velkých rozměrů (v případě křemíku až průměru 300 mm, délky až 2 m), příp. zadaného geometrického tvaru (deska, trubice). Při přípravě bezdislokačních monokrystalů křemíku se praktikuje tzv. **Dashova metoda (vytvoření krčku)**, kdy v zúžené části mezi zárodkem a vlastním krystalem dochází k anihilaci dislokací ze zárodku. Pro přípravu bezdislokačních krystalů nebo krystalů s nízkou hustotou dislokací je nutno používat výchozí materiál o vysoké chemické čistotě, dokonalý zárodek, nízkou

růstovou rychlost, vhodný axiální teplotní gradient, ploché fázové rozhraní a minimální teplotní gradienty v radiálním směru. Výhodou této metody je, že růstové podmínky lze poměrně snadno kontrolovat, regulovat a automatizovat. Při vlastním tažení se pomocí kamery snímá průměr taženého krystalu a na jeho změny se reaguje změnami příkonu topných elementů. Krystal roste ve volném prostoru, takže odpadájí potíže s kontaminací i nesnáze spojené s růstem monokrystalů v kelímku či lodičce (vznik mechanických pnutí v krystalu při tuhnutí a chladnutí, obtížná manipulace s krystalem atd.). Koncentrační profil příměsí po délce krystalu je analogický s koncentračním profilem směrové krystalizace. Krystalu připravené Czochralského metodou (CZ) mívají však často vrstevnatou strukturu, tj. příčné růstové chemické nehomogenity, což bývá zapříčiněno fluktuací teploty taveniny u fázového rozhraní způsobenou nedokonalostí regulátorů teploty nebo vztlakovou konvekcí.

Czochralského metoda LEC s krycí taveninou (Liquid Encapsulated Czochralski)

Existují rovněž CZ tažící zařízení, pracující s přetlakem 6 až 20 MPa. Tím je umožněna např. příprava sloučeninových monokrystalů s vysokým tlakem par při teplotě tání sloučeniny (GaP, GaAs).

Odpařování roztavených a těkavých složek se zamezuje překrytím hladiny taveninou látky, která nereaguje s materiálem určeným pro tažení materiálu. **Kapalný uzávěr** na tavenině zamezuje jednak úniku těkavých složek a zároveň chrání taveninu před kontaminací z okolního prostředí. Jako vhodný krycí materiál slouží např. B_2O_3 , CaO, $CaCl_2$, $BaCl_2$, KCl... Metodou LEC se připravují monokrystalu GaAs, GaP, HgTe a další.

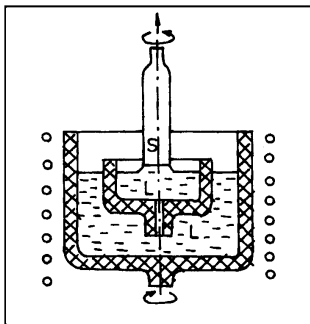
Příprava monokrystalů s homogenním nebo zadaným rozdělením příměsí

Monokrystalu s homogenním rozdělením příměsových či legujících prvků v axiálním směru v makroobjemu ingotku při směrové krystalizaci lze v podstatě získat dvěma způsoby založenými na:

- zachování konstantní koncentrace příměsí v blízkosti fronty krystalizace za podmínky $k_{ef} = \text{konst.}$,
- programované změně k_{ef} v procesu růstu monokrystalu.

U prvního způsobu lze konstantní obsah prvku v tavenině zajistit jejím vnějším napájením z tuhé, kapalné nebo plynné fáze předem vypočteného složení. Metoda plovoucího kelímku u CZ metody (obr. 8.17) spočívá v tom, že konstantní koncentrace prvku ve vnitřní nádobě, kde dochází ke krystalizaci, je zajištěna díky neustálému přívodu taveniny z vnějšího kelímku. Koncentrace příměsí ve vnějším i vnitřním kelímku a poměry mezi jejich rozměry jsou určeny hodnotou k_{ef} . Tím lze dosáhnout konstantní koncentrace příměsí po celé délce krystalu. Podobně lze provádět i homogenizaci při zonálním tavení (metoda startovací vsázky).

Druhý způsob využívá Burtonovy-Primovy-Slichterovy rovnice (8.3), podle níž lze hodnotu k_{ef} ovlivňovat změnou krystalizační rychlosti a rychlosti rotace krystalu a kelímku, tedy nucenou konvekcí v tavenině. Návrh programu pro získání homogenně legovaného krystalu v axiálním směru spočívá v určení závislosti rychlosti krystalizace a rotace na době tažení nebo na délce krystalu. Tento způsob lze vhodně kombinovat s metodou



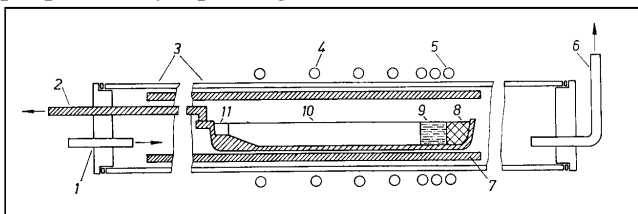
plovoucího kelímku, kde vhodnou volbou tvaru vnitřního kelímku můžeme získat monokrystaly s programovaným rozdělením prvků. Podobně se připravovaly z taveniny tažením orientované dendritické pásky polovodičů.

Obr. 8.17 CZ metoda plovoucího kelímku

8.4.4 Techniky zonálního tavení

Horizontální zonálního tavení

Zařízení pro rafinaci kovů horizontálním zonálním tavením v lodičce sestává ze tří částí: lodičky se vsázkou, zdroje ohřevu schopného vytvořit úzkou roztavenou zónu ve vsázce a mechanismu pohybu lodičky nebo zdroje ohřevu – obr. 8.18. Materiál lodičky a atmosféra v peci nesmí kontaminovat tavený kov. Při výrobě monokrystalů se před vlastní vsázkou umísťuje do lodičky orientovaný zárodek, přičemž je nutné udržovat konstantní délku zóny během celého, případně i několikrát opakovaného průchodu zóny vzorkem. K udržení konstantní délky zóny přispívá strmý teplotní gradient na obou koncích roztavené zóny.

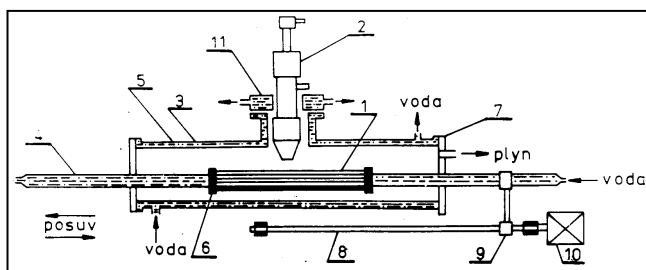


Obr. 8.18 Aparatura pro horizontální zonální tavení a přípravu monokrystalů germania

1 - přívod plynu (Ar, Ar + H₂), 2 - držák lodičky, 3 - křemenná trubka, 4, 5 - indukční cívky, 6 - odfuk plynu, 7 - grafitová trubka, 8 - polykrystalická Ge tyč, 9 - roztavená zóna, 10 - monokrystal Ge, 11 - zárodek.

Jako zdroje ohřevu mohou sloužit odporový ohřev, vysokofrekvenční indukované proudy, elektrický oblouk, elektrickým polem urychlený svazek elektronů, proud fotonů (laser), fokuzovaná sluneční energie (solární ohřev) aj. Při zonálním tavení vysokotavitelných kovů se nejčastěji používá elektronový nebo plazmový ohřev zabezpečující vysoké teploty a dobré řízení procesu. U kovů se střední teplotou tání se uplatňuje indukční ohřev. Homogenitu taveniny lze zajistit elektromagnetickým mícháním.

K výrobě speciálních slitin a zejména v metalurgii vysoce čistých kovů se s výhodou využívá **plazmového ohřevu**. Plazma vzniká termickou ionizací plynů - argonu, dusíku, vodíku a dalších inertních plynů v elektrickém oblouku. Jako generátory nízkoteplotního plazmatu jsou využívány plazmové hořáky, které pracují s elektrickým obloukem koncentrovaným tryskou a aerodynamickým spoluúčinkem proudících plynů. Na VŠB-TU Ostrava byl vyvinut plazmový hořák s plynulou stabilizací elektrického oblouku, který hoří mezi vodou chlazenou katodou vyrobenou z thoriovaného wolframu a mezi tryskou zhotovenou z mědi, sloužící jako anoda, případně anodu tvoří vodivá vsázka (obvykle kovová). Jiné typy plazmových hořáků (plazmatrony) využívají **ionizace plynu** ve vysokofrekvenčním poli pracujícím s frekvencemi až několika desítek MHz.



Obr. 8.19 Schéma zařízení pro plazmové tavení kovů a přípravu speciálních slitin

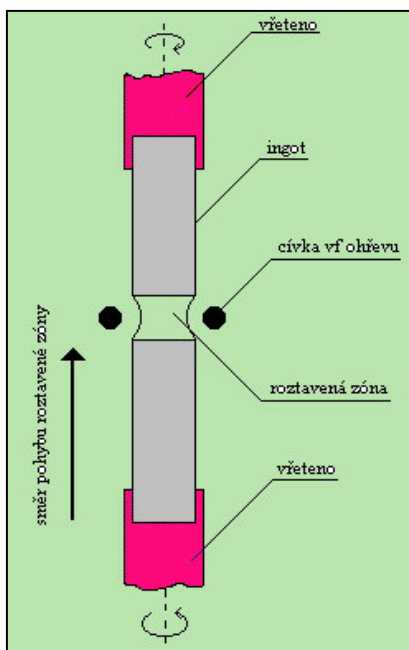
1-krystalizátor, 2-plazmový hořák, 3-vnější plášť, 4-nosná trubka, 5-vnitřní plášť, 6-čelo krystalizátoru, 7-příruba pece, 8-vodicí šroub, 9-unášec, 10-elektromotor, 11-chladič

Na katedře neželezných kovů, rafinace a recyklace VŠB-TU Ostrava byla pro speciální aplikace při přípravě vysoce čistých kovů metodou zonálního tavení vyvinuta a postavena plazmová pec s horizontálním měděným vodou chlazeným krystalizátorem pracující s **nízkoteplotním plazmatronem** (obr. 8.19). Lze na ní přetavovat kovy se střední teplotou tání (Fe, Co, Ni) i vysokou teplotou tání (Ti až Mo) a speciální vysoce legované slitiny (Fe-N, Ni-Ti, Al-Fe-Mo aj.), které nelze mnohdy jinými technikami připravit zejména pro vysokou prchavost (těkavost) složek (např. Cr). Tato pec pracuje s mírným přetlakem atmosféry ionizovaného plynu nebo směsi plynů (Ar, Ar+N₂, Ar+H₂) a umožňuje v plazmovém oblouku dosažení teplot až 10000 K.

Plazmový ohřev se využívá stále více k intenzifikaci metalurgických procesů, pro rafinaci kovů i přípravu monokrystalů vysokotavitelných kovů, slitin a sloučenin. Plazmatvorný plyn zabezpečuje i dodatečnou rafinaci

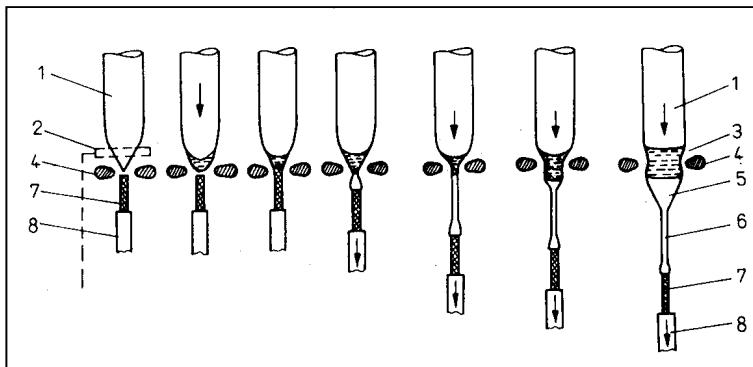
kovu reakcemi $Ar^+ + e^-$ s lázní, reakcemi kyslíku a vodíku v plazmě s příměsovými prvky v tavenině a odplyňování prchavých látek z přehřáté lázně.

Vertikální zonální tavení – metoda FZ



Obr. 8.20 Princip metody FZ

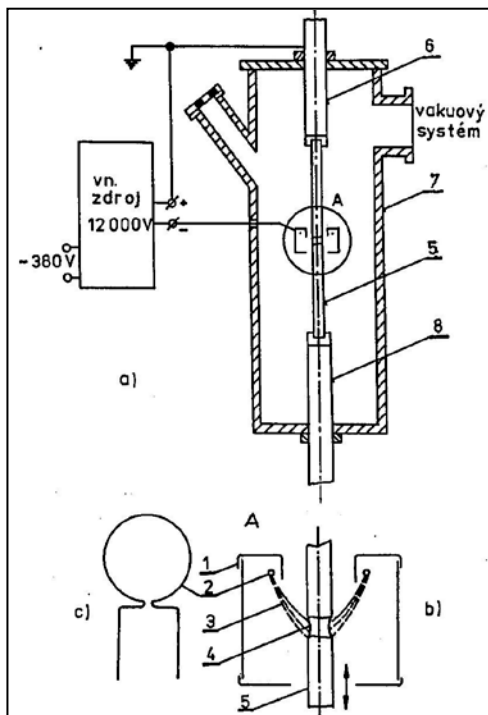
Bezkelímkové zonální tavení - **metoda visuté zóny** (anglicky **floating zone**) známá pod zkratkou **FZ** (obr. 8.20) - je jednou z neefektivnějších a nejrozšířenějších metod rafinace a přípravy krystalů reaktivních látek a vysokotavitelných kovů. Vytvoření úzké roztavené zóny se realizuje např. vysokofrekvenčním, elektronovým, laserovým, solárním ohřevem...



Obr. 8.21 Postup při výrobě monokrystalů křemíku zonálním tavením s vysokofrekvenčním indukčním ohřevem (metoda FZ)

1 - polykrystalická tyč, 2 - grafitový susceptor, 3 - zóna, 4 - induktor, 5 - rostoucí monokrystal, 6 - krček (Dashovo zúžení), 7 - zárodek, 8 - držák zárodku.

Metodou elektronového zonálního tavení (obr. 8.22) ve vysokém vakuu za použití vhodných orientovaných zárodků lze připravovat monokrystaly křemíku i řady reaktivních a vysokotavitelných kovů - W, Mo, Ta, Nb, V, Zr, Ti, Re. Zóna je držena ve vznosu především silami povrchového napětí. Stabilita zóny je závislá na gravitaci, na povrchovém napětí a hustotě taveniny, na koncentraci příměsí i na směru pohybu zóny. K udržení stability zóny se využívá vnějšího magnetického pole s tzv. podpůrnou frekvencí. Podobně se provádí postupné natavování vrstev na původní monokrystalickou tyč.



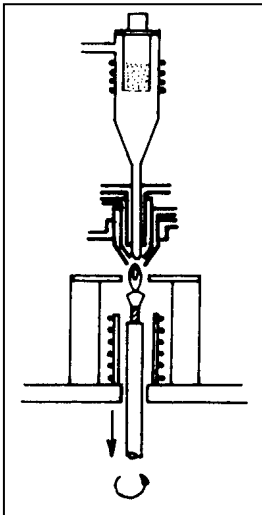
Obr. 8.22 Schéma zařízení pro elektronové zonální tavení ve vysokém vakuu metodou visuté zóny (FZ)

a) řez tavicím zařízením,
b) řez fokuzčním systémem,
c) tvar wolframové katody,
1 - fokuzční systém z Mo plechů,
2 - katoda (W drát průměru 0,5 mm),
3 - svazek elektronů,
4 - roztavená zóna,
5 - kov určený k tavení,
6 - horní držák tyče,
7 - plášť recipientu,
8 - dolní držák tyče.

Při elektronovém zonálním tavení hrají kromě efektu zonální rafinace významnou roli i druhotné procesy. Patří k nim vylučování plynů a vypařování příměsí s vysokou tenzí par v podmínkách pracovního vakuu 10^{-3} až 10^{-5} Pa. Monokrystaly kovů získané touto metodou nebývají příliš dokonalé, zvláště při velkých průměrech tyče. V průběhu růstu krystalu i při jeho chladnutí existují ve vzorku značné teplotní gradienty, fázové rozhraní krystal-tavenina bývá zakřivené, čímž vznikají v krystalu mechanická pnutí. Tímto způsobem byly vypěstovány monokrystaly W, Mo, Ta a Nb s velkými, málo desorientovanými subzrny a s hustotou dislokací $< 10^4 \text{ cm}^{-2}$ uvnitř subzrn.

8.4.5 Speciální krystalizační techniky

Verneuilova metoda



Patří mezi nejstarší krystalizační metody pro výrobu monokrystalů oxidů, zejména syntetických rubínů, safírů apod. Dodnes je aktivně průmyslově využívána. Nad horní částí plazmatronu je umístěna v zásobníku s vibračním podavačem vsázka ve formě jemného prášku. Zásobník nálevkovitě vyústí do soustavy trysek kyslíko-vodíkového hořáku. Osou trysky je regulovaně sypan prášek, který se teplem plamene taví a dopadá na zárodek ohříváný tímto plamenem. Rotační a translační pohyb držáku zárodka zabezpečuje potřebnou rychlost růstu monokrystalu. Přídavné pece slouží k postupnému ochlazování vypěstovaného monokrystalu. Výběr látek je omezen především na oxidické materiály, zejména keramického charakteru. I přes zdokonalení je mezní hranice strukturní dokonalosti vyrobených monokrystalů nižší než například u metody využívající fotonový ohřev. Fotonový ohřev je založen na fokuzaci paprsku výkonného světelného zářiče (plazmatronu, ev. Slunce) do krystalizačního prostoru.

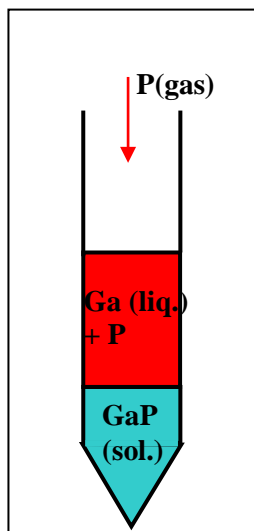
Obr. 8.23 Verneuilova metoda pro přípravu monokrystalů oxidů

Příprava monokrystalů z plynné fáze, metoda VLS (Vapor-Liquid-Solid)

Na krystalické podložce se nachází kapka rozpouštědla, kterou při dané teplotě dosycujeme pomocí chemické transportní reakce, čímž se vytvoří přesycený roztok. Vzniklý koncentrační gradient vede k difuzi v této kapce a ke krystalizaci na podložce. Výsledkem je růst hrotovitého monokrystalu "**whiskeru**", na jehož vrcholu je rozpouštědlo.

Prvním stadiem růstu těchto krystalů je tvorba zárodků. Při přípravě krystalů z plynné fáze je podmínkou pro růst zárodků nezbytné přesycení páry. Podle soudobých představ o mechanismu růstu krystalů, probíhá připojování atomů ke krystalu po stupíncích vytvořených šroubovou dislokací. V tomto případě tvorba těsně uspořádané roviny se nikdy neukončí a vede ke spirálovému růstu whiskeru. Teoreticky stačí pro růst krystalu při malém přesycení jediná šroubová dislokace. Krystalizací z plynné fáze byly získány whiskery Ge, Si, Fe, Sn, Zn, Ag, Cu, Ni atd. s mechanickou pevností blízkou teoretické hodnotě.

Monokrystaly vysokotavitelných kovů s nízkou tenzí par se s výhodou pěstují z plynných fází jejich těkavých sloučenin. Přitom se využívá chemických transportních reakcí látek v plynném stavu (metoda CVD – Chemical Vapor Deposition) na povrchu podložky krystalu. Tímto způsobem byly získány např. i monokrystaly W, Mo, Nb, Ta a dalších vysokotavitelných kovů. Jako výchozí látky se používají jejich halogenidy, např. chloridy či fluoridy. Princip metody spočívá v tom, že chlorid nebo fluorid příslušného vysokotavitelného kovu se umístí do evakuovaného prostoru a ohřevem se převede do plynné fáze. Např. proudem vodíku se páry hexachloridu wolframu WCl_6 vedou k nahřátému wolframovému vláknu (cca 1000 °C), kde dochází k redukci WCl_6 , přičemž se vyredukovaný wolfram usazuje na žhavém vlákne. Při volbě vhodných rychlostí ochlazování, teplotních a koncentračních poměrů vyrůstá na zárodku monokrystal. Současnou redukcí směsí chloridů byly získány i slitiny typu W-Mo, Mo-Nb, W-Nb i supravodivé vrstvy Nb_3Sn na kovové podložce.



Metoda SSD (syntéza difuzí rozpuštěné látky)

SSD (Synthesis – Solution – Diffusion) se používá velice často pro syntézu a přípravu krystalů polovodičových sloučenin. Klasickým případem je výroba monokrystalů stechiometrické sloučeniny fosfidu galia (GaP) pro laserové LED diody. Princip metody – viz obr. 8.24. V uzavřené ampuli se nachází v kelímku nasycený roztok fosforu v tavenině galia. Spodní část kelímku má krystalizační teplotu a horní část se nachází při vyšší teplotě. V důsledku toho lze zabezpečit dosycování této taveniny parami fosforu z vnějšího zásobníku čistého fosforu, který se nachází v kondenzační zóně. Krystalizace probíhá takto: Fosfor reaguje s přebytkem Ga na povrchu taveniny a rozpouští se v ní (Solution), protože je zde vyšší teplota. Fosfor dále difunduje do spodní části kelímku (Diffusion), čímž se vytváří potřebné přesycení a dochází ke krystalizaci za tvorby GaP (Synthesis) – viz obr. 3.6. Pohybem ampule vhodnou krystalizační rychlostí lze zabezpečit izotermní krystalizaci.

Obr. 8.24 Princip metody SSD

Příprava krystalů z tuhé fáze - rekrystalizační metody

Fyzikální podstata rekrystalizace spočívá v překonání meziatomárních vazeb v deformované krystalické mřížce, v tvorbě zárodku nových zrn a jejich následnému růstu přechodem atomů z porušených míst do termodynamicky stabilnějších poloh vznikem relativně dokonalých krystalitů. Při rekrystalizaci dochází k snížení vnitřních pnutí. Intenzita růstu zrn je přímo úměrná výchozí čistotě kovu. Rozměr zrn po rekrystalizačním žhání značně závisí na stupni předchozí plastické deformace. Maximální růst zrn je pozorován při malých, tzv. **kritických stupních deformací** (2 až 10 %), avšak i při deformacích nad 90 %.

Rekrystalizační metody přípravy monokrystalů ve formě vláken, drátů a pásků lze rozdělit na:

- metody využívající **polymorfni přeměny** kovu v tuhém stavu Fe, U, Ti, Zr, lantanoidy,
- metody rekrystalizačního žhání kovů po kritickém stupni (5 až 10 %) **plastické deformace** (Al, W) nebo po 80 až 95 % deformaci (Mo, Ti...),
- metody **sekundární rekrystalizace** využívající intenzivního růstu zrn krystalu při určitém teplotním gradientu po nalegování vhodných vysokotavitelných jemně disperzních částic (např. ThO₂ ve W...), čímž se zabrání růstu dalších parazitních zrn.

Rychlá solidifikace

Kovy při ochlazování z taveniny krystalizují při jejich teplotě tání, u slitin při teplotě likvidu. Jakmile se však překročí rychlost ochlazování $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, pak se teoreticky omezí pohyblivost atomů tak, že utuhnou amorfne – zachovávají si atomovou stavbu taveniny. V současné době se technicky dosahuje rychlostí ochlazování 10^6 až $10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, a proto jen u některých kovových systémů lze dosáhnout amorfního stavu jako např.:

kov – metaloid:	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇ , Au ₈₁ Si ₁₉ ,
kov – kov:	Cu ₆₀ Zr ₄₀ , Ni ₆₀ Nb ₄₀ .

Při procesu rychlé solidifikace se vstřikuje paprsek taveniny mezi dva rychle rotující měděné a intenzivně ochlazované válce. Mezi válci utuhne v několika mikrosekundách amorfni (či mikrokystalický) kovový pásek o tloušťce několika μm a šířce několika cm, který je v podstatě vystřelován do prostoru za válci – viz také kap. 7.4.1.

Amorfni kovy, tzv. kovová skla vznikající při rychlé solidifikaci, jsou materiály homogenni (bez přítomnosti hranic zrn) a vyznačují se vysokou pevností a pružností. Na rozdíl od klasických skel je lze deformovat tlakem až o 50 %. Mají zvýšenou korozní odolnost, jsou elektricky vodivé a snadno se magnetizují a vzhledem k malým magnetickým ztrátám nahrazují již dnes v transformátorech klasické trafoplechy. Při ohřevu nad rekrystalizační teplotu může však u amorfni materiálů docházet i k jejich změně na krystalický stav. Výsledkem těchto technologií rychlého tuhnutí jsou kromě kovových skel i nové strukturální varianty mikrokystalických látek s velikostí zrn pod 1 μm.

Procesy rychlé solidifikace se dnes zpracovávají nejen magneticky měkké materiály, ale modifikují se např. i vlastnosti hliníkových slitin na bázi superduralu Al-4,5Cu s obsahy 1 až 3 % Li. U hliníku lze dosáhnout i vyššího stupně rozpustnosti Fe, Ni a Mn (3 až 8 %), zvyšuje se rozpustnost Cr, Zr a Co v mědi a u oceli lze dosáhnout vyšší rozpustnosti C, B, Si a P. Podobně lze pro speciální aplikace připravovat inovované typy disperzně zpevněných materiálů s vyšší koncentrací ultrajemných precipitátů. Procesy rychlé solidifikace prezentují i trendy pro materiály s aplikací stopových prvků a kovů vzácných zemin v perspektivních oblastech elektrotechnických a mikroelektronických materiálů.

8.5 EPITAXNÍ TECHNOLOGIE

Princip: růst tenké monokrystalické vrstvy na podložce (substrátu)

Epitaxní růst umožňuje připravit:

- krystalograficky velmi dokonalé monokrystalické vrstvy, mnohem kvalitnější než např. objemové krystaly vypěstované z taveniny; to je dáno hlavně nižší teplotou při růstu vrstev,
- velmi tenké vrstvy, silně často jen několik atomových rovin,
- dokonale (atomárně) spojené různé polovodičové materiály, které mají minimum defektů nejen ve vrstvách, ale i na rozhraní, tedy použitelné heterostrukтуры.

Podmínky růstu vrstev:

- 1) přítomnost přesyceného roztoku nebo nasycených par nad povrchem podložky,
- 2) doba růstu závisí na požadované tloušťce vrstvy,
- 3) shodný typ mřížky podložky a vrstvy,
- 4) minimální rozdíly v parametrech krystalové mřížky materiálu podložky a vrstvy (splněno u homogenních přechodů Si – Si).

Základní rozdělení dle vztahu vrstva – podložka:

1. **Homoepitaxe** – podložka (P) a vrstva (V) mají shodné makrosložení (V je mikrolegována)
2. **Heteroepitaxe** – podložka a vrstva mají různé chemické složení
3. **Rheotaxe** – P je kapalina (tavenina), V – tuhá fáze
4. **Grafoepitaxe (diataxe)** – P je amorfni látka (sklo) s upraveným povrchem

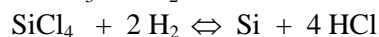
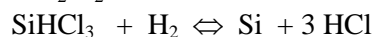
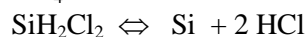
Základní rozdělení dle technologie:

1. **Vapor phase epitaxy (VPE)** – epitaxe z plynné fáze neboli plynná epitaxe (Si, Ge)
2. **Metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE)** – epitaxe z organokovových sloučenin
3. **Liquid phase epitaxy (LPE)** – kapalná epitaxe (GaAs, GaP)
4. **Solid state epitaxy (SSE)** – epitaxe z pevné fáze
5. **Laser epitaxy (LE)** – laserová epitaxe
6. **Molecular beam epitaxy (MBE)** – epitaxe molekulárním svazkem

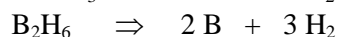
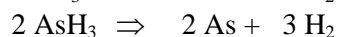
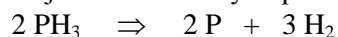
8.5.1 Vapor Phase Epitaxy (VPE)

Epitaxní růst Si je proces nanášení neboli depozice monokrystalických vrstev Si na monokrystalické Si desky při teplotě okolo 1200 °C. Epitaxní vrstvy Si se používají u všech bipolárních integrovaných obvodů (IO). Na Si deskách se vytvářejí různé struktury integrovaných obvodů (IO), tj. polovodičové prvky – tranzistory, diody i pasivní prvky – rezistory, kondenzátory aj. Tloušťka epitaxních vrstev Si bývá v rozmezí 5 až 15 μm, měrný elektrický odpor 1 ÷ 5 Ωcm. Typ vodivosti může být shodný nebo opačný než typ vodivosti Si desky.

Epitaxní vrstvy Si se vyrábějí výhradně chemickou depozicí z plynné fáze. Tato metoda se označuje zkratkou **CVD** neboli **Chemical Vapor Deposition**. Výchozími reakčními složkami jsou chlorid křemičitý SiCl₄, trichlorsilan SiHCl₃ nebo silan SiH₄ a vodík H₂. Jako dopant se používá fosfin PH₃, arsin AsH₃, diboran B₂H₆. Chemické reakce probíhají při teplotách 950 až 1200 °C podle druhu reagentu obsahujícího Si:



Rozkládají se i sloučeniny dopantů:



Vlastnosti reakčních složek:

CHLORID KŘEMIČITÝ - nehořlavá kapalina, teplota varu 57 °C. Rozkládá se bouřlivě vodou za vzniku SiO₂ a HCl.

Vzniklý vlhký chlorovodík HCl je velmi korozivní. SiCl₄ se uchovává v nerezových kontejnerech. Z hlediska elektricky aktivních nečistot je čistota SiCl₄ velmi vysoká. Měrný elektrický odpor epitaxní vrstvy Si připravené bez dotace fosfinem je okolo 500 Ωcm. SiCl₄ je do epitaxního zařízení odpařován probubláváním vodíkem.

VODÍK - hořlavý a výbušný plyn. Meze výbušnosti se vzduchem 4 ÷ 74 obj. % H₂. Vodík tvoří hlavní složku reakční směsi.

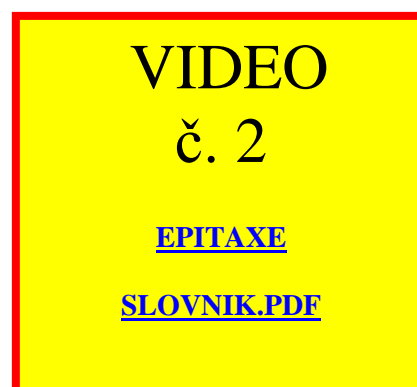
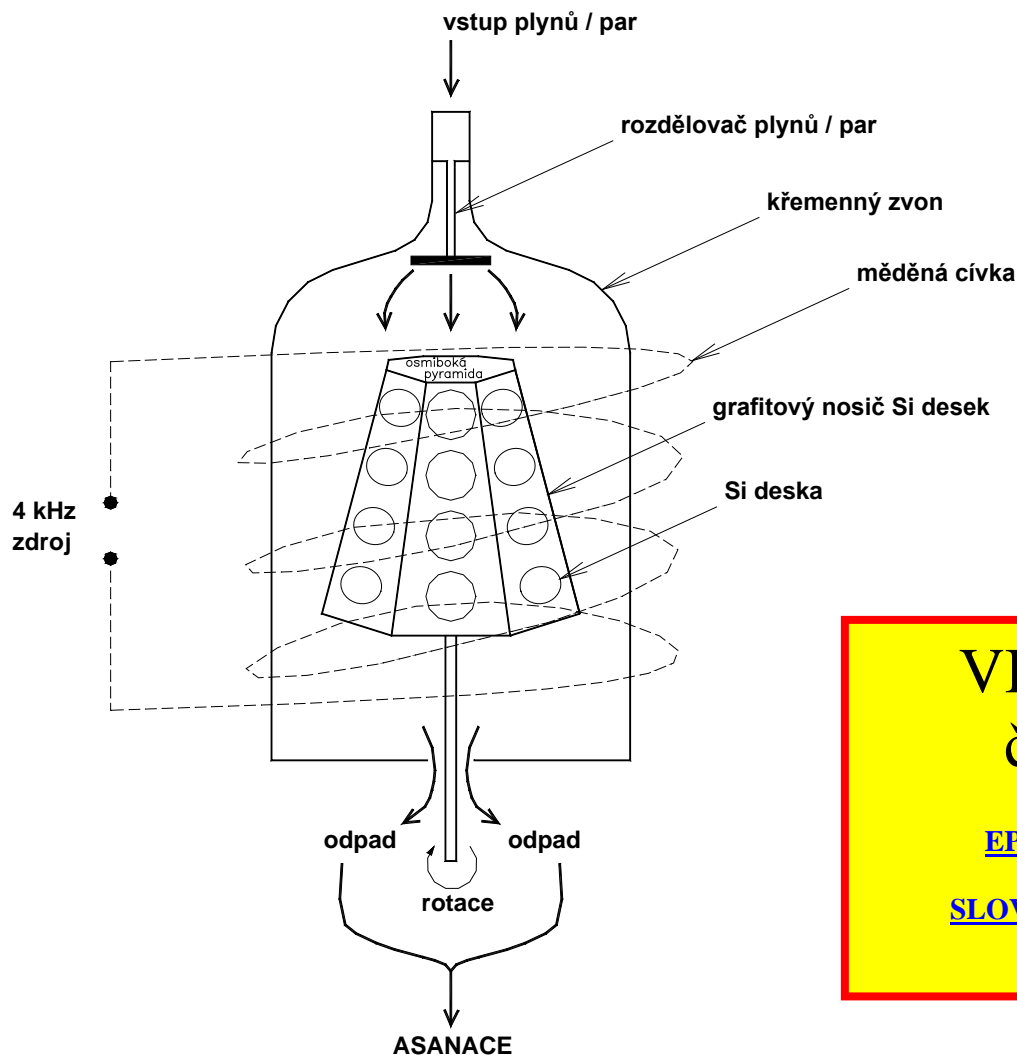
Musí být proto extrémně čistý. Čištění vodíku se provádí v kryogenní čističce. Její princip je založen na adsorpci nečistot na aktivním uhlí při teplotě bodu varu kapalného dusíku, tj. při -196 °C. Po vyčištění je celkový obsah nečistot nižší než 10⁻⁵ obj. %, neboli čistota H₂ je lepší než 99,99999 obj. %.

FOSFIN - je velmi toxický plyn. Uchovává se v ocelových tlakových láhvích zředěný vodíkem na obsah 0,003 obj. %. I v této koncentraci je zdraví velmi nebezpečný.

CHLOROVODÍK - HCl je nehořlavý, velmi kyselý plyn, který se uchovává zkapalněný v ocelových tlakových nádobách.

Pokud je i nepatrně vlhký, je silně korozivní.

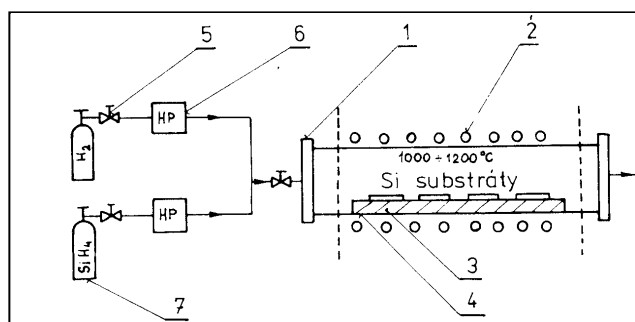
Dalšími reagenty mohou být **ARSIN** (AsH₃) nebo **DIBORAN** (B₂H₆) aj.



Obr. 8.25 Zařízení pro depozici epitaxních vrstev Si (závity indukční cívky jsou těsně vedle sebe)

Křemíková epitaxe je technicky nejnáročnější chemický proces v technologii výroby čipů

Srdcem epitaxního zařízení je **reaktor**. Existují různé typy epitaxních reaktorů. Jedním z nejběžnějších typů moderních velkokapacitních reaktorů je barelový reaktor (obr. 8.25), ale také horizontální reaktory s rotujícím jedno- nebo vícedeskovým talířem. Reaktor je tvořen nosičem Si desek vyrobeným z velmi čistého grafitu (99,9995 %), pokrytým 100 μm tlustou ochrannou vrstvou z karbidu křemíku SiC (99,9999 %). Grafitový nosič Si desek ve tvaru víceboké pyramidy je umístěn v křemenném zvonu. Okolo zvonu je navinuta měděná cívka, která zprostředkovává ohřev grafitu a tedy i Si desek indukčními proudy o frekvenci 4000 Hz. Do zvonu shora proudí reagující látky, tj. H₂ (proplach reaktoru), H₂ + HCl (očistění povrchu křemíkových desek leptáním vysoce čistým plynným chlorovodíkem), H₂ + SiCl₄ + PH₃ (vlastní epitaxní růst), H₂ a nakonec inertní N₂ (proplach reaktoru a chlazení). Nezreagované odpadní plyny a páry se zkrápějí vodou, která z vodíku odstraní více než 99,9 % SiCl₄ a HCl. Teplota Si desek při depozici se měří pyrometrem přes průzory v induktoru. Proces epitaxe probíhá rychlostí asi 0,7 μm/min. Průtok vodíku je 300 l/min.



Obr. 8.26 Horizontální reaktor pro VPE Si

- 1 – ocelová příruba
- 2 – vysokofrekvenční induktor
- 3 – grafitová podložka
- 4 – křemenný reaktor
- 5 – ventil
- 6 – průtokoměr plynů
- 7 – tlaková láhev

Horizontální reaktory s rotujícím jedno- nebo vícedeskovým talířem používají ohřev buď radiační (rošty halogenových žárovek jsou umístěny nad i pod křemenným reaktorem) nebo indukční – viz obr. 8.26. Jejich předností je vysoká homogenita a vysoká reprodukovatelnost parametrů deponovaných vrstev dosahovaná zejména konstrukcí injektorů plynné směsi, rotací Si desek a používáním intenzivně chlazených křemenných trubíc s malou výškou (malá vzdálenost mezi deskami a horní stěnou reaktoru omezuje nehomogenitu proudění vznikající v prostoru nad Si deskami vlivem přirozené konvekce). Nevýhodou těchto reaktorů je nižší produkční kapacita.

Kvalita epitaxních vrstev Si

V epitaxní vrstvě Si na Si deskách se vytvářejí polovodičové struktury, které jsou srdcem IO. Proto jsou požadavky na epitaxní vrstvy Si velmi přísné. Kvalitativní požadavky lze definovat takto:

1) Minimální rozptyl rezistivity

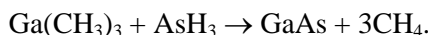
2) Minimální rozptyl tloušťky.

Co nejnižší rozptyl rezistivity a tloušťky epitaxní vrstvy se dosáhne vhodným teplotním profilem na grafitovém nosiči Si desek a přísně symetrickým prouděním vodíku s reakčními složkami podél grafitového nosiče Si desek.

3) Minimální hustota objemových a povrchových defektů

8.5.2 Epitaxe z organo-kovových sloučenin (MOVPE)

Dnes je nejrozšířenější a nejvýznamnější plynná epitaxe z organokovových sloučenin MOVPE (Metal Organic VPE). MOVPE je technologie, která dává podobné výsledky jako MBE, ale umožňuje připravovat širší škálu materiálů a má podstatně vyšší výkon, vhodný i pro průmyslové využití. Její význam je závislý na dostupnosti organo-kovových sloučenin v extrémní čistotě a na porozumění složitého procesu tvorby vrstev, při němž hrají značnou roli i chemické reakce v těsné blízkosti vznikající vrstvy. Polovodičový substrát je zahříván v reaktoru, kterým protéká směs plynů. Největší podíl ve směsi má nosný plyn, kterým je většinou H₂ nebo N₂. Do nosného plynu jsou přimíchávány molekuly obsahující atomy potřebné pro epitaxi požadovaného polovodiče. Výsledná rovnice reakce pro růst vrstvy GaAs:



Pokud chceme dosáhnout epitaxních vrstev n-typu nebo p-typu, musíme do směsi plynů při epitaxi přidat ještě nepatrné množství jiných vhodných prekurzorů. Silan (SiH₄) lze použít jako n-typový dopant pro vrstvy GaAs. Si se totiž při epitaxním růstu zabudovává v krystalové mříži na místa Ga a působí proto jako příměs typu n. Silanu se však do směsi plynů připouští jen velice málo, v krystalu totiž musí být řádově asi 1 atom Si na 100000 atomů Ga a As. Jako příměs typu p můžeme použít tetrachlor methan (CCl₄), který je zdrojem uhlíku. Uhlíkové atomy se zabudovávají na místa As.

8.5.3 Liquid phase epitaxy (LPE) – kapalná epitaxe

Dvojitá heterostruktura (GaAl)As/GaAs a (GaIn)(AsP)/InP ternárního a kvaternárního typu je základem většiny moderních optoelektronických zdrojů záření, které pracují v infračervené oblasti. Její kvalita přímo určuje účinnost přeměny elektromagnetické energie na optickou, určuje statické a dynamické parametry luminiscenčních a laserových diod, degradaci a tím životnost zdrojů záření a mnoho dalších parametrů. Zvládnutí technologie přípravy vrstev vyžaduje v první řadě kvalitní monokrystalickou podložku s minimální hustotou dislokací, s dokonalou krystalografickou mřížkou, vhodnou orientací a s dalšími elektrickými a optickými vlastnostmi. LPE převládá v průmyslové výrobě (hlavně pro přípravu LED diod) a podařilo se pomocí ní připravit i kvantové jámy, nehodí se však pro přípravu složitějších mnohonásobných kvantově rozměrných struktur nebo systému s řízenou změnou složení.

Princip LPE:

Základní technologií přípravy dvojité heterostruktury je epitaxní růst z kapalně fáze. **Kapalnou epitaxi můžeme definovat jako růst vrstev na monokrystalicky orientovaném substrátu z taveniny.** K tomu je třeba připravit za dané teploty nasycený roztok potřebných látek ve vhodném rozpouštědle a vytvořit kontakt tohoto roztoku se substrátem obvykle v grafitové kazetě. Růst vrstev je zabezpečen buď postupným snižováním teploty celého systému, např. snižováním teploty substrátu nebo přesycením kapalného roztoku (taveniny).

Vhodným rozpouštědlem pro látky A^{III}B^V je Ga nebo In, jejichž teplota tání je nízká. Pro růst čistě binárních sloučenin stačí v takovém roztoku rozpustit příslušný prvek z V. skupiny. Teplota je volena tak, aby rozpouštění bylo dokonalé (600 až 900 °C). Prvky s vyšším protonovým číslem obvykle vyžadují nižší teplotu. Ternární a kvaternární polovodiče se připravují podobným způsobem, avšak je třeba znát vztah mezi jejich složením v pevné fázi a v kapalně fázi, tj. znát jejich rovnovážný diagram.

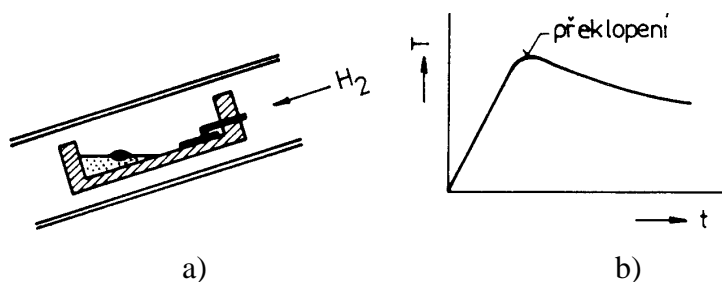
Při kapalně epitaxi se jako dopanty používají prvky, které se obvykle přímo přidávají do roztoku. Důležitou vlastností je jejich rozdělovací (segregační) koeficient, který charakterizuje jejich schopnost přecházet do pevné fáze. Většina dopantů má tento koeficient nízký. Proto dochází k jejich obohacování v roztoku (tavenině) a tím se může zvětšit i jejich množství v rostoucí epitaxní vrstvě. Dopanty typu P ve vrstvách GaAs jsou: Zn, Cd, Mg a Ge, který je amfoterní. Prvky Sn, S, Se a Te jsou dopanty typu N.

Metody LPE:

A) **Nestacionární metody** - během epitaxního růstu se mění teplota – krystalizace je neizotermní.

1. **Nelsonova překlápěcí metoda** – viz obr. 8.27.

V horní části nádoby je umístěna podložka, v dolní části se nachází nasycený roztok v tavenině, na jehož povrchu plave dosycovací (saturační) tuhá fáze. Jak je patrné z obr. 8.27a a z časového průběhu teploty (obr. 8.27b) je po překlopení tavenina v kontaktu s podložkou a začne probíhat krystalizace za postupného snižování teploty.



Obr. 8.27 Princip Nelsonovy překlápěcí metody LPE

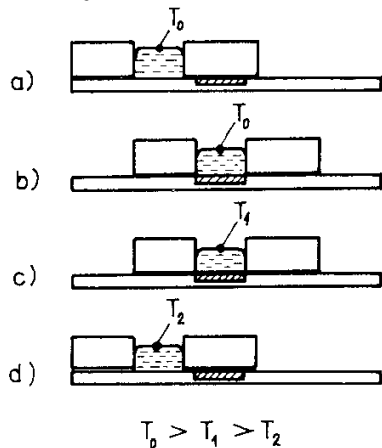
2. **Rotační varianty LPE**

Místo překlápění nádoby je využita její rotace.

3. **Ponořovací varianty LPE**

Metoda se využívá pro výrobu magnetických monokrystalických vrstev různých druhů granátů i dalších polovodičových vrstev. V kelímku se nachází nasycený roztok taveniny (např. Ga-Gd-granát) v $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Před ponořením monokrystalické podložky se roztok v tavenině podchladí, tj. přesytí a po ponoření podložky se systém ochlazuje.

4. **Kazetová metoda LPE** – viz obr. 8.28



Ve stadiu a) se nachází v odděleném prostoru kazety roztok v tavenině (např. Ga) obsahující látku, ze které bude krystalizovat epitaxní vrstva. Roztok je slabě přehřát, tj. je nenasyčen. Podložka (substrát) je umístěna mimo tento prostor v samostatné části kazety (šoupátku). Obě části kazety jsou vzájemně pohyblivé. Po vyrovnání teplot na T_0 přesune šoupátko substrát pod taveninu – stadiu b). Při tom dojde k nepatrnému natavení podložky a tím k odstranění porušené povrchové vrstvy. Ve stadiu c) dochází k růstu epitaxní vrstvy snižováním teploty na T_1 . Po ukončení krystalizace, tj. po dosažení potřebné tloušťky vrstvy přesune šoupátko podložku do původní polohy. Přesunutím se rovnoměrně setřou zbytky taveniny. Pak se celý systém ochladí na teplotu T_2 .

Obr. 8.28 Kazetová metoda LPE

B) **Stacionární metody** – krystalizace probíhá za konstantní teploty. Hnací silou krystalizace je dosycování taveniny za konstantního teplotního gradientu.

C) **Kombinované metody** – kombinace obou výše uvedených metod umožní přípravu vícevrstevých struktur, zejména optoelektronických. Je používána např. pro přípravu heterostruktur laserů $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$.

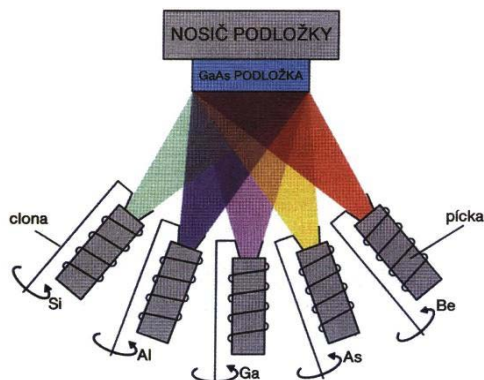
Aplikace LPE:

Metodou LPE se připravují vrstvy zejména u polovodičových sloučenin typu $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ nebo $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ z důvodu prchavosti (těkavosti) jedné nebo obou složek při teplotě tání sloučeniny, která leží značně vysoko nad teplotami tání nebo sublimace základních komponent. Např. sloučenina GaP má teplotu tání vyšší než $1500\text{ }^\circ\text{C}$, zatímco galium pouze $29,8\text{ }^\circ\text{C}$ a fosfor $44\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž fosfor vykazuje vysokou tenzi par při zvýšených teplotách. Metoda LPE je nezastupitelná i při výrobě tzv. „bublinových“ pamětí, tj. pamětí s válcovými doménami a u většiny optoelektronických součástek.

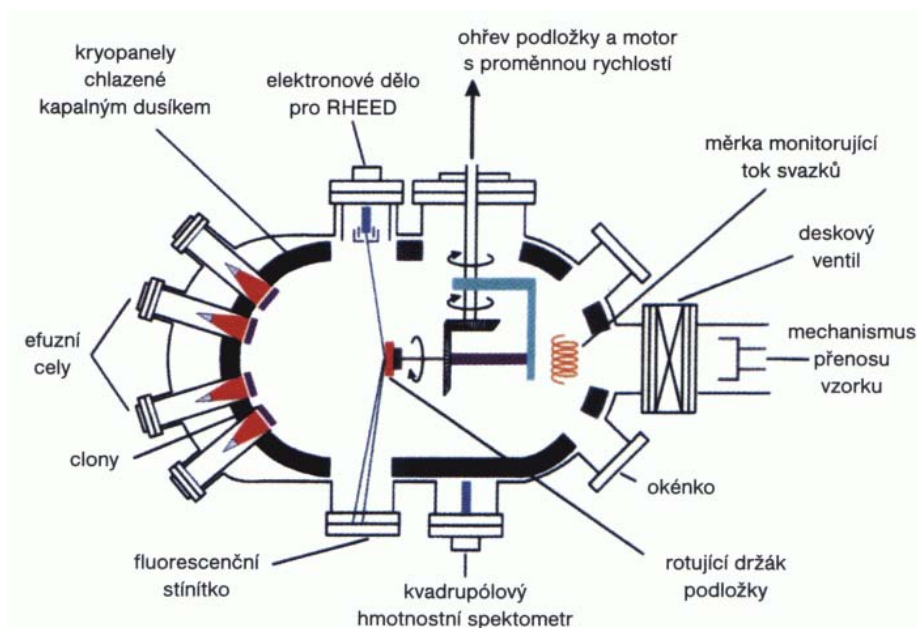
8.5.4 Molecular Beam Epitaxy (MBE) – epitaxe z molekulárních svazků

MBE je nejdokonalejší variantou vakuových napařovacích metod (obr. 29). Růst typu „g – s“ probíhá v ultravysokém vakuu (UHV) za relativně nízké teploty odpařováním molekul, případně atomů (jednoatomové molekuly), které dopadají ve svazku na vyhřátou podložku, kde kondenzují. Povrch podložky je atomárně čistý s minimálními nerovnostmi. Vytváří se vrstvy precizně kontrolovatelné v atomárním měřítku rychlostí cca jedné atomární vrstvy za sekundu ($< 0,6 \text{ nm/s}$, tj. cca $1 \mu\text{m}$ za hodinu). Tloušťku vrstvy je možno kontrolovat s přesností na jednu monovrstvu. Lze dosahovat skokových koncentračních změn, atomárně rovinných povrchů a vynikající homogenity vlastností po povrchu celé vrstvy.

Metoda MBE je vhodná pro přípravu vícevrstevných struktur polovodičů, v nichž jednotlivé vrstvy jsou velmi tenké a liší se svými vlastnostmi. Jejich rozhraní musí být velmi ostrá a hladká. Kontrolovaným růstem lze připravit tloušťky počínaje jednou atomární vrstvou. Metoda je založena na použití prvků v pevné fázi. Vybrané chemické prvky, např. Ga, As, Al, jsou zahřívány ve vysokém vakuu v pískách, nazývaných **efuzní cely**. Vypařované atomy či molekuly vystupují z cel ve směrovaných svazcích a dopadají na zahřátou monokrystalickou podložku. Zde spolu reagují a postupně vytvářejí monokrystalickou vrstvu. Molekulární svazky lze přerušovat clonkami před ústím jednotlivých cel a tím určit složení a vlastnosti vznikající vrstvy. Další cely obsahují prvky tzv. dopantů (např. Si a Be), které ovlivňují typ elektrické vodivosti vznikajícího polovodiče (n-typ nebo p-typ v GaAs). Zařízení je dále vybaveno elektronovým dělem pro ohřev substrátů (0 až $700 \text{ }^\circ\text{C}$), a fluorescenčním stínítkem pro elektronovou difrakci na odraz (RHEED). Jednotlivé efuzní cely, jakož i stěny komory, jsou za provozu chlazeny panely naplněnými kapalným dusíkem ($-197 \text{ }^\circ\text{C}$).



Obr. 8.29 Schéma procesu MBE při růstu epitaxní vrstvy na podložce GaAs
Typické pracovní teploty efuzních cel: Ga 1000, As 300, Si 1100, Al 1200, Be 900, podložka 550 [$^\circ\text{C}$]

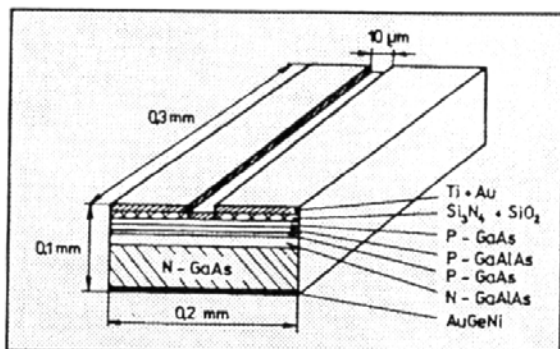


Obr. 8.30 Schéma růstové komory MBE (vzorek je umístěn ve středu komory na rotujícím držáku)

Aparatura MBE, vhodná pro růst vrstev polovodičů $A^{III}B^V$, se skládá ze dvou až tří UHV komor z nerezové oceli (obr. 8.30). Všechny komory mají UHV čerpací systémy (obvykle iontové – sorpční, kryogenní nebo titanové sublimační vývěvy). Růstová komora obsahuje navíc velkoplošné, kapalným dusíkem chlazené kryopanely. Každá ze vzájemně propojených komor má zvláštní účel, např. vkládání a preparaci vzorků, analýzu a růst. UHV je důležité proto, aby se zabránilo kontaminaci povrchu rostoucí epitaxní vrstvy a následnému zabudování těchto nečistot do objemu vrstvy. Celkový mezní tlak dosahovaný v systémech MBE je řádově 10^{-8} až 10^{-9} Pa. Aby bylo dosaženo homogenní rychlosti růstu (nebo složení u víc složkových vrstev) na velké podložce, nechá se podložka rotovat.

Příklad aplikace:

Záření vzniklé na přechodu PN u laserových diod se šíří do všech směrů. Injekce nosičů způsobená průchodem proudu v propustném směru a jejich rekombinace je velmi účinná metoda přeměny elektrické energie na světelnou. Pro vývoj luminiscenčních diod a zejména laserových diod měl zásadní význam objev superinjekce v dvojité heterostruktuře. Aktivní rekombinační oblast je v tomto případě obklopena vrstvami (GaAl)As typu P a N s větší šířkou zakázaného pásu a s menším indexem lomu – viz obr. 8.31. Toto uspořádání má velmi příznivý vliv na vlastní rekombinační procesy i na optické, resp. světlovodné vlastnosti celé luminiscenční struktury.



Obr. 8.31 Heterostrukturální polovodičový laser

Stále intenzivněji probíhá výzkum laserových polovodičových zdrojů záření zvláště v oblasti tzv. jednofrekvenčních laserů a QW-laserů (Quantum Well). Běžně vyráběné polovodičové lasery připravované obvykle růstem epitaxních vrstev z kapalně fáze, ať již na bázi GaAs nebo InP s optickým výkonem 5 až 50 mW a výkonem ve vlákne 1 až 5 mW jsou stále častěji nahrazovány novou generací laserů využívajících QW jevů v polovodičích se supermřížkou (jedna

nebo více epitaxních vrstev s tloušťkou srovnatelnou s mřížkovou konstantou materiálu polovodiče). Dnes komerčně vyráběné QW-lasery dosahují v kontinuálním režimu velkého optického výkonu (několik W) a umožňují do vlákna navázat výkon větší než 200 mW. Základní technologií je růst epitaxních struktur z organo-kovů (metoda

MOCVD) nebo z molekulových svazků (MBE), event. kombinace obou. Přitom je pozoruhodné, že principiálně nepřekonanou strukturou pro účinnou generaci záření stále zůstává dvojitá heterostruktura tvořená přechodem P-N – obr. 8.31.

Obrovský pokrok v technologii elektronických a optoelektronických součástek, jejichž základem jsou látky typu $A^{III}B^V$, umožnil jejich integraci v jednom monolitickém obvodu. Tím vznikla celá nová skupina integrovaných obvodů s vynikajícími vlastnostmi. Tyto látky mají výhodné vlastnosti pro optické, ale i elektronické součástky. Umožňují připravovat tranzistory s rychlostí o řád vyšší než mají křemíkové tranzistory. Tyto tranzistory jsou schopny zesilovat kmitočty několik desítek GHz. Integrované elektrické obvody na bázi GaAs se již běžně používají a připravuje se i výroba těchto obvodů na dalších materiálech. Takovéto obvody jsou určeny pro buzení polovodičových laserů a zesilování superrychlých detektorů. Další použití jako součástky - tranzistory, rezistory, kondenzátory, diody atd. Takto lze realizovat nejen zesilovače elektrického signálu z fotodetektorů a budiče laserových diod, ale i stabilizátory světelných impulsů, omezovače, multiplexory a demultiplexory, bipolární obvody atd. To umožňuje jejich využití v mnoha odvětvích při zpracování informací (např. telekomunikace).

8.6 DIFUZE

Difuze, základní pojmy a mechanismy difuze

Veškeré reakce mezi dvěma látkami jsou podmíněny vzájemným přemísťováním elementárních částic. Toto přemísťování se nazývá difuze. Difuze je jev, při němž dochází k přenosu částic hmoty (atomů nebo iontů). Difuze atomů čistého kovu, kdy se jedná o atomy téhož druhu, se nazývá samodifuze (autodifuze). Difuze ve slitinách, kdy se jedná o migraci atomů různých druhů, se nazývá heterodifuze. Podstatou tohoto přemísťování je u samodifuze vyrovnávání kinetických energií tepelného pohybu jednotlivých atomů (Brownův pohyb). U heterodifuze je pochod veden ve většině případů snahou vyrovnat chemické koncentrační rozdíly přemísťováním atomů ve směru koncentračního spádu, tj. z míst o vyšší koncentraci do míst o koncentraci nižší. Společným znakem a hnací silou difuze je snaha soustavy dosáhnout vyšší termodynamické stability, která může být v různých případech dosažena buď vyrovnáním chemických potenciálů nebo přeměnou fází za vzrůstu chemických koncentračních rozdílů.

Tok migrujících částic J prvku A v čase t ve směru x jednotkovou plochou kolmou na tento směr při koncentračním gradientu $\partial c / \partial x$ vyjadřuje **I. Fickův zákon**

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (8.9)$$

kde konstanta úměrnosti D se nazývá koeficient difuze a udává se zpravidla v $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Platnost výše uvedeného vztahu je omezena předpokladem, že D nezávisí na koncentraci, na poloze a vzdálenosti, nepřihlíží se k poruchám v materiálu, gradientu potenciálu, teploty, napětí apod.

Z podmínky zachování celkového množství atomů a molekul difundující látky A lze vyjádřit i časovou změnu koncentrace ve zvoleném místě v ploše pomocí **II. Fickova zákona**:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right). \quad (8.10)$$

Řešení této diferenciální rovnice závisí na počátečních a okrajových podmínkách. Zde uvedeme jen finální vztahy:

a) Difuze za podmínek konstantní povrchové koncentrace C_o (neomezený zdroj difuze)

$$C(x, t) = C_o \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (8.11)$$

kde doplněk chybové funkce je $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp^{-y^2} dy$ (8.12)

b) Difuze z omezeného zdroje, tj. z nekonečně tenké vrstvy do neohraničeného tělesa

$$C(x, t) = \frac{C_p}{2\sqrt{Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right), \quad (8.13)$$

kde C_p je celkové množství difundující látky, tj. celkový počet atomů vztažený na jednotku plochy [cm^{-2}], neboli povrchová koncentrace difundující látky.

Nanesení příměsi na povrch substrátu může být realizováno řadou technologií:

- depozicí tenké vrstvy příměsi nebo sloučeniny obsahující příměs,
- nanesením příměsi ve formě roztoku soli příměsi na povrch destičky,
- vyloučením příměsi nebo její sloučeniny na povrch sorpcí z roztoku,
- iontovou implantací,
- krátkodobou difuzí za podmínek konstantní povrchové koncentrace.

Koeficient difuze D závisí na teplotě podle **Arrheniovy rovnice** – viz (8.14). Čím je hodnota aktivační energie Q větší (čili čím je nutné vydat více energie pro přeskok atomů), tím postupuje difuze pomaleji.

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right), \text{ resp. } D = D_0 \exp \left(-\frac{q}{kT} \right) \quad (8.14)$$

D_0 - konstanta závislá na povaze látky, ale nezávislá na teplotě a koncentraci [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], nazývá se také frekvenční faktor nebo předexponenciální člen,

R - plynová konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), resp. k - Boltzmannova konstanta

T - termodynamická teplota (K),

Q - aktivační energie difuze [J mol^{-1}], resp. q [eV], která charakterizuje energii na přeskok atomu. Ve většině případů má hodnotu kolem 2 eV.

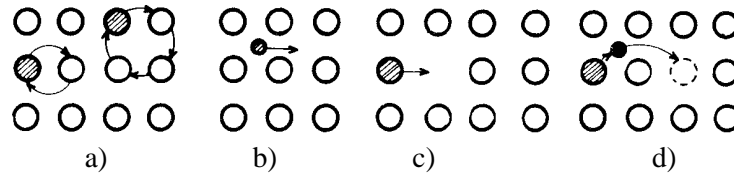
Koeficient difuze závisí obecně na druhu a koncentraci difundující látky, na druhu látky, do které se difunduje a na teplotě.

Mechanismy difuze

V krystalických materiálech se nacházejí regulární atomy v uzlových bodech krystalové mřížky, kde zaujímají energeticky výhodnou polohu. V energeticky výhodných polohách se v mřížce nacházejí rovněž bodové poruchy. Vlivem kmitů mřížky (tepelný pohyb atomů) může dojít k přeskokům atomů z jedné rovnovážné polohy do jiné, což je podstatou difuzních procesů. Podle způsobu přeskoků můžeme rozlišovat následující mechanismy difuze – viz obr. 8.32:

- a) substituční mechanismus (párová nebo cyklická výměna atomů v uzlových bodech mřížky) – obr. 8.32a,
- b) intersticiální mechanismus (přechod atomů z jedné meziuzlové polohy do druhé – obr. 8.32b,
- c) vakanční mechanismus (přechod atomu na místo vakance) – obr. 8.32c,

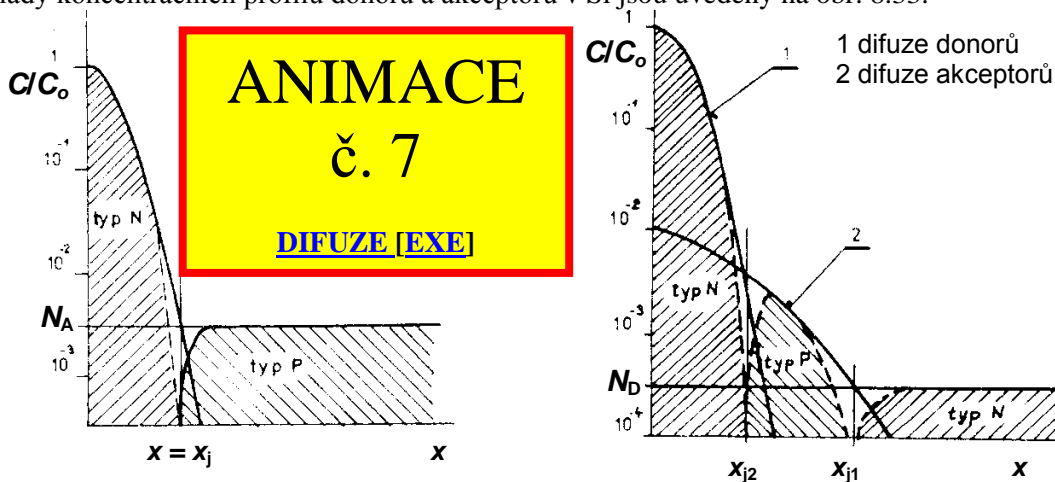
- d) intersticiálně-substituční (neboli disociativní) mechanismus (atomy přecházejí ze substitučních poloh do intersticiálních, migrují po intersticiálních polohách a v místě vakance přecházejí opět do substitučních poloh) – obr. 8.32d, např. difuze Cu v křemíku,
- e) migrace podél čárových a plošných poruch.



Obr. 8.32 Základní představy o mechanismech difuze

Příklad aplikace difuze v polovodičové technice:

Při výrobě integrovaných obvodů potřebujeme vnést na vybraná místa Si desky elektricky aktivní příměsi jako bor, fosfor, arzén nebo antimon do určité a přesné hloubky při daném koncentračním profilu příměsí. K tomu je zapotřebí relativně vysoké teploty. Teploty difuze příměsí do Si desek se pohybují v rozmezí od 900 do 1200 °C. Míra nadifundování příměsí do Si závisí na druhu příměsí, teplotě Si desky, času a koncentraci difuzantu a na použité atmosféře. Příměsí se na Si desky nanášejí ve 2 formách: jako prvky (B, P, As, Sb) nebo jako oxidy (B_2O_3 , P_2O_5). Příklady koncentračních profilů donorů a akceptorů v Si jsou uvedeny na obr. 8.33.



Obr. 8.33 Rozložení koncentrace donorů a akceptorů po postupné difuzi fosforu a boru v Si (vlevo přechod N-P (příklad polovodičové diody), vpravo přechody N-P-N (tranzistor))

Techniky difuze

Zdrojem příměsí v Si a Ge mohou být páry nebo kapalně filmy prvků 3. či 5. skupiny periodické tabulky, popř. jejich sloučeniny. Tenké filmy jakožto difuzní zdroj se vytvářejí chemickou reakcí par s povrchem polovodiče. Kapalně film může být tvořen i slitinou, která vznikne, je-li tlak par příměsí při teplotě difuze větší než je rozpustnost v tuhém polovodiči. Difuze atomů příměsí probíhá při teplotách 100 ÷ 200 °C pod teplotou tání polovodiče.

Kromě zdroje s nekonečnou kapacitou se používá také zdroj s konstantním množstvím příměsí. Realizují se napařením prvku na povrch polovodiče. To je obtížné, proto se obvykle vytvoří planární zdroj předdifuzí, a to krátkou dobu při nižší teplotě nebo další způsob je vyloučení prvku chemickou reakcí do skelné vrstvy na povrchu polovodiče. Příkladem může být difuze fosforu z par P_2O_5 . Na destičku se nechá působit P_2O_5 až se vytvoří fosfor-silikátové sklo. Fosfor s něho difunduje do polovodiče a vytvoří vrstvu polovodiče typu N. Vrstva skla se pak odleptá.

Typy zařízení

- soustavy s jedním teplotním pásmem,
- soustavy s dvěma teplotními pásmy.

U obou typů lze difuzi provádět ve vakuu nebo za atmosférického tlaku.

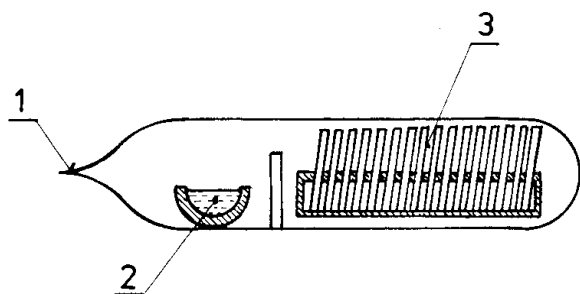
1. Difuze ve vakuové soustavě s jedním teplotním pásmem probíhá v uzavřené evakuované křemenné trubici, ve které se nachází polovodič i příměs. Trubice je umístěna v peci ohřáté na požadovanou teplotu. Tlak par je určen množstvím příměsí a její teplotou.

2. Difuze v soustavě s jedním teplotním pásmem za atmosférického tlaku se provádí na vzduchu nebo v proudě vhodného plynu (např. v dusíku) – viz obr. 8.35. Příměs je nanášena na povrch polovodiče v podobě bor-silikátových nebo fosfor-silikátových skel.

3. Difuze ve vakuu se dvěma teplotními pásmy - viz obr. 8.34. V prvním pásmu (vlevo) se zdrojem příměsí je udržována teplota odpovídající tlaku par příměsí. V druhém pásmu probíhá difuze. Ve vakuu je rychlost odpařování křemíku srovnatelná s rychlostí difuze.

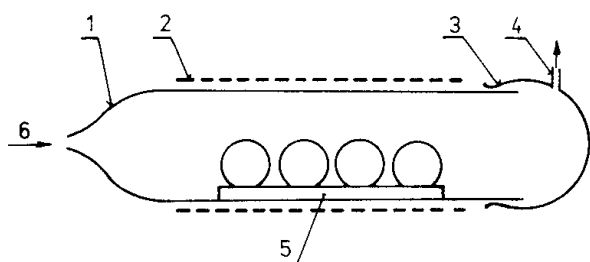
4. Difuze v soustavě se dvěma teplotními pásmy za atmosférického tlaku

Páry přenáší nosný plyn (např. dusík). Rozložení příměsí závisí na teplotě. U difuze příměsí do polovodiče se musí počítat s vysokými teplotami, má-li difuze proběhnout během několika hodin.



Obr. 8.34 Difuze v uzavřené trubici se dvěma teplotními zónami

- 1 – křemenná uzavřená ampule
- 2 – zdroj difundující látky
- 3 – polovodičové desky



Obr. 8.35 Difuze v otevřené trubici s jednou teplotní zónou (atmosférický tlak, průtočný systém)

- 1 – křemenná trubice
- 2 – trubková pec
- 3 – křemenný zábrus
- 4 – odvod zplodin
- 5 – nosník s polovodičovými deskami
- 6 – přívod plynu

Zdroje příměsí :

- čisté prvky (P, As, Sb, Ga atd.),
- sloučeniny oxidů (P_2O_5 , As_2O_3),
- halogenidy (BCl_3 , BI_3 , BBr_3),
- silikátové vrstvy na povrchu polovodiče (např. B_2O_3 ; SiO_2). Mají nízkou teplotu tání a vytvářejí souvislou vrstvu na povrchu polovodiče.

Tab. 8.1 Hodnoty difuzních parametrů samodifuze vybraných kovů a heterodifuze prvků v Si

Kov	Q [kJ·mol ⁻¹]	D_0 [cm ² ·s ⁻¹]	Prvek v Si	Q [kJ·mol ⁻¹]	D_0 [cm ² ·s ⁻¹]
Cu	197,1	0,2	Cu	96,3	0,04
Ag	184,6	0,4	B	355,04	17,1
Ni	279,6	1,3	Al	334,87	8,0
Pb	101,3	0,28	P	365,88	10,5
Fe α	239,4	1,9	As	344,32	6,52
Nb	439,5	12	Sb	381,01	5,6
Ta	413,1	0,12	Au	108,02	0,0011

Význam difuze v metalurgii a technice

1. Krystalizace
2. Legování a mikrolegování
3. Oxidace
4. Chemicko – tepelné zpracování
5. Rozpad přesycených tuhých roztoků
6. Rozpuštění a koagulace částic disperzních fází
7. Tvorba komplexních sloučenin
8. Syntéza složitých sloučenin práškovou metalurgií
9. Nahromadění příměsí okolo dislokací
10. Přerozdělení bodových poruch
11. Homogenizace chemického složení v kovech, slitinách a sloučeninách
12. Difuze v tenkých vrstvách (polovodičová technika, funkčně gradientní materiály)

8.7 NAPAŘOVÁNÍ, NAPRAŠOVÁNÍ A IONTOVÁ IMPLANTACE

8.7.1. Napařování a naprašování

Při **napařování** zahřejeme ve **vysoším vakuu** látku určenou k odpařování nad její teplotu tání a vznikající páry necháme usazovat na podložce. Při katodovém **naprašování** vyvoláme vznik **doutnavého výboje** v atmosféře zředěného vzácného plynu a kladnými částicemi plazmatu bombardujeme katodu obsahující látku určenou k naprašování. Materiál katody se začne rozprašovat a usazovat na umístěný substrát.

Při **napařování** musí být materiál určený k odpařování umístěn na tepelném zdroji, např. uvnitř odporové topné spirály. Odpařovaný materiál může být umístěn i v blízkosti wolframové katody. Napařovací technologie byla využívána k napařování barya jako getru při výrobě elektronek nebo vakuových obrazovek.

Vysokofrekvenční naprašování umožňuje rozprašování i nekovových materiálů. Jednou z perspektivních metod vytváření tenkých vrstev a povlaků je **magnetronové naprašování**, založené na principu rozprašování pevného terče (targetu). Jedná se o fyzikální proces, kdy se rozprášené atomy usazují na povrchu předmětů (substrátů), které mají být pokoveny a vytváří povlak požadovaného složení. Tato technologie umožňuje nanášet čisté kovy, slitiny a sloučeniny. Vrstvy čistých kovů a slitin jako např. Cu, Al, Cr, Ag, Cr-Ni, mosaz, bronz, nerezová ocel se nanášejí v čistém argonu. Vrstvy sloučenin se vytváří reaktivním naprašováním, např. ZrN rozprašováním Zr ve směsi Ar+N. Povlak může být naprašován na substráty vyrobené z kovů, plastů, skla, keramiky a také i na velmi tenké fólie.

Magnetronové naprašování se úspěšně využívá v celé řadě oblastí, zejména v mikroelektronice, optice, strojírenství, automobilovém a leteckém průmyslu, obalové technice, sklářském průmyslu, bižuterii a dalších oborech, pro nanášení funkčních a dekorativních povlaků.

Targety (katody) pro naprašování jsou obvykle kruhového nebo obdélníkového tvaru. Aktivní vrstva je spojena s podložkou o velké tepelné vodivosti, celek je vakuově těsný. Tím je umožněno účinné chlazení targetu proudící vodou.

Pro naprašování vodivých cest mikroelektronických součástek se používají targety s aktivní vrstvou z hliníku s příměsí křemíku a mědi. Křemík zabraňuje rozpouštění hliníku do křemíkové podložky v místech kontaktování mikrodrátů. Měď omezuje migraci napařeného hliníku.

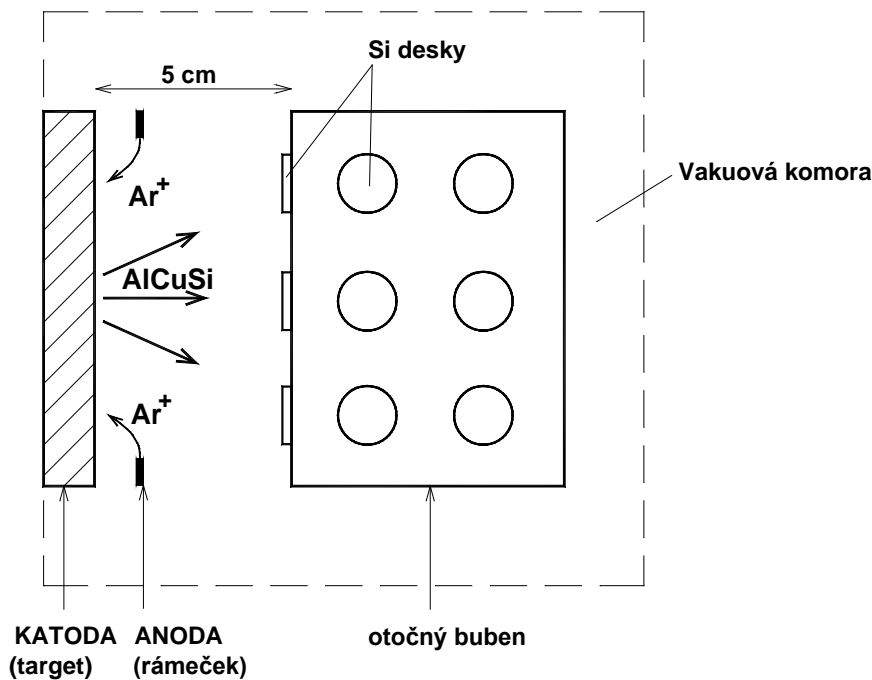
Targety na bázi chromu o potřebné chemické čistotě se získají drcením a proséváním vyčištěného práškového materiálu. Tento prášek je již vhodný pro napařování. Hutný chrom pro výrobu targetů se připravuje z rafinovaného práškového chromu izostatickým lisováním v žáru. Obdobným postupem se vyrábějí aktivní díly targetů na bázi wolframu a titanu.

8.7.2 Metalizace křemíku slitinou Al-Cu-Si

V každém čipu integrovaného obvodu (IO) je spousta tranzistorů, diod, kondenzátorů a rezistorů. Jakmile jsou tyto elementy IO na Si desce vyrobeny, je zapotřebí je elektricky propojit pomocí miniaturních tenkovrstvých vodičů. Dále je třeba vytvořit na čipu vodivé kontaktovací plošky neboli expandované kontakty, které se pomocí velmi tenkých (průměr 25 μm) zlatých nebo měděných drátů propojí s kovovým souborem přívodů IO. Základním materiálem vodivého propojení elementů IO na čipu je hliník Al, který je dopován mědí Cu a křemíkem Si.

Princip metody **naprašování (sputtering)** spočívá v tom, že se zhotoví deska (target) ze slitiny Al-Cu_{0,5}-Si₁ vyrobená z vysoce čistých materiálů (99,999 %) – viz obr. 8.36. Target se ve vakuu bombarduje ionty argonu Ar⁺ čistoty 99,999 %, které vyrážejí z targetu atomy Al, Cu a Si v poměru blízkém, v jakém se nacházejí v targetu – viz obr. 8.34. Tyto atomy se pak usazují na Si deskách za vzniku vrstvy Al-Cu_{0,5}-Si₁ tloušťky cca 2 μm .

Proces naprašování probíhá při tlaku $1 \cdot 10^{-1}$ Pa při teplotě Si desek okolo 200 °C. Napětí na targetu (katodě) je 900 V. Energie iontů Ar⁺, které se vytvoří elektrickým výbojem mezi katodou a anodou, je tedy okolo 900 eV. Asi 75 % energie iontů Ar⁺ se při dopadu na target Al-Cu-Si přemění v teplo. Proto se Al-Cu-Si target musí intenzivně zevně chladit vodou. 2 μm vrstva Al-Cu-Si se nanese na Si desky za 50 minut. V jedné šarži je na otočném bubnu umístěno 60 ks Si desek o průměru 100 mm. V depozičním zařízení jsou nainstalovány 4 targety. Celková využitelnost targetu je okolo 30 %. V depozičním zařízení (naprašovačce) je umístěno IČ (infračervené) vytápění Si desek, které se před depoziicí ohřívají na cca 200 °C, aby se zvýšila pohyblivost atomů Al, Cu a Si na Si deskách a tím zajistilo kvalitní pokrytí členitého povrchu Si desek vrstvou Al-Cu-Si.



Obr. 8.36 Princip metody sputtering (metalizace Si desek slitinou Al-Cu-Si)

Jednou z důležitých veličin určujících rychlost naprašování jednotlivých složek slitiny Al-Cu-Si je tzv. **naprašovací výtěžek**. Je to poměr počtu atomů naprašované složky uvolněné z targetu jedním iontem Ar^+ . Naprašovací výtěžek závisí na druhu naprašovaného materiálu, na druhu a na energii naprašovacího plynu.

Při naprašování vrstev Al-Cu-Si je energie Ar^+ iontu okolo 0,9 keV. Při této energii je naprašovací výtěžek Al blízko maxima, tj. hodnoty 2. To znamená, že při energii Ar^+ 0,9 keV odpráší 10 iontů Ar^+ z targetu 18 atomů Al.

Tab. 8.2 Naprašovací výtěžky Cu a Si z targetu Al-Cu-Si při energii Ar^+ 1 keV

Energie iontu Ar^+ [keV]	Naprashovací výtěžek		
	Al	Cu	Si
1	1,9	2,7	0,7

Vidíme, že naprašovací výtěžky nejsou identické. To znamená, že složení vrstvy Al-Cu-Si na Si desce nemůže být stejné jako složení targetu. Naprašované vrstvy Al-Cu-Si na Si deskách jsou polykrystalické. Hodnoty rezistivity, mikrotvrdomosti a odrazivosti vrstev jsou silně závislé na obsahu O_2 a H_2O ve vakuové komoře v procesu naprašování. Před depozicí Al-Cu-Si se musí komora velmi dobře vyčerpávat až na zbytkový tlak vzduchu $3 \cdot 10^{-5}$ Pa a musí být perfektně těsná.

8.7.3 Iontová implantace

Způsoby nanášení prvků B, P, As, Sb na Si desky

Je to proces, při kterém jsou elektricky nabitě atomy příměsí (B^+ , P^+ , As^+ , Sb^+) vstřelovány do Si desky. Energie uvedených kladných iontů příměsí jsou velmi vysoké, typicky v rozsahu $40 \div 180$ keV. Při spádu napětí v zařízení iontové implantace 100 kV bude energie elektronu 100 keV. Při této energii má elektron rychlost 187000 km/s. Pokud bychom podrobili napětíovému spádu 100 kV např. iont As^+ , byla by jeho rychlost 500 km/s, protože rychlost nabitých částic v elektrickém poli je nepřímo úměrná odmocnině z jejich hmotnosti.

Iontová implantace je velmi přesný a reprodukovatelný proces nanášení příměsí ve formě prvků na Si desky. Hloubka průniku implantovaných iontů bude silně záviset na jejich energii a druhu iontů. Totéž platí o průniku implantovaných iontů do maskovací vrstvy SiO_2 .

Tab. 8.3 Hloubka průniku iontů B^+ , P^+ a As^+ o energii 100 keV do Si

Prvek	Průnik do Si	Průnik do SiO_2
B	0,3 μm	0,3 μm
P	0,13	0,1
As	0,06	0,05

Největší průniky má bor B^+ , protože má nejmenší iontový poloměr. Čím menší iont, tím lépe proniká mezi mezerami Si atomů v jeho mřížce nebo mezi atomy Si a O v amorfním SiO_2 . U iontové implantace dochází k vstřelování prvků do velmi mělké oblasti Si. Tato Si oblast tloušťky okolo $0,1 \mu m$ je pak nasycena prvkem příměsi a může sloužit jako zdroj difuze.

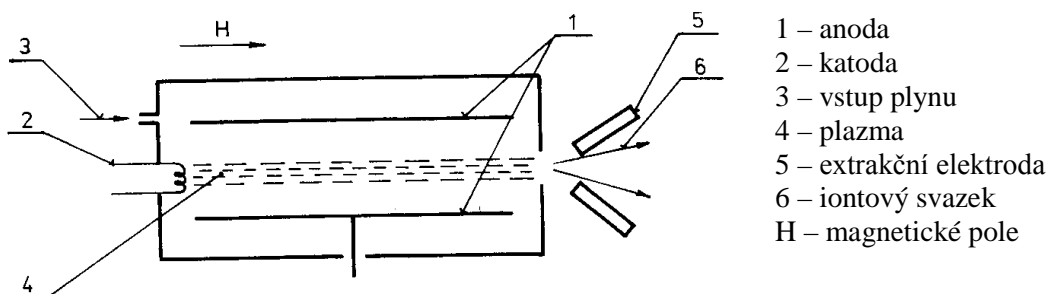
Ionty B^+ , P^+ , As^+ a Sb^+ se získávají v implantačním zařízení neboli implantátoru ionizací sloučenin příslušných prvků. Vesměs se používají sloučeniny s fluorem nebo chlórem (BF_3 , PCl_3 , AsF_3 , SbF_5). Tyto látky jsou značně těkavé a velmi toxické a korozivní.

Ionty se urychlí na požadovanou energii a oddělí kationty (B^+) od aniontů (F^-). Kationty (B^+) se pak vstřelují na Si desky. Proces urychlování iontů, jejich oddělování a vstřelování kationtů do Si desek probíhá ve vysokém vakuu 10^{-4} Pa. Toto vakuum se získává pomocí kryogenních vývěv.

Mezi nejznámější iontové zdroje patří zdroje se studenou katodou a s horkou katodou.:

Iontový zdroj se studenou katodou využívá známého Penningova principu. Přiložením vysokého napětí na elektrody (několik kV) jsou emitovány elektrony ze studené katody. Jejich dráha od katody k anodě, během níž při srážkách s molekulami plynů dochází k ionizaci, je prodloužena přiloženým magnetickým polem. Penningovy zdroje jsou používány výlučně k ionizaci plynů z plynných médií a produkují iontové svazky o proudu až několika stovek mA.

Iontový zdroj se žhavenou katodou využívá následujícího principu. Mezi anodou a žhavenou katodou hoří vzhledem k vysokému tlaku plynů (1 až 10^{-2} Pa) stabilní oblouk. Dráha elektronů je prodloužena magnetickým polem. Sideniův iontový zdroj (viz obr. 8.37) se vyznačuje tím, že k extrakci iontů ze zdroje dochází ve směru axiálním k ose plazmatu. Ze zdroje je extrahován iontový svazek kruhového průřezu cca $0,5$ mm. Je vhodný k implantaci z plynných médií, ale i z pevných látek, protože je vybaven píčkou do teplot 1800 °C.



Obr. 8.37 Princip iontového zdroje se žhavenou katodou



Shrnutí pojmů – kap. 8

Čistá látka	Metoda LEC
Účelová čistota	Metoda floating zone (FZ)
Polovodičová čistota	Plazmová a elektronová metalurgie
Van Arkelovo označování čistoty	Verneuilova metoda
Jednotky ppm, ppb, cm ⁻³	Metoda SSD
Rovnovážený rozdělovací koeficient	Epitaxe
Kinetický rozdělovací koeficient	Epitaxe z plynné fáze (VPE)
Efektivní rozdělovací koeficient	Epitaxe z organokovových sloučenin (MOVPE)
Teplotní podmínky krystalizace	Kapalná epitaxe (LPE)
Koncentrační přechlazení	Kazetová metoda
Teplotní a koncentrační gradient	Laserová epitaxe (LE)
Buněčný a dendritický růst	Epitaxe molekulovým svazkem (MBE)
Raštinové metody krystalizace	Difuze
Směrová krystalizace	Koeficient difuze
Zonální tavení	Fickovy zákony
Tavení s odvodem materiálu	Arrheniova rovnice
Koncentrační profily v krystalu	Napařování ve vysokém vakuu
Stupeň rafinace	Vysokofrekvenční a magnetronové napařování
Techniky krystalizačních metod	Target
Bridgmanova metoda	Iontová implantace
Czochralského metoda (CZ)	Iontový zdroj



Otázky – kap. 8

1. Definujte pojem čistá látka.
2. Definujte pojem účelová čistota (polovodičová, nukleární, izotopická).
3. Definujte jednotku 1 ppm.
4. Definujte rovnovážený rozdělovací koeficient a jaký je jeho praktický význam?
5. Jakých hodnot může nabývat rovnovážený rozdělovací koeficient a jaký to má vliv na raštinový efekt?
6. Definujte kinetický rozdělovací koeficient.
7. Definujte efektivní rozdělovací koeficient a jaký je jeho praktický význam?
8. Jaké mohou nastat situace z hlediska charakteru teplotních gradientů na fázovém krystal – tavenina?
9. Čím je podmíněn vznik koncentračního přechlazení při krystalizaci a jaké jsou jeho důsledky?
10. Jaký je rozdíl mezi buněčným a dendritickým růstem?
11. Jaké dvě základní krystalizační raštinové metody znáte?
12. Vysvětlete princip směrové krystalizace.
13. Vysvětlete princip zonálního tavení.
14. Porovnejte metody směrové krystalizace a zonálního tavení z hlediska raštinového efektu.
15. Jaký význam mají metody směrové krystalizace a zonálního tavení s odvodem materiálu?
16. Vysvětlete princip Bridgmanovy metody a kde se využívá?
17. Vysvětlete princip Czochralského metody a kde se využívá?
18. Vysvětlete princip LEC metody a kde se využívá?
19. Jakým způsobem lze vytvořit plazmu?
20. Vysvětlete princip metody FZ (floating zone) a kde se využívá?
21. Vysvětlete princip Verneuilovy metody a kde se využívá?
22. Vysvětlete princip metody SSD a kde se využívá v praxi?
23. Vysvětlete princip epitaxe.
24. Vyjmenujte a specifikujte metody homoepitaxe, heteroepitaxe, rheotaxe a grafoepitaxe.
25. Vyjmenujte šest nejznámějších metod epitaxe z hlediska technologie.
26. Popište princip metody VPE a kde se používá?
27. Popište princip metody CVD a kde se používá?
28. Popište princip metody LPE a kde se používá?
29. Popište princip metody MOVPE a kde se používá?
30. Popište princip metody MBE a kde se používá?
31. Vysvětlete princip difuze.

32. Vysvětlete dva Fickovy zákony
33. Definujte koeficient difuze.
34. Vysvětlete Arrheniovu rovnici pro difuzi.
35. Jakým způsobem se obvykle vytvářejí PN přechody u polovodičových prvků? Popište technologii.
36. Význam aplikace difuzních procesů v praxi
37. Vysvětlete princip napařování v polovodičové technice.
38. Vysvětlete princip naprašování v polovodičové technice.
39. Co je to target?
40. Vysvětlete princip iontové implantace v polovodičové technice.



Zadání a řešení praktického příkladu – kap. 8

Zadání: Viz animace 5, 6 a 7



Test znalostí – kap. 8

- T241. Kolik % nečistot odpovídá jednotce 1 ppb?
 a) 0,0001 b) 0,00001 c) 0,000001 d) 0,0000001 e) 0,00000001
- T242. Kov o čistotě 5N7 má sumární obsah nečistot:
 a) 3 ppm b) 7 ppm c) 0,03 mol. % d) 700 ppb e) 0,003 mol. %
- T243. Rozdělovací koeficient je definován jako:
 a) rovnice pro směrovou krystalizaci b) izokoncentrační poměr koncentrace příměsi v likvidu a solidu
 c) rovnice pro zonální tavení d) izotermický poměr koncentrace příměsi v solidu a likvidu
 e) izotermický poměr koncentrace příměsi v likvidu a solidu
- T244. Rovnovážný rozdělovací koeficient:
 a) určuje typ binárního diagramu b) vypočítá se z rovnice X_L/X_S [at.%]
 c) vypočítá se z rovnice C_L/C_S [hmotn. %] d) představuje izotermický poměr X_S/X_L
 e) představuje polytermický poměr X_S/X_L ($X_L/X_S, C_L/C_S$ představují koncentrace v likvidu a solidu)
- T245. Kinetický rozdělovací koeficient vyjadřuje poměr koncentrace:
 a) v ose dendritu a v mezidendritické oblasti b) v ose buňky a v mezibuněčné oblasti
 c) v krystalu $C_S(x)$ a tavenině $C_L(\infty)$ pro $v \neq 0$ d) v krystalu $C_S(x)$ a tavenině $C_L(x)$ pro $v \neq 0$
 e) v krystalu a tavenině na rozhraní krystal-tavenina pro $v \neq 0$ ($x =$ vzdál. od fázového rozhraní)
- T246. Rovnice Burton-Prim-Slichtera neobsahuje člen:
 a) koeficient difuze příměsi v likvidu b) tangentu v bodě likvidu c) teplotní gradient
 e) rychlost krystalizace f) tloušťku difuzní vrstvy
- T247. Rovnice pro 1. průchod směrové krystalizace má tvar:
 a) $C_s(x) = C_0 k (1 - x/L_0)^{k-1}$ b) $C_s(x) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)]$
 c) $C_s(x) = C_0 k [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)]$ d) $C_s(x) = C_0 (1 - k) \exp(-kx/b)$
 e) $C_s(x) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)]$
- T248. Rovnice pro 1. průchod zonálního tavení má tvar:
 a) $C_s(x) = C_0 k (1 - x/L_0)^{k-1}$ b) $C_s(x) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)]$
 c) $C_s(x) = C_0 k [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)]$ d) $C_s(x) = C_0 (1 - k) \exp(-kx/b)$
 e) $C_s(x) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)]$
- T249. K podmínkám pro odvození rovnice směrové krystalizace nepatří:
 a) rozdělovací koeficient $k = \text{konst.}$ b) difuze příměsi v tavenině je nekonečně velká
 c) během krystalizace se nemění hustota d) difuze příměsi v krystalu $D_S = 0$
 e) délka zóny $b = \text{konst.}$
- T250. Výhoda zonálního tavení oproti směrové krystalizaci je:
 a) vyšší rafinační efekt při jednom průchodu zóny b) vyšší strukturální dokonalost krystalů
 c) možnost přípravy monokrystalů d) nemá žádné výhody
 e) možnost vyšší homogenity rozložení legujícího prvku při shodném k_0

- T251. Koncentrace prvního utuženého krystalu (rozdělovací koeficient $k = 0,2$) pro slitinu o výchozí koncentraci $C_0 = 0,2 \%$ bude:
 a) 0,02 % b) 0,04 % c) 0,1 % d) 0,2 % e) 0,25 %
- T252. Rafinační efekt zonálního tavení lze zvýšit:
 a) nižší hodnotou rozdělovacího koeficientu b) vyšší rychlostí krystalizace
 c) vyšším počtem rafinací při velikosti odvodu materiálu 0 % d) větší šířkou roztavené zóny
 e) polohou krystalizátoru (horizontální nebo vertikální)
- T253. Rafinační efekt při směrové krystalizaci lze zvýšit:
 a) nižší hodnotou rozdělovacího koeficientu b) vyšší rychlostí krystalizace
 c) vyšším počtem rafinací při velikosti odvodu materiálu 0 % d) větší šířkou roztavené zóny
 e) aplikací metody s odvodem materiálu
- T254. Bridgmanova metoda slouží k:
 a) rafinaci materiálu zonálním tavením b) výrobě polovodičových desek zonálním tavením
 c) výrobě monokrystalů zonálním tavením d) vytváření přechodů P-N e) jiná odpověď
- T255. Czochralskiho metoda slouží k:
 a) vytváření P-N přechodů při výrobě integrovaných obvodů b) rafinaci směrovou krystalizací
 c) vytváření monokrystalických vrstev na podložkách křemíku d) rafinaci zonálním tavením
 e) přípravě monokrystalů polovodičových materiálů
- T256. Vhodná atmosféra v oboukóvé peci pro zonální tavení wolframu je:
 a) vakuum b) argon c) nedá se tavit d) argon s přídavkem vodíku e) helium
- T257. Vhodná atmosféra v elektronové zonální tavení molybdenu je:
 a) vakuum b) argon c) nedá se tavit d) argon s přídavkem vodíku e) helium
- T258. Pro zonální tavení a přípravu monokrystalů křemíku lze použít metodu:
 a) Bridgmanovu b) CZ c) LEC d) FZ e) SSD
- T259. Pro přípravu monokrystalů GaAs lze použít metodu:
 a) Bridgmanovu b) CZ c) LEC d) FZ e) SSD
- T260. Pro přípravu monokrystalů GaP lze použít metodu:
 a) Bridgmanovu b) CZ c) LEC d) FZ e) SSD
- T261. Mezi bezkelimkové metody růstu krystalů patří metoda:
 a) Bridgmanova b) CZ c) LEC d) FZ e) SSD
- T262. Mezi metody tvorby vrstev epitaxi nepatří metoda:
 a) LPE b) VPE c) MBE d) MOVPE e) CVDE
- T263. Pro tvorbu tenkých vrstev na Si substrátu se nejčastěji používá epitaxní technika:
 a) LPE b) VPE c) MBE d) SPE e) laserová epitaxe
- T264. Pro tvorbu tenkých vrstev na GaAs substrátu se nejčastěji používá epitaxní technika:
 a) LPE b) VPE c) MBE d) SPE e) laserová epitaxe
- T265. Pracovní prostředí pro epitaxní techniku MBE se používá:
 a) vakuum b) argon c) vodík d) argon s přídavkem vodíku e) helium
- T266. Arrheniova funkce při difuzních procesech řeší:
 a) I. Fickův zákon b) II. Fickův zákon c) definuje koeficient difuze
 d) teplotní závislost koeficientu difuze e) koncentrační závislost koeficientu difuze
- T267. Fyzikální jednotka koeficientu difuze je
 a) $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ b) $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ c) $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$ d) $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$ e) $\text{cm} \cdot \text{s}$
- T268. Napařování kovových vrstev na substráty se provádí v prostředí:
 a) vakuum b) argon c) vodík d) argon s přídavkem vodíku e) helium
- T269. Targety se používají při technologii:
 a) difuze b) epitaxe c) napařování d) napařování e) iontová implantace
- T270. Metalizace Si desek slitinou Al-Cu-Si se provádí metodou „sputtering“. Tato metoda souvisí s:
 a) difuzí b) epitaxí c) napařováním d) napařováním e) iontovou implantací

9. POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

Definovat pojmy vlastní a příměsová vodivost v polovodičích, generace a rekombinace nábojů, Hallův jev.

Popsat hybridizaci vazeb, chování příměsových prvků v polovodičích, vliv vnějších parametrů na vlastnosti polovodičů. Popsat základní operace při výrobě integrovaných obvodů.

Charakterizovat základní typy polovodičových materiálů a jejich vlastnosti.

Navrhnout vhodnou technologii pro rafinaci polovodičových materiálů včetně přípravy monokrystalů.



Výklad

ÚVOD

Polovodiče jsou materiály, které

se v oblasti nízkých teplot chovají jako izolanty,

v oblasti vysokých teplot se chovají jako vodiče,

za normálních teplot ≈ 298 K je rezistivita ρ vodičů $< \rho$ polovodičů $< \rho$ izolantů.

Vzájemné srovnání rezistivity kovů, polovodičů a izolantů prezentují obr. 9.1 a tab. 9.1 a 9.2. Rezistivita polovodičů se může pohybovat ve velmi širokém rozmezí $\approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ do $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

Konduktivita (vodivost) u polovodičů s teplotou vzrůstá (na rozdíl od vodičů).

Konduktivita u polovodičů má elektronově - děrový charakter (na rozdíl od izolantů).

Teplotní závislost rezistivity kovů:

Teplotní závislost rezistivity polovodičů:

$$\rho_k = 1 / \sigma = \rho_o (1 + \alpha_R \Delta T)$$

$$\rho_p = A \cdot \exp(\Delta W / k T),$$

(9.1)

kde

ρ_k - rezistivita vodiče (kovu) [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$],

ρ_o - rezistivita při $T_o = 293$ K [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$],

σ - konduktivita (el. vodivost) [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$],

α_R - teplotní součinitel rezistivity [K^{-1}],

$\Delta T = T - T_o$ - diference teplot [K],

ρ_p - rezistivita polovodiče [$\Omega \cdot \text{cm}$],

k - Boltzmannova konstanta $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$,

A - frekvenční faktor (předexponenciální člen) [$\Omega \cdot \text{cm}$],

ΔW - šířka zakázaného pásu [eV],

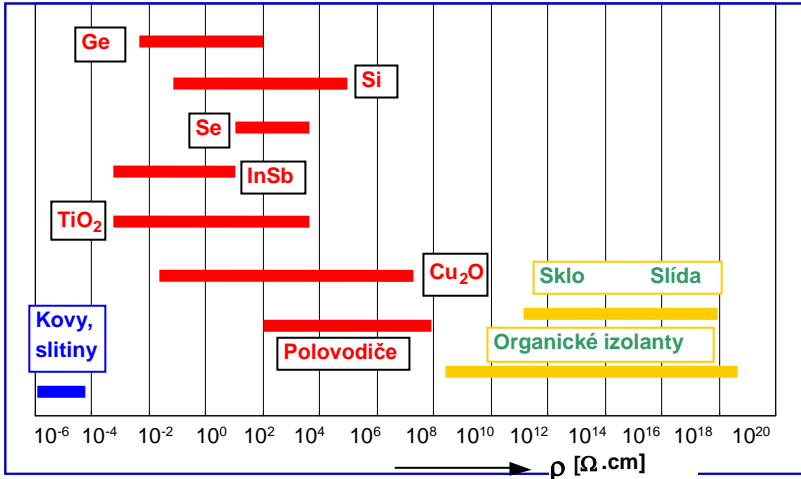
T - teplota [K].

Tab. 9.1 Vliv teploty na rezistivitu kovů a polovodičů

Prvek	ρ při teplotě [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]		
	0 °C	100 °C	690 °C
Nikl	6,5	9,1	30
Měď	1,6	2,2	4,3
Křemík	10^5	10^4	10^2

Tab. 9.2 Vliv koncentrace příměsí na rezistivitu kovů a polovodičů při $T = 300$ K.

Prvek	ρ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Rozpuštěný prvek a jeho koncentrace [cm^{-3}]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$(\rho - \rho_0) / \rho_0$ [%]
Měď	$1,5 \cdot 10^{-6}$	Zn $5 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	+6
Hliník	$2,5 \cdot 10^{-6}$	Cu $5 \cdot 10^{19}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	+10
Germanium	$5 \cdot 10^1$	Sb $5 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{-3}$	-10^4
Křemík	$2,3 \cdot 10^5$	As $2,7 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-10^8



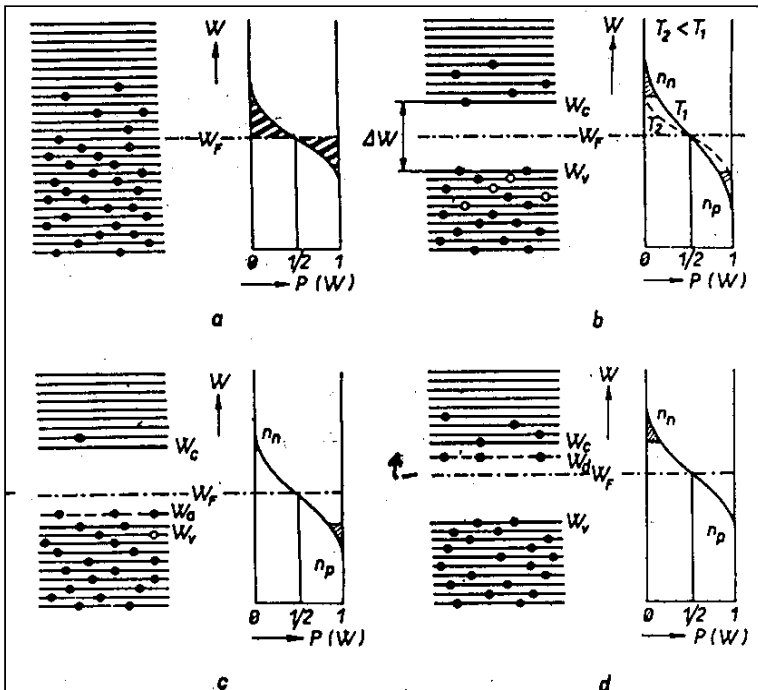
Obr. 9.1 Rozsahy rezistivit jednotlivých elektrotechnických materiálů

Charakteristiky elektrotechnických materiálů

Energie zakázaného pásu ΔW

- u vodičů prakticky zakázaný pás neexistuje (max. 0,1 eV),
- izolanty $\approx \Delta W > 3$ eV (obvykle $\Delta W > 5$ eV),
- polovodiče $\Delta W = 0,1 \div 3$ eV.

Pásový model a průběh Fermiho rozdělovací funkce



- a - vodič
- b - vlastní polovodič (izolant)
- c - nevlastní polovodič typu P
- d - nevlastní polovodič typu N
- - elektrony (n_n)
- - díry (n_p) vznikly přechodem elektronu do vyšších hladin
- W_c - energie spodní hladiny vodivostního pásu
- W_v - energie horní hladiny valenčního pásu
- W_d - hladina donorů
- W_a - hladina příměsí
- W_F - (Fermiho hladina) udává přibližně dělicí čáru mezi zaplněnými a nezaplňnými hladinami energií

$$W_c - W_v = \Delta W$$

Obr. 9.2 Pásový model a průběh Fermiho rozdělovací funkce pro vodič a polovodič

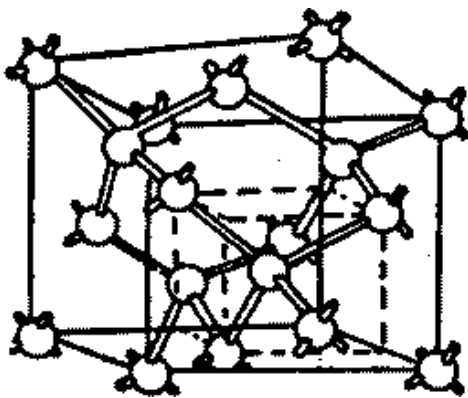
Kovové krystaly – W_F leží ve spodní části vodivostního pásu, který je částečně zaplněn elektrony. Již malá el. pole vyvolávají přechod elektronů na nezaplňené vyšší energetické hladiny (vysoká el. vodivost v kovových krystalech).

Nekovové krystaly a polovodiče - valenční pás je oddělen zakázaným pásem ΔW . Při $T = 0$ K se tyto materiály chovají jako izolanty. Při $T = 300$ K se diamant chová jako izolant, Ge, Si jako polovodič.

Šířky zakázaných pásů ΔW [eV] pro elementární prvky (300 K)

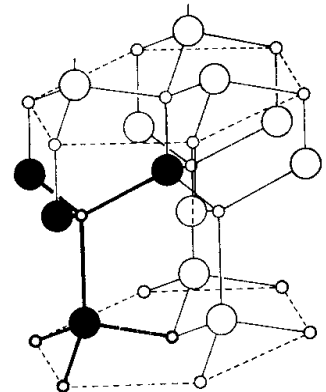
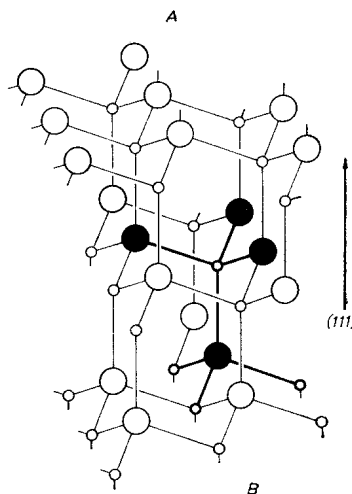
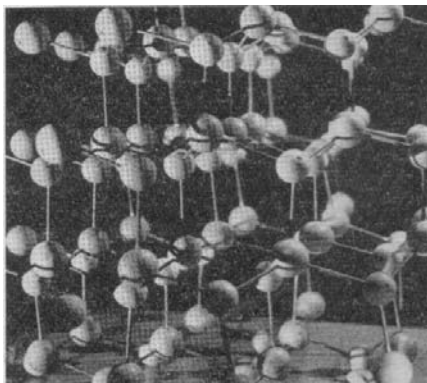
β B	1,39	C (diamant)	5,2	P _{červený}	1,6	α S	2,6
		Si	1,12	As _{šedý}	1,2	Se	1,6
		Ge	0,67	β Sb	0,11	Te	0,38
		α Sn	0,08				

9.1 STRUKTURA POLOVODIČOVÝCH MATERIÁLŮ A VAZBY MEZI ATOMY



Obr. 9.3 Diamantová mřížka

Křemík a germanium mají krystalickou strukturu diamantového typu – viz obr. 9.3, polovodičové sloučeniny typu sfalerit (ZnS) nebo wurtzit (FeO) – viz obr. 9.4. Elementární buňka **diamantové mřížky** je tvořena osmi atomy: jedním atomem na 8 vrcholech krychle, třemi atomy na 6 plochách a 4 atomy se nacházejí uvnitř krychle s mřížkovým parametrem a . Při tomto uspořádání má každý atom uvnitř krystalu vazbu pouze se čtyřmi nejbližšími sousedy umístěnými v prostoru ve stejné vzdálenosti $d = a\sqrt{3}/4$. **Koordinační číslo** u převážné většiny polovodičových materiálů **$Z = 4$** . Vazba mezi atomy elementárních polovodičů (Si, Ge) je **kovalentní**, u polovodičových sloučenin **iontově-kovalentní** s převažujícím podílem kovalentní vazby, což je nesmírně důležité pro funkci polovodičů.



- a) Diamantová mřížka (Si, Ge) b) Varianta kubická (typ sfalerit ZnS) c) Varianta hexagonální (typ wurtzit FeO)

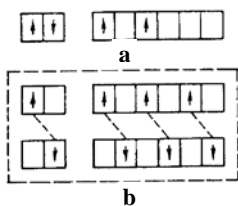
Obr. 9.4 Schematické znázornění prostorového uspořádání atomů u elementárních prvků Si, Ge a u intermetalických polovodičových sloučenin typu AB s vyznačením charakteru vazeb mezi atomy

9.1.1 Hybridizace vazeb

Křemík i germanium krystalizují v soustavě diamantové a vyznačují se typickou kovalentní vazbou. **Kovalentní vazba** je tvořena párem elektronů s různými spiny na společné energetické úrovni. Kolem každého atomu polovodičového materiálu jsou v prostoru symetricky umístěny čtyři další (sousední) atomy, s nimiž je centrální atom polovodiče spojen vazbou, kterou zprostředkovávají jednotlivé valenční elektrony na vnější slupce. Centrální atom se nachází ve středu čtyřstěnu, jehož čtyři vrcholy zaujímají čtyři nejbližší atomy. Dva sousední atomy krystalu sdílejí společně dva elektrony, které si vyměňují mezi sebou, aniž by se dalo určit, kterému atomu patří sdílený elektron. Kterýkoliv atom krystalické mřížky je tedy obklopen osmi elektrony, z nichž každý mu náleží jen z poloviny. Elektronový oktet je důležitý pro zajištění elektro-neutrality atomu, neboť atom tak získá konfiguraci analogickou jako u inertních plynů He, Ne, Ar, ...

Princip hybridizace vazeb lze vysvětlit následovně:

Izolovaný atom Si má konfiguraci valenční sféry $(ns)^2(np)^2$, zkráceně s^2p^2 , kde n je hlavní kvantové číslo – viz obr. 9.5a nahoře. Pro vytvoření elektronového oktetu díky kovalentní vazbě musí atom sdílet další čtyři elektrony nejbližších čtyř atomů s tímž uspořádáním elektronů ve valenční sféře. To však nevyhovuje Pauliho principu, neboť na hladině s mohou být pouze dva elektrony, a to s opačným spinem. Proto musí každý atom Si jeden elektron umístit na energeticky vyšší hladinu p , takže každý atom Si získá konfiguraci typu $(ns)^1(np)^3$, zkráceně sp^3 – viz obr. 9.5b. Hybridní tetraedrické vazby sp^3 jsou typické pro všechny elementární i sloučeninové polovodiče, kde tento proces hybridizace vazeb podstoupí všechny atomy s kovalentní vazbou. Úhel mezi spojnicemi jednotlivých atomů je $109^\circ28'$. Důsledkem hybridizace vazeb je vysoká vnitřní energie mezi atomy, což se z fyzikálně–termodynamického hlediska projeví vysokou teplotou tání, vysokou tvrdostí a velmi vysokou molární entalpií tání oproti kovovým materiálům – viz srovnání s vybranými kovy v tab. 9.3.



Obr. 9.5 Princip hybridizace vazeb u Si

Tab. 9.3 Teploty tání, molární entalpie tání a entropie tání vybraných kovů a polovodičů

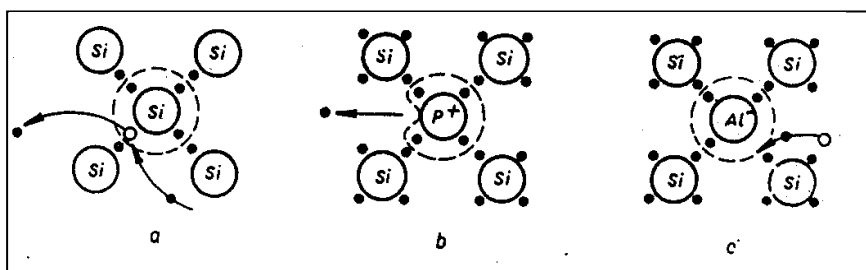
Kov	T_m [°C]	ΔH_m [J·mol ⁻¹]	S_m [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	Polovodič	T_m [°C]	ΔH_m [J·gat ⁻¹]	S_m [J·gat ⁻¹ ·K ⁻¹]
Cu	1083	13437	9,91	Si	1420	46470	27,45
Ag	961	11300	9,16	Ge	940	34720	28,62
Al	660	10800	11,58	GaAs	1238	52600	34,83
Fe	1538	15200	8,4	GaP	1511	62700	35,16
Ni	1453	17920	10,38	GaSb	706	32400	33,08

9.1.2 Generace a rekombinace nositelů náboje

V naprosto čistém polovodiči se nevyskytují při velmi nízkých teplotách žádné volné elektrony, které by mohly být nositeli elektrického proudu. Při nízkých teplotách jsou totiž elektrony vnějších sfér atomu pevně drženy na svých místech kovalentními vazbami. Polovodič se tak při nízkých teplotách jeví jako **izolant**. V polovodičích je při teplotě $T = 0$ K **valenční pás zcela zaplněn elektrony**, **vodivostní pás je prázdný**. Mezi oběma pásy se nachází **zakázaný pás** o šířce ΔW . Uvnitř zakázaného pásu se mohou vyskytovat energetické stavy díky poruchám v krystalové mřížce.

Při zvýšení teploty se mohou některé valenční elektrony v důsledku tepelného pohybu uvolnit ze svých vazeb. Již při normální pokojové teplotě se tedy může určitý (velmi malý) počet elektronů pohybovat krystalovou mřížkou mimo své místo ve vazbě. Prázdné místo, které po elektronu zůstane ve valenční vazbě, nazýváme **dírou**. Je to vlastně místo s nedostatkem záporného náboje. Můžeme tedy díře přisuzovat vlastnosti kladného elektrického náboje. I díry, stejně jako **volné elektrony**, se mohou mřížkou pohybovat. K pohybu dochází tak, že některý elektron ze sousední meziatomové vazby přeskočí na místo díry. Tím si vlastně díra s elektronem vymění místo a posune se. Opakováním popsání děje se díra pohybuje. Tento děj se nazývá **generace nositelů náboje**.

Při $T = 298$ K a vyšších je možný přechod elektronů z valenčního do vodivostního pásu. V odpovídajících místech vznikají neobsazené vazby s opačným el. nábojem (díry) – viz obr. 9.6a. **Elektrony** a **díry** se mohou volně pohybovat krystalem.



Obr. 9.6 Schéma vzniku volných nositelů náboje ve vlastním (a) a příměsovém polovodiči (b, c)

GENERACE NOSITELŮ NÁBOJE

Koncentrace elektronů a děr ve stavu tepelné rovnováhy odpovídá rovnovážné koncentraci elektronů a děr: $n_o, p_o = f(T)$. Při pohybu volných elektronů krystalovou mřížkou se některý z nich může střetnout s dírou, resp. s prázdným místem ve valenční vazbě. Při takovém střetnutí se vazba zaplní. Tento děj se nazývá **REKOMBINACE**. Při rekombinaci zmizí jeden volný elektron a jedna díra. Při normální teplotě se neustále

uvolňuje malý počet elektronů, které opětovně rekombinují s dírami. Nadbytečné nositele náboje jsou nestabilní \Rightarrow rekombinují.

REKOMBINACE přímá (mezipásová) – elektron z vodivostního pásu může přeskočit do neobsazené hladiny valenčního pásu. Přebytková energie se předává krystalové mřížce ve formě fononů.

REKOMBINACE prostřednictvím rekombinačních center (zpravidla cizí atomy) v přirozeně vzniklých nebo uměle vytvořených poruchách krystalové mřížky. Jejich energetické stavy leží uvnitř zakázaného pásu. Elektron přejde z vodivostního pásu do rekombinačního centra, kde reaguje s dírou z valenčního pásu.

Důsledky rekombinace:

- Uvolnění energie do okolí – záření či radiace (fotony).
- Kolize s mřížkou nebo s volnými nositeli nábojů (fonony).

9.2 VODIVOST POLOVODIČŮ

9.2.1 Vlastní vodivost polovodičů

Z hlediska pásové teorie se může látka stát vodivou, jestliže její některý pás není zcela zaplněn, protože existují energetické stavy, do kterých mohou přejít elektrony, získají-li potřebnou energii k přechodu ze svého nižšího stavu do stavu vyššího. Ve zcela zaplněném pásu nemůže podle **Pauliho vylučovacího principu** nastat vodivost, protože tam neexistují žádné stavy, do kterých by elektrony mohly vstoupit.

Pro vodivost je také důležitá teplota. Zahřívá-li se krystal, začnou atomy krystalové mřížky kmitat kolem své rovnovážné polohy. Kvantum energie, odpovídající uvedeným vibracím, se nazývá fonon. **Fonony** považujeme za shluky kmitů nebo vln, které se mohou v krystalu náhodně pohybovat. Při teplotách přesahujících 0 K se látka zaplňuje fonony. Fonony i elektrony jsou v rychlém pohybu. Narážejí na sebe a vyměňují si energii.

Kmity atomů mají vliv na valenční elektrony na vnější slupce. Vazba valenčních elektronů k atomům je velmi volná. Tyto elektrony si vyměňují pozice mezi atomy a tím zajišťují vazbu v krystalu. V blízkosti fononů získají elektrony dostatečně velkou energii, takže se vymaní z vazebního vlivu a nastoupí svoji vlastní dráhu. Nastává tak **ionizace**, k níž je nutné jisté množství **ionizační energie**. U běžných polovodičů je potřebná energie řádově 1 eV. Při vyšší teplotě je kmitání atomů intenzivnější, a proto se uvolňuje větší počet valenčních elektronů. Ionizační energie je nutná k překonání zakázaného pásu.

Aby se valenční elektron stal volným a mohl se volně pohybovat i zprostředkovat proud, musí přeskočit zakázaný pás, tj. přejít z valenčního pásu do vodivostního. Při pokojové teplotě je díky generaci nositelů náboje u křemíku asi 10^{10} volných elektronů v objemu 1 cm^3 a u germania asi 10^{13} elektronů v 1 cm^3 .

Elektron, který se uvolní, zanechá ve valenčním pásu po sobě atom postrádající jeden elektronový náboj a chová se tedy jako kladný iont. Tento kladný iont se může neutralizovat přijetím elektronu, který k němu přejde ze sousedního atomu. Tím se však z tohoto atomu stane kladný iont a může být opět neutralizován příchodem dalšího elektronu. Vidíme, že atomy jako pevná součást mřížky se nepohybují, ale kladný náboj se může přemisťovat. Tento kladný náboj ve valenčním pásu - **díra** - se může pohybovat pod vlivem přivedeného elektrického pole a slouží jako nositel proudu.

Ve vlastních polovodičích mohou tedy přenášet elektrický proud za teplot nad 0 K jednak volné elektrony, jednak díry. Tím se stává, že i ve zcela čistých polovodičích (bez příměsí) existuje **vlastní** neboli **intrinzická vodivost**. Příslušné koncentrace nositelů udává empirický vzorec

$$\text{u germania} \quad n = p = 9,7 \cdot 10^7 T^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{4350}{T}\right) \quad (9.2)$$

$$\text{u křemíku} \quad n = p = 2,8 \cdot 10^{16} T^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{6450}{T}\right), \quad (9.3)$$

kde T značí absolutní teplotu v Kelvinech.

S mechanismem vzniku intrinzické vodivosti souvisí skutečnost, že současně vzniká volný elektron a pohyblivá díra, takže hustota volných elektronů se rovná koncentraci děr

$$n = p = n_i, \quad (9.4)$$

kde n_i je **intrinzická koncentrace nositelů**.

Směr proudu je podle dohody dán směrem pohybu kladných nábojů. V elektrickém poli se volné elektrony a díry pohybují opačnými směry, ale vzhledem k opačným znaménkům jejich nábojů je jejich účinek na výsledný proud aditivní.

Dílčí shrnutí:

Vlastní vodivost polovodiče je způsobena generací nositelů základního (čistého) polovodivého materiálu. Přitom vzniká vždy současně elektron i díra, tj. objevují se dva druhy nositelů náboje v krystalové mřížce látky bez ohledu na druh její nevlastní vodivosti.

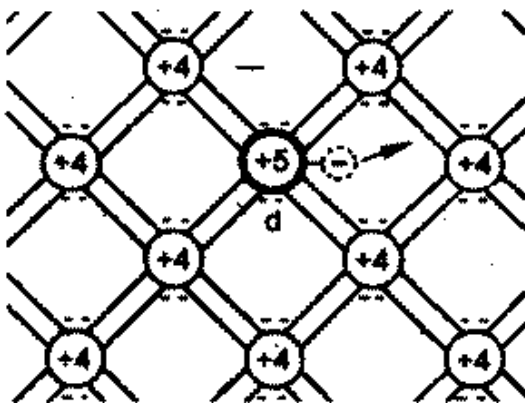
9.2.2 Nevlastní (příměsová) vodivost polovodičů

Nevlastní vodivost polovodiče je způsobena záměrným vnášením nečistot – mikrolegováním.

Vliv příměsí na vodivost polovodičů je obrovský. Nepatrnými koncentracemi nečistot lze dosáhnout zvětšení vodivosti polovodiče až o deset řádů podle koncentrace příměsí. Zvětšení vodivosti zjistíme již v případě, kdy jeden atom příměsí připadá na 10^{10} atomů základního materiálu. V elektrotechnice se často přidávají atomy jiných prvků k atomům základního materiálu. Tento postup se nazývá **dotování**. Nejčastěji přitom vstupují atomy příměsí do krystalové mřížky jako náhrada některých původních atomů polovodiče. Při běžně užívaných koncentracích připadá na jeden atom donoru nebo akceptoru 10^4 až 10^8 atomů polovodiče. V látkách obsahujících příměsí působí vždy současně vlastní i nevlastní vodivost.

Umístíme-li polovodič do elektrického pole, pohybují se volné elektrony krystalovou mřížkou směrem ke kladné elektrodě. Zároveň si můžeme představit, že se pohybují díry směrem k záporné elektrodě. Navenek se to jeví jako průchod elektrického proudu polovodičem v jednom směru. Vodivost polovodičů lze značně zvětšit přidáním malého množství příměsí. Atomy příměsí nahradí v krystalové mřížce některé atomy polovodiče.

Jestliže atomy příměsí mají větší počet valenčních elektronů než je třeba pro vytvoření valenčních vazeb se sousedními čtyřmi atomy polovodiče, přibudou v krystalové mřížce další volné elektrony, které se v ní mohou pohybovat. Vodivost polovodiče se tím zvětší. Takové příměsí, které "dodávají" polovodiči **elektrony**, se nazývají **donory**. Vodivost je **N typu** – tedy **elektronová vodivost**.



Obr. 9.7 Princip vzniku elektronové vodivosti v křemíku

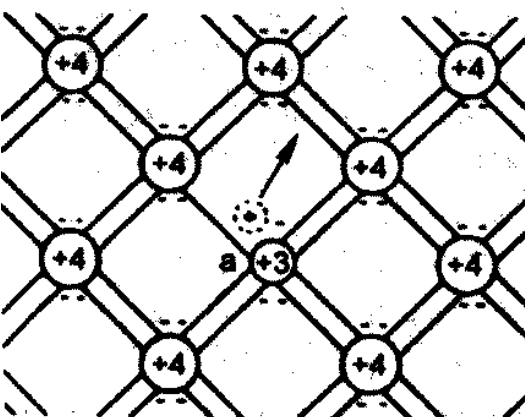
Polovodič typu N

K polovodičům ze čtvrté skupiny periodické soustavy prvků, germaniu nebo křemíku, se přidávají jako donorové příměsí **prvky páté skupiny** periodické soustavy, např. fosfor, arsen a antimon. Atomy těchto prvků mají ve vnější valenční sféře o jeden elektron více než Ge nebo Si. Na obr. 9.7 a 9.6b je schematicky naznačen atom donorové příměsí v polovodiči. Každý atom polovodiče na tomto obrázku má čtyři valenční elektrony, atom příměsí jich má pět.

Čtyři periferní elektrony příměsí vytvářejí kovalentní vazbu se čtyřmi sousedními atomy germania a křemíku. Pátý elektron je ke svému atomu vázán velmi volně, a to přitažlivou silou svého negativního náboje a pozitivního náboje zbytku příměšového atomu. Elektron uvolněný donorem se dále pohybuje jako volný elektron. Donorový atom, který pozbyl jeden elektron, se stává kladně nabitým iontem, pevně zasazeným v krystalové mřížce.

Polovodič typu P

Do germania nebo křemíku můžeme také přidat příměs, jejíž atomy mají ve vnější sféře menší počet elektronů než je třeba k vytvoření valenčních vazeb s okolními atomy polovodiče. V tomto případě nebudou některé vazby zcela zaplněny, vzniknou v nich **díry**. Příměsí tohoto druhu nazýváme **akceptory**. Vodivost je v tomto případě **P typu** - tedy **děrová vodivost**. Je to proto, že vzniklá díra se může zaplnit elektronem a výsledek je stejný, jako kdyby se kladný náboj pohyboval a tím představoval nositele proudu. V energetickém diagramu zavádějí akceptorové atomy přídatnou energetickou úroveň v zakázaném pásu, těsně nad mezí valenčního pásu. Tato vzdálenost je tak malá, že při pokojové teplotě jsou převážně všechny akceptorové atomy ionizovány a ve valenčním pásu se vytvoří odpovídající díry.



Obr. 9.8 Princip vzniku děrové vodivosti v křemíku

Pro polovodiče ze čtvrté skupiny periodické soustavy Ge a Si se používají jako akceptory **prvky ze třetí skupiny**. Jsou to např. bor, hliník, galium a indium. Atomy těchto prvků mají ve vnější sféře o jeden elektron méně než germanium nebo křemík. Na obr. 9.8 a 9.6b je schematicky naznačen atom akceptorové příměsí v polovodiči. Každý atom

polovodiče má opět čtyři valenční elektrony, atom příměsí má pouze tři. Jedna valenční vazba tedy není zaplněna, vznikla díra.

Z libovolného polovodiče lze vytvořit přidáním příslušných příměsí polovodič typu N nebo typu P. Množství příměsí může být velmi malé. Tak např. k vytvoření potřebné vodivosti stačí u některých polovodičů přidávek jednoho atomu na 10 milionů atomů původního polovodiče.

Ve skutečnosti se vyskytuje v každém polovodiči typu N i malé množství děr a v polovodiči typu P i jisté množství volných elektronů. Správnější je proto definovat polovodiče typu N jako takové, v nichž množství volných elektronů značně převyšuje množství děr, a polovodiče typu P jako polovodiče, u nichž množství děr značně převyšuje množství volných elektronů. Nositelé proudu, kteří v polovodiči převládají a určují typ jeho vodivosti, nazýváme **majoritními nositeli**. Nositelé proudu, kteří jsou v menšině nazýváme **minoritními nositeli** proudu. V látce s nevlastní vodivostí typu N jsou minoritními nositeli díry, v látce s nevlastní vodivostí typu P elektrony. Umístíme-li takovýto polovodič do elektrického pole, budou se elektrony pohybovat ke kladné elektrodě a díry k záporné. Navenek se to projeví jako průchod elektrického proudu polovodičem. V této souvislosti se zmíníme o dvou významných fyzikálních veličinách v polovodičové technice.

1. **Kompenzovanost K** je dána matematicky rovnicí

$$K = N_{\min} / N_{\text{maj}} \quad (9.5)$$

N_{maj} , N_{\min} - koncentrace majoritních, resp. minoritních nositelů náboje [cm^{-3}].

2. **Doba života minoritních nositelů náboje** charakterizuje „setrvačnost“ rekombinačních dějů a je významnou veličinou pro správnou funkci polovodičových prvků – tranzistorů a diod.

Vodivost polovodičů typu P a typu N se souborně nazývá **extrinzičkou** neboli **příměsovou vodivostí**, na rozdíl od vodivosti čistých polovodičů. Při ionizaci čistého germania nebo křemíku vzniká pohyblivý elektron a pohyblivá díra, kdežto při ionizaci příměsí vzniká jeden pohyblivý nositel a druhý nepohyblivý iont.

Polovodičové vlastnosti vykazují také sloučeniny tří- a pětimocných prvků. Počet atomů obou prvků musí být v poměru 1 : 1, aby počet valenčních elektronů obou atomů dohromady byl osm. Protože atomy těchto prvků jsou vázány **kovalentní vazbou** (tj. **vzájemným sdílením dvojic valenčních elektronů**), vytvářejí se u obou atomů valenční sféry obsazené čtyřmi elektrony.

V zásadě může být použito kterékoliv kombinace trojmocných prvků (B, Al, Ga, In) a pětimocných prvků (N, P, As, Sb). Z praktického hlediska se dnes nejčastěji používají sloučeniny GaAs, GaP, GaSb, InP a AlSb. Pro získání nevlastní vodivosti typu P se užívají příměsí dvojmocné (Zn), pro typ N šestimocné (Te). Proti křemíku a germaniu vynikají tyto materiály, nazývané intermetalické polovodiče, s neobyčejně velkou pohyblivostí elektronů (v GaAs asi pětikrát větší než v křemíku). Této vlastnosti se využívá při výrobě některých součástek, určených pro velmi vysoké kmitočty.

Z hlediska účinků na změny vodivosti v polovodičových materiálech lze chování elementárních prvků rozdělit do následujících skupin:

➤ ELEKTRICKY NEUTRÁLNÍ PRVKY

- A) Intersticiální (interstitické) prvky** jsou umístěny v meziuzlových bodech mřížky a neposkytují volné nositele náboje. Nedochozí tedy k přímé vazbě mezi těchto prvků s atomy polovodiče, nacházejících se v uzlových bodech.
 - B) Izovalentní (izomorfní) prvky** (nacházejí se ve stejné skupině jako základní prvek, např. Ge v Si nebo Al v GaAs. Mají stejný počet elektronů jako prvek, který v mřížce substituují. Nemění tedy vodivost, avšak působí na změnu jiných fyzikálních vlastností polovodiče, např. změna parametru mřížky, změna šířky zakázaného pásu, změna vlnové délky u polovodičových laserů atd.).
 - C) Inertní prvky**, které s polovodičem nevytvářejí žádnou vazbu (např. inertní plyny He, Ne, Ar...).
- **DONOROVÉ PŘÍMĚSI** – poskytnou jeden elektron navíc než je nutný pro vytvoření úplné kovalentní vazby. Tyto prvky se nacházejí v PSP (periodický systém prvků dle Mendělejeva) o jeden sloupec napravo od substituovaného prvku (např. As v Si, In v CdTe nebo Te v GaSb).
 - **AKCEPTOROVÉ PŘÍMĚSI** – způsobí absenci jednoho elektronu při vytváření kovalentní vazby (vznik jedné díry na atom). Tyto prvky se nacházejí v PSP o jeden sloupec vlevo od substituovaného prvku (např. Al v Si, Ag v CdTe nebo Zn v GaSb).
 - **PŘÍMĚSI ZPŮSOBUJÍCÍ HLUBOKÉ ÚROVNĚ VE VODIVOSTI** – poskytnou dva či více elektronů na atom navíc než je nutný počet pro vytvoření úplné kovalentní vazby nebo dvě nebo více děr na jeden atom. Tím dojde k značnému porušení elektrického pole uvnitř polovodiče. Tyto prvky se nacházejí v PSP minimálně o dva sloupce napravo nebo nalevo od substituovaného prvku (např. Cu v Si, Fe v CdTe nebo Ag v GaSb). Sem patří prakticky všechny prvky tranzitivní, tj. všechny prvky, které nemají řádně doplněné vnitřní orbity elektrony, tedy všechny prvky nacházející se ve sloupcích Ib, IIb až VIIIb PSP. Tyto prvky

jsou značně škodlivé a jejich přítomnost může vést k destrukci celého čipu, neboť při činnosti takto postižené polovodičové součástky dojde k lokálnímu zvýšení hustoty proudu, což vede ke zvýšení teploty v dané lokalitě, změně pracovního bodu diody či tranzistoru a nakonec k havárii. Proto musí být sumární hladina těchto prvků nižší než 10^9 až 10^{10} atomů na $1 \text{ cm}^3 \text{ Si}$. To znamená, že 1 atom této škodlivé příměsi může připadat na 10^{12} atomů Si. Výjimku z tohoto pravidla tvoří některé mikrolegury (např. Ni, Cr) v GaAs za účelem výroby tzv. **semiizolačního** GaAs, tj. polovodiče s velmi vysokou rezistivitou. Přídavky těchto prvků eliminují v tomto případě negativní účinky jiných škodlivých příměsí, s kterými se chemicky či elektricky vážou.

- **AMFOTERNÍ PŘÍMĚSI** – mohou se chovat buď jako donor nebo jako akceptor podle toho, který atom ve sloučenině $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ nahradí. Např. obsadí-li Ge ve sloučenině GaAs pozici galia, chová se jako donor, má jeden elektron navíc než Ga. Naopak nahradí-li Ge prvek As, bude se germanium chovat jako akceptor, protože má o jeden elektron méně než As ve sloučenině při existenci nutné kovalentní vazby. Některé prvky tohoto typu se mohou za určitých podmínek chovat jako akceptor a za jiných podmínek jako donor – viz tab. 9.4.

Tab. 9.4 Chování prvků v polovodičových materiálech

Polovodič	Neutrální příměsi	Donory	Akceptory	Příměsi s hlubokými úrovněmi	Amfoterní příměsi
Si	H, N, C, Ge, Sn, Pb, He, Ne,	P, As, Sb, (Li)	B, Al, Ga, In	Cu, Au, Zn, Mn, Fe, S, O	-
Ge	H, N, C, Si, Sn, Pb, Ne, Ar	dtto	dtto	Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Mn, Ni, Fe, S, Se, Te	-
GaP	H, N, B, Al, In, As, Sb	S, Se, Te, Si, Ge, Sn	Be, Mg, Zn, Cd, C, (Cu)	Cr, Fe, V, O, Ni, Mn, Ag, Au	Si, Sn (do 10^{18} cm^{-3} donor)
GaAs	H, N, B, Al, In, P, Sb	S, Se, Te, Si, Ge, Sn	Zn, Cd, Be, (Li)	dtto	Si, Ge (do 10^{18} cm^{-3} donor)
InP	H, N, B, Al, Ga, As, Sb	S, Se, Te, Ge, Sn	Zn, Cd, Be, Mg, (Cu)	dtto	-
InAs	H, N, B, Al, Ga, P, Sb	S, Se, Te, Si, Ge, Sn	Zn, Cd, Mg	dtto	-
InSb	H, N, B, Al, Ga, P, As	S, Se, Te, Sn, (Li)	Zn, Cd, Mg, Si, Ge, (Cu)	dtto	-

Závislost mezi koncentrací majoritních nositelů a rezistivitou u polovodičů charakterizuje přibližně vztah:

$$\rho = 1/\sigma = \frac{1}{N_{maj} e \mu_{maj}} \quad (9.6)$$

kde

ρ – rezistivita polovodiče [$\Omega \cdot \text{cm}$],

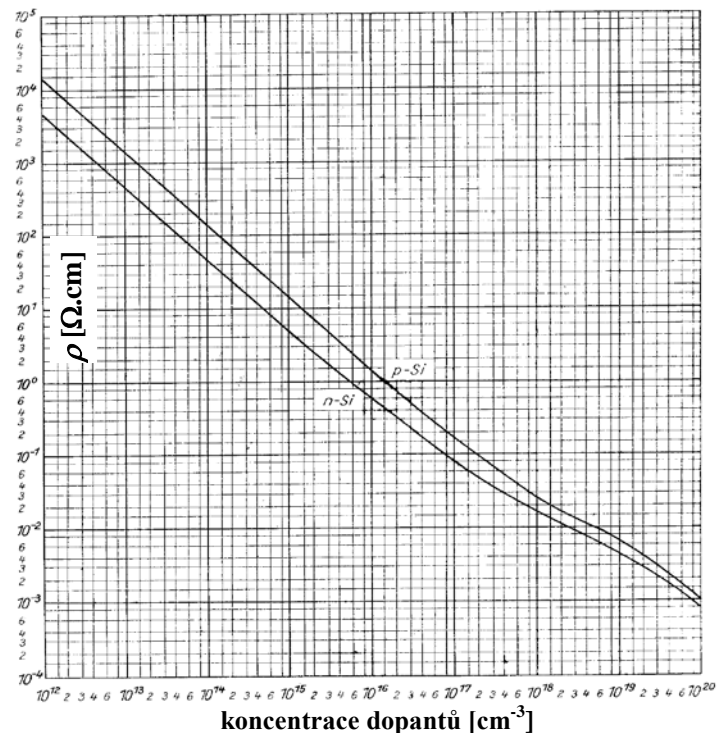
σ – el. vodivost polovodiče [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$],

e – náboj elektronu [$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$],

N_{maj} – koncentrace majoritních nositelů [cm^{-3}],

μ_{maj} – pohyblivost majoritních nositelů [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$].

Číselné hodnoty pohyblivosti donorů a akceptorů u vybraných elementárních i sloučeninových polovodičů jsou uvedeny v tab. 9.5. Grafické znázornění rezistivity Si na sumární koncentraci donorových a akceptorových prvků je znázorněno na obr. 9.9. Do koncentrace prvků $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ vyhovuje charakter závislosti na obr. 9.9 výše uvedené rovnici (9.6). Při koncentracích nad 10^{17} cm^{-3} dochází k odchylce z důvodu překročení mezní rozpustnosti prvků v Si.



Obr. 9.9 Závislost rezistivity na koncentraci legujících prvků pro křemík typu N a P při pokojové teplotě

Tab. 9.5 Vybrané fyzikální vlastnosti polovodičových materiálů

Polovodič	a [cm]	Hustota [kg·dm ⁻³]	ΔW [eV]	μ_D [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	μ_A [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	t_M [°C]	N [cm ⁻³]
Si	$5,43 \cdot 10^{-8}$	2,33	1,12	1350	480	1420	$5,0 \cdot 10^{22}$
Ge	$5,66 \cdot 10^{-8}$	5,323	0,67	3900	1900	940	$4,42 \cdot 10^{22}$
AlSb	$6,138 \cdot 10^{-8}$	4,26	1,65	900	400	1060	$3,46 \cdot 10^{22}$
GaP	$5,449 \cdot 10^{-8}$	4,13	2,26	300	150	1511	$4,94 \cdot 10^{22}$
GaAs	$5,653 \cdot 10^{-8}$	5,32	1,42	8600	250	1238	$4,43 \cdot 10^{22}$
GaSb	$6,095 \cdot 10^{-8}$	5,60	0,68	5000	1000	706	$3,53 \cdot 10^{22}$
InP	$5,868 \cdot 10^{-8}$	4,78	1,27	5300	100	1070	$3,96 \cdot 10^{22}$
InAs	$6,058 \cdot 10^{-8}$	5,66	0,36	33000	450	940	$3,60 \cdot 10^{22}$
InSb	$6,479 \cdot 10^{-8}$	5,77	0,17	78000	7000	525	$2,94 \cdot 10^{22}$

a - parametr mřížky, μ_D , μ_A - pohyblivost donorů, resp. akceptorů, t_M - teplota tání N - počet atomů v 1 cm⁻³

Požadavky na materiály pro polovodiče:

- **Chemická čistota** (minimálně 8N, tj. 99,999999 %, tj. 1 cizí atom na 100 miliónů atomů polovodiče).
- **Fyzikální čistota** (elektrické, magnetické, optické a další vlastnosti).
- **Strukturní dokonalost** (podmínka: monokrystaly s definovanou orientací osy krystalu a s minimálním obsahem strukturních poruch – vakancí a interstic, krystaly bezdislokační, bez dvojčat, dendritů a buněk).

9.3 POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY – ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ

- ❑ **Elementární:** Ge, Si (Se, Te)
- ❑ **Sloučeninové:** A^{III}B^V, A^{II}B^{VI}, A^IB^{VII}, A^{IV}B^{VI}, A₂^{III}B₃^{VI}, A₂^VB₃^{VI}, SiC, ...
- ❑ **Ternární a kvaternární:** ternární a kvaternární tuhé roztoky polovodičových sloučenin A^{III}B^V nebo A^{II}B^{VI}. Jsou základem moderních optoelektronických struktur.
- ❑ **Oxidické:** Cu₂O, ZnO, ferity, granáty, feroelektrika, ...

V tab. 9.5 jsou pro srovnání uvedeny základní fyzikální vlastnosti některých druhů polovodičů.

Dále se používá celá řada elementárních prvků i chemických sloučenin jako komponenty polovodičových sloučenin, při mikrolegování, při epitaxi, difuzi, nanášení vodivých kontaktů, vytváření pasivních prvků (rezistorů, kondenzátorů...) v integrovaných obvodech.

9.3.1 ELEMENTÁRNÍ POLOVODIČE KŘEMÍK

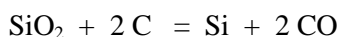
- elektronová konfigurace $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
- protonové číslo $z = 14$
- relativní atomová hmotnost $A_r = 28,08$
- chemická vazba mezi atomy kovalentní
- krystalová struktura kubická, diamantového typu
- šířka zakázaného pásu $\Delta W = 1,12 \text{ eV}$
- parametr mřížky $a = 0,357 \text{ nm}$
- počet atomů v 1 cm³ $N = 5 \cdot 10^{22}$
- hustota $\rho = 2,329 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- teplota tání $t_M = 1420 \text{ °C}$
- relativní permitivita $\epsilon_r = 12,5$
- pohyblivost elektronů $\mu_D = 1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- děr $\mu_A = 480 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Donory - V. skupina (N, P, As, Sb) ⇒ polovodič typu N
- Akceptory - III.skupina (B, Al, Ga, In) ⇒ polovodič typu P

Si se používá výhradně v monokrystalické formě pro výrobu **polovodičových prvků** jako např. **tranzistorů, diod, tyristorů, integrovaných obvodů, mikroprocesorů, paměťových prvků** atd.

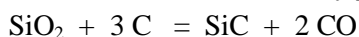
Má **vyšší rozsah pracovních teplot**, vyšší spolehlivost a životnost součástek než Ge.

Další sloučeniny křemíku: SiC, Si₃N₄, SiO₂ - izolační a dielektrické vrstvy.

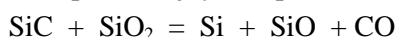
Křemík je v zemské kůře velmi rozšířen. Je druhým nejrozšířenějším prvkem. Litosféra obsahuje téměř 25 hm. % křemíku ve formě sloučenin. Jako elementární prvek se křemík v zemské kůře nevyskytuje. Nejrozšířenějšími sloučeninami křemíku v zemské kůře jsou **oxid křemičitý** a různé druhy křemičitanů. Známymi minerály oxidu křemičitého je **křemen**, ale existují i další krystalické modifikace SiO₂, tridymit, cristobalit, stejně jako odrůdy křemene, křišťál, záhněda, morion, citrín, růženín, chrysopras, ametyst a opál. Křemík ve formě tzv. hutního křemíku nebo jako ferosilicium je již dlouhodobě vyráběn a používán v metalurgickém průmyslu, kde se křemíku používá při výrobě oceli (křemík snižuje schopnost železa rozpouštět uhlík). Výchozí surovinou pro výrobu **hutního křemíku** je křemen – SiO₂, z něhož je křemík získáván redukcí uhlíkem (koks, dřevěné uhlí) v elektrických obloukových pecích podle sumární reakce:



V obloukové peci s teplotou kolem 1800 °C se tvoří karbid křemičitý podle reakce:



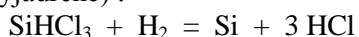
Křemík v kapalném stavu vzniká v oblastech pece s nejvyšší teplotou (cca 2000 °C) podle reakce :



Hutní křemík se pro použití v polovodičovém průmyslu nehodí, neboť obsahuje asi 0,2 hm. % příměsí (převážně hliník a železo). Hutní křemík však slouží jako výchozí surovina pro získání velmi čistého křemíku pro polovodičový průmysl. Prakticky všechny metody získání velmi čistého křemíku jsou založeny na principu nalezení vhodné sloučeniny křemíku chemickou reakcí s hutním křemíkem, hluboké čištění této sloučeniny a získání čistého křemíku z této sloučeniny jejím zpětným rozkladem. Výhodnými sloučeninami pro uvedený proces jsou halogeny křemíku a tzv. halogensilany. V poslední době je z uvedených sloučenin téměř výhradně používán **trichlorsilan** – SiHCl₃ a výjimečně i **chlorid křemičitý** – SiCl₄ nebo **silan** - SiH₄. Prvé dvě uvedené sloučeniny vznikají reakcí chlorovodíku (čistého a bezvodého) s rozemletým hutním křemíkem při teplotách 280 ÷ 380 °C. Probíhající reakce lze zjednodušeně vyjádřit rovnicemi:



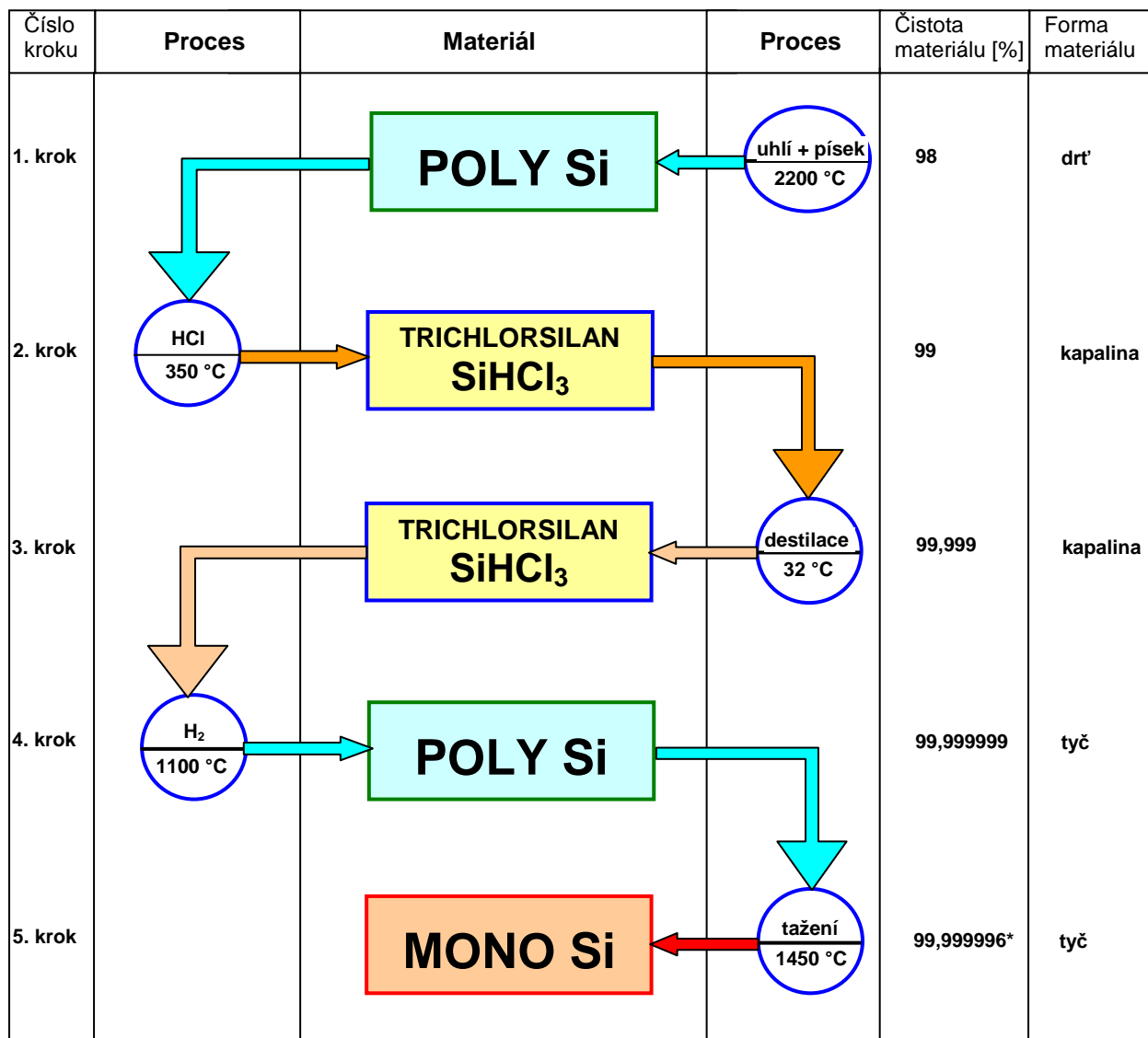
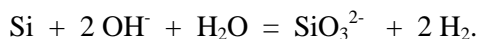
přičemž je možno podmínkami reakce ovlivnit vysoký obsah zvolené složky v produktu (buď SiHCl₃ nebo SiCl₄). Příměsí obsažené v hutním křemíku reagují současně na chloridy (FeCl₃, AlCl₃, BCl₃, PCl₃ apod.). Vzniklé sloučeniny se pak čistí rektifikací (SiCl₄ i SiHCl₃ jsou za normální teploty kapaliny). Jak již bylo řečeno, v současné době se pro získání velmi čistého křemíku využívá trichlorsilan. Rektifikací, tj. opakovanou destilací, lze dosáhnout vysoké čistoty trichlorsilanu. Rektifikací vyčištěný trichlorsilan (prakticky jde o SiHCl₃ + 1 % SiCl₄) obsahuje obvykle cca 5 ppm uhlíku, převážně ve formě metyltrichlorsilanu CH₃SiCl₃, obsah fosforu a boru nepřevyšuje 1 ppm. Zpětný rozklad čistého trichlorsilanu se provádí redukcí vodíkem při teplotě 1000 až 1100 °C podle souhrnné reakce (zjednodušeně vyjádřené) :



Uvedený rozklad (depozice) trichlorsilanu se provádí v ocelových vodou chlazených reaktorech (depozicičních zařízeních), ve kterých jsou umístěny křemíkové tyčky o průměru několika mm, tzv. čistá **křemíková jádra**. Tyto křemíkové tyčinky jsou průchodem el. proudu vyhřívány na teplotu reakce. Do reaktoru se přivádějí páry trichlorsilanu v nadbytku vodíku. Vznikající křemík se usazuje přímo na jádrech (neboť jenom tato jádra mají teplotu reakce), takže kolem jádra narůstá válcový ingot **polykrystalického křemíku**. Struktura tohoto ingotu křemíku je částečně dendritická, částečně amorfni. Průmyslově jsou takto připravovány válcovité tyče polykrystalického křemíku o průměru až 200 mm. Celý proces čištění trichlorsilanu a jeho následného rozkladu je v průmyslové praxi prováděn kontinuálně, tzn. že potřebné množství trichlorsilanu pro přípravu polykrystalického křemíku je odebíráno přímo z rektifikační kolony. Tímto způsobem se snižuje možnost kontaminace čistého trichlorsilanu na nejmenší míru, čímž je dosahováno veliké čistoty získávaného polykrystalického křemíku, který slouží dále jako výchozí materiál pro přípravu monokrystalů. Čistota polykrystalického křemíku získaného popsanou metodou je natolik vysoká, že pro prakticky naprostou většinu aplikací v polovodičovém mikroelektronickém průmyslu se již dále nečistí fyzikálními metodami (např. zonálním tavením), ale přímo se zpracovává na monokrystalové potřebných parametrů. Je to dáno také tím, že pro hlavní nežádoucí příměsí (kyslík, bor, fosfor, uhlík) je zonální tavení neúčinné vzhledem k hodnotám rozdělovacích koeficientů těchto příměsí. Pouze pro speciální účely (např. výroba jaderných detektorů), kdy je zapotřebí křemík nejvyšší čistoty, se provádí další čištění výchozího polykrystalického křemíku tavbou ve vysokém vakuu. Při tomto způsobu se uplatňuje odpařování zejména kyslíku a fosforu z roztavené zóny a lze tak snížit obsah fosforu pod mez zjistitelnosti a kyslíku na koncentraci 5.10¹³ cm⁻³. Limitujícím faktorem čistoty křemíku i po tomto způsobu rafinace zůstává obsah boru, neboť bor se ve vakuu z taveniny neodpařuje. Při přípravě vysoce čistého polykrystalického křemíku

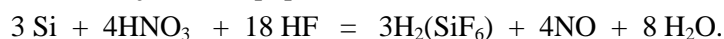
z trichlorsilanu (resp. chloridu křemičitého) je možné při procesu chemické depozice provádět mikrolegování polykrystalického křemíku zvolenou aktivní příměsí na požadovanou úroveň. Toto legování se provádí obvykle borem nebo fosforem zaváděním určitého malého množství diboranu (B_2H_6 – plyn), resp. fosfinu (PH_3 – plyn) do reakční směsi bezprostředně před rozkladem. Takto připravené mikrolegované tyče polykrystalického křemíku slouží přímo pro přípravu monokrystalů s požadovanou koncentrací uvedených příměsí. Schematický technologický postup výroby čistého křemíku je na obr. 9.10.

Za normální teploty je krystalický křemík málo reaktivní, na vzduchu stálý, neboť jeho **oxidace vzdušným kyslíkem** probíhá za nízkých teplot velmi pomalu a vzniklá velmi tenká vrstva SiO_2 na jeho povrchu další oxidaci prakticky zabraňuje. Křemík je nerozpustný v kyselinách včetně kyseliny fluorovodíkové, avšak snadno se rozpouští v zásadách, a to i při nízkých koncentracích zásad ve vodných roztocích (dokonce i působením vodných roztoků slabě zásaditých organických sloučenin). Těto vlastnosti se využívá pro leptání křemíku, které v zásaditých vodných roztocích probíhá podle reakce:



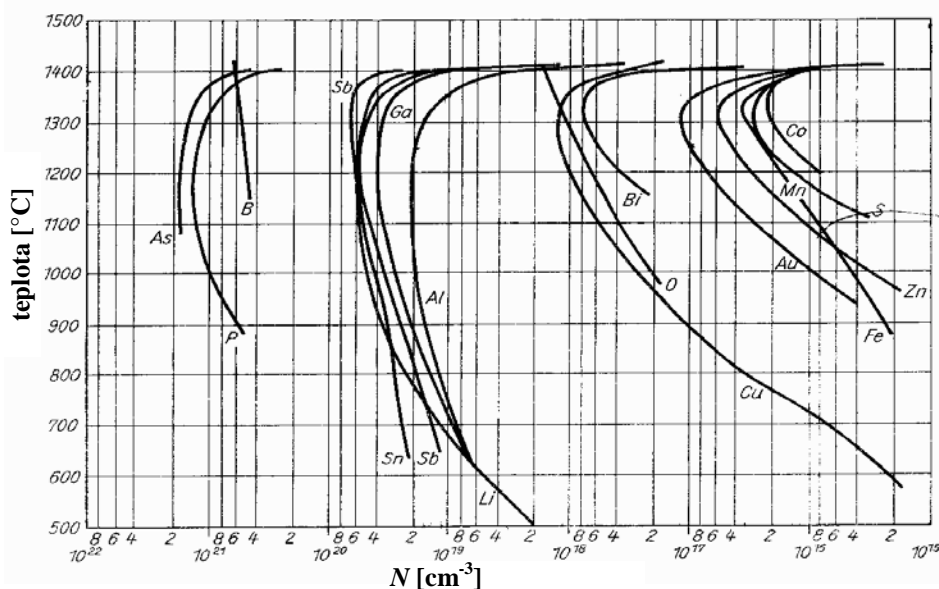
Obr. 9.10 Technologický sled operací při rafinaci křemíku a výrobě monokrystalů

Při “kyselém” **leptání křemíku** se využívá oxidace křemíku silnými oxidačními činidly s následným rozpouštěním oxidu křemičitého v kyselině fluorovodíkové. Leptačí směsi pro tento způsob leptání jsou složeny z koncentrovaných roztoků kyseliny fluorovodíkové a oxidačního činidla (např. HNO_3 , H_2O_2). Pro řízení rychlosti leptání se do směsi přidává reaktivní složka (např. kyselina octová). Tento způsob leptání např. pro směs kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové je možno popsat souhrnně rovnicí:



Existuje celá řada leptadel různého složení a označení (CP4, CP8, Dashovo leptadlo apod.), které slouží k leptání křemíku a které mají různé specifické vlastnosti (leštící, zmatňující, zviditelňování dislokací, anizotropní leptání apod.). Za vyšších teplot a zejména v roztaveném stavu je křemík velmi reaktivní a reaguje s řadou látek. S dusíkem reaguje za teplot nad 1300 °C za vzniku nitridu křemičitého Si_3N_4 . S vodíkem reaguje při teplotách el. oblouku za vzniku silanů obecného vzorce $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ a dalších. S uhlíkem vytváří karbid SiC . S plynným chlórem a s dalšími halogeny X (fluor, brom, jod), vytváří sloučeniny obecného vzorce SiX_4 . S chlorovodíkem vytváří halogensilany. Křemík se snadno rozpouští nebo vytváří silicidy s většinou roztavených kovů. Řada slitin (zejména eutektických) a silicidů kovů má praktický význam v technologii výroby integrovaných obvodů. Dnes se pro výrobu polovodičových součástek nejčastěji používá křemík a různé sloučeniny prvků II. až VI. hlavní skupiny periodického systému prvků (PSP).

Většina prvků vykazuje v křemíku tzv. **retrográdní rozpustnost** – viz obr. 9.11, tzn. že jejich rozpustnost má maximum při teplotách nižších než je teplota tání křemíku a s poklesem teploty se rozpustnost významně snižuje někdy až řádově, což má značný význam při rafinaci křemíku krystalizačními metodami (viz kap. 8).



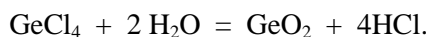
Obr. 9.11 Retrográdní charakter křivek mezní rozpustnosti (solidu) příměsí v křemíku v závislosti na teplotě

GERMANIUM

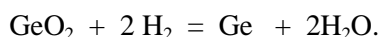
Aplikace **pro vysokofrekvenční polovodičové součástky** (má mnohem vyšší pohyblivost nositelů náboje než Si – viz tab. 9.5). Použití především v **monokrystalické formě**.

Germaniové diody a tranzistory vykazovaly značné zbytkové proudy a vzhledem k použité technologii výroby i značný rozptyl parametrů. Proto se přestaly používat. Pohyblivost nositelů náboje je však v germaniu větší než u křemíku, a proto je Ge vhodné pro součástky pracující na vysokých kmitočtech. V budoucnosti se pravděpodobně dočkáme procesorů pracujících na kmitočtech až stovek GHz, jejichž čipy budou vyrobeny ze **slitiny germania a křemíku**.

V současné době se germanium používá jen jako výchozí materiál pro speciální součástky. Při výrobě germania se vychází převážně z vedlejších produktů při výrobě zinku, získává se z popílku uhlí s obsahem germania nebo přímo z rud s vyšším obsahem germania. Výchozí suroviny se podrobují chloraci a germanium obsažené v těchto surovinách se tím převede na chlorid germaničitý GeCl_4 . Surový chlorid germaničitý se čistí rektifikací. Čistý chlorid germaničitý se hydrolyzou převádí na oxid germaničitý podle rovnice



Čistou vodou dokonale propraný a následně vysušený oxid germaničitý se redukuje vodíkem při teplotě 600 až 650 °C na germanium podle reakce



Vzniklé převážně amorfni práškovité germanium se přetavuje v grafitových lodičkách nebo nosnících z křemenného skla (lodičkách) při teplotě kolem 1000 °C v proudu vodíku nebo dusíku. Ze vzniklé taveniny se krystalizací získávají polykrystalické ingoty germania. Tyto ingoty se dále podrobují fyzikální rafinaci metodou mnohonásobné zonální tavby. **Krystalické germanium** je stříbrně lesklé se slabým žlutozeleným zbarvením. Za normální teploty je germanium na vzduchu stálé, při vyšších teplotách nad 500 °C se snadno slučuje s kyslíkem, s vodíkem a dusíkem nereaguje ani v roztaveném stavu. Vodík se však v roztaveném germaniu poměrně snadno

rozpouští. Podobně nereaguje v roztaveném stavu ani s uhlíkem, takže pro tavení germania je možno použít grafitových nádob. Za tepla se snadno slévá z platinou, zlatem, stříbrem, mědí, olovem, indiem, cínem, hliníkem, galiem a dalšími kovy. S hliníkem a zlatem vytváří germanium eutektické slitiny s poměrně nízkou teplotou eutektické přeměny. S křemíkem tvoří germanium *substituční tuhé roztoky*. V kyselině chlorovodíkové a zředěné kyselině sírové se germanium nerozpouští. V horké koncentrované kyselině sírové se germanium rozpouští za vývoje oxidu siřičitého. Středně koncentrovaná kyselina dusičná reaguje s germaniem za vzniku hydratovaného oxidu germaničitého. V kyselině fluorovodíkové se germanium rozpouští jen za přítomnosti oxidačních činidel (kys. dusičná, peroxid vodíku apod.) za vzniku kyseliny hexafluorogermaničité. Těto vlastnosti se využívá v technologii pro leptání germania pomocí leptacích směsí různého složení. Ve zředěných hydroxidech se germanium nerozpouští, naproti tomu snadno reaguje s alkalickými roztoky peroxidu, zejména za zvýšené teploty cca 80 °C. Proto se také směsi peroxidu vodíku s hydroxidem draselným často používá k leptání germania.

SELEN (Se)

- relativní atomová hmotnost: 78,96; hustota: 4,8 kg·dm⁻³, teplota tání: 220 °C, teplota varu: 680 °C,
- amorfni Se - izolant $\rho = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,
- v polovodičové technice - hlavně Se hexagonální,
- Se jako vlastní polovodič - měrná vodivost $\sim 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- $\Delta W = 1,8 \text{ eV}$,
- typická molekulární mřížka - kovalentní vazba + vazby van der Waalsovy mezi řetězci,
- struktura - přechod mezi jednoduchou strukturou Ge(Se) ke složité struktuře organických polovodičů.

TELUR (Te)

- protonové číslo: 52; relativní at. hmotnost: 127,61; hustota: 6,2 kg·dm⁻³; teplota tání: 452 °C,
- s kovy vytváří teluridy,
- hexagonální \Rightarrow vlastní polovodič o měrné vodivosti $2 \div 4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (závisí na orientaci),
- $\Delta W = 0,35 \text{ eV}$,
- Se, Te - použití jako složky polovodičových sloučenin \Rightarrow dobré fotoelektrické a termoelektrické vlastnosti,

BOR (B)

- protonové číslo: 5; relativní at. hmotnost: 10,82; hustota: 2,34 kg·dm⁻³, teplota tání: 2300°C,
- $\Delta W = 1,63 \text{ eV}$,
- měrný el. odpor závisí výrazně na teplotě: 20 °C $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$; 1000°C $\sim 0,1 \Omega \cdot \text{cm}$,
- aplikace - příměsový prvek, složka polovodičových sloučenin.

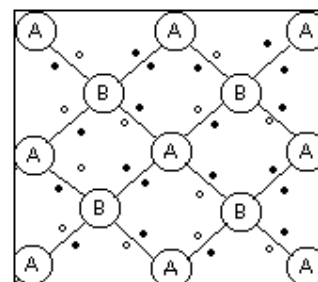
9.3.2 SLOUČENINOVÉ POLOVODIČE

9.3.2.1 Sloučeniny typu A^{III}B^V

Jsou to materiály s převážně kovalentní meziatomovou vazbou a vhodnými polovodičovými vlastnostmi. Jsou-li v diamantové mřížce obsazeny uzlové polohy atomů prvků III. a V. skupiny vytváří sloučeninové polovodiče typu A^{III}B^V – viz tab. 9.6.

Tab. 9.6 Možnosti tvorby sloučenin typu A^{III}B^V

III/V	N	P	As	Sb
B	BN	BP	BA _s	BS _b
Al	AlN	AlP	AlAs	AlS _b
Ga	GaN	GaP	GaAs	GaS _b
In	InN	InP	InAs	InS _b



Obr. 9.12 Charakter kovalentní vazby sloučenin A^{III}B^V

Ternární sloučeniny typu A^{III}B^V

- Ga_{1-x}Al_xAs (laserové diody LD)
- GaAs_{1-x}P_x (elektroluminiscenční svítící diody LED)

Nevlastní vodivost typu N - prvky z II. skupiny – akceptory (dotace prvkem Zn).

Nevlastní vodivost typu P - prvky z VI. skupiny – donory (dotace prvky Se, Te).

A^{III}B^V $\sim \Delta W$ 0,2 \div 2,3 eV (velký rozsah šířky zakázané zóny) – viz tab. 9.5.

velká šířka ΔW \Rightarrow diody a tranzistory pro práci za vyšších teplot než Si,

malá šířka ΔW \Rightarrow fotoelektrické součástky pro infračervenou oblast.

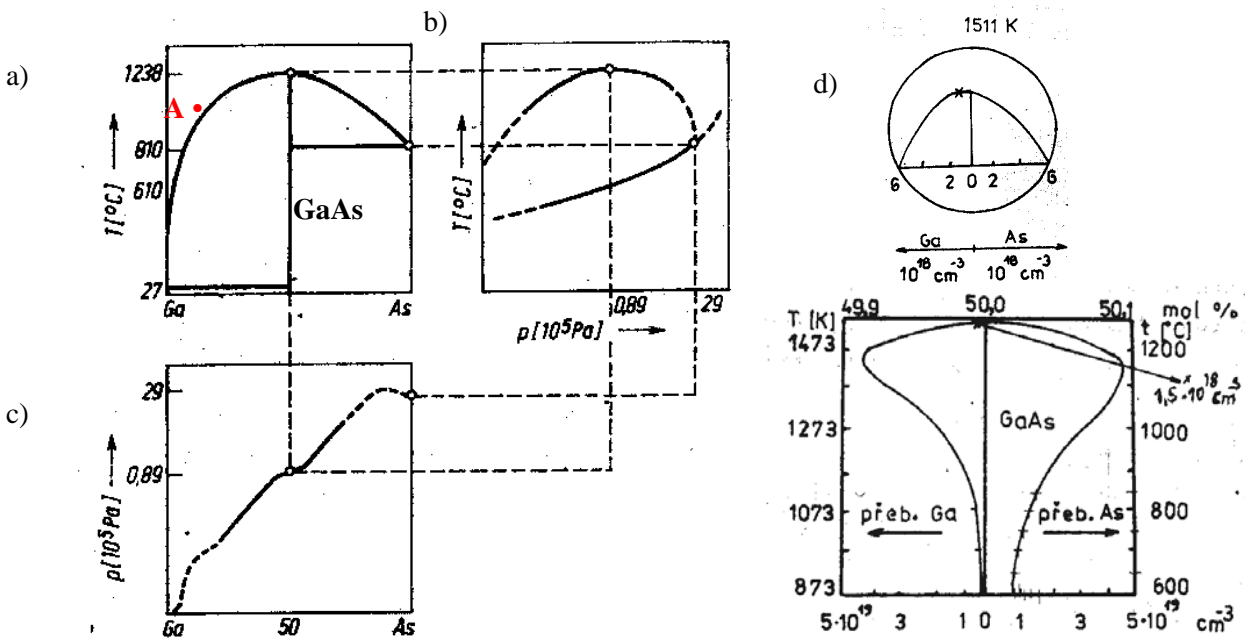
Požadavky na vysokou čistotu pro dosažení potřebné šířky zakázaného pásu, která se upravuje záměrným dotováním. Na nejnižší míru je třeba potlačit **kompenzovanost** náhodnými příměsmi.

Kvalitu polovodiče nelze již posuzovat chemickými analytickými metodami. Základním kritériem je **rezistivita, typ vodivosti, pohyblivost a doba života nositelů** proudu. Dalším požadavkem je monokrystalická struktura polovodiče s potlačeným obsahem poruch mřížky a zbavení pnutí. **Monokrystaly** se připravují v určité krystalografické rovině, orientace osy krystalů bývá obvykle $\langle 111 \rangle$ nebo $\langle 100 \rangle$.

Pohyblivost nositelů je obecně určena efektivní hmotností nositelů náboje a jejich interakcí s mřížkou. Protože ve sloučeninách $A^{III}B^V$ je pevnost chemické vazby vlivem existence iontové složky nižší, je interakce nositelů náboje s krystalovou mřížkou slabší a z těchto důvodů je pohyblivost nositelů náboje v těchto sloučeninách vyšší než u elementárních polovodičů.

Chování atomů příměsí v polovodičových sloučeninách $A^{III}B^V$ se řídí postavením prvků v periodické soustavě. **Prvky druhého sloupce** mohou nahrazovat v krystalické mřížce sloučenin $A^{III}B^V$ atomy A a chovají se jako **akceptory**. **Prvky šestého sloupce** mohou nahrazovat v krystalické mřížce sloučenin $A^{III}B^V$ atomy B a vytvářejí tak **donorová centra**. **Prvky čtvrtého sloupce** mohou nahrazovat oba atomy sloučeniny $A^{III}B^V$ a chovají se tedy **amfoterně**. Nejužívanějšími akceptorovými příměsmi jsou Cd a Zn, jako donorové nejčastěji Se a Te. Kyslík ve všech sloučeninách $A^{III}B^V$ však vytváří hluboké příměsové hladiny.

Velmi důležitou vlastností sloučenin $A^{III}B^V$ je schopnost vytvářet tuhý roztok v systémech složených ze dvou různých sloučenin skupiny $A^{III}B^V$. Jednou z podmínek existence tuhých krystalických roztoků sloučenin prvků III a V skupiny je, aby se mřížkové konstanty obou prvků v takto vzniklém systému příliš nelišily. Další podmínkou je, aby oba prvky tohoto systému měly blízké hodnoty podílu iontové chemické vazby a tím se zabránilo silné deformaci mřížky. Prakticky jsou tedy možné systémy např. InSb – GaSb, resp. InSb – InAs. Hlavní praktickou výhodou těchto tuhých roztoků sloučenin $A^{III}B^V$ je, že lze tímto způsobem připravit polovodičové materiály více méně požadovaných polovodičových vlastností, neboť fyzikální vlastnosti krystalického tuhého roztoku se v závislosti na jeho složení mění v mezích vlastností samotných sloučenin, které tuhý roztok vytvářejí. S využitím těchto tuhých roztoků byly moderními technologiemi vyrobeny unipolární MIO (monolitické integrované obvody).



Obr. 9.13 Rovnovážný fázový diagram $p - T - X$ systému Ga – As

a) Diagram $T - X$; b) Diagram $p - T$ (horní křivka – tenze par As ve sloučenině při teplotě likvidu; spodní křivka – tenze par čistého arsenu); c) Diagram $p - X$ (tenze par As v závislosti na koncentraci As odpovídající křivkám likvidu); d) Detail oblasti stechiometrického složení v blízkosti kongruentní teploty tání sloučeniny GaAs ($T_m = 1238^\circ\text{C}$). Je patrný retrográdní charakter solidu na straně Ga i na straně As).

Z čistě technologického hlediska můžeme sloučeniny $A^{III}B^V$ rozdělit do tří skupin :

1. sloučeniny, které mají při teplotě tání nízkou tenzi par - InSb, GaSb, AlSb,
2. sloučeniny, které mají při teplotě tání značnou tenzi par - InAs, GaAs, InP, GaP,
3. sloučeniny s vysokou teplotou tání, při které tenze par dosahuje značně vysokých hodnot - AlAs, BP, AlN.

Metody syntézy polovodičových sloučenin $A^{III}B^V$ a současně i metody přípravy krystalů těchto sloučenin vycházejí ze znalostí fázových rovnovážných diagramů $p - T - X$ (tlak – teplota – složení). Fázové diagramy jsou u

všech sloučenin $A^{III}B^V$ obdobného typu. Jako typický příklad je na obr. 9.13 uveden fázový diagram $p - T - X$ pro arsenid galia.

Jak vyplývá z uvedeného příkladu, všechny binární systémy $A^{III}B^V$ se chovají analogicky a vytvářejí jednu kongruentně se tavící stechiometrickou sloučeninu AB. Sloučenina AB vykazuje určitou minimální rozpustnost obou přítomných prvků A i B s odchylkou na obě strany – viz detail z oblasti stechiometrického složení sloučeniny GaAs v blízkosti teploty tání – obr. 9.13d. Při syntéze polovodičových sloučenin i při dalších technologických operacích spojených s tepelným zpracováním musíme pracovat s trojrozměrnými stavovými diagramy v souřadnicích tlak - teplota – složení – viz obr. 9.13. Používané metody syntézy polovodičových sloučenin $A^{III}B^V$ můžeme obecně rozdělit takto:

A) syntéza ze stechiometrické taveniny

- za normálního tlaku (pro sloučeniny, které mají při teplotě tání nízkou tenzi par);
- za zvýšeného, resp. vysokého tlaku odpovídajícímu tlaku par nad taveninou při teplotě tuhnutí, tj. odpovídající disociačnímu tlaku sloučeniny.

B) syntéza z nestechiometrické taveniny (viz **bod A** na obr. 9.13a).

D) syntéza pomocí chemické depozice par sloučenin jednotlivých složek. Používá se hlavně pro vytváření epitaxních vrstev sloučenin $A^{III}B^V$.

E) syntéza současnou kondenzací par čistých složek metodou MBE (Molecular Beam Epitaxy) - používaná pro vytváření epitaxních vrstev – viz kap. 8.

F) syntéza metodou SSD (Synthesis – Solution – Diffusion) – viz kap. 8.4.4, obr. 8.24.

Při výrobě monokrystalů polovodičových sloučenin hraje kromě teploty tání rozhodující roli tlak par při teplotě tání sloučeniny. Při syntéze sloučenin ze stechiometrické taveniny za normálního tlaku, což je případ InSb, AlSb, GaSb se syntéza provádí jednoduše ztavením čistých složek v křemenných nebo grafitových lodičkách v ochranné atmosféře vhodného čistého plynu (N_2 , Ar, H_2). Uvedené sloučeniny mohou být stejně jednoduchým způsobem čištěny zonálním tavením. Pro přípravu monokrystalů se používají běžné metody pěstování monokrystalů.

Výroba polovodičových **sloučenin $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ s vysokou tenzí par** (GaAs, InAs, CdTe, $Cd_xHg_{1-x}Te$)

- Tavení za vyšších tlaků. Tlak plynu musí odpovídat disociačnímu (rozkladnému) tlaku taveniny.
- Teplota recipientu musí být vyšší než teplota kondenzace těkavé látky.
- Tavení v křemenných ampulích.
- Přebytek těkavé složky (As, P, Cd, Zn...) mimo reakční prostor – kompenzace vypařování těchto prvků z taveniny, která má velmi vysokou teplotu značně převyšující teplotu tání základních prvků.

Vysoký tlak par ostatních sloučenin si vynucuje použití speciálních zařízení s přetlakem inertního plynu. Svou roli hraje i reaktivnost fosforových a arsenových par a jejich toxicita. Významným pokrokem je příprava monokrystalů pod taveninou oxidu boritého. Označuje se zkratkou **LEC (Liquid Encapsulated Czochralski)** – viz kap. 8.4.3.

Aplikace: příprava monokrystalů GaAs, PbTe, PbSe ... – krycí tavenina B_2O_3 .

- Požadavky na krycí vrstvu:
- hustota krycí taveniny musí být menší než hustota taveniny polovodiče,
 - nízká tenze par při pracovních teplotách,
 - sloučenina a její komponenty musí být nerozpustné v krycí tavenině,
 - krycí tavenina nesmí znečišťovat sloučeninu ani s ní chemicky reagovat.

Vlastnosti B_2O_3 : hygroskopický (nutno žíhat při 600 °C za normálního tlaku a pak ve vakuu při 1000 °C), použitelnost do 850 °C, sklovina je průhledná.

Pro vyšší teploty se používají např. CaO, BaO, $CaCl_2$, $BaCl_2$, KCl ...

Výroba polovodičových sloučenin za velmi vysokých tlaků v autoklávech (GaP)

Technologie přípravy polovodičových sloučenin, monokrystalů a monokrystalických epitaxních vrstev těchto sloučenin dosahuje v současnosti vysoké úrovně. To umožňuje stále širší využití těchto sloučenin pro výrobu nových typů elektronických a mikro- a optoelektronických součástek. V tab. 9.7 je uveden přehled nejužívanějších sloučenin $A^{III}B^V$ a jejich aplikací.

Polovodičové sloučeniny $A^{III}B^V$ vykazují velké spektrum šířky zakázaného pásu, což souvisí nepřímo s vlnovou délkou emitovaného záření. Pro optoelektronické účely mají hlavní význam sloučeniny, které emitují ve viditelném světle. Je tedy zájem o sloučeniny se šířkou zakázaného pásu $\Delta W \geq 1,65$ eV a vlnovou délkou emitujícího záření $\lambda \leq 0,75$ μm . Tyto látky se ale obtížně připravují. Je možné však připravovat ternární a kvaternární sloučeniny s optimální vlnovou délkou emitujícího záření, neboť mřížková struktura je téměř shodná. K dispozici máme sloučeniny GaAs–AlAs, GaP–AlP. Pro objemové monokrystalů vystačíme většinou s GaAs, GaP a InP, které se používají pro výrobu luminiscenčních diod a polovodičových laserů. Sloučenina GaAs se díky vysoké

pohyblivosti elektronů používá pro výrobu integrovaných obvodů s velkými rychlostmi, diskretních součástek pro mikrovlnovou techniku, laserů a pro Gunnovy diody. U sloučenin s malou šířkou zakázaného pásu se využívá vlastní vodivosti při výrobě fotorezistorů.

Tab. 9.7 Přehled aplikací sloučenin typu $A^{III}B^V$

Sloučenina	Aplikace	Fyzikální jev
GaAs, InP, $In_xGa_{1-x}As$	vf. tranzistory a MIO	vysoká pohyblivost elektronů
GaAs, InP	vf. generátory a zesilovače, Gunnovy diody	Gunnův jev
GaAs	vf. generátory a zesilovače	lavinový jev
GaAs	násobiče kmitočtu, parametrické zesilovače, ladění	napěťová závislost kapacity PN přechodů
GaAs	elektroakustické zesilovače, zpožďovače signálu	piezoelektrický jev
GaAs, $GaAs_xP_{1-x}$, $Al_xGa_{1-x}As$, GaP, $(In,Ga)(As,P)$	luminiscenční diody	rekombinace nositelů na PN přechodech způsobující záření
GaAs, $GaAs_xP_{1-x}$, $In_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}As$, $(In,Ga)(As,P)$, InSb	detektory záření	generace párů na PN přechodu způsobující záření
GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$, $(In,Ga)(As,P)$	koherentní zdroje záření (laserové diody)	rekombinace nositelů injekcí

Poznámka: vf. – vysokofrekvenční, MIO – monolitické integrované obvody

Přehled významných sloučenin typu $A^{III}B^V$

SLOUČENINY BORU

- a) **BN** – Modifikace hexagonální (měkký, vysoká rezistivita),
 modifikace kubická (tvrdost diamantu, oxidace při 2000 °C, ve vakuu do 2700 °C stabilní, v kyselinách nerozpustný).
 Syntéza $B_2O_3 + NH_3$ při vysokých teplotách.
 Monokrystaly BN se pěstují z plynné fáze.
Aplikace – krystalizátory pro syntézu a přípravu monokrystalů řady polovodičových sloučenin.
- b) **BP** – sfaleritická struktura, krystaly jsou průhledné.
Příprava: syntéza B + P (1000 °C) prášek nebo malé krystaly.
 Monokrystaly – $BCl_3 + PH_3 \xrightarrow{1000^\circ C} BP + 3 HCl$.
Vlastnosti a aplikace – usměrňující účinky do 400 °C.

SLOUČENINY HLINÍKU

- a) **AlN** – bezbarvé krystaly.
Vlastnosti AlN: vypařování N_2 při $T > 2000$ °C.
 disociace ve vakuu při 1750 °C,
 oxidace na vzduchu při 1200 °C.
 Monokrystalické destičky či whiskery: krystalizace z nestechiometrické taveniny, reakce v plynné fázi, rekrystalizace AlN (práškovitý) v N_2 , 1500 °C – whiskery, 1600 °C – prizmatické krystaly, 1800 °C – desky,
Použití: kelímky pro přípravu $A^{III}B^V$.
- b) **AIP** – Vlastnosti: lehce rozpustný v H_2O , kyselinách a loužích za působení PH_3 . Termicky stálý do 1000 °C.
Výroba: P (vysoký tlak) + Al (prášek) $\xrightarrow{500^\circ C} AIP$.
 žhání červený P + Al (prášek) $\xrightarrow{500^\circ C} AIP$.
Produkt: jehlice AIP (žluté barvy, 1 mm délky) – krystalizace z nestechiometrické taveniny.
Použití: usměrňovače, elektroluminiscenční diody, fotonapěťové články.

- c) **AlAs** – Vlastnosti: šedý s kovovým leskem, lehce rozpustný v H₂O, reaguje s vlhkostí z atmosféry.
Příprava: z prášků v SiO₂ ampuli nebo z plynné fáze.
- d) **AlSb** – Vlastnosti: šedý s kovovým leskem, čistý na suchém vzduchu stabilní.
Příprava: zonální tavení a pěstování monokrystalů v Ar atmosféře - kelímek Al₂O₃ (reakce AlSb s Si a C), objemová změna 13 % při krystalizaci - přenos hmoty.
příměsí: Zn, Cd – akceptory; Sn, Pb, Se, Te – donory.
Použití: solární články, diody.

SLOUČENINY GALIA

- a) **GaN** – Vlastnosti: málo rozpustný v kyselinách a loužích, oxidace na vzduchu při 1000 °C.
Příprava: $2 \text{ Ga}_{(\text{Me})} + 2 \text{ NH}_3 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} 2 \text{ GaN} + 3 \text{ H}_2$.
Monokrystalizace z plynné fáze.
Tažení z nestechiometrické taveniny obohacené Ga.
Použití: epitaxní vrstvy GaN – luminiscenční diody svítící modře, složitá luminiscenční zařízení, komponenty pro barevné zobrazovací účely.
- b) **GaP** – Vlastnosti: struktura sfaleritická, vysoká chemická stálost (nereaguje do 700 až 800 °C s O₂ na vzduchu), šířka zakázané zóny $\Delta W = 2,25 \text{ eV}$, tavenina GaP působí na materiál kelímku (vhodný je vysoce čistý grafit nebo křemen) – nebezpečí kontaminace.
Příprava – syntéza sloučeniny:
1. syntéza v autoklávu,
2. horizontální zonální tavení v evakuované SiO₂ ampuli na grafitu, dvě teplotní zóny, konstantní tlak červeného fosforu,
3. syntéza v kvazi-hermetických reaktorech umístěných v autoklávu. Dvě oddělené části reaktoru – křemenná s červeným P₂ a grafitová obsahující SiO₂ kelímek s Ga.
Příprava monokrystalů:
1. chemické transportní reakce:
 $2 \text{ GaP} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 2 \text{ GaCl} + \text{P}_2$,
 $3 \text{ GaCl} \xleftarrow{780^\circ\text{C}} \text{GaCl}_3 + 2 \text{ Ga}$,
 $2 \text{ Ga} + \text{P}_2 \rightarrow 2 \text{ GaP}$.
Podmínky: uzavřený reakční prostor, GaCl₃ difunduje zpět k zásobnímu materiálu GaCl, rychlost růstu: 0,16 mm/h.
2. bezkelímkové zonální tavení – ampule naplněná P₂, rychlost tavení 3 cm/h, snížení obsahu C,
3. CZ metoda LEC v autoklávu,
4. spontánní krystalizace z nestechiometrické taveniny. V SiO₂ ampuli je umístěna tavenina Ga s 10 – 20 % GaP, T = 1150 °C, programované ochlazování,
5. Metoda SSD (viz kap. 8.4.4).
Použití: diody, luminiscenční prvky ve viditelném spektru – dle difundovaného materiálu emitují červené nebo zelené světlo.
- c) **GaAs** – Vlastnosti: nereaguje s vodou, reakcí s kyselinami vzniká jedovatý arsin AsH₃. Do 300 °C neoxiduje, nad 600 °C se rozkládá. Tavenina GaAs je velmi reaktivní. Vysoká pohyblivost nositelů náboje. Mřížkové konstanty GaAs a Ge jsou si blízké (epitaxe GaAs na Ge a obráceně).
Výroba: GaAs se taví při 1238 °C za rovnovážného tlaku As – $0,89 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Rozpustnost komponent v GaAs velmi malá. Používané metody:
1) syntéza v autoklávech,
2) horizontální metoda Bridgmanova,
3) metoda LEC,
4) zonální rafinace metodou letmé zóny (metoda FZ).
Použití: laserové diody, vf. oblast (tunelové diody, MESA diody, MOS tranzistory, optotranzistory, pevné regulační obvody, přepínání proudových obvodů).
GaAs_{1-x}P_x, pro x = 0,45 (**červené diody**); pro x = 0,9 (**žluté diody**).
Epitaxe GaCl₃, AsH₃, PH₃.

d) **GaSb** - Vlastnosti: struktura sfaleritu, dobře se štěpí v rovině (110).

Výroba: - přímá syntéza,
- zonální rafinace,
- legování na N typ – Se, Te.

Použití: laserové diody ($\lambda = 1,6 \mu\text{m}$), nízkošumové vf. diody.

SLOUČENINY INDIA

a) **InP** - Vlastnosti: krystaly tmavě šedé, kovově lesklé, štěpná rovina (110).

Výroba:

- 1) metoda Gradient Freezing, SiO_2 ampule $\varnothing 10\text{mm}$, použití vnitřního zárodku (přechlazení taveniny) \Rightarrow spontánní krystalizace
- 2) příprava ze stechiometrické taveniny – velké monokrystaly, rychlost krystalizace 1 cm/h
- 3) Metoda SSD v křemenné retortě. Metoda spočívá v postupném narůstání monokrystalu InP v roztaveném indiu, které se nachází v otevřeném křemenném kelímku. Krystal narůstá odspodu, kde je nižší teplota než v horní části a kde dochází k reakci s parami fosforu. Reakční kelímek se nachází v horní části křemenné ampule, která je evakuována a zatavena. V její dolní části je umístěn červený fosfor vysoké čistoty, jehož páry vytvářejí v prostoru ampule vhodný přetlak. Ampule je zahřívána dvěma pecemi, z nichž dolní s nižší teplotou zabezpečuje vhodný tlak par fosforu a horní s vyšší teplotou vytváří potřebný gradient v reakčním kelímku, který dovoluje syntézu InP na hladině indiu a růst krystalu v chladnější části. Krystaly dotované telurem jsou vhodné pro přípravu optoelektronických součástek. Nevýhodou postupu je malá rychlost růstu (několik mm za den).

Použití: laserové diody.

b) **InAs** – vlastnosti podobné jako InP.

Výroba: v autoklávech.

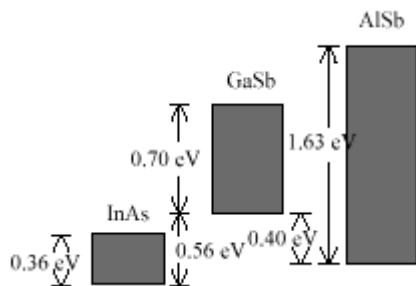
c) **InSb** - Vlastnosti: mimořádně vysoká pohyblivost elektronů, nízká tenze par komponent.

Výroba: v atmosféře inertního plynu.

- 1) syntéza tavením komponent při zonálním tavení,
- 2) zonální rafinace – efektivní,
- 3) CZ metoda (oxidické nečistoty na povrchu taveniny ruší růst), metoda plovoucího kelímku.

Použití: Hallovy generátory, laserové diody ($5,2 \mu\text{m}$) - $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$, laserové diody emitující v požadované vlnové délce.

Heterostrukturální sloučeniny (kvaternární polovodičové sloučeniny) např. na bázi InAs/GaSb/AlSb mají význam pro optoelektronická zařízení, protože jsou mřížkově srovnatelné s ostatními. Kombinaci jednotlivých prvků lze ovlivňovat šířku vodivostního i zakázaného pásu (viz obr. 9.14).



Obr. 9.14 Šířka ΔW pásu děr polovodičových sloučenin InAs, GaSb a AlSb při 300 K

Vhodnou kombinací těchto materiálů je možno získat nové typy elektronických prvků od rezonančních tunelových diod pro středně- a dlouhovlnné infračervené detektory a lasery. Bariérové vrstvy s $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ dovolují lepší regulaci nositelů náboje a nabízejí širší spektrum v nastavení vlnové délky emitujícího záření. Fermiho hladina u InAs je výhodná pro výrobu přístrojů v tom smyslu, že ohmické kontakty mohou být vyrobeny z některých kovů bez nutnosti dalšího žihání. Pohyblivost elektronů v InAs je vysoká vzhledem k malému počtu použitelných elektronů. Tato vlastnost je výhodná pro **Hallovy sondy** – viz dále. Přístroje, založené na bázi InAs/GaSb/AlSb, jsou používány zejména pro **snímání tlaku**, pro terahertzové **frekvenční násobiče** a k měření poloh (**Hallovy senzory**).

9.3.2.2 Sloučeniny typu $A^{II}B^{VI}$ - chalkogenidy

Tab. 9.8 Přehled sloučenin typu $A^{II}B^{VI}$

II/VI	O	S	Se	Te
Zn	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd		CdS	CdSe	CdTe
Hg			HgSe	HgTe

Další kombinace:



Vlastnosti: Vyšší podíl iontové vazby na úkor kovalentní vazby s částečným podílem kovové vazby. Sloučeniny tvoří vzájemně neomezené tuhé roztoky.

Aplikace: Optoelektronické součástky jako detektory záření, solární články ...

CdS, CdSe – fotorezistory, fotodiody

ZnS – katodoluminiscenční součástky – např. (Zn,Cd)S:Ag

ZnS, ZnSe – elektroluminiscenční displeje

CdTe, HgSe, $Cd_xHg_{1-x}Te$, $CdTe_xSe_{1-x}$ – fotodetektory záření v širokém spektru vlnových

délek, např. detektory rtg. a jaderného γ -záření, detektory v oblasti ultrafialového a

infračerveného spektra, termoelektrické generátory.

9.3.2.3 Sloučeniny typu A^IB^{VII}

Příklady: CuCl, CuBr, CuI, AgI, NaI.

Vlastnosti: Zajímavé fotoelektrické a termoelektrické vlastnosti, převažující podíl iontové vazby, velká šířka zakázané zóny $\Delta W = 2,94$ eV pro CuBr, 2,8 eV pro AgI.

Aplikace: Scintilační detektory pro jaderné záření.

9.3.2.4 Sloučeniny typu $A^{IV}B^{VI}$

Příklady: GeTe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe.

Vlastnosti: Specifické fotoelektrické a termoelektrické vlastnosti, GeTe – při nízkých teplotách je supravodivý.

Akace: PbS, PbSe, PbTe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ – infračervené detektory záření.

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ – fotodiody pracující v oblasti až 1 GHz.

PbS – fotorezistory.

$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$, PbTe – integrované infračervené detektory (vlnové délky 3 až 14 μm), CCD kamery.

Všechny typy sloučenin – injekční laserové diody emitující v infračervené oblasti.

9.3.2.5 Sloučeniny typu $A_3^{II}B_2^V$

Příklady: Cd_3As_2 , Cd_3P_2 , Zn_3As_2 , Zn_3P_2 .

Aplikace: Fotovoltaické a solární články, Schottkyho diody, fotoluminiscenční diody a lasery

9.3.2.6 Sloučeniny typu $A_2^VB_3^{VI}$ a $A_2^{III}B_3^{VI}$

Příklady: Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , In_2Te_3 .

Aplikace: Termoelektrické generátory – přímá přeměna elektrické energie v tepelnou a naopak, stabilizátory teploty, klimatizační zařízení, chladiče.

9.3.2.7 Sloučeniny typu $A^{IV}B^{IV}$

Ge-Si.

Vlastnosti: Ge s Si tvoří binární diagram ideálního typu s úplnou rozpustností obou prvků v tuhém i kapalném skupenství. Substitucí Ge za Si lze měnit ΔW i pohyblivost nositelů náboje, dochází k značnému snížení tepelné vodivosti

Aplikace: Vysokoteplotní termoelektrické materiály, diody, tranzistory a fotodetektory v oblasti infračervené

SiC - **Vlastnosti:** $T_m = 2600$ °C, $\Delta W = 2,8$ eV, emitování elektronů na přechodu P-N.

Výroba monokrystalů menších rozměrů – sublimací v Tammanově peci.

Použití: optoelektronika, luminiscenční diody s modrou barvou, tranzistory, vysokoteplotní diody.

9.3.2.8 Speciální polovodičové sloučeniny

Příklady: Si_3N_4 .

Vlastnosti: Dielektrická sloučenina, velká šířka zakázané zóny $\Delta W = 4,5 \text{ eV}$ při $T = 300 \text{ K}$, rezistivita při teplotě 300 K je $\rho = 10^{15} \div 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$.

Aplikace: Využívá se k tvorbě pasivačních vrstev při výrobě integrovaných obvodů (IO) planárně epitaxní technologií.

9.3.2.9 Oxidické polovodičové sloučeniny

Vlastnosti: Vazba mezi atomy iontová, přítomnost kovových iontů různého mocenství, porušení stechiometrického poměru atomů ve sloučenině. Dobré polovodičové vlastnosti vykazují oxidy přechodových (tranzitivních) prvků 4. periody: Ti, Mn, Fe, Co, Ni, které nemají úplně obsazenou podslupku 3d. Tyto materiály mají polykrystalickou formu, šířka zakázané zóny bývá $\Delta W > 2 \text{ eV}$.

Ferity: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{TiO}_2, \text{NiO}, \text{ZnO}, \text{CuO}, \text{MnO}, \text{PbO}, \text{SrO} \dots)$

Aplikace: feromagnetické materiály měkké i tvrdé – viz kap. 7, **termistory** – vykazují charakteristickou závislost rezistance na teplotě.

Feroelektrika: $\text{TiO}_2 + (\text{oxidy La}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ba}, \dots)$ např. $\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2, \text{PbO} \cdot \text{TiO}_2, \text{BaO} \cdot \text{SnO}_2, \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2, \text{CrO} \cdot \text{SnO}_2, \text{MgO} \cdot \text{ZrO}_2$

Aplikace: feroelektrické a piezoelektrické materiály - viz kap. 10, **pozistory**.

Granáty: $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, kde Ln je vhodný lantanoid např. Gd, Sm, Eu, Tb (s výjimkou Nd, Pr, La a Ce) nebo yttrium – např. granáty GGG $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, granáty YIG $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nebo granáty YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Vlastnosti: Jedná se o magneticky izotropní materiály s nízkou magnetizací a s vysokou pohyblivostí válcových domén „bublin“. Tohoto jevu se intenzivně využívá pro paměťové prvky. Granátová struktura sestává z 8 základních jednotek v každé elementární krystalové buňce. 96 kyslíkových iontů vytváří 24 intersticiálních míst. Řízeným obsazováním jednotlivých mřížkových poloh atomy lze řídit magnetické vlastnosti. Pro úspěšné aplikace musí obsahovat magnetická vrstva minimum poruch (dislokace, příměsi, trhlinky, magnetický prach ...), které by brzdily nebo vychylovaly domény v jejich pohybu.

Výroba: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ s teplotou tání $T_m = 1850 \text{ }^\circ\text{C}$ se vyrábí z oxidů gadolinia a galia o čistotě 4 N.

Technologický postup: Sušení – 1000 až $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 h \Rightarrow lisování do tablet \Rightarrow spékání (slinování) v odporové peci při $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ \Rightarrow tavení v iridiovém kelímku (ohřev vysokofrekvenční), atmosféra $\text{N}_2 + 2 \text{ } \%$ O_2 , tepelné stínění Al_2O_3 \Rightarrow tažení monokrystalů metodou Czochralského – viz kap. 8.4.3 nebo metodou Stěpanovovou (ve světové literatuře známá pod zkratkou EFG – Edge-Defined Film-Fed Growth). Princip metody spočívá v umístění tenké destičky s definovaným otvorem – kalibrem – na povrch taveniny a krystal je tažen přes tento otvor ve formě tenké krystalické destičky, což je ekonomicky výhodnější (menší ztráty materiálu při řezání). Kvalita krystalů je však nižší než u klasické CZ metody. Metodou EFG se kromě krystalů GGG vyrábí i safírové destičky či trubky (fa Crytur Turnov). Magnetické vrstvy se připravují na monokrystalických podložkách z granátových nemagnetických materiálů. Epitaxní vrstvy o složení $\text{Tb}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ se vytvářejí metodou VPE nebo MBE (3 zdroje oxidů). Vrstva s magnetickými vlastnostmi má schopnost uchovávat informace s vysokou kapacitou.

Aplikace: **bublinové paměťové materiály** pro superrychlé počítače.

9.3.2.10 Jednoduché oxidické polovodičové sloučeniny

Příklady: ZnO, TiO_2

Aplikace: **napětově závislé rezistory**.

Křemen: **SiO₂**

Vlastnosti: Dielektrická sloučenina, velká šířka zakázané zóny $\Delta W = 8 \text{ eV}$ a $\rho = 10^{15} \div 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ při teplotě 300 K.

Aplikace: Dielektrikum a izolační vrstva při výrobě IO, výroba křemenných trubic, kelímků pro tavení Si, difuzní procesy, epitaxi, světlovody.

Safír: **Al₂O₃**

Vlastnosti: Dielektrická sloučenina, velká šířka zakázané zóny $\Delta W = 5 \text{ eV}$ a $\rho = 10^{15} \div 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ při teplotě 300 K, teplota tání $T_m = 2050 \text{ °C}$, modifikace: α - Al₂O₃ – hexagonální, γ - Al₂O₃ – kubická.

Aplikace: Dielektrické podložky při vytváření křemíkových epitaxních vrstev, široké uplatnění v různých oblastech optoelektroniky – viz kap. 10.

9.4 VLIV VNĚJŠÍCH ČINITELŮ NA VLASTNOSTI POLOVODIČŮ

1. Vliv teploty na vodivost polovodičů

Vodivost polovodičů závisí na koncentraci, na pohyblivosti nositelů náboje a na vnější teplotě.

Maximální teploty použitelné pro elektronické součástky na bázi Ge – 85 °C, Si – 150 °C, GaAs – 400 °C, GaP – 650 °C.

2. Vliv silného elektrického pole

V silných elektrických polích 10^4 až $10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ dochází k nárůstu vodivosti polovodičů v důsledku procesu nárazové ionizace \Rightarrow vznik páru elektron – díra. Počet elektrono-děrových párů, které vytvoří náboje na jednotkové dráze je dán koeficientem ionizace elektronu nebo díry.

3. Vliv magnetického pole na polovodičové materiály

Vznik tzv. galvano-magnetického jevu (působení el. a magn. pole) nebo termo-magnetického jevu (působení magn. a tepelného pole). Důsledkem těchto dějů je **Hallův jev** – viz dále.

Využití Hallova jevu: snadné měření magnetické indukce pomocí Hallových sond, polovodičové součástky řízené magnetickým polem, bezkontaktní měření elektrického proudu.

4. Vliv elektromagnetického záření

Jedná se hlavně o fotoelektrickou vodivost (fotovodivost), tj. pohlcování a uvolňování záření (luminiscenční jevy).

Fotovodivost – změna elektrické vodivosti materiálu působením elektromagnetického záření. Závisí na vlnové délce elektromagnetického záření.

Luminiscence – světlo netepelného původu, vyvolané generací elektrono-děrových dvojic v příslušném materiálu a jejich následná rekombinace.

Aplikace: **Zobrazovací systémy, plošné zdroje světla.**

Přehled aplikací různých fyzikálních jevů využívaných při konstrukci polovodičových součástek prezentuje tab. 9.9.

Tab. 9.9 Aplikace fyzikální jevů při konstrukci polovodičových součástek

Fyzikální jev	Součástka	Polovodičový materiál	Počet elektrod	Počet přechodů
Absorpce světla	Optický filtr	Ge, Si, Se, CdS	0	Homogenní polovodič
Stimulovaná emise světla	Laser	Rubín, GaAs, InSb	0	
Elektrická vodivost	Rezistor	SnO ₂ , Si, C	2	
Napětově závislá záporná rezist.	Gunnova dioda	GaAs	2	
Teplotní závislost elektrické vodivosti	Termistor	Oxidy Fe, Cu, Co, Si, Ge	2	
Fotoelektrický jev	Fotoelektrický rezistor	CdS, PbS, InSb, Ge	2	
Magnetorezistanční jev	Magnetorezistor	InSb, InAs	2	
Hallův jev	Hallovy součástky	InSb, InAs, Ge	4	
Piezoelektrický odporový jev	Tenzometry	Si, Ge	2	
Jev elektrického pole	Tenkvrstvý tranzistor	CdS, CdSe	3	
Piezoelektrický jev	Akustický zesilovač	CdS	4	
Jev prostorového náboje	Generátor mikrovln	GaAs	2	
Horké elektrony	Spínací prvek	Chalkogenidy	2	
Potenciálová bariéra	Usměrňovací dioda	Si, Ge, GaAs, Se	2	
Nárazová ionizace	Zenerova dioda	Si	2	
Napětová závislost kapacity přechodu PN	Kapacitní dioda, varaktor, varikap	Si, GaAs	2	
Napětová závislost rezistance přechodu PN	Variátor	Si	2	
Tunelový jev	Tunelová dioda	Si, Ge, GaAs	2	
Fotoelektrický jev	Fotonka, solární baterie, čítač částic	Si, Ge	2	
Seebeckův jev	Termoelektrický článek pro přeměnu tepelné energie v el. energii	Bi ₂ Te ₃ , PbTe	2	
Peltierův jev	Chladič článek	Bi ₂ Te ₃ -Se, Bi-Sb-Te	2	
Elektroluminiscence	Elektroluminiscenční dioda, laserová dioda	GaAs, GaP, InP, InAs	2	
Záporná diferenciální rezistance při nárazové ionizaci	Dioda PIN, lavinová dioda, generace mikrovln	Si	2	
Vliv elektrického pole na koncentraci nosičů	Tranzistor MOS	Si, GaAs	3 (4)	
Dva různé polovodiče	Heterogenní přechody NN, PP, NP, PN	Ge – GaAs	2	
Modulace vodivosti	Dvoubázová dioda	Si, Ge	3	
Injekce minoritních nosičů	Bipolární tranzistor PNP a NPN	Si, Ge, GaAs	3	Dva přechody
Fotoelektrický jev	Fototranzistor	Ge, Si	2 (3)	
Piezoelektrický jev	Piezotranzistor, mikrofon	Si, Ge	3	
Optoelektronický jev	Optoelektronický izolátor	GaAs – Si	2 + 3	
Napětová závislost tloušťky oblasti prostorového náboje	Unipolární tranzistor JFE	Si	3 (4)	
Injekce minoritních nosičů	Diodový tyristor	Si	2	Několik přechodů
Injekce minoritních nosičů	Triodový tyristor	Si	3	
Fotoelektrický jev	Fototyristor	Si	2 (3)	
Injekce minoritních nosičů	Diak, triak	Si	2, 3	
Kontakt kov - polovodič	Schottkyho dioda	Si, Ge, GaAs	2	Povrchová bariéra
Tunelový jev	Tunelová dioda MIM	SiO ₂	2	
Horké elektrony	Tunelový tranzistor	CdSe	3	
Jev elektrického pole	Tranzistor MOS, MNOS	Si, SiO ₂ , Si ₃ N ₄	3	

9.5 TECHNOLOGIE VÝROBY IO

9.5.1 Výroba a úprava Si desek

Pro výrobu polovodičových součástek je třeba výchozí monokrystalický materiál ve formě destiček o tloušťce cca 150 až 400 μm s rovinným, kvalitním, zrcadlově lesklým povrchem a definované krystalografické orientaci. V řadě případů jsou kladeny vysoké požadavky na přesné rozměry desek.

Výchozí materiál: monokrystalický křemík vyrobený metodou Czochralskiho nebo metodou zonálního tavení – válcovité těleso průměr 100 až 300 mm, délka až 200 cm, hmotnost 50 až 300 kg, krystalografická orientace osy krystalu bývá většinou $\langle 111 \rangle$ nebo $\langle 100 \rangle$ s přesností 1° . **Krystalografická orientace** je kontrolována rentgenoskopicky nebo opticky bezprostředně po ukončení růstu monokrystalu. Dále je nutno **měřit rezistivitu** krystalu v axiálním i v radiálním směru, což se provádí čtyřbodovou metodou na automatech se zápisem dat do PC.

Tab. 9.10 Posloupnost výroby Si desek

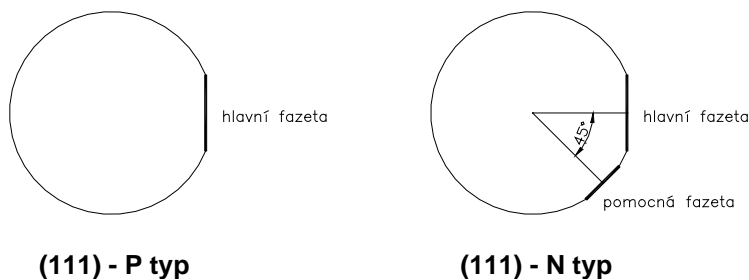
Číslo kroku	Operace	Účel operace
1. krok	Broušení krystalu	Dosažení přesného průměru tyče
2. krok	Broušení fazet	1 až 4 podélné plošky neboli fazety pro účely identifikace a výroby IO
3. krok	Řezání krystalu na plátky	Výroba surové Si desky
4. krok	Broušení Si desek	Oboustranné broušení Si desek, aby se odstranila povrchová vrstva narušená při broušení
5. krok	Broušení okrajů Si desek	Odstranění míst na obvodu Si desek, náchylných k zaštipnutí nebo odštipnutí
6. krok	Leptání Si desek	Odstranění narušeného povrchu a nečistot z Si desek leptáním v $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
7. krok	Leštění Si desek	Jednostranné leštění na zrcadlový lesk
8. krok	Mytí Si desek	Odstranění zbytků organických látek, prachových částic a těžkých kovů v alkalicko-kyselých lázních

1. KROK – Broušení Si krystalu na požadovaný průměr

Tyč monokrystalického Si nemá nikdy přesný průměr po celé délce. Úprava monokrystalu na válcový tvar o předepsaném průměru se provádí broušením na bezhrotové brusce. Při bezhrotovém broušení spočívá monokrystal na opěrném pravítku a je brusným kotoučem unášen a broušen bez upnutí a středění, přičemž se obrobek otáčí kolem své podélné osy. Obrobek se musí vůči brusnému kotouči brzdít a udržovat na stejnoměrné obvodové rychlosti podávacím kotoučem, který se otáčí ve stejném směru jako brusný kotouč s diamantovou suspenzí na povrchu, ale pomaleji.

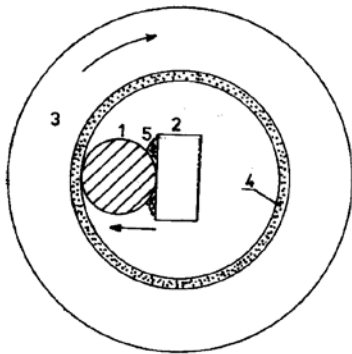
2. KROK – Broušení fazet na Si krystalu

Na každém krystalu se brousí 1 až 4 podélné plošky neboli fazety. Tyto plošky slouží k orientačním účelům při určení pozice Si desky v technologických zařízeních (hlavní fazeta) a k identifikaci orientace a typu vodivosti Si desek (pomocná fazeta) – viz obr. 9.15. Hlavní fazeta je vždy delší než pomocná fazeta. Na Si deskách může být třetí nebo i čtvrtá fazeta.



Obr. 9.15 Charakter fazet na Si deskách





Obr. 9.16 Řezání Si desek

- 1 – monokrystal, 2 – keramická podložka,
3 – řezný kotouč, 4 – diamantová zrna,
5 - tmel

3. KROK – Řezání Si krystalu na plátky

Tato operace se anglicky nazývá *slicing*. Při výběru vhodné metody řezání polovodičových monokrystalů válcového tvaru se uplatňují následující hlediska: šířka řezu (ztráty - až polovina materiálu prořezem), rychlost řezu, složitost a cena zařízení a řezného nástroje, výsledná kvalita povrchu řezaných desek (wafers).

Postupně se uplatnily tři základní metody:

- Řezání kotoučovou pilou s diamantovým zrnem – viz obr. 9.16.
- Řezání pásovou pilou s brusnou suspenzí.
- Řezání drátovou pilou s brusnou suspenzí.

Řezání kotoučovou pilou ve tvaru mezikruží (obr. 9.16) je dnes nejčastěji používanou metodou. Řezný kotouč je upevněn na vnějším okraji, diamantové zrno je nanášeno na vnitřním obvodu. Takto je omezeno chvění kotouče na minimum. Tloušťka řezného kotouče je < 0,2 mm. Monokrystal bývá přitmelena na keramické podložce. Řezání se provádí diamantovou pilou rychlostí asi 1 mm/s při současném účinném chlazení místa řezu vodou. Plátek o průměru 100 mm se uřeže asi za 100 s.

4. KROK – Broušení nařezaných Si plátek

Povrch Si plátek je velmi hrubý a narušený od operace řezání. Proto se plátky brousí na obou stranách. Cílem je dosažení jemnějšího povrchu, rovinnosti Si plátku, co nejlepší planparalelity obou stran a požadované tloušťky. Základní součástí broušicích strojů je rovinný brusný kotouč, upevněný na svislé hřídeli. Na otáčející se brusný kotouč je přiváděna brusná suspenze. Desky jsou přitlačovány k pracovní desce. Brousí se za poměrně velkých rychlostí (cca 200 ot./min) a velkých tlaků (cca 10^4 Pa). Jako brusné prášky lze použít diamant, korund (Al_2O_3), karbid křemíku (SiC) nebo karbid boru. Pro broušení křemíku se nejčastěji používá jako brusivo SiC.

5. KROK – Broušení okrajů Si desek

Okraje Si plátek se zaoblují broušením, aby se odstranila místa náchylná k zaštipnutí nebo odštipnutí při výrobě IO.

6. KROK – Čištění povrchu Si desek leptáním

Leptáním ve směsi kyseliny dusičné HNO_3 a kyseliny fluorovodíkové HF se odleptají nečistoty a poškození Si desky.

7. KROK – Leštění Si desek

Provádí se pouze na jedné straně Si desky. Cílem je dosažení zrcadlově lesklého povrchu, bez škrábanců a jiných vad. Operace se provádí leštící pastou na bázi velmi jemného prášku oxidu hlinitého Al_2O_3 . Výsledkem je Si deska (*silicon wafer*).

8. KROK – Závěrečné mytí Si desek

Cílem je odstranit zbytky organických látek, prachových částic a těžkých kovů z povrchu celé Si desky. Operace se provádí v lázních složených z:

- peroxidu vodíku H_2O_2 a kyseliny chlorovodíkové HCl,
- peroxidu vodíku H_2O_2 a hydroxidu amonného NH_4OH .

Zbytky těchto látek se odstraňují ve velmi čisté vodě, která se nazývá **demineralizovaná voda**.

9.5.2 Planárně epitaxní technologie výroby integrovaných obvodů

Charakteristika a požadavky:

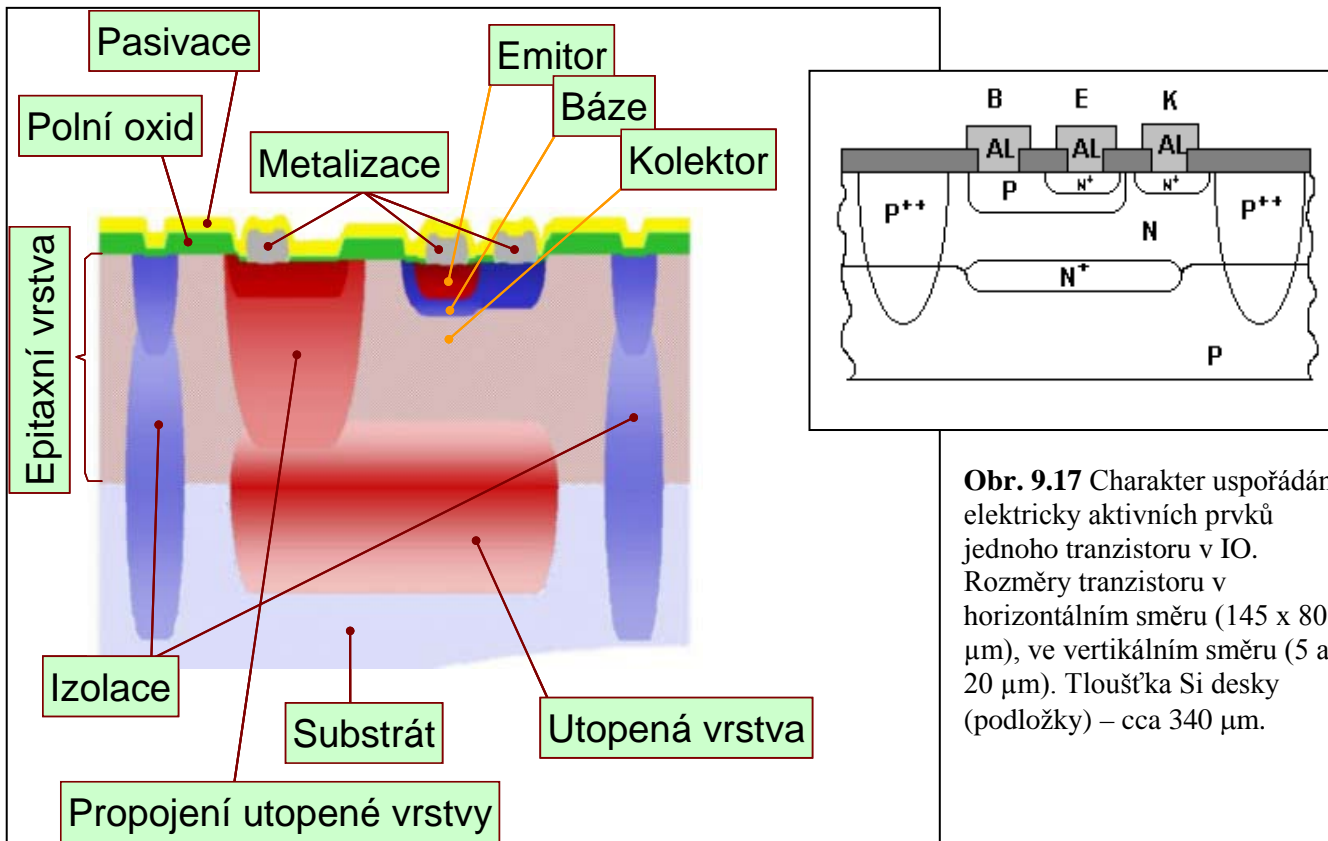
- vysoké nároky na pracovní prostředí: dodržení předepsané teploty a vlhkosti (teplota 23 ± 1 °C, vlhkost $45 \pm 5\%$), nulová prašnost,
- potřeba složitých a nákladných technologických zařízení,
- potřeba vysoce čistých materiálů a médií,
- téměř nulová opravitelnost,
- velké množství operací si vynucují vysoké nároky na jakost a spolehlivost.

Návrh IO:

- návrh obvodu – funkce a parametry,
- návrh morfologie,
- návrh topologie – rozmístění prvků a funkčních bloků na ploše s ohledem na
 - vzájemnou tepelnou interakci jednotlivých částic,
 - optimální propojení,
 - maximální využití čipu,
- zaplnění ohrad – detailní vykreslení všech motivů (provádí počítač) a představuje optimalizaci rozmístění funkčních prvků tak, aby plocha čipu byla co nejvíce využita,
- kontrola správnosti zapojení (ručně – vizuálně), kontrola konstrukčních zásad a úplnosti dat.

Výstupem návrhu čipu jsou expoziční masky.

Postup výroby nízkovýkonového NPN tranzistoru:



Obr. 9.17 Charakter uspořádání elektricky aktivních prvků jednoho tranzistoru v IO. Rozměry tranzistoru v horizontálním směru (145 x 80 μm), ve vertikálním směru (5 až 20 μm). Tloušťka Si desky (podložky) – cca 340 μm .

- 1) vychází substrát Si - např. typ P,
- 2) difuze utopené oblasti (provádí se arsenem) - úkolem utopené oblasti je snížit sériový el. odpor kolektoru,
- 3) epitaxe vrstvy typu N, tloušťka 20 μm . V této oblasti budou vytvořeny všechny aktivní prvky tranzistoru,
- 3) fotolitografie a vytvoření izolační vrstvy - difuze P^{++} - zasahuje až do substrátu, čímž se na Si desce vytvoří izolované ostrůvky v epitaxní vrstvě,
- 4) fotolitografie a difuze - vytvoření oblasti báze,
- 5) fotolitografie a difuze - vytvoření oblasti emitoru a kolektoru - vytvoření ohmického kontaktu,
- 6) nanesení vrstvy SiO_2 a vytvoření kontaktních okének,
- 7) fotolitografie a depozice vodivé vrstvy, následné vytvarování hliníkové metalizace,
- 8) měření a testování elektrických parametrů jednotlivých tranzistorů i celého IO.

Epitaxe Si desek: U Si se používá převážně metoda VPE (viz kap. 8.5.1).

Oxidace Si desek: Produktem oxidace Si desek je vrstva amorfního oxidu křemičitého SiO_2 . Tato vrstva vzniká jak na čelní lesklé straně Si desky, tak na zadní matné straně Si desky. Proces oxidace probíhá za vysokých teplot (900 až 1200 $^\circ\text{C}$) a lze jej velmi dobře řídit. Tloušťky vrstev SiO_2 mohou být v rozmezí 0,01 až 1 μm .

Fotolitografie – princip: Forezistentní lak (fotorezist), který lze „vytvrdit“ účinkem ultrafialového záření z rtuťové výbojky. Vytvrzením se ozářený lak stane odolným vůči některým organickým rozpouštědlům, kdežto lak neozářený se v nich rozpouští. Kromě toho je fotorezist odolný proti některým leptadlům.

Technologický postup: Si deska se pokryje tenkou vrstvou fotorezistu, která se zpevní ohřevem při vyšší teplotě. Pak se na desku v přesném přípravku přiloží pracovní matrice – maska – vyrobená jemnou fotografickou technikou, která propouští záření jen v určitých oblastech daných motivem budoucího IO. Přes tuto matrici se fotorezistentní vrstva ozáří a z neexponovaných míst se fotorezist odstraní. Následuje leptání, při němž se Si nebo SiO_2 odleptává jen z míst nechráněných vytvrzeným fotorezistem. Tím se odkryjí oblasti až k epitaxní vrstvě a následuje difuze nebo metalizace.

Difuze: Účelem difuze je vytvořit v požadovaných místech oblast s opačným typem vodivosti do potřebné hloubky a s definovanou koncentrací elektricky aktivních nábojů (elektronů nebo děr). K zamezení nekontrolované difuze přispívá výborná elektroizolační schopnost vrstvy SiO_2 , která chrání povrch Si desky proti pronikání difundující látky, poněvadž rychlost difuze v takové vrstvě je o několik řádů menší než rychlost difuze v křemíku. Pro difuzi boru se vytvoří na povrchu Si desky tenká vrstva bor-silikátového skla a v druhé etapě při vyšší teplotě se provede rozdifundování boru. Vytvoření N oblasti v Si se provádí většinou difuzí ze stálého zdroje vhodné prchavé (těkavé) sloučeniny fosforu (POCl_3 , P_2O_5 , PCl_3) pomocí vhodného transportního média – vodíku nebo kyslíku.

Způsoby nanášení příměsí na Si desky v elementární formě (B, P, As, Sb)

- a) **Vypařování prvků příměsí** - Si desky v počtu až 250 ks se umístí do křemenné ampule, která obsahuje nádobku s práškovitým Si s asi 1 % boru. Ampule se vyčerpá na tlak cca 10^{-4} Pa, zataví a zahřívá na vysokou teplotu. Bor z Si prášku se odpařuje na Si desky.
- b) **Iontová implantace** - viz kap. 8.7.2.

Clenění Si desek:

- 1) rýhování diamantovým nožem nebo řezání diamantovým kotoučem,
- 2) lámání na plastové fólii,
- 3) roztažení fólie na obruči,
- 4) sadování - třídění a ukládání do palet.

Pájení resp. lepení čipu:

Požaduje se dobrý elektrický a tepelný kontakt, mechanická pevnost.

Pájí se na soubory přívodů nebo do kovových pouzder (vhodným materiálem je kovar) - připojení čipu k podložkám.

Způsoby: zlatou fólií, slitinovými olovenými pájkami (Pb-Ti-Ni-Ag).

Lepení – vodivými tmely.

Připojování přívodů:

- a) **Termokompresí:** Využívá se pružné tečení jednoho (nebo obou) materiálů a jejich vzájemné difuze, teplota Si asi 300 °C, teplota hrotu 150 °C, dráty Al a Au $\phi 30 \mu\text{m}$, vhodné zvláště pro zlaté drátky, ale hrozí nebezpečí elektrochemické koroze Au a Al a z toho vyplývají problémy spolehlivosti.
- b) **Ultrazvukem:** k hlavici je připojen ultrazvukový generátor 20÷60 kHz, který prostřednictvím převodníku kmitá jehlu ve vodorovném směru, takto se pomocí tření a narušení oxidické vrstvy současně vyvine teplo nutné k vzniku termokompresního spoje. Výhody: nehrozí elektrochemická koroze, hliník je levnější než zlato, samoohřev.

Pouzdrění: do plastového pouzdra:

tabletování reaktoplastové zalévací hmoty,

ochrana čipu silikonovým kaučukem (vstřikování při teplotě 150÷160 °C a tlaku 4,5÷6 MPa),

polymerace 2 až 3 minuty,

vytvrzování při teplotě 150 ÷160 °C,

dokončovací operace: očištění přívodů od přebytku zalévací hmoty, prostřihání obvodů, tvarování vývodů.

Detailnější informace o planárně epitaxní technologii i s ukázkami videosekvencí jsou na přiloženém CD ROM nebo na serveru FEI VŠB – TU Ostrava.

VIDEO

č. 4

SILICON

VIDEO

č. 5

BIPOLAR

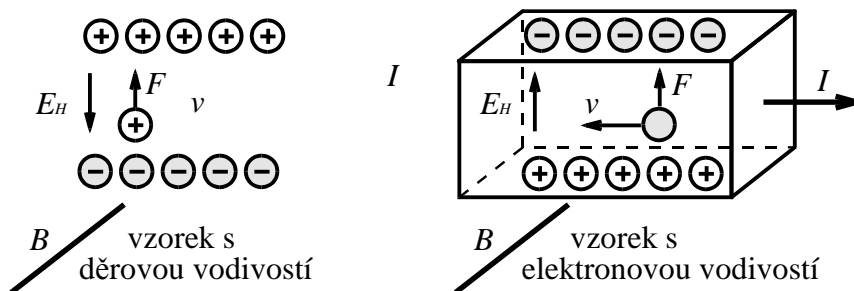
9.6 HALLŮV JEV

9.6.1 Princip Hallova jevu

Tenkou obdélníkovou destičku z polovodiče nebo vodiče, kterou protéká proud I , vložíme do magnetického pole o indukci B (obr. 9.18). V tomto poli působí na náboj q_e pohybující se rychlostí v síla F

$$\vec{F} = q_e \cdot [\vec{v} \times \vec{B}] \quad (9.7)$$

Síla F zakříví dráhy nábojů tak, že na protilehlých bočních stěnách destičky se objeví náboje různého znaménka a uvnitř destičky vznikne příčné elektrické pole E_H . Směr E_H závisí na typu převažujících nositelů náboje, tj. na typu polovodiče (viz obr. 9.18). Vychylování nositelů náboje bude pokračovat tak dlouho, dokud vzniklé elektrické pole E_H nevyrovná působení magnetického pole. Potom síla F , kterou působí elektrické pole na náboj, bude rovna Lorenzově síle a nastane ustálený stav, neboť výsledná síla, působící na náboj napříč destičkou, bude rovna nule.



Obr. 9.18 Princip Hallova jevu a určení typu vodivosti u polovodičových materiálů

Za předpokladu, že magnetické pole je kolmé ke směru proudu (vektory v a B jsou na sebe kolmé), bude platit

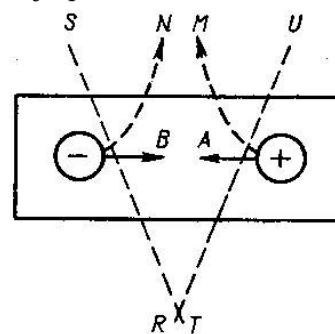
$$q_e E_H = q_e v B. \quad (9.8)$$

Pro tzv. **Hallovo napětí** $U_H = E_H d$ měřené mezi spodní a horní stěnou destičky je možno použít vztahu

$$U_H = R_H \frac{I B}{d}; \quad R_H = \frac{1}{N q_e}, \quad (9.9)$$

kde kromě známých symbolů I , B , q_e značí d tloušťku destičky a N koncentraci volných nositelů náboje v měřeném vzorku. Veličina R_H ($\text{m}^3 \text{C}^{-1}$) se nazývá **Hallova konstanta**. Pro vzorek s kladnými nositeli náboje (děrová vodivost) je $q_e = e$ a $R_H > 0$, pro vzorek s elektronovou vodivostí je $q_e = -e$ a $R_H < 0$.

Napětí U_H je úměrné rozdílu koncentrace většinových (majoritních) a menšinových (minoritních) nositelů proudu. Elektron a díra mají totiž opačný elektrický náboj. Magnetické pole proto působí na díry opačně než na elektrony a odchyluje je na obrácenou stranu. V elektrickém poli se ovšem díry a elektrony pohybují také ve vzájemně obráceném směru. V krystalu znázorněném na obr. 9.19 se díry pohybují ve směru **A**, elektrony ve směru **B**. V magnetickém poli se elektrony vychýlí ve směru **N**, díry ve směru **M**. Jestliže následkem Hallova jevu natáčí elektrony ekvipotenciální hladiny ve směru **RS**, naklání díry ekvipotenciální hladiny na opačnou stranu než elektrony (ve směru **TU**). Znamená to, že při stejné koncentraci elektronů a děr je výsledný Hallův jev nulový.



Obr. 9.19 Znázornění vychýlení nositelů proudu v polovodiči při průchodu magnetickým polem

9.6.2 Aplikace Hallova jevu

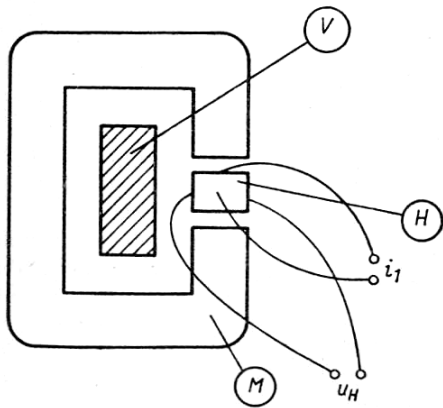
V praxi se Hallova jevu využívá v přístrojích pro měření magnetické indukce, pro konstrukci násobičů a modulátorů a zjišťování fyzikálních parametrů polovodičů.

Hallovy sondy: polovodičové součástky pro měření magnetických polí.

Jsou-li polovodiče (např. GaAs, Si, InSb) vystaveny magnetickému poli a elektrický proud teče ve směru kolmém na směr magnetického pole, objeví se na kontaktech polovodiče napětí ve směru kolmém na směr pole i proudu. V ideálním případě je závislost napětí na magnetickém poli lineární, ve skutečnosti ale existují mechanismy (např. magnetorezistence), které způsobují odchylky od linearity. Korekce může být prováděna elektronicky. Hallova sonda je mnohem univerzálnější než fluxmetr, ale není tak přesná. Výrobci uvádějí chyby pro jednotlivé sondy v rozsahu několika málo procent podle kvality sondy.

Od Hallových sond se požaduje, aby Hallova konstanta R_H byla co největší. To splňuje polovodič s vysokou koncentrací majoritních nositelů proudu. Hallova sonda musí dále poskytovat dostatečně velké napětí U_H . Musí umožnit napájení měřicího přístroje dostatečným výkonem. Z toho plyne požadavek, aby rezistivita byla malá. Hallova konstanta a rezistivita musí být přitom co nejméně závislé na teplotě. Uvedené podmínky splňují nejlépe **polovodiče $A^{III}B^V$** , zejména indium-arsenid a indium-fosfid, které vyhovují nejlépe i podmínce malé teplotní závislosti Hallových konstanty a rezistivity.

Konstrukčně tvoří Hallova sonda destička z polovodiče, k níž jsou připevněny čtyři elektrody. Dvě elektrody slouží k připojení zdroje napájecího proudu a další dvě elektrody k snímání Hallova napětí. Tloušťka polovodičové destičky bývá asi 0,1 mm. Proti mechanickému poškození musí proto být chráněna ochranným pouzdrem. Hallové sondy se vyrábějí v zásadě ve dvou úpravách: s ochranným pouzdrem z nemagnetického materiálu (z keramiky) a s ochranným pouzdrem z feromagnetického materiálu. Efektivní vzduchová mezera magnetu se pak rovná vlastně pouze tloušťce polovodičové destičky Hallových sondy.



Obr. 9.20 Uspořádání pro měření stejnosměrného proudu pomocí Hallovy sondy

Použití Hallovy sondy má velmi široký rozsah. V prvním případě aplikací se měřicí proud udržuje konstantní a měří se magnetická indukce. K tomuto účelu se Hallovy sondy vyrábějí v podobě velmi tenkých plátek a lze jimi měřit magnetickou indukci i v malých vzduchových mezerách. Pro účely automatizace a regulace je nejdůležitější použití Hallovy sondy k měření stejnosměrného proudu, procházejícího vodičem. Čidlo s Hallovy sondou **H** k měření proudu je umístěno v magnetickém poli (obr. 9.20). Vodič **V**, kterým protéká měřený proud, prochází železným jádrem **M**, tvořícím magnetický obvod. Do mezery magnetického obvodu je vložena Hallova sonda **H**. Výstupní napětí z Hallovy sondy je úměrné stejnosměrnému proudu procházející vodičem, je stejnosměrné a mění svou polaritu ve směru měřeného proudu. Použije-li se k magnetizaci Hallovy sondy obvod s budicí cívkou o velkém el. odporu, stává se

ze sondy čidlo stejnosměrného napětí.

Prochází-li Hallovy sondou střídavý proud, třeba i vysokofrekvenční, lze změnami magnetického pole tento proud modulovat; modulované napětí lze odebrat jako střídavé Hallovo napětí. V tomto případě mluvíme o **Hallově modulátoru**.

Hallovy sondy se dále mohou použít pro matematické operace, kde Hallova sonda slouží k násobení apod. Hallovo napětí například definuje výkon odvozený z proudu, který prochází magnetizační cívkou a napětí na sondě, kterému je úměrný měřicí proud procházející sondou.

Hallovy sondy mohou též sloužit ke generování nízkofrekvenčních průběhů proudu. Vzniklé Hallovo napětí způsobuje změny magnetického pole. Tím se systém rozkmitá. Sondy se stávají součástí elektronických spínačů řízených magnetickým polem.

Ventilátorky: Elektrické zapojení je u všech ventilátorků prakticky shodné a liší se jen v drobných detailech. Zaklad tvoří Hallova sonda, která je citlivá na magnetické pole. Výstup sondy je přiveden do prvního tranzistoru, který spíná dvě protilehlé cívký. Na jeho výstup je také připojen přes rezistor druhý tranzistor, spínající zbývající dvě protilehlé cívký, umístěné kolmo na první dvě cívký. Na vstupu bývá také ochranná dioda, která zabraňuje nechtěnému přepólování napájení ventilátoru.

Bezkontaktní klávesnice pracují na mechanickém principu s využitím Hallovy sondy. Přestože tyto klávesnice mají dobré parametry, nejsou vhodné pro klávesnice osobních počítačů. Důvodem je, že v každé klávese je umístěn integrovaný obvod - Hallova sonda, která se musí napájet.

Měření vzdálenosti je založeno na principu změny polohy zdroje magnetického pole vůči sondě. Druhem magnetu a směrem jeho pohybu vůči sondě lze značně měnit závislost magnetické indukce na vzdálenosti.

Další aplikace: různé přibližovací, bezpečnostní, hladinové a tlakové spínače atd.



Shrnutí pojmů – kap. 9

Vlastní vodivost polovodiče
 Příměsová vodivost polovodiče
 Hybridizace vazeb
 Akceptory
 Donory
 Amfoterní příměs
 Izomorfní příměs
 Polovodič typu N a P
 Generace nositelů náboje
 Rekombinace
 Majoritní nositelé náboje
 Minoritní nositelé náboje
 Kompenzovanost

Pohyblivost nositelů náboje
 Křemík
 Germanium
 Arsenid galia
 Fosfor galia
 Výroba a úprava Si desek
 Integrovaný obvod
 Planárně epitaxní technologie
 Fotolitografie
 Hallův jev
 Hallova konstanta
 Hallovo napětí
 Hallova sonda



Otázky – kap. 9

1. Definujte charakteristické vlastnosti polovodičů.
2. Porovnejte obecně teplotní závislost rezistivity u elementárních kovů a polovodičů.
3. Porovnejte obecně vliv mikrolegování kovů a polovodičů na jejich rezistivity.
4. Jaký typ krystalické mřížky je typický pro křemík a pro polovodičové sloučeniny typu $A^{III}B^V$ a $A^{II}B^{VI}$?
5. Jaké typy chemických vazeb se vyskytují v elementárních a sloučeninových polovodičích?
6. Co je to hybridizace vazeb a jak probíhá?
7. Vysvětlete princip generace a rekombinace nositelů náboje.
8. Způsob obsazení vodivostního a valenčního pásu u různých typů polovodičů.
9. Vysvětlete zásadní rozdíly vlastní a nevlastní vodivosti v polovodičích.
10. Vysvětlete princip vzniku děrové a elektronové vodivosti.
11. Definujte pojmy: akceptor, donor, amfoterní příměs, izomorfní příměs, příměs způsobující hluboké úrovně.
12. Co je to kompenzovanost a doba života minoritních nábojů?
13. Jak se budou chovat atomy různých prvků ve sloučenině GaAs (Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Al, Ge, Sb, Te, Cl) z hlediska změny el. vodivosti ?
14. Jaký je rozdíl mezi donory a akceptory?
15. Jaký je rozdíl mezi izomorfní a amfoterní příměsí v polovodiči?
16. Které prvky patří v polovodičích mezi elektricky neutrální?
17. Které prvky způsobují v polovodičích hluboké úrovně ve vodivosti?
18. Matematicky запиšte a graficky znázorněte závislost rezistivity polovodiče na koncentraci mikrolegur.
19. Jaké jsou základní požadavky na polovodičové materiály?
20. Uveďte charakteristické vlastnosti křemíku včetně jeho aplikací.
21. Uveďte základní technologický postup rafinace křemíku až do stadia výroby polykrystalu.
22. Uveďte příklady polovodičových sloučenin typu $A^{III}B^V$ a jejich aplikace.
23. Uveďte základní vlastnosti sloučeniny GaAs, způsoby přípravy krystalů, aplikace.
24. Uveďte základní vlastnosti sloučeniny GaP, způsoby přípravy krystalů, aplikace.
25. Uveďte příklady polovodičových sloučenin typu $A^{II}B^{VI}$ a jejich aplikace.
26. Uveďte příklady polovodičových sloučenin typu $A^I B^{VII}$, $A^I B^{VI} A_3^{II} B_2^V$, $A_3^{II} B_2^V$ a jejich aplikace.
27. Uveďte příklady oxidických polovodičových sloučenin a jejich aplikace.
28. Popište technologický postup výroby a úpravy Si desek, tj. od monokrystalu k substrátu.
29. Popište technologický postup výroby malovýkonového tranzistoru (planárně - epitaxní technika).
30. Kde se využívá fotolitografie?
31. Popište konečné operace při výrobě čipů.
32. Vysvětlete princip Hallova jevu.
33. Co to je Hallovo napětí a Hallova konstanta?
34. Kde se využívají v praxi Hallovy sondy?
35. Jak se dá určit typ vodivosti a koncentrace nábojů polovodiči?



Úlohy k řešení – kap. 8 a 9

Úloha 9.1

Při reálných podmínkách krystalizace metodou zonálního tavení byly zjištěny hodnoty efektivního rozdělovacího koeficientu v závislosti na rychlosti krystalizace dle tabulky. Pomocí regresní analýzy a extrapolací metody stanovte hodnoty rozdělovacího koeficientu pro $v = 0$. Předpokládá se, že poměr δ/D zůstal při experimentu konstantní. Využijte rovnici Burton-Prim-Slichtera (8.3).

v [cm/s]	0,002	0,0037	0,0052	0,0052	0,0075	0,0077
k_{ef}	0,425	0,456	0,523	0,537	0,547	0,546

Úloha 9.2

Polykrystalický křemík ve formě tyče má hladinu boru $N_A = 3,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Měřením byla zjištěna vodivost typu N a rezistivita $200 \text{ } \Omega \text{ cm}$. Tento křemík máme podrobit zonální rafinaci za účelem přípravy monokrystalu P typu s kompenzovaností $K < 0,15$. Pro dané podmínky zonální rafinace byl zjištěn ochuzovací koeficient $v_D = 1.5$. Při tavení zůstává hladina boru nezměněna. Vypočtete potřebný počet zonálních tavení n v podmínkách vakua z

experimentálně zjištěné rezistivity pro tyč průměru 45 mm, při délce zóny 30 mm a rychlosti tavení 3 cm/h. Koncentraci majoritních nosičů $N_{maj}(n)$ náboje po jednotlivých průchodech zóny popisuje rovnice

$$N_{maj}(n) = \frac{N_D(0)}{v_D^n} - \frac{N_A(0)}{v_A^n} \quad (9.10)$$

$N_D(0)$, resp. $N_A(0)$ - koncentrace všech donorových, resp. akceptorových prvků ve výchozím materiálu
 v_D , resp. v_A - koeficient ochuzení pro donorové, resp. akceptorové prvky zahrnující rafinační efekt a odpařování za daných podmínek tavení., n - počet průchodů zonálního tavení.

Kompensovanost K je vyjádřena rovnicí $K = N_{min} / N_{maj}$ (9.11)

K řešení použijete rovnice (9.6), (9.10), (9.11). Pomocí nomogramu znázorníte koncentrační poměry ve výchozím krystalu a po každém zonálním přetavení.

Úloha 9.3

Vypočtete výchozí koncentraci akceptorů $N_A(0)$ a koncentraci donorů $N_D(0)$ pro ingot křemíku, u kterého byl po 1. zonální tavbě ve vakuu naměřena rezistivita $\rho(1) = 300 \Omega \cdot \text{cm}$, po 2. zonální tavbě naměřen $\rho(2) = 530 \Omega \cdot \text{cm}$. Typ vodivosti křemíku je N. Koeficient ochuzení donoru během jednoho průchodu zóny je $v_D = 1.7$ a koncentrace akceptorů se prakticky nemění.

K řešení použijte rovnice (9.6), (9.10).

Úloha 9.4

Vypočtete teoretickou výtěžnost monokrystalu křemíku připraveného Czochralského metodou pro požadované rozmezí $\rho(0) = 5 \Omega \cdot \text{cm}$ až $\rho(x) = 2 \Omega \cdot \text{cm}$, kde index (0) znamená počátek krystalu ($x = 0$). Typ vodivosti Si je N, efektivní rozdělovací koeficient elektricky aktivní příměsi je $k = 0,4$.

$$C(x) = C_0 k (1 - g)^{k-1}; \quad g = x/l_0 \quad (8.6)$$

Pro výpočet použijte rovnici pro směrovou krystalizaci (8.6) a (9.6). Znázorníte graficky celý koncentrační profil donorové příměsi.

Úloha 9.5

Pomocí Vigdorovičovy metody určete efektivní rozdělovací koeficient aktivní příměsi v monokrystalu křemíku připraveného CZ metodou. Typ vodivosti křemíku je N, hmotnost vsázky 17 kg, střední průměr monokrystalu 80 mm. Na krystalu byla změřena rezistivita po jeho délce – viz tabulka měření krystalu L031:

x [cm]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
$\rho(x)$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	5,6	5,4	5,2	4,9	4,6	4,25	3,9	3,5	3,2	2,8	2,2	1,8	1,25

x ... místo měření od počátku krystalu

Postup řešení: Z průměru krystalu a hmotnost vsázky určete délku krystalu l_0 . Dále použijte rovnici pro směrovou krystalizaci (8.6), kterou zlogaritmujete (dekadický logaritmus). Proveďte lineární regresi jako funkci $\log C(x) = f[\log(1 - x/l_0)]$. Z regresních parametrů určete střední hodnotu k_{ef} a koncentraci aktivního prvku ve vsázce, tedy C_0 .

Úloha 9.6

Porovnejte hodnoty rezistivity Ge o vodivosti typu N a typu P, předpokládáme-li, že koncentrace majoritních nosičů náboje je v obou typech stejně velká a rovna $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Hodnoty pohyblivosti použijte z tabulky 9.5.

Úloha 9.7 Koncentrační profil difúze

Za účelem vytváření P-N přechodů v integrovaných obvodech se na Si podložkách po epitaxním růstu provádí difuze aktivních prvků III. nebo V. skupiny periodického systému: B, Ga, In, P, As, Sb. Tento proces probíhá při poměrně vysokých teplotách až do 1200 °C. Difuze je tepelně aktivovaný proces, kde hlavním materiálovým parametrem je koeficient difuze D . Čím vyšší je jeho hodnota, tím lze dosáhnout většího průniku difundující látky do podložky. Difuzní koeficient D je možné vypočítat dle Arrheniovy rovnice (8.14):

$$D = D_0 \exp \frac{Q}{RT}, \quad (8.14)$$

kde předexponenciální člen D_0 je na teplotě nezávislý [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], Q - aktivační energie difuze [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
 R - univerzální plynová konstanta T - termodynamická teplota [K]

Z údajů uvedených v tabulce vypočtete hodnoty D pro bor a fosfor při teplotě 1100 °C a graficky je znázorníte jako závislost $\log D = 1000/T$ v teplotním intervalu 800 až 1300 °C, tak aby v grafickém znázornění byly lineární (přímkové).

Difuzant	D_0 [cm ² ·s ⁻¹]	Q [cal·mol ⁻¹]
fosfor	5,0	80000
bor	12,5	90000

Hloubku vniku difundující látky do podložky Si lze vypočíst podle 2. Fickova zákona pro konkrétní podmínky technologie. Jednou z nich je metoda rozdifundování tenké vrstvy nanesené na povrchu Si podložky. Tento proces lze popsat rovnicí:

$$C(x, t) = \frac{C_p}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (8.13)$$

C_p - koncentrace difundující látky na povrchu podložky ($C_p = 10^{18}$ cm⁻²)

x - vzdálenost od povrchu (volte $x = 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100$ μm), t - čas difuze (zvolte $t = 24$ hod.).

Vypočtete koncentraci [cm⁻³] v jednotlivých bodech x pro B a P v Si pro teplotu difuze 1100 °C, graficky tuto závislost znázorníte bilogarithmicky jako funkci $C(x, t)$ versus x . Zjistěte, jestli difundující látka prodifundovala za daných podmínek do hloubky větší než 10 μm.



Test znalostí – kap. 9

- T271. Teplotní závislost elektrické vodivosti u polovodičů je:
a) lineární b) logaritmická c) hyperbolická d) exponenciální e) přibližně lineární
- T272. Polovodič je látka, která:
a) neobsahuje volné nosiče náboje b) je schopná el. polarizace c) obsahuje dva typy nosičů náboje
d) vznikne sloučením atomu elektronegativního a elektropozitivního e) jiná odpověď
- T273. Rovnice pro závislost konduktivity σ na koncentraci el. aktivních prvků v polovodičích vyjadřuje rovnice:
a) $\sigma = Ne\mu$ b) $\sigma = 1 / Ne\mu$ c) $\sigma = N / e\mu$ d) $\sigma = \mu / Ne$ e) $\sigma = Ne / \mu$
kde μ - pohyblivost nábojů, e - náboj elektronu, N - koncentrace majoritních nábojů [cm⁻³]
- T274. Rekombinace je:
a) injekce minoritních nosičů náboje přes PN přechod b) obsazení díry jedním elektronem
c) snížení vodivosti polovodiče při poklesu teploty d) snížení vodivosti polovodiče při poklesu el. napětí
e) zvýšení vodivosti polovodiče při poklesu el. napětí
- T275. Kompenzovanou K u polovodičů je dána vztahem: a) $K = 1 / N_{maj} e \mu_{maj}$ b) $K = N_{maj} e \mu_{maj}$
c) $K = N_{maj} - N_{min}$ d) $K = N_{maj} / N_{min}$ e) Jiná odpověď
 $N_{maj} - N_{min}$ - koncentrace majoritních, resp. minoritních nábojů, μ - pohyblivost náboje
- T276. Tetraedrická hybridizace vazby se vyskytuje u: a) Ni b) Mn c) KCl d) Ge e) SiO₂
- T277. Hybridní vazba se vyskytuje u:
a) přechodových (tranzitivních) kovů b) kovů hlavní skupiny Mendělejevovy tabulky prvků
c) polovodičových materiálů d) dielektrických materiálů e) iontových sloučenin
- T278. U příměsových polovodičů typů P a N o stejné koncentraci majorit. nosičů je rozdíl ve vodivosti způsoben
a) rozdílnou pohyblivostí nositelů náboje b) rozdílnou polarizací elektronů a děr
c) rozdílnou rychlostí rekombinace minoritních nosičů náboje
d) rozdílnou šířkou zakázané zóny u polovodičů typu P a N
e) hodnota vodivosti je stejná pro oba typy vodivosti
- T279. Germanium s křemíkem tvoří diagram neomezené rozpustnosti. Určete typ mřížky:
a) kubická prostá b) kubická prostorově centrovaná c) kubická plošně centrovaná
d) kubická diamantového typu e) kubická tetragonálního typu
- T280. Mezi elementární polovodičové prvky nepatří:
a) germanium b) selen c) telur d) silikon e) antimon
- T281. Arsenid galia je: a) elektrochemická sloučenina b) valenční sloučenina c) supravodič
d) intermetalická slitina e) jiná odpověď
- T282. Který polovodič má šířku zakázané zóny 1,4 eV? a) Ge b) Si c) GaAs d) GaP e) Se
- T283. Který polovodič má šířku zakázané zóny 0,69 eV? a) Ge b) Si c) GaAs d) GaP e) Se
- T284. Jakou šířku zakázané zóny má křemík a) 0 eV b) 0,5 eV c) 1,12 eV d) 2,2 eV e) > 3 eV
- T285. Koordinační číslo u germania je. a) 2 b) 3 c) 4 d) 5 e) 6

- T286. Germanium lze v elektrotechnice použít pro:
 a) solární články b) vysokofrekvenční polovodičové součástky c) izolační vrstvy d) kontakty
- T287. Mezi sloučeniny typu $A^{III}B^V$ patří: a) GaSb b) GeAs c) BN d) Al_2As_3 e) GaAs₂
- T288. Dvojmocný kobalt se ve sloučenině CdS chová jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T289. Fosfor ve sloučenině CdTe se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T290. Fosfor ve sloučenině GaAs se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T291. Hliník ve sloučenině CdTe se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T292. Hliník ve sloučenině GaAs se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T293. Rtuť ve sloučenině CdTe se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T294. Germanium ve sloučenině GaP se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T295. Křemík ve sloučenině GaAs se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T296. Křemík ve sloučenině CdTe se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T297. Jak se chová měď v germaniu z hlediska změny polovodičových vlastností? Působí jako:
 a) akceptor b) donor c) elektricky neutrální prvek d) amfoterní prvek e) způsobuje hluboké úrovně
- T298. Kyslík v germaniu se chová z hlediska vodivosti jako:
 a) akceptor b) donor c) amfoterní prvek d) prvek způsobující hluboké úrovně e) jiná odpověď
- T299. Stříbro ve sloučenině GaSb působí jako:
 a) donor b) akceptor c) izovalentní příměs d) způsobuje hluboké úrovně e) elektricky neutrální
- T300. Sloučenina CdS je sloučenina typu:
 a) čistě kovalentní b) kovalentně-iontová c) kovalentně-kovová d) čistě iontová e) čistě kovová
- T301. Sloučenina ZnSe se chová jako:
 a) intermetalická fáze b) iontová sloučenina c) elektronová sloučenina d) tvoří Lavesovy fáze
- T302. Vyberte amfoterní příměs v polovodičové sloučenině GaAs: a) P b) Cu c) Ge d) Al e) Si
- T303. Pomocí Mooser-Pearsonova pravidla dokažte, jestli sloučenina $ZnGeSb_2$ může vykazovat polovodičové vlastnosti.
- T304. Pomocí Mooser-Pearsonova pravidla dokažte, jestli sloučenina $ZnGaSb_2$ může vykazovat polovodičové vlastnosti.
- T305. Polovodičové sloučeniny typu Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , In_2Te_3 se v oblasti elektrotechniky uplatňují jako:
 a) termoelektrické generátory b) fotorezistory c) luminiscenční diody
 d) mikrovlnné generátory e) generátory pracující v infračervené oblasti
- T306. Při tvorbě epitaxních vrstev na Si substrátech se nejčastěji využívá metoda:
 a) SPE b) LPE c) MBE d) MOVPE e) VPE
- T307. Pro tvorbu oblasti typu P v Si se při difuzi nejčastěji používá prvek:
 a) Al b) B c) Ga d) In e) P
- T308. Termokompresse se využívá při výrobě integrovaných obvodů:
 a) při epitaxním růstu vrstev b) při tvorbě P-N přechodů c) při zkouškách životnosti IO
 d) při pouzdření čipu do plastu e) při připojování přívodů
- T309. V rovnici $U_H = R_H \frac{IB}{d}$ prezentuje parametr R_H : a) Hallovo napětí b) Hallovu konstantu
 c) Hallovu rezistivitu d) intenzitu magnetického pole e) magnetickou indukci
- T310. Hallovovy sondy se používají v elektrotechnice pro měření:
 a) optických vlastností b) kapacit kondenzátorů c) magnetických polí
 d) rezistivity polovodičů e) Hallových konstant

10. OPTOELEKTRONIKA A SPECIÁLNÍ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

Definovat základní funkce jednotlivých členů optoelektronického systému, požadavky na vlnovody, jednotlivé typy fází v tekutých krystalech, feroelektrický jev.
Popsat princip jednotlivých druhů laserů, scintilátorů, solárního článku, LCD zobrazovačů, typické vlastnosti feroelektrických materiálů.
Charakterizovat základní druhy generátorů a detektorů záření. Možnosti aplikace feroelektrických materiálů v praxi.
Navrhnout materiály laserů dle volby vlnové délky záření, technologii výroby vláknových vlnovodů určitého typu. Navrhnout materiály pro solární články.



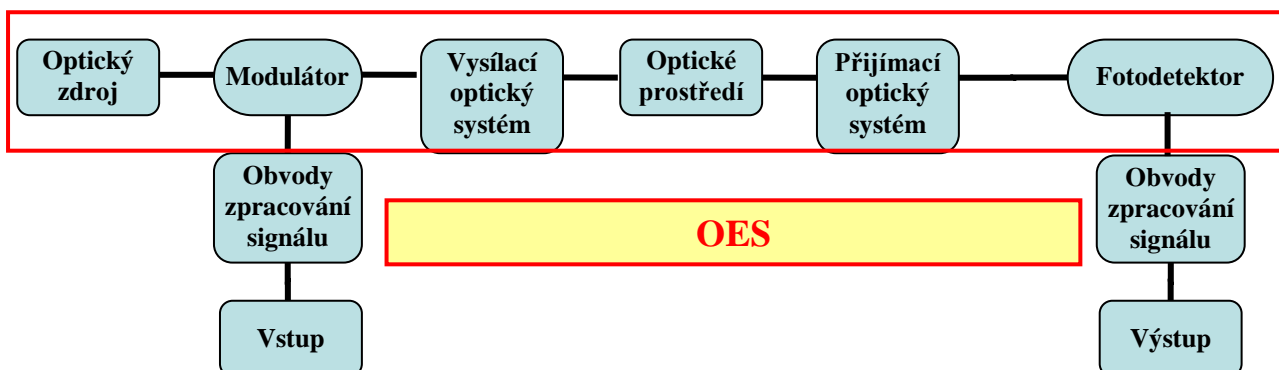
Výklad

10.1 OPTOELEKTRONICKÉ SYSTÉMY

Optoelektronické (OE) systémy nacházejí v současné době stále větší uplatnění v oblasti telekomunikace (přenos zpráv prostřednictvím vláknových světlovodů), ve výpočetní technice, v silnoproudé elektronice (optotyristory), spotřební elektronice Jejich přednosti lze stručně charakterizovat následujícími parametry:

- vysoká hustota informace v optickém přenosovém kanálu související s frekvencí použitého záření (až 10^{15} Hz) a rychlostí přenosu (až 100 Gbit/s),
- velká odolnost proti rušení (přenos informací je zprostředkován elektricky neutrálními fotony),
- možnost vytvoření bezkontaktního spoje (dokonalé elektrické oddělení výstupu a vstupu přenosového zařízení, vhodné např. pro ovládání vn. obvodů),
- u zařízení pracujících ve viditelné části spektra možnost vizuální kontroly jeho stavu, optická indikace, displeje apod.

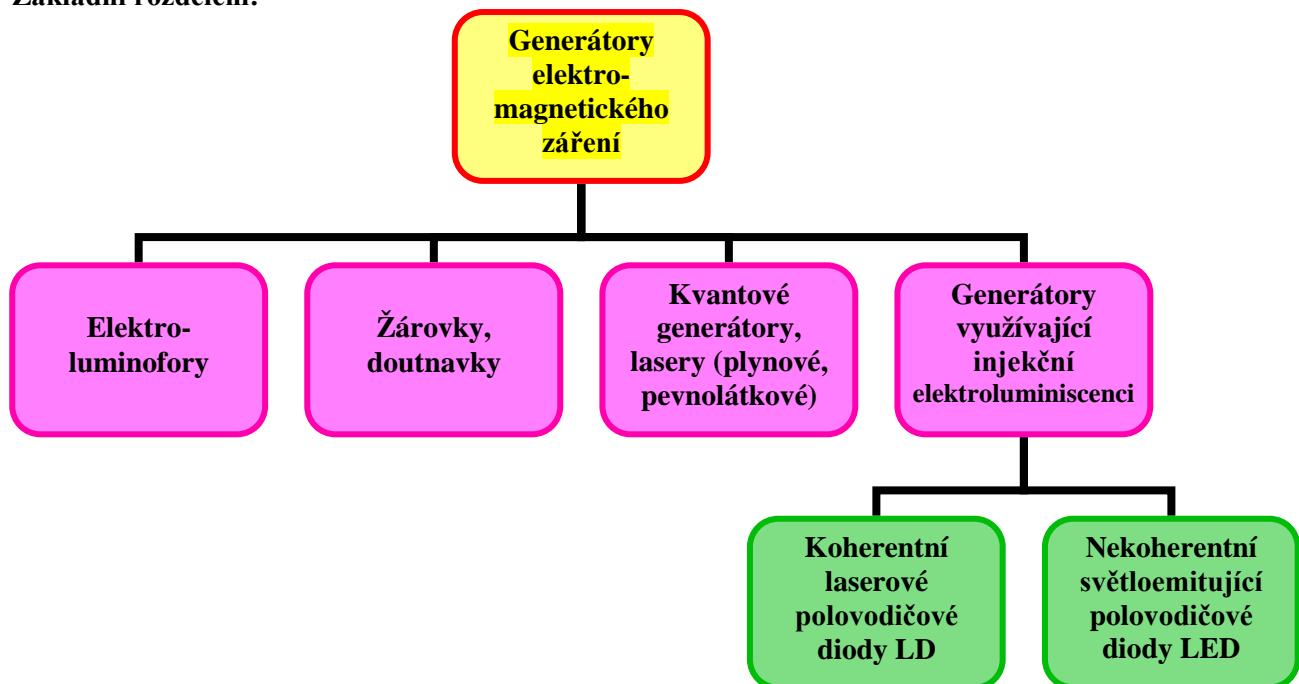
Na obr. 10.1 je schéma typického uspořádání jednoduchého OE komunikačního systému. Vstupní elektrický signál je upraven kóděrem na úroveň vhodnou pro funkci generátoru záření, který transponuje zpracovávanou informaci do oblasti optického záření. Generátorem emitovaného záření je prostřednictvím OE vazebního členu „navázáno“ na příslušné přenosové prostředí, např. světlovodný kabel. Posledním členem OE sdělovacího systému je detektor záření, který opět transponuje informaci nesenou optickým signálem na elektrický signál, jenž je následnými obvody zesílen, eventuálně dekódován do původní formy. Obdobná kombinace OE prvků s těsnou optickou vazbou se nazývá **optron**.



Obr. 10.1 Základní uspořádání optoelektronického systému

10.1.1 Generátory elektromagnetického záření

Základní rozdělení:



Obr. 10.2 Schematické rozdělení generátorů elektromagnetického záření

Základní typy laserů

Podle povahy aktivního prostředí rozlišujeme lasery

- pevnolátkové,
- kapalinové,
- plynové,
- lasery využívající svazky nabitých částic.

Podle způsobu čerpání energie lze lasery rozdělit na lasery čerpané

- opticky (výbojkou, jiným laserem, slunečním světlem, radioaktivním zářením),
- elektricky (srážkami v elektrickém výboji, svazkem nabitých částic, injektáží elektronů, interakcí elektromagnetického pole se shluky nabitých částic),
- chemicky (energií chemické vazby, fotochemickou disociací, výměnou energie mezi molekulami a atomy),
- termodynamicky (zahřátím a ochlazením plynu),
- jadernou energií (reaktorem, jaderným výbuchem).

Podle vyzářované vlnové délky na

- infračervené,
- lasery v oblasti viditelného světla,
- ultrafialové,
- rentgenové.

Podle použití na lasery

- výzkumné,
- měřicí,
- lékařské,
- technologické,
- energetické,
- vojenské.

Z hlediska režimu práce mohou lasery pracovat **kontinuálně** (spojitě, nepřetržitě) nebo **impulzně**.

a) Lasery využívající pevné látky

Do této skupiny patří lasery využívající rozptýlené ionty v krystalických nebo amorfních látkách, polovodičové lasery a lasery s krystaly s barevnými centry.

Nejstarším laserem je **laser rubínový**. Jako aktivní prostředí je použit krystal korundu (Al_2O_3) s příměsí chromu (řádově desetiny procenta), který představuje aktivní látku. Používá se optického buzení. Osvětlí-li se krystal dostatečně intenzivním impulzem světla o vhodné vlnové délce, např. z xenonové výbojky (doba trvání impulzu řádově desetiny milisekundy), dojde k excitaci iontů chromu Cr^{3+} . Uvnitř krystalu vznikne aktivní prostředí, schopné stimulovanou emisí zesílit vstupní světelný paprsek. Kromě stimulované emise fotonů zde dochází i k spontánní emisi. Krystal rubínu je umístěn mezi dvěma zrcadly. Jsou-li zrcadla rovnoběžná a kolmá k podélné ose krystalu, dochází k mnohonásobnému odrazu fotonů, které dopadají na zrcadla kolmo. Uvnitř krystalu dojde za velmi krátkou dobu k obrovskému zvětšení intenzity světla, šířícího se ve směru jeho podélné osy. Jedno ze zrcadel rezonátoru je pro generované záření částečně propustné, takže část záření proniká do okolního prostředí. **Rubínový laser vyzařuje červené světlo** o vlnové délce $0,6943 \mu\text{m}$ a pohlcuje energii světla výbojky (kratší vlnové délky, zelenou část spektra). Dnes se používají lasery s **eliptickými zrcadly**. Světlo vyvolané výbojkou umístěnou v jednom ohnisku se soustřeďuje v druhém ohnisku, kde je umístěn krystal. Laser je tříhladinový pracující v pulzním režimu. Pulzní režim je nutný, protože se krystal při čerpání energie silně zahřívá.

Nejrozšířenější jsou **neodymové lasery**, kde jsou ionty neodymu Nd^{3+} rozptýleny v matici ytrito-hlinitého granátu. Pro tento typ se používá označení laser Nd:YAG. Optickým buzením se excitují ionty neodymu. V nich nastává absorpce a emise fotonů v čtyřhladinovém systému kvantových přechodů. Neodymové sklo může být vyráběno v prakticky neomezených rozměrech a tím lze dosáhnout velkých laserových energií. Laser vyzařuje infračervený paprsek o velké energii. Pokud jde o **YAG laser**, vyznačuje se vysokou účinností, stačí jej osvětlit pouhou žárovkou a může vydávat spojité světlo o výkonu stovky wattů. V poslední době se osvědčují i takzvané **YAP lasery** s krystalem ytrito-hlinitého perovskitu. Vedle korundu, skla a ytrito-hlinitého granátu se jako základní materiál používá fluorit, wolframan vápenatý aj. Jako aktivní příměsi slouží většinou prvky vzácných zemin, chrom, kobalt, nikl nebo uran. Tyto prvky vydávají převážně červené a infračervené záření. V ČR se výrobou těchto typů laserů zabývá firma Crytur Turnov – ukázka některých laserových tyčí a monokrystalů granátů typu Nd:YAG a Nd:YAP – viz obr. 10.3 a tab. 10.1. Dalším typem laserů je Er:YAG dotovaný ionty erbia Er^{3+} s vysokou absorpcí emitujícího záření vlnové délky $2,94 \mu\text{m}$ ve vodě a tělesných tekutinách, který našel uplatnění v lékařství a dentální technice.

Tab. 10.1 Významné vlastnosti granátových a perovskitových laserů

Krystal	Nd:YAG	Nd:YAP
Chem. vzorec	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	YAIO_3
Dopant	Nd^{3+}	Nd^{3+}
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	1970	1865
Krystal. mřížka	kubická	ortorhombická
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,56	5,35
Index lomu	1,83	1,97
Vlnová délka emise [μm]	1,064	1,064; 1,079
Doba luminiscence [μs]	235	180
Nd/Y [at. %]	1	0,705
Koncentrace Nd^{3+} [cm^{-3}]	$1,386\cdot 10^{20}$	$1,386\cdot 10^{20}$
Tepl.vodivost [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	0,11	0,11



Obr. 10.3 Ukázka krystalů granátů a perovskitů – producent Crytur Turnov

Kapalinové lasery pracují s **cheláty** různých prvků vzácných zemin. Výhodou je, že mohou zaujímat neomezeně velký objem a jsou dokonale homogenní. Nevýhodou ale je, že se chemicky rozkládají. Důležitou skupinou jsou však zejména **barvivové lasery**, které využívají roztoků různých organických látek, například **rhodaminu**. K těmto kapalinovým laserům patří i **lasery na barevných centrech**, krystaly s různými defekty vyvolávající absorpci na různobarevných spektrálních čarách (krystal KCl s příměsí lithia). Barvivové lasery a lasery na barevných centrech mají společnou vlastnost, která je předurčuje k použití ve spektroskopii a v informační technice. Jsou přeladitelné a vlnovou délku laserového záření lze u nich plynule měnit.

c) Lasery plynové

Pracovním prostředím plynových laserů je zpravidla směs plynů uzavřená v trubici kruhového průřezu ze speciálního skla. Její vnitřní průměr bývá několik mm až desítek mm, délka trubice může být řádově cm nebo metry. Plynové lasery se ukázaly jako velmi perspektivní a mohutné zdroje infračerveného i ultrafialového záření a našly významné uplatnění v technice a technologii. Je to dáno tím, že objem plynu je možno podle potřeby zvětšovat, plynulým přítokem je možné dodávat stále nové aktivní prostředí a je možno jej čerpat nejrůznějšími mechanismy, elektricky, chemicky apod. Plynové lasery mají vyšší účinnost, protože přeměna elektrické energie ve výboj je hospodárnější. Proto tyto lasery pracují v nepřetržitém režimu, ale jejich trvalý výkon není moc velký.

Z plynových laserů se stal nejznámějším **laser helium-neonový** generující jak červené (vlnová délka 633 nm), tak infračervené záření. Helium-neonový laser tvoří dlouhá skleněná trubice naplněná směsí neonu a helia v poměru 5 ÷ 10 dílů He / 1 díl Ne. Buzení se provádí elektrickým výbojem o vysokém elektrickém napětí přímo v trubici, obsahující směs plynů. Výboj excituje atomy helia, které při vzájemných srážkách předávají energii atomům neonu. V důsledku toho se objeví na výstupu laserové záření. Konce trubice bývají zkoseny pod *Brewsterovým úhlem* a celá trubice je umístěná mezi zrcadly vnějšího rezonátoru. Jako aktivní plyn působí neon. Paprsek má vysokou stabilitu kmitočtu (vyšší než u maseru – generátoru mikrovlnného záření) a malou rozbíhavost. To předurčuje helium-neonový laser k funkci přesných hodin, přesného dálkoměru a k účelům telekomunikačním a geodetickým.

Argonový laser vydává modrozelené světlo (zelené o vlnové délce 0,514 μm a modré při 0,488 μm). Je pro něj typická vysoká hustota elektrického proudu protékajícího výbojem a vysoká teplota. Výbojová trubice se obvykle zhotovuje z keramického materiálu a proud se izoluje od stěn magnetickým polem. Laser je schopen generovat desítky wattů ve spojitém režimu a je vhodný i pro technologické účely. Podobné vlastnosti má i **kryptonový** a **kadmiový laser** a **lasery s parami kovů**, například mědi. **Helium-kadmiový laser** je zajímavý tím, že je třibarevný - vyzařuje světlo modré, zelené a červené.

Nejvýkonnějšími z plynových laserů se staly **lasery s oxidem uhličitým (CO₂ lasery)** a lasery chemické. Laser s oxidem uhličitým generuje infračervené záření. Vzhledem k velikosti trubice může dodávat vysoké výkony. Při průměru trubice 20 mm a délce 1 m vyprodukuje laser světelnou energii o výkonu 50 W. Pro vybuzení se používá vysokonapěťový zdroj (1000 až 1700 V, proud 30 až 50 mA). Účinnost přesahuje 20 %. CO₂ lasery tohoto typu jsou schopné generovat infračervené záření o výkonu stovek kW.

U tohoto laseru se postupně uplatňovaly nové způsoby čerpání energie, např. využití tepelné energie, která vzniká při prudké expanzi zahřátého plynu. Tak byly realizovány **gazodynamické lasery** s rychlým, nadzvukovým proudem oxidu uhličitého. V 70. letech minulého století bylo využito čerpání pomocí svazku elektronů (**elektroionizační lasery EIL**). To umožnilo použít plyn pod vysokým tlakem a dále zvýšit laserový výkon. V USA vznikly lasery s oxidem uhličitým, pracující při atmosférickém tlaku a s příčným buzením (tak zvané **TEA lasery**, *Transverse Excitation Atmospheric*). Takové lasery umožní vytvořit výkonné tepelné stroje s uzavřenou cirkulací plynu, v nichž se tepelná energie mění v obrovskou energii infračerveného záření. **CO₂ lasery** nacházejí uplatnění v technologii (svařování, vrtání kovů, diamantu, tavení...), ve vojenské a kosmické technice a ve vědeckém výzkumu.

Chemické lasery využívají k čerpání energie do aktivního prostředí energie exotermických řetězových chemických reakcí, např. reakce mezi vodíkem a chlorem nebo reakce vodíku a fluoru. Zvláštním druhem chemického laseru založeného na disociaci molekul ultrafialovým zářením (takzvaný **fotodisociační laser**) je laser jódový.

Po dlouhou dobu nebyly k dispozici lasery generující ultrafialové záření. Podařilo se ho nakonec získat pomocí speciálních laserů plynových (**dusíkový laser**), avšak rozhodující obrat znamenaly až **lasery excimerové**. Tato skupina laserů využívá jako aktivního prostředí zvláštního druhu molekul, *excimerů*, vytvářených za účasti atomů vzácných plynů. Tyto molekuly, jinak nestabilní, mohou existovat jen za zvláštních podmínek, například v plynovém výboji, mohou reagovat s atomy ve vysoce vybuzených, excitovaných stavech. Při rozpadu těchto molekul vzniká právě ultrafialové záření. První excimerový laser byl realizován v r. 1970. Šlo o laser s kapalným **xenonem** buzený elektronovým svazkem. Později se objevily plynové excimerové lasery s excimery **XeF**, **KrF**, **ArF**, tedy molekulami tvořenými atomy vzácných plynů a fluoru.

d) Lasery využívající svazky nabitých částic

Tyto lasery nepracují na kvantových přechodech, ale využívají synchronizované oscilace částic. Byly vytvořeny lasery se svazky rychlých elektronů, takzvané **FEL lasery** (Free Electron Lasers) lasery na volných elektronech, případně jiných nabitých částicích. Takové lasery mají těsnou návaznost na *urychlovače*.

e) Polovodičové lasery

Vlastnosti polovodičových krystalů zejména elektroluminiscence na přechodu PN lze využít k sestavení laserů. Polovodičové lasery patří mezi lasery pevnolátkové, mají však své zvláštnosti a významné použití především v optoelektronice. První **polovodičové lasery** byly **injekčního typu**, využívaly vlastností PN přechodu a jako nejvhodnější materiál se ukázal **arsenid galitý (GaAs)**. K nevýhodám tohoto laseru patří nutnost jeho chlazení na teplotu kolem 77 kelvinů tekutým dusíkem. Laser pracuje na vlnové délce 840 nm a jeho výkon a účinnost silně závisí na provozní teplotě. V dalším vývoji polovodičových laserů sehrálo zásadní úlohu vytváření struktur s **heteropřechody**. Laser $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ může pracovat již při pokojové teplotě s účinností kolem 20 % a dávat kolem 200 mW nepřetržitého výkonu. Vedle injekčních polovodičových laserů se podařilo realizovat i **elektroionizační** polovodičové lasery, např. na krystalu sulfidu kadmennatého. Laser CdS vydává při pokojové teplotě zelené světlo o vysokém impulzním výkonu.

Tab. 10.2 Přehled nejdůležitějších typů laserů

Laser (pracovní látka)	vlnová délka [μm]	střední výkon	režim	Poznámka
Rubín	0,6943	1 W	impulzní	červený
Neodymové sklo	1,058	1 W	impulzní	infračervený
Nd:YAG	1,064	150 W	spojitý	infračervený
GaAs	0,84	0,01 W	spojitý	vysoká účinnost, chlazení
$\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	0,7-0,9	1 W	spojitý	vysoká účinnost, chlazení
CdS	0,5-0,7		impulzní	EIL
Li:KCl	2,5-2,9		spojitý	barevná centra, přeladitelný
Cheláty	0,22-0,86		impulzní	
Organická barviva	0,55-0,67	100 W	spojitý	přeladitelný
Rhodamin	0,59			
Helium-neon	0,6328; 1,15; 3,39	0,05 W	spojitý	měřicí účely
Helium-kadmium	0,325; 0,442	0,1 W	spojitý	“bílý”
Argon	0,33; 0,48; 0,51	150 W	spojitý	modrozelený
Krypton	0,46; 0,64		spojitý	
Oxid uhličitý CO ₂	10,6	100 W	spojitý	infračervený
CO ₂ s průtokem plynu	10,6	10 kW	spojitý	
CO ₂ elektroionizační	10,6	10 kW	spojitý	EIL
CO ₂ gazodynamický	10,6	100 kW	spojitý	
CO ₂ s příčným buzením	10,6		impulzní	TEA
Oxid uhelnatý	5,0-6,6		spojitý	vysoká účinnost
Kyanovodík	128,6 až 773	1 W	spojitý	submilimetrový
Páry mědi	0,51; 0,58	40 W	impulzní	
Dusík	0,337			ultrafialový
Vodík	0,116; 0,160			ultrafialový
XeF	0,35			
KrF	0,248			
Jód	1,315		impulzní	fotodisociační
Fluorovodík	2,6-3,5	10 kW	spojitý	chemický
Fluoro-deuterium	3,6-5,0	10 kW	spojitý	chemický

Luminiscenční dioda LED (Light Emitting Diode) je **zdrojem nekoherentního záření**. Fyzikální princip luminiscenční diody je založen na **rekombinaci elektronu s dírou**. Injekcí majoritních nosičů do polovodiče opačné vodivosti při přiložení napětí na PN přechod v propustném směru dochází k rekombinaci páru elektron-díra při současném uvolnění určitého kvanta energie o jisté vlnové délce, které se může buď vyzářit mimo krystal nebo může být absorbováno v mřížce, což se projeví zvýšením teploty krystalu. Pravděpodobnost zářivé rekombinace je

mnohonásobně větší pro polovodiče s tzv. **přímým přechodem**, např. u GaAs, kdy minimum vodivostního pásu má stejné vlnové číslo jako maximum pásu valenčního. U polovodičů s **nepřímým přechodem**, např. Si, jsou polohy maxima a minima posunuty. Pravděpodobnost zářivé rekombinace roste se zvětšující se šířkou zakázané zóny. U křemíku ($\Delta W = 1,12$ eV) je uvolňovaná energie převážně absorbována v krystalu (zvýšení teploty) a musí být proto odváděna přes kovové nebo plastové pouzdro do okolního prostředí (chlazení polovodičové součástky). U GaAs ($\Delta W = 1,423$ eV při 300 K) bude již nezanedbatelná část energie rekombinace vyzařována ve formě fotonů o příslušné vlnové délce v oblasti neviditelného infračerveného záření. Náhradou části As za fosfor získáme $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, který vyzařuje na PN přechodu červené viditelné záření. Kombinací materiálu o vhodné šířce zakázané zóny ΔW lze vytvořit diody svítící v propustném směru světlem zeleným, žlutým nebo oranžovým (**GaP a $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ - červená, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ - zelená, SiC - modrá**). Při aplikaci svítících diod se zapojí dioda v propustném směru přes vhodný rezistor ke zdroji stejnosměrného napětí. LED diody se používají k indikačním účelům (náhrada nespolehlivých žárovek), v zobrazovacích informací (sedmissegmentový nebo maticový zobrazovač) či u směrových světelných automobilů. Perspektivní aplikací luminiscenčních diod s vhodnými barvami světla (model RGB) jsou ploché obrazovky. U diod typu LED (nekoherentní záření) převládá spontánní emise, u **polovodičových diod LD** (koherentní záření) převládá stimulovaná emise.

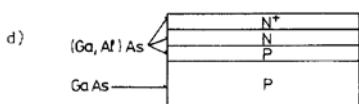
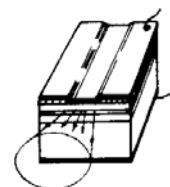
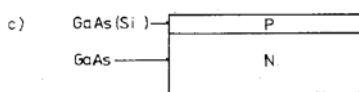
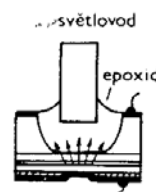
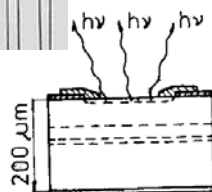
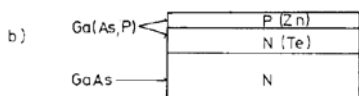
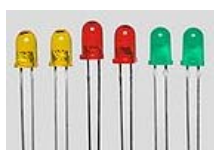
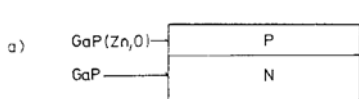
Provedení polovodičových laserů

K výrobě většiny OE struktur se používají epitaxní techniky VPE, LPE nebo MBE. Epitaxní vrstvy krystalizují na podložkách (substrátech) na bázi binárních sloučenin, např. GaAs, GaP, InP. Volba materiálu pro generátory záření s pracovní vlnovou délkou λ souvisí přímo úměrně se šířkou zakázané zóny ΔW aktivních vrstev. Nepříznivým důsledkem krystalizace tuhého roztoku na podložkách binárních sloučenin $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ a dalších je diference mezi mřížkovou konstantou (parametrem mřížky) epitaxní vrstvy a podložky. Tato diference vytváří na rozhraní vrstva – podložka pnutí, která postupně relaxují a vytvářejí během exploatace součástky dislokace vedoucí k degradaci jejich elektrických a optických vlastností. Dobré přizpůsobení mřížkových parametrů podložky a vrstvy je možno zajistit volbou vhodného materiálu podložky nebo vytvořením vyrovnávací vrstvy mezi podložkou a vrstvou. Příklady jsou uvedeny v tab. 10.3.

Struktura diody na obr. 10.4a) je vytvořena na substrátu N-GaP (tloušťka cca 200÷300 μm). Vrstva typu P připravená metodou LPE v průtočném systému je dotována Zn a O, tvořící spolu izoelektrický komplex. Legování taveniny Zn je realizováno z plynné fáze s využitím pomocné teplotní zóny se Zn, která udržuje konstantní parciální tlak Zn nad taveninou. Dostatečná koncentrace kyslíku je zajištěna přebytkem Ga_2O_3 v tavenině. Taková dioda emituje **červené světlo** s vlnovou délkou 690 nm s vnější kvantovou účinností až 5 %.

Tab. 10.3 Možnosti přizpůsobení podložky a epitaxní vrstvy u polovodičových laserů

Vrstva V	Podložka P	λ [nm]	Stupeň přizpůsobení	Příklady dalších kombinací V / P
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	GaAs	570 ÷ 870	Velice dobré	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$
$\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$	GaAs	650	Mřížkové parametry shodné	$\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{P}/\text{InP}$, $\text{GaAs}_{0,51}\text{Sb}_{0,49}/\text{InP}$, $\text{GaAs}_{0,91}\text{Sb}_{0,09}/\text{InP}$, $\text{GaAs}_{0,91}\text{Sb}_{0,09}/\text{GaSb}$
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	GaAs	870 ÷ 3400	Nutná vyrovnávací vrstva	$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaAs}$, $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{GaAs}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InAs}$



Konstrukční uspořádání LED diod

- generované světlo je emitováno z povrchu součástky
- Burrusova LED dioda s plošnou emisí (světlo vystupuje ve směru kolmém na PN přechod z otvoru $\varnothing 100 \mu\text{m}$ proleptaného v substrátu přímo do světlovodu)
- LED dioda s hranovou emisí (proužková geometrie kontaktu)

Obr. 10.4 Příklady struktur a konstrukce LED diod

Tab. 10.4 Materiály pro jednotlivé barvy LED diod

Barva	Vlnová délka	Polovodičový materiál	Úbytek napětí
Infračervená	$> 760 \text{ nm}$	GaAs; $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})$	1,6 V
Červená	$610 < \lambda < 760$	AlGaAs; $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$; (GaP)	1,8 - 2,1 V
Oranžová	$590 < \lambda < 610$	$\text{Ga}_x\text{As}_{1-x}\text{P}$; (Al,Ga,In)P; GaP	2,2 V
Žlutá	$570 < \lambda < 590$	GaAsP; AlGaInP; GaP	2,4 V
Zelená	$500 < \lambda < 570$	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; GaN; GaP; (Al,Ga,In)P	2,6 V
Modrá	$450 < \lambda < 500$	ZnSe; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; SiC	3,0 - 3,5 V
Fialová	$400 < \lambda < 450$	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	3,0 - 3,5 V
Ultrafialová	$\lambda < 400 \text{ nm}$	diamant (235 nm); BN (215 nm); $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; AlN (210 nm)	3,5 V

Výhody LED:

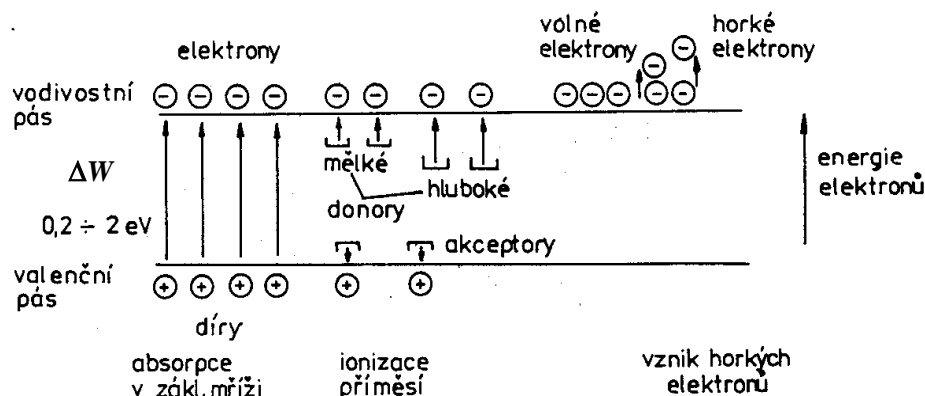
- Výkon – LED produkují více záření/watt než klasické žárovky. Jejich výkon není ovlivněn tvarem, ani velikostí, na rozdíl od zářivek a žárovek.
- Barva – LED můžou vyzářovat požadovanou barvu bez použití barevných filtrů jako je potřebné u tradičních zdrojů světla, což je mnohem efektivnější a s nižšími počátečními náklady.
- Velikost – LED mohou být velmi malé, menší než 2 mm.
- Zapnutí/vypnutí – LED se rozsvítí velmi rychle. Typická červená indikátorová LED dosáhne plné jasnosti v mikrosekundách. LED užívané v komunikačních zařízeních můžou mít dokonce ještě rychlejší odezvu.
- Opakování cyklů – LED jsou ideální pro použití v aplikacích s častým opakováním zapnutí/vypnutí, ne jako zářivky a žárovky, které se spálí rychleji při opakovaném rozsvěcování a zhasínání.
- Chladné světlo – v kontrastu s ostatními zdroji světelného záření, LED vyzářují velmi málo tepla ve formě IR, které může vést k poškození citlivých předmětů.
- Pomalý zánik – LEDky se většinou pomalu stmívají, zřídka dojde k neočekávanému vyhasnutí, jako u žárovek.
- Životnost – mají relativně dlouhou použitelnost. Odhaduje se 35000 – 50000 hodin, ale může vydržet mnohem déle. Žárovky obvykle 10000 – 15000 hodin, částečně závisí na podmínkách užívání a žárovky 1000 – 2000 hodin.
- Odolnost vůči nárazům – jsou odolnější oproti křehkým žárovkám.
- Toxicita – LED neobsahují rtuť jako zářivky.

Nevýhody LED:

- Některé zářivky mohou být výkonnější.
- Vysoké pořizovací náklady – jsou momentálně dražší než konvenční světelné zdroje.
- Teplotní závislost – výkon závisí na okolní teplotě. Používání LED ve vysokých teplotách může vést k přehřátí jejich pouzdra, eventuálně vede k selhání součástky. Adekvátní teplota prostředí je vyžadována k udržení dlouhého života. To je velmi důležité se zřetelem na využití v automobilových, medicínských, vojenských přístrojích, kde zařízení musí pracovat v širokém rozsahu teplot a musí být nízký index selhání.
- Napěťová závislost.

10.1.2 Detektory elektromagnetického záření

Tyto součástky jsou zařazeny jako koncový člen OE systému. Téměř všechny detektory záření používané v optoelektronických obvodech pracují na **principu fotoelektrického**, event. **fotovoltaického jevu**. Při absorpci záření v polovodiči se buď vytvářejí **volné nosiče proudu**, což se projeví zvětšením jeho **elektrické vodivosti**, nebo absorbovaná energie zvětší **teplotu krystalu**, což může vést také ke zvýšení jeho vodivosti. Detektory jsou vyráběny jako selektivní součástky pro určitý druh záření (dle vlnové délky).



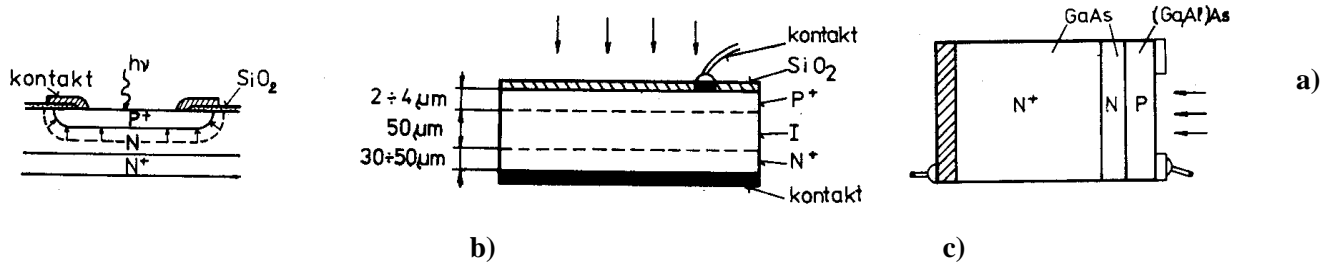
Obr. 10.5 Princip funkce polovodičových detektorů záření

a) b) c)

Tři **mechanismy vzniku fotovoltaické vodivosti** – viz obr. 10.5:

- Přestup nosičů z valenčního pásu do vodivostního pásu za podmínky, že energie dopadajícího záření $h\nu > \Delta W$. U polovodičových materiálů s přímými přestupy je tato mez velmi výrazná.
- Ionizace příměsových center. Vzhledem k malé aktivační energii center je absorpce možná pro záření s větší vlnovou délkou λ .
- Počet volných nosičů se nemění, avšak energie fotonů vyvolá jejich přerozdělení na jednotlivých hladinách (vybuzené stavy) a v důsledku toho i změnu jejich pohyblivosti. Jako vnější jev je patrná změna elektrické vodivosti materiálu.

Provedení polovodičových detektorů – viz obr. 10.6.



Obr. 10.6 Struktury a konstrukce polovodičových fotodetektorů

- Struktura detektoru s přechodem PN. Si dioda vyrobena klasickou difuzní technologií.
- Křemíková PIN dioda.** Na výchozí podložce z vysokohmového – intrinzičného Si se nechá epitaxně narůst vrstva N^+ , na opačné straně iontovou implantací tenká vrstva P^+ . Na této vrstvě se vytvoří ochranná vrstvička SiO_2 , která slouží ke zmenšení ztrát světla odrazem. PIN diody se vyznačují vysokou fotocitlivostí (maximum při $\lambda = 0,9 \mu m$), vysokou rychlostí odezvy a snadným přizpůsobením k integrovaným obvodům.
- Fotodiody s heterostrukturou.** Na GaAs podložce N^+ se nechá epitaxně z kapalné fáze narůst nejprve vrstva N a dále vrstva P^+ tuhého roztoku $Ga_{0,6}Al_{0,4}As$. Tento tuhý roztok má o cca 0,4 eV větší ΔW než vrstva N GaAs. Vrstva $(Ga,Al)As$ má funkci „okna“ propouštějícího záření v širokém pásmu. Veškeré dopadající záření je pohlcováno GaAs vrstvou N, kde jsou generovány nerovnovážné nosiče – díry. Tato oblast musí být technologicky „čistě“ provedena, aby v ní nebyla vytvořena nežádoucí rekombinační centra. Tyto detektory mají vysokou fotocitlivost, vysokou pracovní rychlost a vysokou účinnost.

Aplikace:

Fotodetektory mají široké uplatnění. Např. ve zdravotnictví se využívají jako **fotoelektrické pletysmografy**, které mohou pracovat s průsvitným nebo reflexním snímačem. Světlo může procházet přes kapilární řečiště. Při změnách tlaku krve v souvislosti s činností srdce se mění objem kapilár, což způsobuje změnu absorpce, odrazu a rozptylu světla. Tato metoda je použitelná pro vyhodnocování objemových změn kapilár, cév a tkání, frekvence tepů srdce, změn krve atd. Jako generátor infračerveného záření slouží GaAs dioda a jako detektor fotorezistor nebo fototranzistor CdS s malou časovou konstantou.

Scintilační detektory

Scintilace – světelný záblesk, vznikající při průchodu nabitě částice luminiscenční látkou (**scintilátorem**). Při průchodu ztrácí částice svou energii při excitaci krystalové mřížky nebo molekul scintilátoru. Při deexcitaci je část energie vyzařována ve formě elektromagnetického záření v oblasti viditelného spektra. Doba vyzařování závisí na druhu materiálu, z něhož je scintilátor vyroben a pohybuje se v širokém rozmezí. Pro detekční a zejména spektrometrické účely se na scintilátory kladou tyto požadavky:

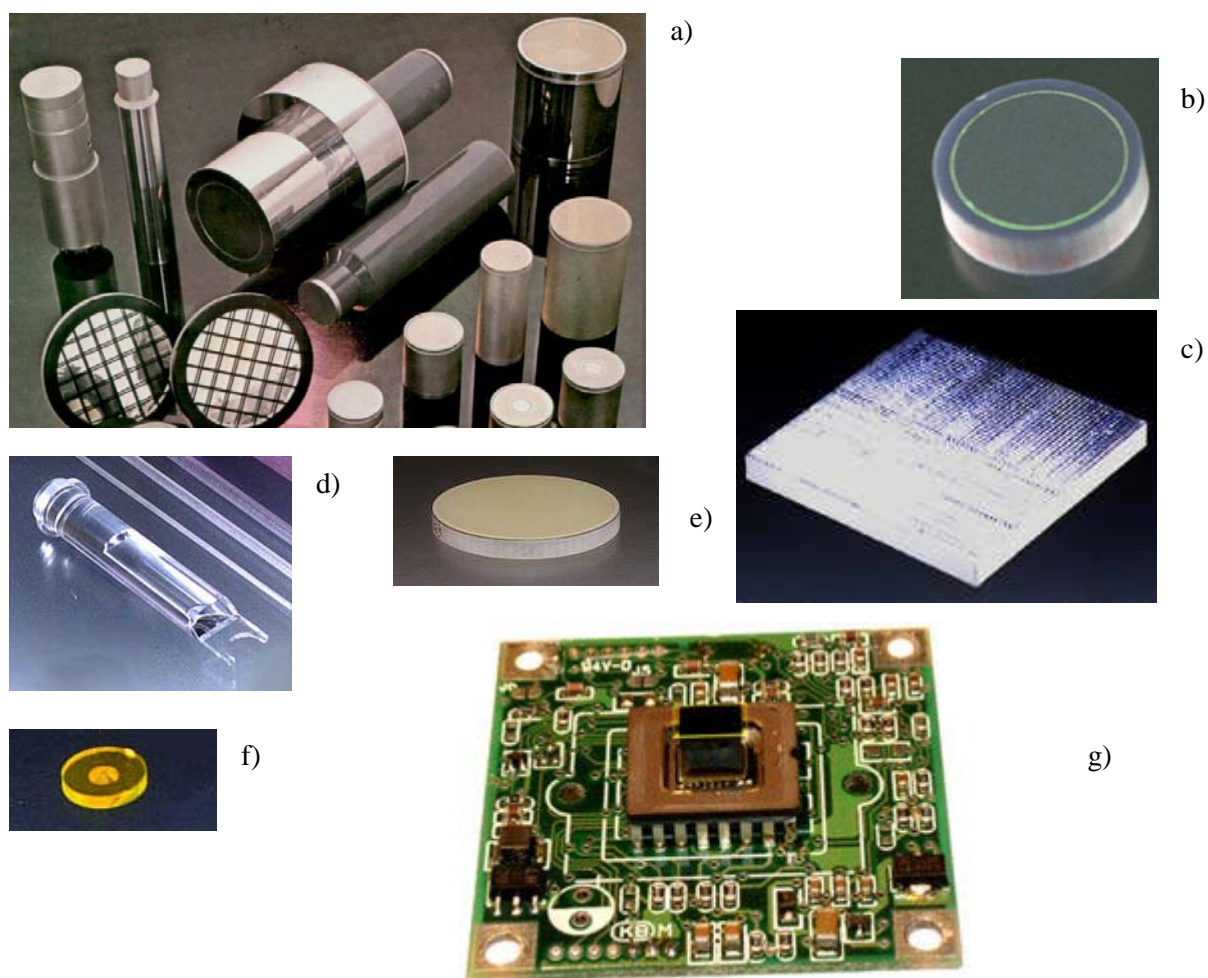
- při průchodu musí částice vydávat dostatečně silné záblesky (scintilace),
- musí mít vhodné spektrální složení,
- musí mít krátkou dobu vyzařování.

Scintilační detektory se používají zejména jako detektory jaderného záření, registrující scintilace vznikající při průchodu nabitých částic scintilátorem. Scintilace lze pozorovat vizuálně pomocí fotonásobičů. Fotonásobič převádí světelný záblesk ze scintilátoru na napěťový impuls, vznikající na výstupu fotonásobiče. Pro detekční účely jsou nejčastěji používány některé jodidy aktivované 1 až 2 % thalia, např. **NaI:TI**, **KI:TI**, **CsI:TI** a některé organické látky, např. antracén, stilben, naftalen. Často se používá sulfid zinečnatý ZnS, není však průhledný a lze tedy pozorovat pouze scintilace, vznikající na jeho povrchu. O dalších detektorech typu $A^{IV}B^{VI}$ byla již zmínka dříve.

Přehled, vlastností a aplikace scintilačních detektorů – viz tab. 10.5 a obr. 10.7 dle firmy Crytur Turnov.

Tab. 10.5 Fyzikální a optické vlastnosti materiálů pro scintilační detektory (výrobce Crytur Turnov)

Fyzikální vlastnosti:	NaI:Tl	YAG:Ce	YAP:Ce	BGO	CaF:Eu	CsI:Tl
Chem. vzorec	NaI	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	YAlO ₃	Bi ₄ (GeO ₄) ₃	CaF ₂	CsI
Teplota tání [°C]	651	1970	1875	1050	1360	621
Krystal. mřížka	kubická	kubická	rhombická	kubická	kubická	kubická
Hustota [g·cm ⁻³]	3,67	4,57	5,37	7,13	3,18	4,51
Index lomu	1,85	1,82	1,95	2,15	1,44	1,78
Hygroskopičnost	ano	ne	ne	ne	ne	malá
Koeficient tepelné roztažnosti [10 ⁻⁵ ·K ⁻¹]	4,75	8 ÷ 9	4 ÷ 11	7	1,95	5
Optické vlastnosti:						
Vlnová délka emise [nm]	415	550	370	480	435	550
Konstanta dosvitu [ns]	230	70	25	300	940	900
Světelný výkon vztažený k NaI:Tl [%]	100	15	40	15 ÷ 20	50	45
Radiační délka [cm]	2,9	3,5	2,7	1,1	3,05	1,86



Obr. 10.7 Příklady a konstrukční provedení některých typů scintilačních detektorů

- a) Scintilátory α a β záření na bázi NaI:Tl a ZnS:Ag.
- b) Zobrazovací detektor na bázi YAG:Ce (tloušťka 50 μm) – FOP (Fiber Optic Plate).
- c) Detekční matrice - YAP:Ce, CsI:Tl, BGO – vysoká citlivost při detekci záření.
- d) Světelný ukazatel pro elektronovou mikroskopii.
- e) Zobrazovací jednotka na bázi YAG:Ce a YAP:Ce (tloušťka 30 až 200 μm) – detekce elektronů a rtg.
- f) Detektor pro elektronovou mikroskopii na bázi YAG:Ce a YAP:Ce – detektory BSE, SE a STEM.
- g) CCD kamera s tenkým deskovým scintilátorem YAG na FOP.

- NaI:TI** - nejčastěji používané monokrystaly pro detekci a spektroskopii gama záření díky vysokému světelnému výkonu, výborné detekci a dobré rozlišitelnosti energií záření. Dodávají se často s fotonásobičem.
- YAG:Ce** - vynikající mechanické vlastnosti a chemická odolnost. **Aplikace:** elektronová mikroskopie, čítače β a rtg. záření, zobrazovače elektronů a rtg. záření.
- YAP:Ce** - dobré mechanické vlastnosti a chemická stálost, možnost precizního opracování. Tyto scintilátory mají velmi nízkou energii sekundární rtg. emise, což je předností pro zobrazovací účely. **Aplikace:** elektronová mikroskopie, čítače γ a rtg. záření, zobrazovače elektronů a rtg. záření, tomografie.
- BGO** - intrinzičný scintilační materiál s vysokým absorpčním výkonem. Díky vysokému efektivnímu atomovému číslu a vysoké hustotě je velmi účinný absorbátor gama záření (kvalitní fotopíky). BGO detektory jsou preferovány pro střední a vysoké energie γ částic.
- CaF:Eu** - lehký scintilátor pro detekci nabitých částic a měkkého gama záření až do několika set keV. **Aplikace:** detekce beta záření pro jeho poměrně malý zpětný rozptyl.
- CsI:TI** - scintilační materiál s vysokou absorpcí – absorbátor gama záření. Je však rozpustný ve vodě, v laboratorních podmínkách málo hygroskopický. Vysoká stabilita vůči mechanickým či tepelným šokům. Snadná výroba s rozmanitou geometrií.
- ZnS:Ag** - scintilátory pro α a β záření, scintilační komory pro měření radonu.
- LuAG:Ce** - nový typ lutecium – hlinitého granátu ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), scintilační materiál s rychlou odezvou. Doba dosvitu je mnohem rychlejší (70 ns) ve srovnání s BGO (300 ns). Vlnová délka scintilační emise je okolo 535 nm, což je ideální pro fotodiody a výstup lavinové diody. Materiál může být použitelný pro zobrazovací jednotky. Předností je vyšší hustota, tenčí destičky mají vyšší prostorovou rozlišitelnost.

10.1.3 Materiály pro vlnovody a světlovody

Optické vlnovody (světlovody) jsou prvky, které umožňují přenos informace na optických kmotočtech. Zdrojem optického záření bývá nejčastěji laser nebo laserová dioda. Záření je modulováno v optickém modulátoru a vysílacím systémem je dále transportováno do optického prostředí. Po průchodu optickým prostředím je na druhé straně spojovacího řetězce (optického spoje) přijato fotodetektozem, který je přeměněn opět na elektrický signál.

Optické pásmo kmotočtů skýtá obrovské možnosti přenosových kapacit:

- symetrický telefonní kabel (max. šířka pásma / počet okruhů): 552 kHz / 1920 okruhů,
- koaxiální kabel: 60 MHz / 1.10^5 okruhů,
- vlnovody: 100 GHz / 5.10^5 okruhů,
- optoelektronické spoje: 500 THz / 10^9 okruhů.

Optickým prostředím mezi vysílačem a přijímačem může být libovolné prostředí propustné pro optický signál, např. atmosféra, vakuum nebo optický vlnovod. Dnešní optoelektronické systémy využívají k přenosu informace optické kmotočty v infračervené oblasti spektra ($\approx 10^4$ nm) až do kmotočtů, které charakterizují ultrafialové záření (≈ 10 nm). Jsou zkoumány možnosti, jak rozšířit toto pásmo také na oblast rentgenového záření (≈ 1 nm). Je pochopitelné, že každý konkrétní systém pracuje pouze v určité části tohoto spektra. Optický přenos informace je dnes realizován v oblasti vlnových délek mezi 0,4 a 1,2 μm .

Hlavní druhy světlovodů jsou: **planární** a **vláknové**.

Planární světlovody jsou určeny pro přenos optického signálu na krátkou vzdálenost (zpravidla v rozmezí jednotky μm až mm). Slouží k realizaci miniaturních světlovodů, různých optických spojů, optických integrovaných obvodů, dvojrozměrných čoček atd. **Pasivní světlovody** jsou vytvářeny polykrystalickými nebo amorfními tenkými vrstvami. U integrovaných optických obvodů se k realizaci příslušným motivů užívá litografická technika. Světlovody kombinované s **aktivními prvky**, jako jsou modulátory (např. LiNbO_3), lasery (YAG), příp. další druhy optických měničů (akustooptické, magnetooptické ...) musí být vytvářeny monokrystalickými médii.

Princip funkce planárního světlovodu: Na podložce (substrátu) je vytvořena dielektrická vrstva pasivního světlovodu, kterou prochází světelný signál. Obklopující prostředí má index lomu n_o , podložka n_2 a optická vrstva n_1 . Musí platit

$$n_o < n_1 > n_2.$$

Materiálové požadavky:

- totální odraz: $n_o < n_1 > n_2$,
- výběr vhodného materiálu podložky i vrstvy – různá skla SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , GaAs, ZnS, LiNbO_3 a také některé organické materiály, např. polyester, hexametyloxan...

- c) vhodné technologie přípravy vrstev – vakuové napařování či naprašování, termická oxidace, iontové bombardování, plazmová polymerizace ...,
- d) vysoká čistota podložky, nutno vyloučit jakékoli defekty, které by mohly ovlivnit aktivní vrstvu,
- e) maximální hladkost povrchu podložky,
- f) vysoká optická propustnost vrstvy pro přenos příslušného vidu, útlum menší než 0,1 dB/mm.

Vláknové světlovody

Hlavní oblastí užití je **přenos optické informace na velké vzdálenosti**. Proto jejich sledovanou vlastností je útlum procházejícího signálu. Nejvýznamnějším ztrátovým mechanismem je absorpce přenášeného signálu v objemu materiálu. Ta je způsobena především nečistotami v materiálu. Nejzávažnějšími nečistotami jsou prvky Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu a další. Příčinou absorpce mohou být i nehomogenity materiálu indukované při procesu výroby vláken pro světlovody. Absorpci mohou vyvolat harmonické kmity radikálových skupin OH⁻, které jsou způsobeny přítomností vody v materiálu. S ohledem na spektrální charakteristiku základního materiálu vlnovodu, musí být vhodně vybrán také vysílač a přijímač přenosové trasy. K dalším vlastnostem patří mechanické vlastnosti, a to hlavně pevnost v tahu, ohebnost, odolnost proti povětrnostním vlivům, časová a chemická stálost, malá závislost parametrů na teplotě a na ionizujícím záření. Praktický význam pro vedení elektromagnetických vln ve světelné oblasti na větší vzdálenost mají pouze vláknové optické vlnovody. Ty jsou obvykle kruhového průřezu a jsou vyrobeny z vysoce průzračných dielektrik.

Požadavky na materiál a základní typy vláknových optických vlnovodů

Vláknové světlovody jsou výhradně vyráběny ze skel. Aktivní část vlákna musí být z čistého nebo dotovaného SiO₂. Dopravovat signál na vzdálenosti stovek metrů až kilometrů tak, aby výstupní parametry tohoto signálu (zejména útlum) byly přijatelné, vyžaduje mimořádnou kvalitu skla, jeho složení a vhodnou geometrii vlákna.

Nejjednodušším vlnovodem je optické vlákno z homogenního materiálu obklopeného atmosférou.

Základní požadavky na materiál optických vlnovodů pro šíření elektromagnetického záření:

1. Splnění nerovnosti: $n_1 > n_2$

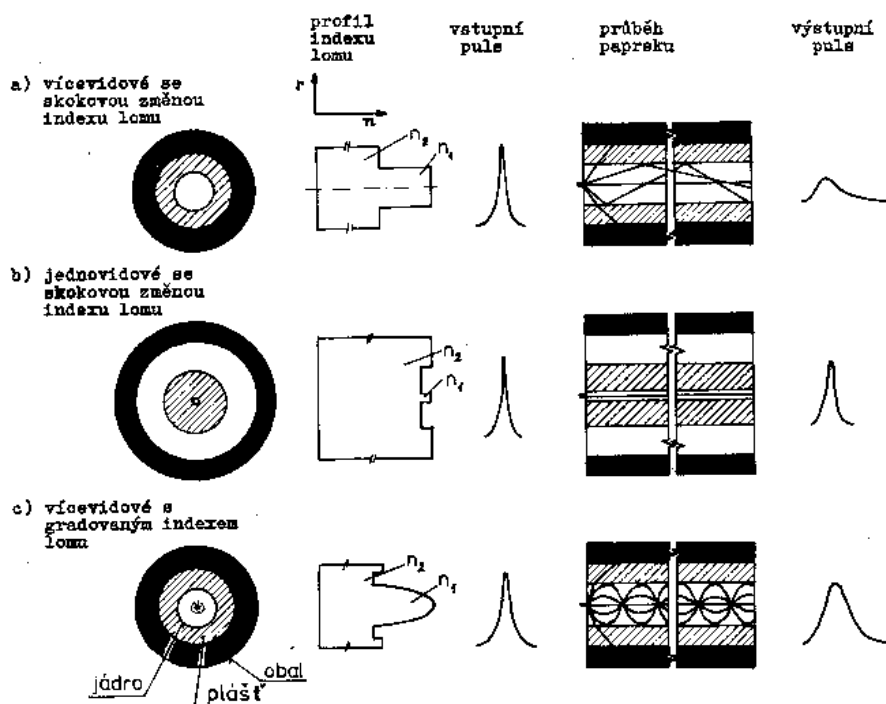
kde n_1 ... index lomu materiálu vlákna,

n_2 ... index lomu prostředí, které toto vlákno obklopuje.

Svazek se vlnovodem šíří opakovanými odrazy na rozhraní vlákno-obklopující prostředí.

2. Úhel, pod kterým dopadá svazek na rozhraní jádro-plášť, musí být menší než kritický úhel pro úplný vnitřní odraz.
3. Všechny mnohonásobně odražené paprsky (vlny) se musí sčítat ve fázi a vzájemně se nesmí rušit.

Základní konstrukční uspořádání vláknových vlnovodů – obr. 10.8.



Obecně rozdělujeme vláknové vlnovody na vlnovody se skokovou změnou indexu lomu a vlnovody se spojitě proměnným indexem lomu. Index lomu je funkcí kmitočtu a tato závislost má význam pro šíření signálu různých zdrojů vlnovodem.

Vlnovody se skokovou změnou indexu lomu jsou tvořeny vlákny s jednou nebo více vrstvami homogenního materiálu. Jsou také nazývány *vrstevnými (plášťovými) vlnovody*.

Obr. 10.8 Tři základní druhy optických vláken: geometrie uspořádání (jádro, plášť, obal), průběh indexu lomu n v závislosti na poloměru r vlákna, průběh a zkreslení světelného paprsku po průchodu vlnovodem

Plášťový vlnovod je tvořen jádrem kruhového průřezu, který je z materiálu s větším indexem lomu a toto jádro je odklopeno pláštěm z materiálu s menším indexem lomu. Na rozhraní jádro-plášť tedy existuje nespojitost indexu lomu.

Na obr. 10.8 jsou uvedeny příklady typických vláknových vlnovodů a profily indexu lomu n vlnovodů se skokovou a spojitě proměnnou změnou indexu lomu v závislosti na jejich poloměru r .

Plášťové vlnovody se vyrábějí jako jednovidové nebo vícevidové (vid je charakterizován vzájemnou polohou vektorů intenzity elektrického a magnetického pole). Jednovidové vlnovody mají při velmi malém indexu lomu průměr jádra okolo $5 \mu\text{m}$ a vnější průměr pláště asi $75 \mu\text{m}$ – obr. 10.8a). Vícevidové světlovody mají průměr jádra více než $60 \mu\text{m}$ a vnější průměr pláště okolo $75 \mu\text{m}$ – obr. 10.8b).

Vlnovody se spojitě proměnným indexem lomu se také někdy nazývají **gradientní vlnovody** - obr. 10.8c).

Gradientní vlnovody se vyrábějí s různými profily. Častý je parabolický profil indexu lomu v závislosti na průměru. Maximum indexu lomu je ve středu vlákna a rozdíl indexu lomu mezi středem a okrajem je 0,01 až 0,02. Tyto typy světlovodů jsou technologicky velmi náročné, ale mají velmi dobré přenosové vlastnosti.

Materiály pro vláknové vlnovody

Nejčastěji se používají speciální vysoce čistá skla, křemen, některé typy plastů nebo kombinace křemene a plastů. Ze skel se užívají různé typy vícesložkových skel, nejčastěji skel sodno-vápenatých ($n = 1,52 \div 1,53$), borito-křemičitých ($n = 1,49 \div 1,51$), fosforečnan-křemičitaných a alkalicko-olovnatých ($n = 1,57 \div 1,75$). Teploty zpracování těchto skel bývají v rozmezí $1200 \div 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ a dají se snížit přidáním oxidů alkalických kovů. Z prvků, které mohou negativně ovlivnit absorpci záření (útlum záření), jsou nejnebezpečnější Cr, V, Fe, Cu a Ni a hydroxylové radikály.

Plasty mohou být k výrobě světlovodů využity v těchto funkcích: buď jsou světlovody konstruovány jako celoplastové nebo je užito pouze plastového pláště světlovodu anebo je plastu užito jako ochranného (primárního) pláště světlovodu. Z materiálů pro celoplastové světlovody bylo dosaženo v současné době nejlepších výsledků s PMMA (polymetylmetakrylát). Z materiálů pro plastové pláště jsou nejvíce užívány polyvinylidenfluoridy, polymetylsiloxany (nejperspektivnější).

Nyní jsou hledány materiály umožňující přenos v oblasti nad $2 \mu\text{m}$. V této oblasti jsou malé ztráty absorpcí, a proto se jeví velmi výhodné. Z materiálů nejlépe vyhovuje ZnCl_2 . Teoretické ztráty jsou 10^{-3} dB/km . Z dalších materiálů, které by mohly umožnit přenos signálu s velmi nízkým útlumem, jsou např. halogenní skla, jejichž základem je Te_2O_3 , AgCl a AgBr . Útlumy u těchto materiálů jsou v jednotkách dB/km . Pro primární pláště světlovodů jsou nejvhodnějšími materiály epoxiakryláty, polybutadieny a silikony.

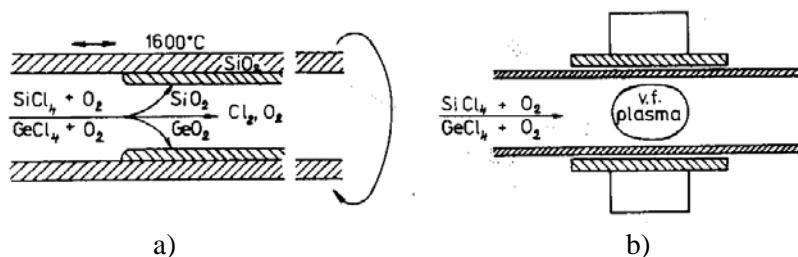
Technologie výroby skleněných vláknových světlovodů

Výroba vlnovodů je ekonomicky nákladná. Výchozí surovina pro křemenné optické vlnovody se získává nejčastěji metodou CVD (Chemical Vapor Deposition). SiO_2 se vylučuje z par, které vznikají tepelným rozkladem SiCl_4 v oxidační atmosféře. Vyloučený SiO_2 se usazuje na křemenném nebo keramickém nositeli. Vrstvy bývají porézní, a proto se ještě sintrují. Změny indexu lomu se v tomto případě dosahuje zpravidla oxidy GeO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 (zvyšují index lomu) a dalších kovů nebo příměsí B_2O_3 nebo fluoru, které snižují index lomu.

Základní technologie:

- tažení z preformy
- metoda dvojitého kelímku

a) Příprava preformy



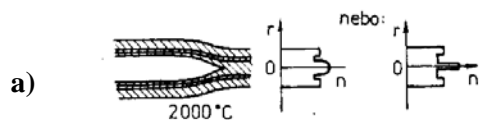
Obr. 10.9 Příprava vrstvy $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_2$ modifikovanou metodou CVD

- a) ohřev v peci
- b) ohřev v.f. plazmou

aa) **metoda CVD** – obr. 10.9a). Příslušné složky jsou přiváděny do prostoru rotující křemenné trubice. Transportním médiem je kyslík. Reakční prostor SiO_2 trubice je vyhřát na rozkladnou teplotu plynných komponent SiCl_4 a GeCl_4 . Na vnitřní stěně trubice kondenzují jednotlivé oxidy Si a Ge v požadovaném poměru. Během procesu depozice se posunuje vysokoteplotní zóna podél trubice za účelem vytvoření homogenní a stejnoměrné vrstvy $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_2$ po celé délce trubice. Nová vrstva $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_2$ má vyšší index lomu než původní trubice SiO_2 . Přesné dávkování, rovnoměrnost ohřevu, rotace i posun zóny mají vliv na definovatelnost vrstvy.

bb) **aplikace v.f. plazmy** – obr. 10.9b). Proces probíhá při tlaku do $2,5 \text{ kPa}$ a při nižší teplotě do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

cc) vlastní příprava preformy – po skončení operace tvorby kondenzované vrstvy je trubice při vyšší teplotě rovnoměrně stavěna do tyčky přesně kruhového průřezu - **preformy** - viz obr. 10.10.



Obr. 10.10 Výroba optických vláken

a) Vytvoření preformy (obvykle rozměry: průměr 5 až 15 mm, délka 300 až 1500 mm).

b) Proces tažení vlákna z preformy.

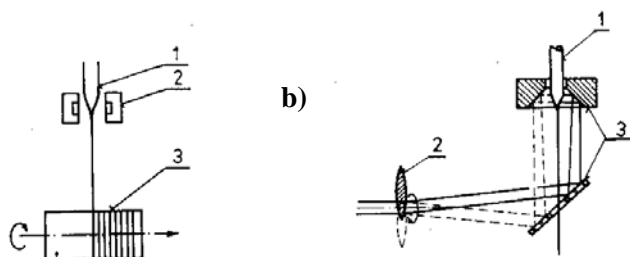
Vlevo – ohřev klasický na teplotu 1900 °C.

1 – preforma,
2 – ohříváč (maximální rovnoměrnost ohřevu),
3 – buben, na který se navíjí vlákno

Vpravo – ohřev laserový.

1 – preforma.
2 – excentricky umístěna rotující čočka,
3 – systém zrcadel.

Rychlost tažení 0,3 až 2 m/s.

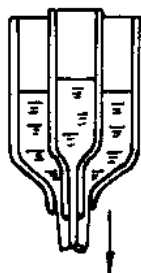


b) Příprava optických vláken

Na obr. 10.10 je schematicky znázorněn proces tažení vláken optických vlnodů. Průměry vláken 50÷100 μm. Tažení vláken se provádí po lokálním natažení preformy na rotující buben, který vyvíjí potřebný tah. Během tažení vláken prochází kontrolní signál se zpětnou vazbou na geometrii vlákna a parametry tažení. Na obr. 10.10 vpravo je ukázán jeden z nečistších a nejlépe kontrolovatelných ohřevů laserem. Laserový paprsek prochází rotující čočkou, dopadá na zrcadlo, kde vykonává kruhový pohyb a odtud je odražen dalším reflektorem na křemennou tyč a zajistí natažení konce preformy. Vlákno prochází středem dutého zrcadla a je navíjeno na válcový buben.

Metoda tyčka v trubce je velmi jednoduchá. Do trubičky ze skla o indexu lomu, který má mít plášť světlovodu, se vkládá skleněná tyčka s indexem lomu požadovaným pro jádro světlovodu. Připravený polotovár se na jednom konci ohřívá na teplotu měknutí skel a z tohoto místa se pak táhne vlákno. Tato metoda je používána pro přípravu levnějších vícevidových vlnodů, neboť se zde v důsledku nedokonalosti povrchu trubky a tyčky mohou objevit nehomogenity, které způsobují ztráty. Nejmenší dosažený útlum u vlnodů vyráběných touto metodou je 7 dB/km.

V případě **metody dvou kelímků** obsahuje vnitřní kelímek roztavený materiál jádra a vnější kelímek roztavený materiál pláště – viz obr. 10.11. Výhodou je teoretická možnost výroby nekonečně dlouhých vlnodů (při doplňování taveniny), možnost širokých změn průměrů jádra a pláště a zejména je zde výrazně kvalitnější a více definované rozhraní jádro-plášť. Výtoková rychlost zde může být podstatně vyšší a může dosahovat až několika m/s. Dosahovaný minimální útlum u vlnodů připravovaných touto metodou je 5 dB/km. Obě uvedené metody slouží v uvedené formě k přípravě vlnodů se skokovým průběhem indexu lomu. Metody dvou kelímků je však možno využít i k přípravě gradientních vlnodů. V tomto případě je ústí vnitřního kelímku o něco výše nad ústím vnějšího kelímku a při vytékání taveniny dochází k mísení náplní obou kelímků vzájemnou difuzí nebo výměnou iontů. Tím lze dosáhnout požadovaného průběhu indexu lomu vlnovodu.



Obr. 10.11 Princip metody „dvojitého kelímku“

10.2 MATERIÁLY PRO PAMĚŤOVÉ STRUKTURY

Na úrovni číslicových počítačů se rozhodující měrou podílí paměťová technika. Sleduje se kapacita pamětí, jejich rychlost a cena.

a) Paměti s elektrickým záznamem informací

Základní rozdělení polovodičových pamětí:

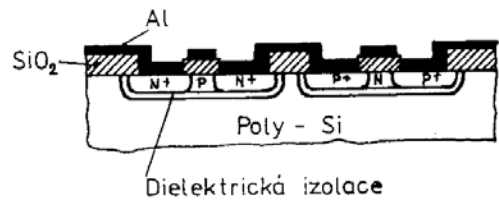
Dle základní technologie:	bipolární paměti	a	paměti MOS.
Dle způsobu provozu:	paměti statické	a	paměti dynamické.
Dle způsobu záznamu a čtení dat:	měnitelný obsah	a	stálý obsah paměti.

Bipolární polovodičové paměti se používají jako statické. Základem jsou klopné obvody. Vyznačují se vysokou rychlostí, menší bitovou hustotou na čipu.

Paměti MOS (Metal–Oxid–Semiconductor) mají větší bitovou hustotu, jsou levnější, ale pracují s menší rychlostí než bipolární.

Typy MOS paměti :

- a) **NMOS** - používají tranzistory MOS s kanálem typu N a nízkým prahovým napětím. Jsou slučitelné s logikou typu TTL,
- b) **CMOS paměti** (komplementární paměti typu MOS) – využívají kanály typu P i N, mají velmi malý příkon, izolace pomocí přechodů PN nebo pomocí dielektrické vrstvy – viz obr. 10.12. Dnes se vyrábějí paměti typu SOS (Silicon on Sapphire).



Obr. 10.12 Struktura paměti typu CMOS

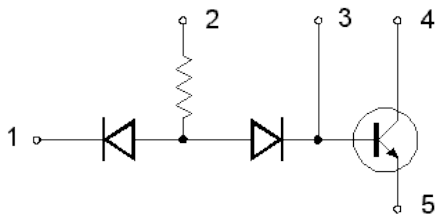
Paměti s měnitelným obsahem dat bývají bipolární nebo typu MOS, statické nebo dynamické. Umožňují libovolné čtení nebo zápis dat.

Paměti se stálým obsahem dat jsou bipolární nebo typu MOS, statické jsou známy pod zkratkou ROM (Read Only Memory) a dělí se na následující typy:

- a) **PROM** – paměti programovatelné elektricky,
- b) **EPROM** – paměti programované elektricky s možností vymazání programu pomocí UV záření,
- c) **REPROM** – elektrické reprogramovatelné paměti,
- d) **EEROM** – elektricky vymazatelné paměti,
- e) **CCD paměti (Charge Coupled Device). Princip:** Nosiče náboje se akumulují v potenciálové jámě pod řídicími elektrodami s vhodným napětím a změnou napětí těchto elektrod se postupně pohybují od jedné elektrody k následující. Vzdálenost mezi sousedními elektrodami je 3 až 5 μm.

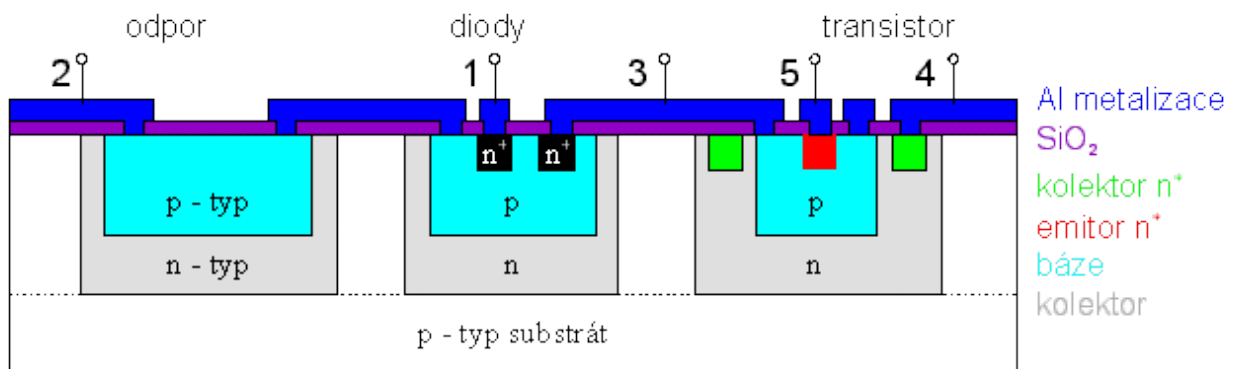
Technologie výroby: Planární technika je vhodná i pro bipolární a MOS struktury. S využitím klasické fotolitografie je dosažitelná šířka čáry cca 1 μm. Při použití elektronové litografie je dosažitelná šířka čáry cca 0,1 μm, ale expozice musí být prováděna ve vakuu. Využívá se iontová implantace (vhodná pro malé hloubky přechodu a nižší koncentrace příměsí), izoplanární technologie (vyšší hustota prvků na čipu a vyšší mezní frekvence).

Na obr. 10.13 je jako ukázka znázorněn jednoduchý elektronický obvod (invertor v DTL logice), obsahující rezistor, dvě diody a jeden tranzistor jednak ve schematickeém zobrazení, jednak jako řez destičkou polovodiče, na které je tento obvod vytvořen.



Obr. 10.13 Schéma zapojení invertoru v DTL technice a uspořádání jednotlivých aktivních a pasivních prvků na čipu

VIDEO
č. 6
[MG CMOS](#)



Paměti s magnetickým záznamem informací

Klasické paměti tohoto typu využívající záznamu na jádra z feromagnetického materiálu (válcová, toroidní jádra nebo transfluxory) jsou v dnešní době nahrazovány **paměťmi bublinovými**. Tyto bubliny jsou **válcové magnetické domény**, oddělené od svého okolí **válcovou doménovou stěnou**. V této stěně dochází ke změně smyslu vektoru magnetizace o 180°. Přítomnost magnetické bubliny na daném místě tohoto typu paměti znamená, že je zde např. informace „1“. Pro výrobu bublinových pamětí je nutné, aby aktivní magnetická vrstva měla jednoosou anizotropii. Nejčastěji používaným materiálem je zde magnetický granát – viz kap 9.3.2.9. Generace a pohyb magnetických bublin (max. rychlost je 5 až 20 m/s, průměr bublin je v jednotkách μm) je zajišťován tzv. „nadstrukturou“. Tato nadstruktura je tvořena zpravidla tenkou vrstvou z permalloye, která je nanášena na magnetickou granátovou vrstvu. K pohybu bublin bývá využíváno např. nehomogenního magnetického pole. Nevýhodou těchto pamětí je, že mohou být realizovány pouze jako sériové. Jsou vyvíjeny nové typy nadstruktur, které změni uspořádání na sério-paraletní. Tím se podstatně sníží přístupový čas.

10.3 MATERIÁLY PRO FOTOVOLTAICKÉ (SOLÁRNÍ) ČLÁNKY

Princip přeměny světla na elektrickou energii

Solární článek se skládá ze dvou vrstev krystalického křemíku. Vrchní vrstva křemíkového plátku je sycena obvykle fosforem (polovodič typu N) a spodní strana je potažena mřížkou stříbra (Ag) s příměsí hliníku (Al). Hliník v průběhu výrobního procesu pronikne do křemíkového plátku a vytvoří vrstvu P (polovodič typu P). Mezi těmito vrstvami se vytvoří NP přechod, který zabraňuje přenosu volných - přebytečných elektronů z vrstvy N přímo do vrstvy P – tzv. elektrická bariéra. Dopadem světla na vrchní vrstvu křemíku typu N se vlivem předávání energie světla atomům krystalické mřížky uvolňují elektrony, které díky elektrické bariéře tvořené přechodem NP nemohou přecházet do vrstvy s vodivostí P a hromadí se v horní vrstvě s vodivostí N. Nahromadění volných elektronů v horní vrstvě vytváří elektrický potenciál - napětí - asi 0,6 V na jeden solární článek. Po připojení elektrického obvodu na kontaktní plošky, začnou elektrony procházet vodičem z horní vrstvy, kde jich přebytek, do vrstvy spodní, kde jich je méně. Vlastností NP přechodu je, že volné elektrony mohou snadněji přecházet z vrstvy P do vrstvy N než obráceně z vrstvy N do vrstvy P. Proto také elektrony z vrstvy P zaplňují místa uvolněných elektronů z vrstvy N a tak se celý obvod uzavírá. Zdrojem energie, je sluneční světlo.

Materiály pro solární články:

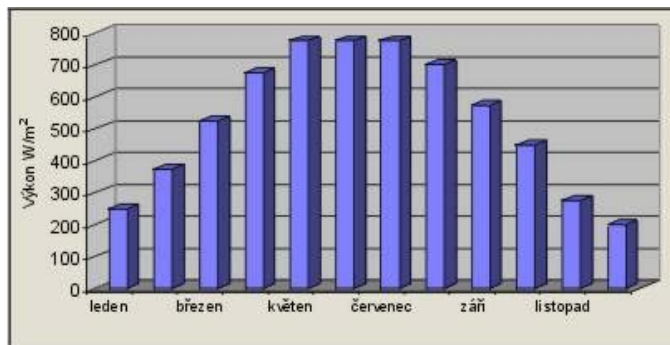
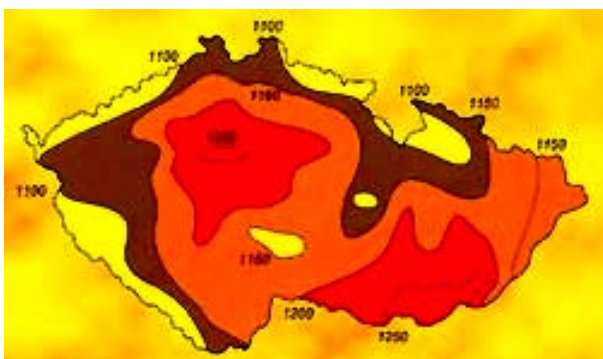
Křemík - dnes nejvíce používaný materiál pro výrobu solárních článků:

Polykrystalický nebo amorfni křemík - vhodný pro menší výkony, hlavní výhodou je poměrně dobrá účinnost i při nižších hladinách osvětlení.

Monokrystalický křemík - vhodný pro větší výkony, při dostatečném osvětlení mají články vyšší účinnost než při použití polykrystalického křemíku. Článek z monokrystalického křemíku o ploše 100 cm² je schopen dodávat proud 3 až 4 ampéry.

Arsenid galia (GaAs) - hlavní výhodou je vyšší účinnost – 20 %, větší odolnost proti kosmickému záření a schopnost pracovat bez snížení efektivity i při teplotách nad 100 °C. Mezi nevýhody patří mnohem vyšší cena a větší hustota GaAs oproti krystalickému křemíku. Nyní se vyvíjejí kombinace obou článků, protože oba materiály mají odlišnou spektrální citlivost – křemíkové články využívají hlavně oblast viditelného světla směrem k modré barvě a články GaAs oblast spektra směrem k červené barvě. Vhodnou kombinací obou typů lze dosáhnout účinnosti 30 % a ve spojení s koncentrátory se očekává dosažení ještě vyšší účinnosti.

Sulfid kademnatý (CdS) - články tvořené přechodem Cu₂S a CdS - dosahují účinnosti 10 %. Jejich výhodou je malá hmotnost, díky čemuž se používaly při kosmických aplikacích. Nevýhodou je malá stabilita těchto článků.



Obr. 10.14 Pokrytí České republiky sluneční energií – plošně a časově

Sluneční (solární) energie patří mezi nevyčerpatelné zdroje energie. Její využití nemá žádné negativní dopady na životní prostředí. Množství využitelné energie závisí na klimatických podmínkách jednotlivých částí zemského povrchu. Lze ji dobře využívat nejen v oblastech s dlouhým slunečním svitem, ale i s vyšší nadmořskou výškou. V České republice jsou poměrně dobré podmínky pro využití energie slunečního záření, přestože množství sluneční energie v průběhu roku kolísá a největší množství sluneční energie dopadá v období, kdy spotřeba tepla je nejnižší. Ročně dopadá kolmo na 1 m² plochy 800 – 1250 kWh solární energie, od dubna do října 75% energie a v období od října do dubna 25% energie – viz obr. 10.14. Celkové záření se skládá z **přímo dopadajícího a difuzního záření**. Difuzní záření vzniká odrazem slunečního světla na pevných i kapalných částicích rozptýlených v atmosféře (např. na mracích, prachových částicích, atd.) a tvoří až 50% z celkového množství slunečního záření.

Využití sluneční energie

V našich podmínkách je možné využívat sluneční energii zejména k výrobě tepla, tzn. k přípravě teplé vody, k ohřevu vody v bazénech, k dotápění či vytápění objektů (domy, rekreační zařízení, skleníky, sušárny, atd.). Méně výhodné je využití přeměny energie Slunce na elektrickou energii fotovoltaickými články.



Obr. 10.15 Využití slunečního záření k výrobě tepla

Pasivní solární soustavy

Sluneční záření se mění na teplo pomocí stavebního řešení budovy, které vychází z obdobných principů jako skleníků. Množství získané energie závisí na poloze, druhu, architektonickém řešení budovy a použitých materiálech. Doporučuje se používat skla s reflexní fólií, která zabraňují zpětnému vyzařování tepla ven z místnosti a v létě zabraňují přehřívání. Pasivní systémy lze výborně využít u nově budovaných objektů (dekorativní a současně energeticky úsporné prvky). U starších objektů je možné dostavět prosklenou verandu, skleníků.

Aktivní solární soustavy

Sluneční záření se přeměňuje na teplo pomocí tzv. **solárních kolektorů**. Teplo získané v kolektorech se využívá přímo k vytápění, k ohřevu vody nebo se může ukládat v akumulacích nádržích a využívat později (v noci, ve dnech se slabým slunečním svitem). Aktivní systémy získávají tepelnou energii pomocí kapalinových nebo vakuových (plochých i trubcových) kolektorů.

Kapalinové solární kolektory

Solární kolektory zachycují skleněnou plochou či trubicí sluneční záření a přeměňují je na tepelnou energii. Tato energie je pohlcována absorberem a odváděna teplotonosnou kapalinou (voda, ekologicky nezávadné nemrznoucí kapaliny, např. sloučeniny glykolu, solaren, atd.) Ta odvádí teplo do výměníku, kde je předáváno k ohřevu teplé užitkové vody (TUV) nebo topné vodě. Kolektory, které jsou vybavené selektivní absorpční vrstvou mají vyšší účinnost, protože dokáží zachytit i **difuzní záření**, tj. **záření rozptýlené**, které vzniklo odrazem slunečního záření na překážkách v atmosféře (oblaka, nečistoty, atd.).

Vakuové solární kolektory

Solární kolektory zachycují vakuovanou skleněnou plochou či trubicí sluneční záření a přeměňují je na tepelnou energii, která odpařuje teplotonosnou kapalinu. Teplotonosná kapalina přechází jako pára do kondenzátoru, kde výměníku předá teplo topné vodě, TUV, ochladí se a zkapalní (zkondenzuje) a vrací se zpět do kolektoru. Vakuum dobře snižuje ztráty a tím zvyšuje účinnost zařízení zejména v zimních měsících.

Rozdělení solárních kolektorů:

Ploché kapalinové kolektory – zachycují sluneční (energii) záření dopadající na plochu kolektoru. V absorberu je sluneční energie předávána teplotonosné kapalině k přípravě teplé vody nebo topné vodě.

Trubicové kolektory - zachycují sluneční (energii) záření v trubicích vrstvou s absorberem, který předává sluneční energii teplonosné kapalině. Výkonnost obou systémů (plochého i trubkového) je téměř stejná v létě, v zimě trubkový kolektor ztrácí méně tepla vyzařováním.

Vakuové trubicové kolektory – zachycují sluneční záření ve vakuované trubici, ve které se odpařuje teplonosná kapalina (ethylalkohol, glykol, ...), která přechází jako pára do kondenzátoru, kde ve výměníku předá teplo proudící kapalině (např. topná voda), zkondenzuje a vrací se zpět do kolektoru. Celý cyklus se opakuje. Vakuum snižuje ztráty a tím zvyšuje účinnost zařízení.

Ploché vakuové kolektory – mají čelní plochu stejnou jako absorpční. Čím větší je propustnost a menší odrazivost použitého průhledného krytu, tím větší je účinnost zařízení. Dále viz trubicové vakuové kolektory.

Koncentrační kolektory – jejich čelní nebo odrazová plocha koncentruje záření na menší absorpční plochu, tím se dosáhne vyšších teplot. Tyto kolektory mají většinou účinnost až 90 % a dosahují vyšší teplotní hladiny. Jsou mnohem dražší než ploché kapalinové kolektory.

Akumulační zásobníky – objem zásobníku se určuje podle potřeby. V solárním zásobníku ohříváme teplou vodu solární energií a doplňkově např. elektřinou. Pokud uvažujeme o využití akumulace pro přitápění, pak musí být systém vybaven dvěma výměníky tepla. Jeden je napojen na okruh ústředního vytápění, druhý na solární okruh.

Základní podmínky pro úspěšnou instalaci solárních kolektorů

- 1) Pečlivá analýza výchozích podmínek, a to nejen technických a ekonomických, ale i zvážení provozních podmínek (u podnikatelských subjektů, škol, rekreačních zařízení, atd.) a životního stylu (u majitelů rodinných domků, bytových domů)
- 2) Výběr vhodné lokality
- 3) Umístění solárních kolektorů
 - orientace kolektorů na jihozápad (8 až 15°) umožňuje lepší využití energie zapadajícího slunce,
 - celodenní osvit (maximum výkonu nastává kolem 14 h),
 - nejvhodnější je umístění kolektorů s požadovaným sklonem 25 až 50° k vodorovné rovině,
 - pro celoroční provoz je nejvhodnější sklon 45°.
- 4) Zabránit zbytečným ztrátám energie
 - zajistit nejkratší rozvody mezi kolektorem, zásobníkem, výměníkem a jejich dobrá tepelná izolace,
 - chránit kolektory před větrem (ochlazování kolektorů snižuje účinnost),
 - zpřístupnit kolektory pro pravidelnou údržbu, čištění a kontrolu,
 - zateplit objekt - tepelnou izolací lze snížit tepelné ztráty až o 30 % a tak snížit spotřebu tepla.
- 5) Optimálně dimenzovat topnou soustavu
 - správná volba topného systému, který umožní využívat topnou vodu ohřátou na nižší teploty,
 - teplotní spád (podlahové vytápění 45/35 °C, velkoplošné nízkoteplotní radiátory 50/45 °C).
- 6) Zpracování ekonomické rozvahy, která vychází ze zjištění reálných způsobů přípravy teplé vody a vytápění pro daný objekt, investičních a provozních nákladů.

Výhody využití solárních zařízení:

- Slunce je nevyčerpatelným zdrojem energie.
- Výhodou využití sluneční energie jsou nízké provozní náklady (sluneční energie je zdarma).
- Vysoká životnost zařízení 15 až 20 let a jeho nenáročná obsluha.
- Vyrobená energie ze slunečního záření může nahradit 20 ÷ 50 % spotřeby tepla k vytápění a 50 ÷ 70 % spotřeby tepla k ohřevu vody v domácnosti.
- Významným přínosem je i úspora fosilních paliv, jejichž spalováním znečišťujeme přírodu emisemi SO₂, CO₂, NO_x, prachovými částicemi.

Uvedené výhody příznivě ovlivňují návratnost vložených finančních prostředků a čistotu životního prostředí.

Nevýhody využití solárních zařízení:

- Sluneční energii nelze využít jako samostatný zdroj tepla. Pro celoroční využití je nutný doplňkový zdroj energie - zemní plyn, elektrická energie, kapalná paliva, atd. (kotel nebo akumulační zdroj energie v zásobníku tepla), který pokrývá zvýšenou potřebu v době, kdy je slunečního záření nedostatek.
- Návratnost vložených finančních prostředků je závislá na cenové úrovni používaného paliva před instalací solárních kolektorů, na velikosti soustavy a způsobu využití (ohřev vody, přitápění, ohřev bazénů, technologie atd.).
- Při instalaci solární soustavy do stávajícího objektu je návratnost investic závislá na rozsahu úprav, které je nutné provést před instalací (zateplení, úprava topné soustavy, změna doplňkového zdroje).

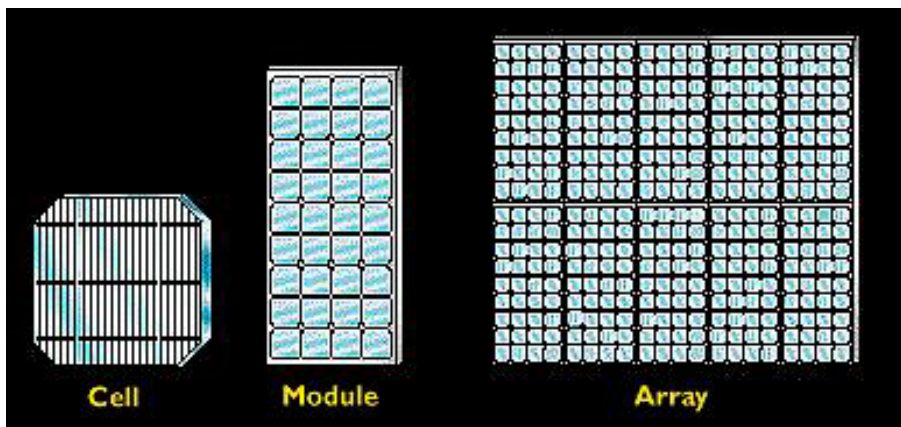
Využití slunečního záření k výrobě elektrické energie

Elektrická energie je vyráběna pomocí fotovoltaických článků. Sluneční záření se využívá k přímé výrobě elektrické energie v místech, kde není k dispozici ze sítě, např. chaty, karavány, parkovací automaty, noční osvětlení, provoz malých spotřebičů. Vyrobenou elektrickou energii lze využít přímo ve spotřebičích nebo ukládat v akumulátorech a z nich čerpat v době bez slunečního svitu. S ohledem na pořizovací cenu fotovoltaických systémů a možnosti využití v našich klimatických podmínkách je cena elektrické energie prozatím příliš vysoká.

Materiály pro fotovoltaické články

Přeměna slunečního světla v elektrinu umožňuje zabezpečit autonomní zdroje energie doslova na všech (dokonce i izolovaných) místech. Řeší četné problémy spolehlivosti sítě a ekologicky doplňuje existující fosilní energetické zdroje.

Fotovoltaický systém získává elektrickou energii přímou konverzí ze slunečního záření. Její množství závisí na intenzitě dopadajícího záření, na úhlu dopadu a mění se v průběhu celého roku, jak ukazuje graf na obr. 10.14. Základní stavební jednotkou jsou solární články, které se následně kompletují do tzv. modulů - viz obr. 10.16. Struktura je buď paralelní, nebo sériová, což záleží na požadovaných elektrických parametrech.

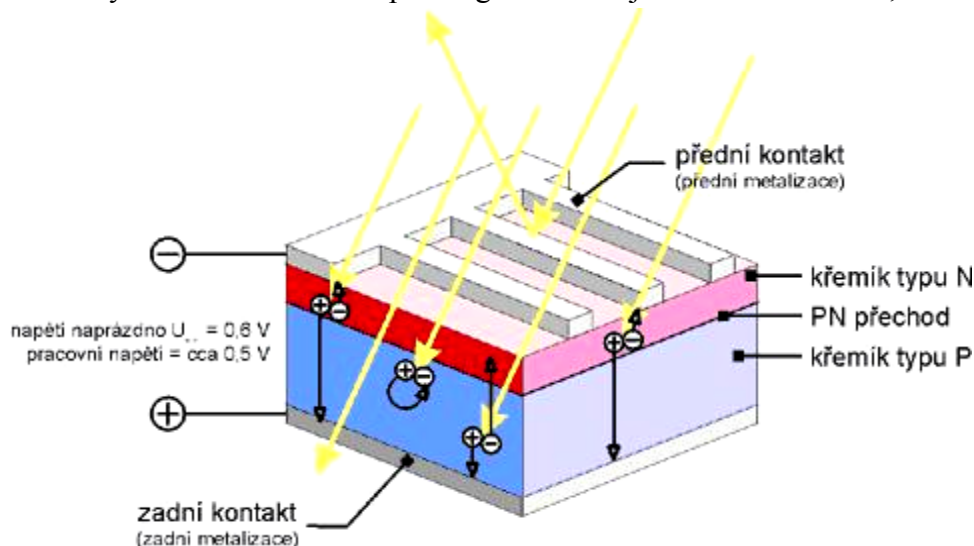


Obr. 10.16 Ukázka některých typů fotovoltaických panelů

Přímá přeměna slunečního záření na elektrický proud pomocí fotovoltaik má několik předností. Využívá nevyčerpatelný a všude přítomný zdroj, který poskytuje o pět řádů vyšší potenciál než činí současná spotřeba a odnímáním tepla v hustých aglomeracích snižuje termické znečištění a zlepšuje životní prostředí. Počet domů s fotovoltaickými panely se ročně v západní Evropě zdvojnásobuje.

Princip fotovoltaického článku

PN přechod je základem fotovoltaického článku, který pracuje na principu fotovoltaického jevu, při kterém dochází vzájemným působením slunečního záření a hmoty k pohlcování fotonů a uvolňování elektronů. V polovodiči pak vznikají volné elektrické náboje, elektron-díra, které jsou už jako elektrická energie odváděny ze solárního článku přes regulátor dobíjení do akumulátoru, nebo ke spotřebiči – obr. 10.17.



Obr. 10.17 Konstrukční uspořádání fotovoltaického článku

Zlepšení účinnosti solárních článků

V současné době se v oblasti fotovoltaických článků neustále zkoušejí nové technologie a využívají se materiály, které zvyšují účinnost přeměny slunečního záření na elektrickou energii a mají lepší vlastnosti. Jedná se především o životnost panelů, která se v současné době pohybuje kolem 25-ti let.

Zlepšování účinnosti fotovoltaických článků je v přímé souvislosti s jejich cenou. Tak bylo dosaženo například snížení odrazivosti antireflexní vrstvou a speciální technologií opracování povrchu a byly použity vícevrstvé přechody z materiálů s širokým energetickým pásem, které umožňují účinné pohlcení světelné energie.

Na základě těchto technologií bylo dosaženo při hromadné výrobě z monokrystalického křemíku účinnosti 17 až 18%. Polykrystalický křemík a články z litého křemíku dnes dosahují hodnot 14 až 16%. V oblasti amorfního křemíku bylo dosaženo nejvyššího pokroku u amorfního karbidu křemíku, protože u tohoto materiálu je možno řídit velikost energetického pásu nejenom dotováním přechodu NP, ale i obsahem uhlíku. Výrazného zlepšení bylo dosaženo u vícevrstvých článků amorfni SiC/amorfni Si. Tady se otevřela cesta pro další materiály jako amorfni Si-Ge, mikrokrystalický Si, amorfni Si₃N₄ apod.

Účinnosti článků se neustále zlepšují. U hromadně vyráběného amorfni Si je účinnost pouze 8 až 9 %, ale u laboratorně získaných vzorků vícevrstvých článků amorfni SiC/amorfni Si 13,4%, u amorfni Si/amorfni Si-Ge vrstvených článků 14,3%, u amorfni Si/polykrystalický Si dvojité terminálně vrstveného článku 15,0% a čtyřnásobně terminálně vrstveného amorfni Si/polykrystalický Si je účinnost až 21,0 %.

10.4 TEKUTÉ (KAPALNÉ) KRYSTALY

Co jsou tekuté krystaly?

Tekuté krystaly známé pod zkratkou LC mají název odvozen z anglického *liquid crystals*. Některé organické látky se vyskytují ve více skupenstvích než jen v pevném a kapalném. Tyto látky se označují jako kapalně krystalické a jejich molekulám se často říká **mezogeny**. Jejich odlišné fáze mezi pevným a kapalným stavem jsou kapalně krystalické fáze nebo také mezofáze. Molekuly těchto látek jsou většinou dlouhé a úzké. **Kapalně krystalické fáze** mají některé vlastnosti kapalně i pevně fáze. Je tekutá jako kapalina, ale má optické a elektromagnetické vlastnosti jako pevná látka. Orientované uspořádání jejich molekul způsobuje mnoho zajímavých optických jevů. Dochází ke změně polarizace světla, které jimi prochází, v závislosti na poloze molekul materiálu. Další významná vlastnost je chování v elektrickém poli. Molekuly jsou neutrální. Nicméně velikost elektrického náboje v jednotlivých částech molekuly se může velmi lišit. Pokud má jedna část molekuly kladný náboj a druhá část záporný (což je většina), pak se molekula stává dipólem. V elektrickém poli má dipól snahu otočit se v jeho směru.

V roce 1968 vědci z RCA předvedli displej z tekutých krystalů. Zájem o LC samozřejmě okamžitě stoupl částečně díky možnostem, které LC nabízí a také díky komerčnímu zájmu o **LCD zobrazovače (Liquid Crystal Display - displej tekutých krystalů)**. A tudy právě vedla cesta k Vašemu LCD monitoru, přes nervové vlákno, digi, kalkulačky ...

Typy tekutých (kapalných) krystalů

Zahříváním většiny pevných látek nad teplotu tání vznikne izotropní kapalina. U některých organických sloučenin se mezi pevnou látkou a izotropní kapalinou objevuje jedna nebo více kapalně krystalických fází (mezofází), které se liší strukturou. Ve všech případech se jedná o látky s anizotropním tvarem molekul (připomínající tyčinky, mísky, disky apod.). Tyto látky se označují jako tekuté - kapalně krystalické. Jejich molekuly se označují mezogeny.

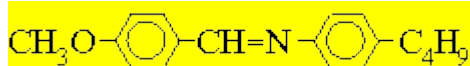
Kapalně krystalické fáze lze rozdělit do dvou základních skupin:

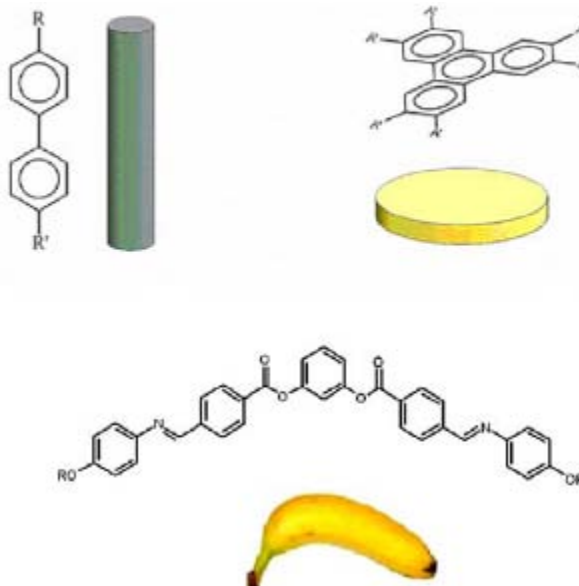
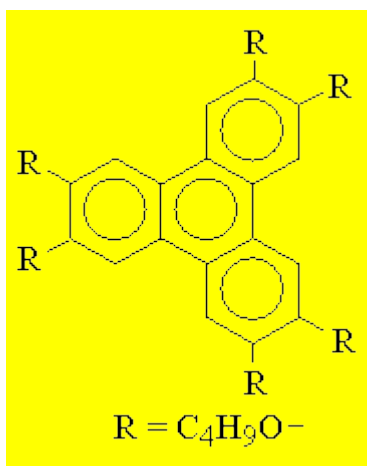
Termotropní - kapalně krystalické fáze se vyskytují nad teplotou tání u některých organických látek. **Lyotropní** - kapalně krystalické fáze vznikají v roztoku za použití vhodného rozpouštědla (většinou vody).

Podle způsobu uspořádání molekul lze rozdělit kapalně krystalické fáze takto:

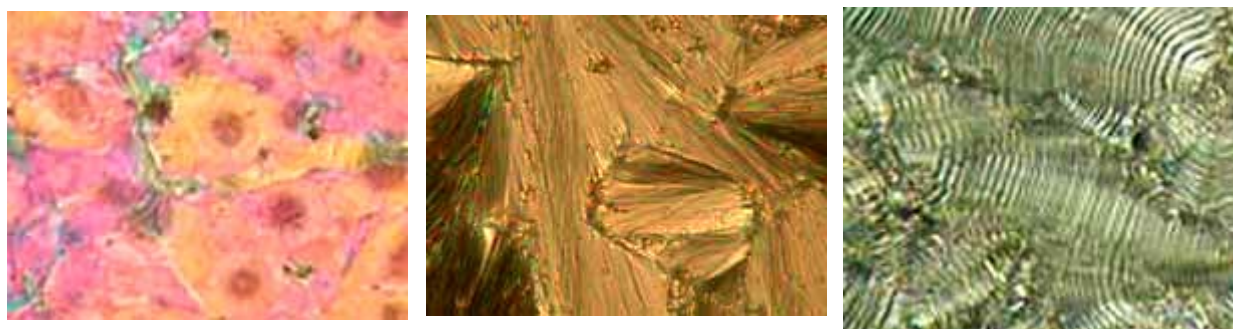
A. Nematická fáze (nematika)

V nematické fázi jsou molekuly volné a mohou se pohybovat ve všech směrech, resp. není zde polohové uspořádání. Přesto se v průměru udržují v jednom směru. V této fázi jsou protáhlé molekuly orientovány v průměru jedním směrem \vec{n} , který se nazývá direktor. Těžiště molekul však nevykazují uspořádání v žádném směru. Jde tedy o tzv. orientační uspořádání, které je pro kapalně krystalické typické (obr. 10.18). Molekuly volně rotují kolem své dlouhé i krátké osy. Tato rotace vykompenzuje molekulární dipólové momenty. Molekuly v nematické fázi „tečou“ ve všech třech směrech s viskozitou blízkou izotropní kapalně fázi. Pokud jsou molekuly, které tvoří nematický kapalně krystal chirální, nazývá se tato fáze chirálně nematická (cholesterická) – obr. 10.19.





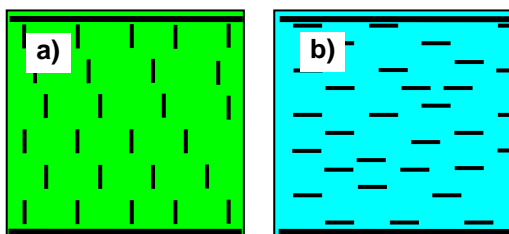
Obr. 10.21 Příklady tvaru termotropních kapalných krystalů: tyčinkovité, diskovité a banánovité



Obr. 10.22 a) Cholesterická fáze (Ch) b) Smektická fáze (SmC) c) Feroelektrická fáze (SmC*)

Fyzikální vlastnosti kapalných krystalů

Strukturu kapalných krystalů lze ovlivnit vnějšími poli i tvarem a vlastnostmi stěn nádob, ve kterých jsou umístěny. Těchto vlastností se využívá k uspořádání a orientaci vzorků používaných ke studiu i pro aplikace v displejích. Jako nádobka se většinou používá skleněné planární sklíčko s definovanou tloušťkou. Nádobka je složena ze dvou skel, mezi kterými jsou tekuté krystaly. Povrch skel je opatřen průhlednými elektrodami, které slouží k přiložení elektrického pole. Skla jsou upravena tak, aby se na nich molekuly uchytily definovaným způsobem, a to buď s dlouhou osou rovnoběžnou s určitým směrem na povrchu (planární kotvení) nebo dlouhou osou kolmou na povrch (homeotropní kotvení) anebo šikmo k povrchu pod definovaným úhlem. Interakcemi mezi molekulami se toto uspořádání přenáší od povrchu dovnitř vzorku. Uvnitř vzorku je pak možno ještě uspořádání molekul ovlivnit pomocí elektrického nebo magnetického pole. Na obr. 10.23 je schéma uspořádání molekul ve dvou základních orientacích používaných při studiu kapalných krystalů i v aplikacích, tj. v planárním a homeotropním vzorku.



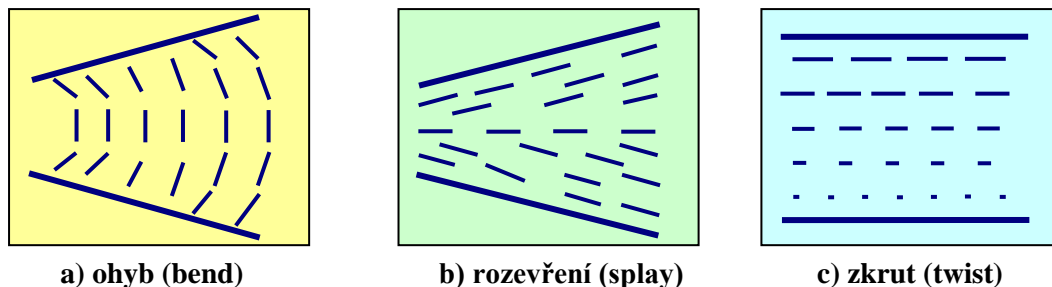
Obr. 10.23 Uspořádání molekul

- a) v homeotropním vzorku
- b) v planárním vzorku

Planární kotvení v určitém směru se obvykle realizuje jednosměrným leštěním skel na sametu. Skla jsou předem pokryta vrstvičkou polymeru (tloušťky ~ 100 nm), např. PVC nebo polyimidu. Napaření SiO_2 na povrch pod určitým úhlem vyvolá slabé planární nebo šikmé kotvení. Homeotropní kotvení se realizuje nanášením speciálních látek, např. lecitinu nebo polysilanů na povrch skel.

Mechanické vlastnosti kapalných krystalů

V kapalných krystalech podobně jako v kapalinách nelze vyvolat prostorově homogenní deformace. Typickými deformacemi kapalných krystalů jsou ohyb, rozevření a zkrut - viz obr. 10.24. Tyto nehomogenní deformace mohou být drženy povrchovým kotvením nebo defekty uvnitř vzorku.



Obr. 10.24 Uspořádání molekul při základních typech deformací

Důsledkem citlivosti kapalných krystalů na deformace je vznik četných poruch, které jsou pro kapalně krystalové typické. Tyto poruchy vytvářejí textury charakteristické pro jednotlivé fáze. Tyto fáze je pak možno podle pozorovaných textur identifikovat. Ve všech fázích je možno pozorovat čárové poruchy zvané disklinace, tj. poruchy v rotační symetrii. Pozorujeme je v textuře vzorků jako nitě. Jsou typické zejména pro nematiku, kterým dali jméno (řecké “nema” znamená vlákno). Ve smektických kapalných krystalech se dále vyskytují poruchy ve vrstevnatém uspořádání – dislokace.

Elektrické a magnetické vlastnosti kapalných krystalů

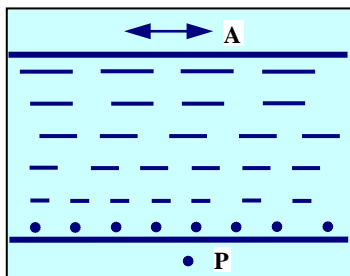
Interakce kapalných krystalů s elektrickým a magnetickým polem se dá popsat pomocí dielektrické a magnetické susceptibility. Jelikož struktura kapalných krystalů je anizotropní, jsou obě susceptibility tenzory, tj. mají různou velikost v různých směrech. Mikroskopický původ dielektrické susceptibility je v působení elektrického pole na molekulární dipólové momenty, které se snaží uspořádat. Dielektrická anizotropie může být kladná i záporná. Při kladné anizotropii se molekuly natačejí do směru elektrického pole, při záporné se staví kolmo na směr elektrického pole.

Optické vlastnosti kapalných krystalů

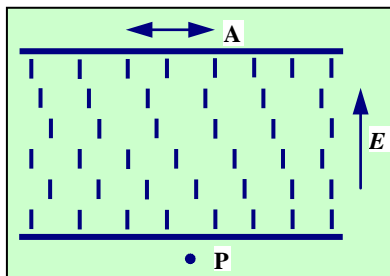
Nematika jsou opticky jednoosé materiály s optickou osou rovnoběžnou s direktorem. Unikátní optické vlastnosti má zkroucený (twistovaný) vzorek (viz obr. 10.24c - zkrut). V něm dochází ke stáčení roviny polarizovaného světla o $\pi/2$ bez ohledu na tloušťku vzorku. To znamená, že mezi zkříženými polarizátory propouští světlo (obr. 10.25a). Analogický jev je v pevných látkách neznámý. Elektrické pole přiložené na zkroucený vzorek prostřednictvím průhledné elektrody reorientuje tento vzorek na vzorek homeotropní (obr. 10.25b), kterým mezi zkříženými polarizátory světlo neprochází. K reorientaci dochází mechanismem Frederiksova přechodu, který zde vhodně funguje jen u materiálů s pozitivní dielektrickou anizotropií. Po vypnutí pole se vzorek zase vrátí do zkrouceného uspořádání držného povrchovým zakotvením molekul. Na popsaném principu pracují tzv. zkroucené displeje, které jsou v současné době nejvíce rozšířeny. Jak je známo, tyto displeje zobrazují tmavé znaky na světlém pozadí, protože světlo neprochází právě v částech displeje pod elektrickým polem.

Cholesterika jsou jednoosé, opticky negativní materiály, osa zkrutu je optickou osou. Podél ní dochází k rotaci roviny polarizovaného světla, rotace může být pravotočivá i levotočivá. Teorie průchodu světla cholesterikem je velmi složitá. Při osvětlení bílým světlem se vzorek jeví jasně zbarvený podle odražené vlnové délky, vzorek mění barvu s teplotou. Tohoto jevu se využívá k mapování teplotních polí v lékařství nebo pro diagnostiku materiálů.

Smektické ortogonální fáze jsou opticky jednoosé, pozitivní, optická osa je kolmá na vrstvy, tj. je rovnoběžná s direktorem jako u nematik. Nakloněná smektika, např. SmC jsou opticky dvojosá. Jednou osou optické indexové plochy je direktor, další osa leží ve smektické rovině.



a) světlo prochází



b) světlo neprochází

Obr. 10.25 Struktura zkrouceného vzorku

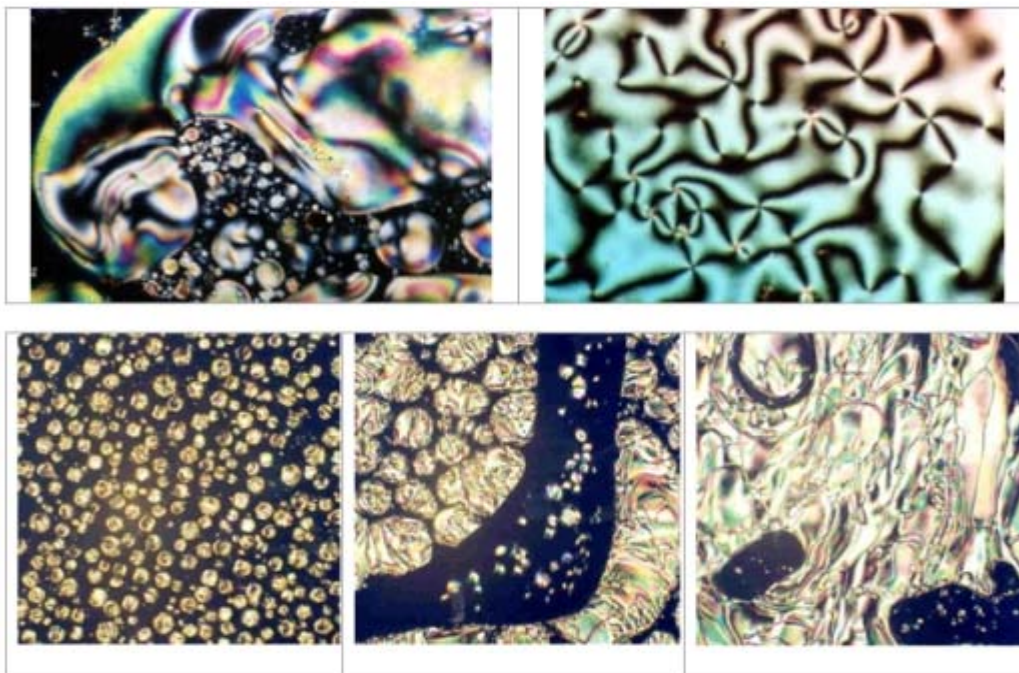
a) bez působení el. pole

b) při působení el. pole

(A, P jsou zkřížené polarizátory)

Materiály kapalných krystalů

Látky vesměs na bázi polyanilinu, které se v jedné prostorové dimenzi chovají jako pevné látky, zatímco v jiné jako kapaliny. Mezi materiály na výrobu tekutých krystalů slouží složky Biomasy. Jedná se o cukry, přesněji cukerné tenzidy.



Obr. 10.26 Ukázka kapalně-krytalických fází z polarizačního mikroskopu

Aplikace kapalných krystalů

Nejčastějším uplatněním kapalných krystalů je použití v **elektrooptických zobrazovacích (displejích)**. Ty se používají v hodinkách, kalkulačkách a mnoha dalších přístrojích. Při konstrukci displejů se využívá změny optických vlastností kapalných krystalů pod vlivem elektrického pole.

Vhodnost výběru kapalného krystalu (většinou jde o směs kapalných krystalů), typu elektrooptického jevu a aplikačního uspořádání se posuzuje podle následujících kritérií: optický kontrast, rychlost optické odezvy na změnu pole, teplotní obor funkce displeje, zorný úhel, pod kterým kontrast zůstává na dobré úrovni, optická homogenita displeje, chemická a fotochemická stabilita, spotřeba elektrické energie. Soudobé displeje jsou založeny na zkroucené nematice (twist nematic).

Na stejném principu jsou zkonstruovány i obrazovky **monitorů pro osobní počítače - LCD monitory**. Pro tento účel už nestačí dvojnásobný kontrast, ale je nutno zajistit škálu šedí, kterou je pak možno transformovat do barevné škály pomocí barevných filtrů, podobně jako u klasické barevné obrazovky. Pro mnohastupňový kontrast je nutno mnohonásobně zvýšit počet samostatně řízených elementů, protože jeden šedý obrazový element se skládá z několika elementů černobíle řízených. Tyto požadavky kladou velké nároky na miniaturizaci a na technologii elektronického řízení obrazovky.

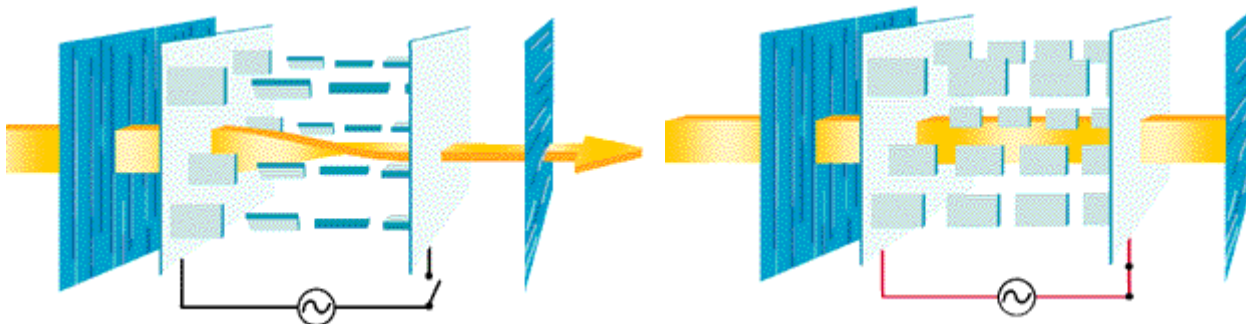
Cholesterické kapalně krystalové krystaly nacházejí uplatnění jako **indikátory teploty** a také při mapování teplotních polí. Použití je možné v medicíně při odhalování zánětlivých nebo nádorových ložisek. Další použití je při vyhledávání poruch v materiálech, ze kterých se vyrábějí elektronické čipy nebo poruch v elektronických obvodech.

Jak pracuje kapalný krystalický zobrazovač v náramkových hodinkách?

Nematický kapalný krystal je umístěn mezi dvě skleněné destičky, které jsou po stranách zatavené. Použitý kapalný krystal je směsí několika látek tak, aby nematická fáze existovala v širokém rozmezí teplot, např. od -20°C do 50°C . Kromě toho jde o směsí na bázi bifenyľů, které jsou rezistentní vůči vlivu slunečního ultrafialového záření a nerozkládají se jeho vlivem. Na destičky jsou jednak napařené průhledné elektrody ve tvaru symbolů, které je třeba zobrazit, například segmentů číslic. Dále je na sklíčka napařena orientující vrstva SiO_2 , která zajistí orientaci molekul kapalného krystalu v celém objemu zobrazovače. Na vnější stranu sklíček jsou nalepené polymerní fólie sloužící jako polarizátor a analyzátor procházejícího světla. Jejich orientace se nastaví vůči orientované struktuře kapalného krystalu například tak, aby světlo procházelo. Přiložením elektrického napětí o velikosti několika voltů na kapalný krystal mezi elektrodami se v něm indukuje makroskopická polarizace (například rovnoběžně s dlouhou osou kapalného krystalu) a otáčí tak dlouhou osu molekul ve směru elektrického pole. Tím se změní optické vlastnosti zobrazovače mezi segmenty elektrod tak, že světlo v této části zobrazovače neprochází. Elektrody pod napětím tak vytváří číslici, která je tmavá (světlo tudy neprojde) na světlém okolí (bez napětí), kudy světlo prochází. Jelikož náramkové hodinky využívají slunečního světla, je pod spodním sklíčkem umístěno zrcátko, které obraz displeje odráží k pozorovateli.

Princip LCD displeje:

Aby byl obraz na displeji čitelný, je nutné podsvětlení, tedy zadní světelný zdroj – nejčastěji elektroluminiscenční výbojka. Polarizátor propustí pouze část světla na vstupu, resp. jen světlo polarizované v horizontální či vertikální rovině. Mezi dvěma orientačními filtry se nachází vrstva tekutého krystalu. Molekuly tekutého krystalu jsou v klidovém stavu vzájemně pootočený, mezní stavy jejich natočení udává orientační filtr. V klidovém (standardním) stavu – viz obr. 10.27a je světlo ze zadního světelného zdroje propuštěno - displej "svítí". Průchodem polarizátorem získáme světlo polarizované v horizontální rovině. To dále prochází tekutým krystalem. Protože jsou ovšem ve vrstvě tekutého krystalu jednotlivé molekuly pootočený, je průchodem světla změněna i jeho polarizace z horizontální na vertikální. Světlo s vertikální polarizací je propuštěno polarizátorem, a proto displej "svítí". Připojíme-li na elektrody tekutého krystalu zdroj střídavého napětí, změní se jeho vnitřní struktura. Molekuly krystalu již nejsou vzájemně pootočený, ale "napříměny". Světlo procházející vrstvou tekutého krystalu tedy nemůže změnit svou polarizaci z horizontální na vertikální a je tak zablokováno na polarizátoru, který propouští pouze světlo s polarizací vertikální. Displej tedy zůstává tmavý (světlo ze zadního světelného zdroje neprojde) – viz 10.27b. Je zřejmé, že postavení molekul tekutého krystalu ovládá průchod světla. V praxi nestačí mezní stavy (světlo projde / neprojde), nutností je také regulace množství propuštěného světla, resp. změna jasu. Toho lze docílit změnou velikostí napětí připojeného k elektrodám. Konstrukce barevných displejů je téměř stejná jako u jednobarevných. Každý bod displeje obsahuje červený, zelený a modrý filtr, které jsou umístěny na horní skleněné destičce vedle sebe. Barevný displej je vždy podsvícen. Propuštěním světla do barevných filtrů a jeho smícháním dostaneme výslednou barvu.



Obr. 10.27a Klidový stav (průchozí)
- světlo prochází

Obr. 10.27b Stav při napětí (nepřůchozí)
- světlo neprochází

V dnešní době se nejvíce setkáváme s LCD monitory, které doslova vytlačily staré vakuové CRT (Cathode Ray Tube) monitory. Vyznačují se svými malými rozměry a co je hlavní, nevyzařují takřka žádné elektromagnetické vlnění. Nevýhodou LC je malý rozsah pracovních teplot a malá mechanická odolnost.

Teploměry s tekutými krystaly

LC technologie v medicínské termometrii představuje unikátní kombinaci přesnosti, rychlosti, bezpečnosti, jednoduchosti a ekonomické výhodnosti. Principiálně jsou tyto teploměry velmi jednoduché. Každý bod, tvořící matici teploměru, je naplněn specifickým složením LC polarizujících při dané teplotě, a to s kalibrací po $0,1^{\circ}\text{C}$.

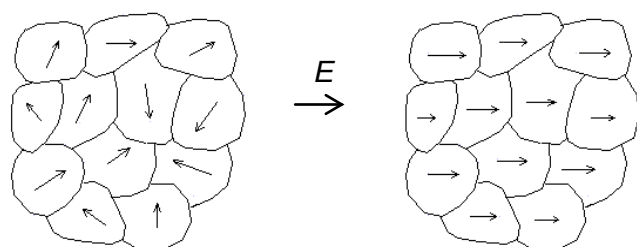
Polarizací mění LC barvu z kovově zelené na matně černou. Časy expozice jsou vzhledem k nepatrnému objemu hmoty těchto teploměrů velmi krátké. K vyrovnání jejich teploty s teplotou pacienta dochází za velmi krátké časové úseky, od cca 30ti sekund při orálním použití po cca 2 až 3 minuty při axilárním použití. Odpočet teploty je velmi přehledný a jednoduchý. K resetaci teploměru dochází, opět po vyrovnání teploty teploměru s teplotou okolí, do cca 5 minut. Tyto teploměry nepotřebují žádné speciální skladovací podmínky, baterie, kryty či recalibraci. Přitom přesnost se v intervalu od 37 do 39 °C pohybuje $\pm 0,10$ °C, jinak $\pm 0,2$ °C. V oblasti bezpečnosti nová technologie předčí elektronické, ale zejména tradiční rtuťové teploměry. LC teploměry jsou totiž netoxické, neobsahují latex, nebezpečnou rtuť ani těžké kovy, obsažené v elektronických součástkách a bateriích.

10.5 FEROELEKTRICKÉ MATERIÁLY

Feroelektrické materiály (feroelektrika) jsou látky s polárními molekulami, které se v elektrickém poli chovají obdobně jako feromagnetické látky v poli magnetickém. U těchto látek (např. Seignettova sůl, fosforečnan draselný a titaničitany) je do určitých teplot (obdobu Curierova bodu u látek feromagnetických) susceptibilita závislá na intenzitě elektrického pole, přičemž se projevuje **elektrická hystereze**. Při cyklické změně E se projeví hysterezní smyčková obdobnou jako u látek feromagnetických.

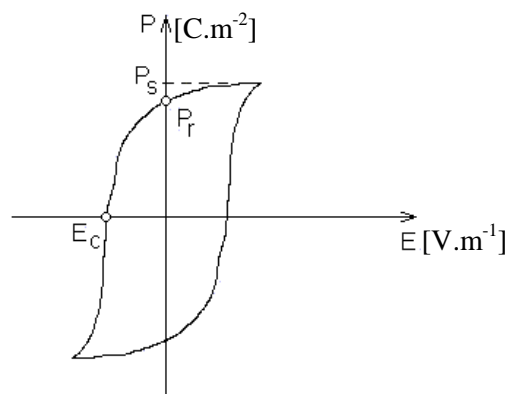
Feroelektrika tvoří zvláštní skupinu dielektrik, která je charakterizována **výskytem spontánní polarizace**. Látky se spontánní polarizací se vyznačují **doménovou strukturou** (podobně jako látky feromagnetické). **Domény** jsou makroskopické oblasti izolantu, v nichž jsou elektricky nabitě částice spontánně plně polarizovány, vykazují **dipólový moment bez působení vnějšího elektrického pole**. Počet, tvar a orientace domén je určena snahou systému dosáhnout stabilního stavu s nejnižší energií. Vektor úhrnného elektrického momentu každé spontánně polarizované domény má určitý směr, přičemž jednotlivé domény mají různé směry těchto vektorů. Poněvadž vektorový součet elektrických momentů všech spontánně polarizovaných domén je nulový, jeví se látka navenek jako nepolarizovaná. **Působením vnějšího elektrického pole** se elektrické momenty jednotlivých domén orientují skokem (pružným posunem iontů v doménách) do směru el. pole a tím se velmi silně projeví polarizace (obr. 10.28).

Zvláštní skupinu dielektrik tvoří feroelektrika, jejichž závislost elektrického náboje $Q = f(U)$ je nelineární, a to v důsledku nasycení spontánní polarizace, která se u těchto látek vyskytuje v určitém teplotním intervalu a je podmíněna doménovou strukturou.



a) bez elektrického pole

b) v elektrickém poli



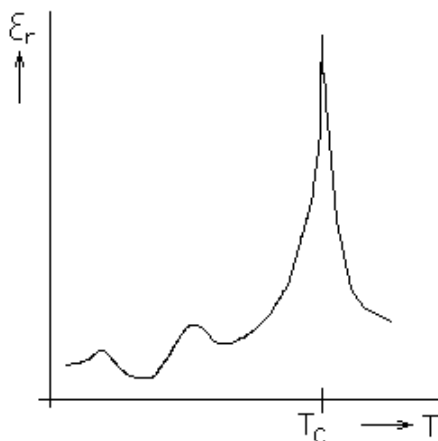
Obr. 10.28 Doménová struktura feroelektrických látek

Obr. 10.29 Hysterezní smyčka feroelektrické látky

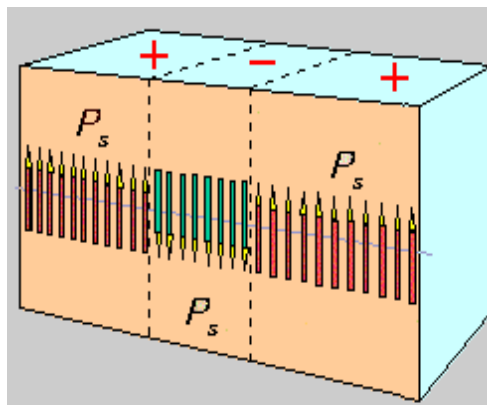
Spontánní polarizace závisí na teplotě, kmitočtu a intenzitě vnějšího elektrického pole. Nejvýznamnější zvláštností feroelektrických látek je nelineární závislost jejich polarizace P na intenzitě elektrického pole E a existence elektrické hystereze (podobné hysterezi feromagnetik). Charakteristická **hysterezní smyčka** je uvedena na obr. 10.29. Z toho je zřejmé, že při určitém gradientu elektrického pole nastává stav nasycení, kdy jsou všechny domény orientovány do směru pole, takže dalším zvýšením gradientu již polarizace nevrůstá. Smyčka je tedy charakterizována polarizací v nasyceném stavu P_s , remanentní polarizací P_r , což je polarizace zbylá v materiálu po snížení intenzity pole z nasyceného stavu na nulu a koerzivní intenzitou el. pole E_c , odpovídající intenzitě pole potřebné k úplné depolarizaci feroelektrika ($P = 0$). Spontánní polarizace feroelektrik zůstává zachována až do určité maximální teploty, nazývané Curieovou teplotou T_c . Nad teplotou T_c je energie tepelného pohybu iontů taková, že ruší usměrněné posunutí iontů v sousedních buňkách a feroelektrické vlastnosti těchto látek zanikají.

Podstata interakčních sil, které se snaží o paralelní orientaci sousedních dipólů uvnitř domény, není ještě důsledně prozkoumána. Předpokládá se, že příčiny spontánní orientace dipólů mohou být u každého feroelektrika poněkud odlišné. Např. u neznámějšího feroelektrika, **titanicitanu barnatého BaTiO_3** , je dipólový moment vyvolán vzájemným posunem iontů Ti a O vůči iontům Ba v krystalické mřížce.

Významnou charakteristickou vlastností u feroelektrik je permitivita ϵ_r , která dosahuje značně vysokých hodnot ve srovnání s klasickými dielektriky – viz kap. 11. Teplotní závislost relativní permitivity ϵ_r u řady feroelektrik vykazuje velmi ostré maximum při teplotě Curieova bodu (např. pro BaTiO_3 při $T_c = 393 \text{ K}$) – viz obr. 10.30. Kromě Curieova bodu mohou existovat i další (nižší) maxima permitivity. V současné době se nejvíce používá feroelektrik na bázi BaTiO_3 . Použití čistého BaTiO_3 je však pro praktické účely nevhodné. Proto se k BaTiO_3 přidávají látky nazývané „posouvače“ a „splošťovače“ podle svého účinku na výsledné vlastnosti feroelektrika. Posouvače posouvají teplotu Curieova bodu k nižším hodnotám a splošťovače snižují maximální hodnotu permitivity – splošťují ostrý vrchol křivky závislosti $\epsilon_r = f(T)$, avšak nemění příliš polohu Curieova bodu. V České republice mají tato feroelektrika obchodní název "**Permitit**".



Obr. 10.30 Teplotní závislost permitivity BaTiO_3



Obr. 10.31 Feroelektrická doména

Úpravami lze dosáhnout různých požadovaných vlastností. Tak lze např. silným zploštěním dosáhnout snížení maximální permitivity na 1000 až 2000, která však málo závisí na teplotě (nevýrazné maximum). Nejčastěji se používají dielektrika, u nichž bylo kombinací posouvačů a splošťovačů dosaženo kompromisu mezi oběma krajními případy. Feroelektrické látky je v praxi možno použít v takových případech, kde dielektrikum má mít permitivitu $\epsilon_r > 500$. Z těchto látek se vyrábějí **miniaturní kondenzátory s velkými hodnotami kapacit**. Velkou výhodou feroelektrik na bázi BaTiO_3 je možnost jejich zpracování práškovou metalurgií, kterou lze snadno vyrábět předměty různých tvarů a rozměrů. Největší předností feroelektrik je jednoduchost, nenáročnost a miniaturizace obvodů. Využívá se vysoká permitivita ($\epsilon_r = 150 \div 15000$) např. při výrobě keramických miniaturních kondenzátorů. Dále se v praktických aplikacích využívají **piezoelektrické vlastnosti** feroelektrik, např. v **rezonátorech** a v **elektromechanických měničích** (gramofonové přenosky).

Feroelektrika jsou zkoumána a využívána pro své pozoruhodné dielektrické vlastnosti (velké hodnoty dielektrické permitivity, spontánní polarizace s možností jejího převrácení vnějším polem, velký pyroelektrický koeficient), elektromechanické vlastnosti (velké hodnoty piezoelektrických či elektrostričních koeficientů), elektrooptické vlastnosti (velké hodnoty lineárních či kvadratických elektrooptických koeficientů) či nelineárně optické vlastnosti (např. silný koeficient generace druhé harmonické). Všechny tyto vlastnosti mají společný mikroskopický původ ve specifické mřížkové dynamice v kombinaci se strukturální acentricitou. Feroelektrické materiály musí tedy mít několik základních směrů spontánní polarizace. Ve feroelektrickém krystalu lze potom pozorovat **domény**, tj. oblasti krystalu, v nichž má spontánní polarizace jednotný směr a **doménové stěny** – hranice mezi doménami – viz obr. 10.31. Vlivem vnějšího elektrického pole může docházet k pohybům doménových stěn a tedy i k změnám vnitřní doménové struktury krystalu, což má za následek změnu efektivních vlastností materiálu.

Feroelektrika patří do širší skupiny **piezoelektrických látek**, které se vyznačují elektromechanickým sprzęženým efektem. Vnější mechanickým zatížením je v těchto materiálech indukována polarizace a naopak působení vnějšího elektrického pole se projeví mimo jiné i deformací materiálu. Feroelektrické materiály tedy obecně vykazují vzájemnou závislost elektrických a mechanických veličin. Kromě uvedených piezoelektrických vlastností je možné u feroelektrik pozorovat i další zajímavé vlastnosti jako jsou **pyroelektrické** (změna polarizace s teplotou) nebo **optoelektrické vlastnosti**.

Typy neuspořádaných feroelektrik

Pokusme se nejdříve popsat různé typy neuspořádaných feroelektrik.

U 1. typu dochází při teplotě T_c k ostrému (tj. dobře definovanému) fázovému přechodu z neuspořádané paraelektrické vysokoteplotní fáze do uspořádané feroelektrické nízkoteplotní fáze (ferofáze). Přechod je charakterizován parametrem uspořádání, jehož velikost ve fero fázi určuje stupeň uspořádanosti a jehož nasycení při teplotách dostatečně pod T_c znamená uspořádání úplné. Uspořádání se většinou týká jedné podmřížky, jejíž ionty přeskakují mezi dvěma či více blízkými (ve srovnání s meziatomovými vzdálenostmi) polohami.

Jiný typ neuspořádání nastává v komplexních krystalech, kde se v jedné krystalografické poloze vyskytují dva typy atomů o různé valenci ve stechiometrické koncentraci. Pokud jsou tyto dva typy atomů statisticky neuspořádané, makroskopicky se projevuje jejich průměrná valence, rozměr a hmotnost. Strukturu si lze představit jako malou elementární buňku, obsahující tento průměrný efektivní atom.

Další stupeň neuspořádání představují tuhé roztoky (směsné krystaly) s celkem libovolnou koncentrací obou komponent. Přitom jedna čistá komponenta prodělává normální feroelektrický přechod a druhá je buď neferoelektrická nebo antiferoelektrická.

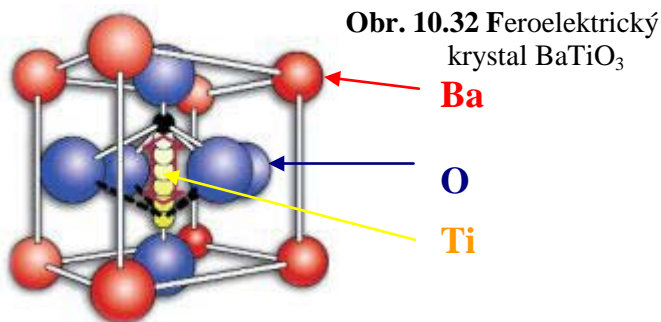
Posledním typem neuspořádaných feroelektrik, jsou skla na bázi feroelektrických materiálů. Určité složitější feroelektrické struktury, jako např. LaBGeO_5 nebo $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, lze při pěstování z taveniny prudce zchladit a tím získat homogenní a izotropní amorfní sklo. Následným žháním lze sklo částečně nebo úplně krystalizovat (protože je metastabilní) a tím částečně získat feroelektrické vlastnosti.

Využití feroelektrických a antiferoelektrických krystalů

Příkladem využití feroelektrických materiálů jsou paměťová média zvaná **FRAM**. Základem FRAM paměti od firmy Ramtron jsou feroelektrické krystaly, které umožňují pracovat jako RAM a zároveň permanentně ukládají data. Když je elektrický krystal vystaven elektrickému poli, centrální atom se posune ve směru pole (viz obr. 20.32) a průchodem energie vznikne proudový náraz. Vnitřní obvody tento náraz rozpoznají a zapnou paměť. Centrální atom v této pozici zůstane i po odstranění elektrického pole a stav paměti je uchován. FRAM proto nepotřebuje pravidelné obnovování. **FRAM si data uchová i po odstranění zdroje**, je rychlá a neopotřebuje se.

Základy paměti FRAM nabízí unikátní soubor vlastností na rozdíl od ostatních paměťových technologií. Tradiční, hlavní druh polovodičových pamětí může být rozdělen na dvě základní skupiny:

- nestálá paměť,
- stálá paměť.



Nestálé paměti zahrnují SRAM (static random access memory) a DRAM (dynamic random access memory). Obě tyto paměti neudrží obsah při výpadku zdroje energie.

Stálá paměť neztrácí obsah, i když je odstraněn příkon. FRAM nabízí vlastnosti shodné s RAM, ale je permanentní jako ROM technologie. FRAM umožňuje zapisovat data do permanentní paměti rychleji a častěji, což není možné u EEPROM. Sběr dat se skládá ze získávání a ukládání dat, která musí být zachována i při

výpadku energie. Jsou to systémy a subsystémy, které mají základní funkci sbírání časově měnitelných dat. Ve většině případů je velice důležité vidět změny minulých dat. FRAM pomáhá překonat náhlé výpadky energie prostřednictvím flexibilního a průběžného uložení konfigurace, a to vždy, nejen při vypnutí. Uložení konfigurace stále sleduje systém a ukládá konfigurační změny. Cílem je buď obnovit konfiguraci při zapnutí, nebo najít důvod chyby. Většinou je uložení konfigurace funkcí systému, nebo podsystému, zatímco konfigurace paměti je základní funkcí systému bez ohledu na typ.

Trvalá vyrovnávací paměť FRAM ukládá data okamžitě, před odesláním nebo uložením do jiných permanentních médií. V tomto případě je informace poslána z jednoho subsystému do dalšího, tato informace je rozhodující a nesmí být ztracena při výpadku energie. V některých případech je cílem velká paměť. FRAM díky rychlé zapisovací schopnosti a téměř nekonečné životnosti, umožňuje uživatelům uložit data před dalším přenosem. FRAM paměť je první pravá permanentní RAM paměť. Feroelektrické paměti jsou daleko výkonnější a mají větší kapacitu než dnes užívané paměti na bázi oxidu křemičitého SiO_2 .

Využití FRAM: zápis a zálohování dat, uložení konfigurace, trvalá vyrovnávací paměť, náhrada SRAM a expanze, měření elektřiny, plynu, vody, automobily (air-bags), laserové tiskárny a kopírky, průmyslové kontrolní zařízení, kabelové síťové ovládání, set top boxes a bílá technika, průmyslové a bankovní systémy... Budoucí aplikace budou obsahovat hard disk s rychlou vyrovnávací pamětí.

Další aplikace feroelektrik: Satelitní komunikace, pozemní komunikace, mikrovlnné aplikace s vyššími pracovními frekvencemi než je využitelný rozsah křemíku. Elektrooptická zařízení: závěrky, optické prvky s říditelným dvojlomem.

U **feroelektrických kapalných krystalů** (viz kap. 10.4) je třeba uvažovat interakci el. pole se spontánní polarizací. U displejů s feroelektrickými kapalnými krystaly je zorný úhel vysoký, neboť optická osa zůstává při obou stavech v rovině displeje. Chiralita molekul vede k tomu, že každá molekula má vlastní dipólový moment, který se při uspořádání do smektických rovin nekompensuje a v každé smektické rovině se sčítá. U tenkých vzorků o tloušťce kolem pouhých 2 μm , ve kterých jsou vrstvy krystalu uspořádány kolmo ke sklíčkům, se pomocí vhodné úpravy povrchu sklíček, mezi kterými je kapalný krystal umístěn, daří dosáhnout toho, že jsou molekuly ve vrstvách orientovány tak, aby všechny dipólové momenty molekul mířily jedním směrem a to kolmo ke sklíčkům. Vzniká tak tzv. **feroelektrická doména**. Chirální smektické kapalně krystalové domény, ve kterých lze molekuly uspořádat do feroelektrických domén, se též nazývají feroelektrické kapalně krystalové.

Jiným typem smektického kapalně krystalového krystalu s chirálními molekulami je tzv. antiferoelektrický kapalně krystal, ve kterém jsou molekuly odkloněny v sousedních vrstvách střídavě. Spontánní polarizace dvou sousedních vrstev jsou tudíž orientovány vzájemně opačně a tak se navzájem kompenzují. Při přiložení vnějšího elektrického pole přechází molekulární uspořádání do jedné nebo druhé feroelektrické domény podle polarizace napětí. Polarizátor a analyzátor jsou opět zkřížené a polarizátor je rovnoběžný s normálou vrstev.

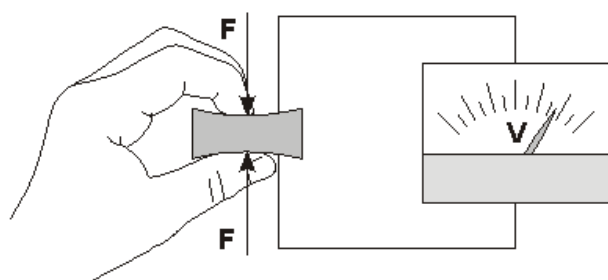
Feroelektrické a antiferoelektrické kapalně krystalové se používají například při řešení plochých televizních obrazovek a dále jako monitory v osobních počítačích.

PIEZOELEKTRIKA

PRINCIP PIEZOELEKTRICKÉHO JEVU

Při **mechanickém stlačení** piezoelektrického krystalu silou F dojde k **deformaci mřížky**, což se projeví **vznikem elektrického napětí** (viz obr. 10.33) na deformovaných stěnách krystalu. Piezoelektrický jev se vyskytuje jen **u nesymetrických krystalů** – např. u baryum-titanové keramiky nebo u křemene. Velikost a polarita tohoto napětí závisí na velikosti a směru deformace krystalu. Privádíme-li naopak na plochy piezokrystalu elektrické napětí, krystal se deformuje a střídavým napětím se může rozkmitat.

Piezoelektrický element získáme z krystalu křemene (obr. 10.34) tak, že vyřízneme destičku, jejíž hrany budou rovnoběžné s jednotlivými osami krystalu (x - osa elektrická, y - osa mechanická, z - osa optická). Působí-li síla **kolmo na optickou osu**, krystal se zelektrizuje a na plochách kolmých na elektrickou osu se objeví elektrický náboj.



Obr. 10.33 Piezoelektrický jev

Působí-li na křemennou destičku rovnoměrně rozložená síla F_x ve směru elektrické osy x (obr. 10.34c), hovoříme o tzv. podélném piezoelektrickém jevu. Náboj Q , vznikající na každé stěně, kolmé k elektrické ose, bude $Q = K_p F_x$ kde K_p je piezoelektrická konstanta (**piezoelektrický modul**) [$\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$].

Velikost nábojů vznikajících při působení síly podél elektrické osy x nezávisí na rozměrech krystalového výbrusu.

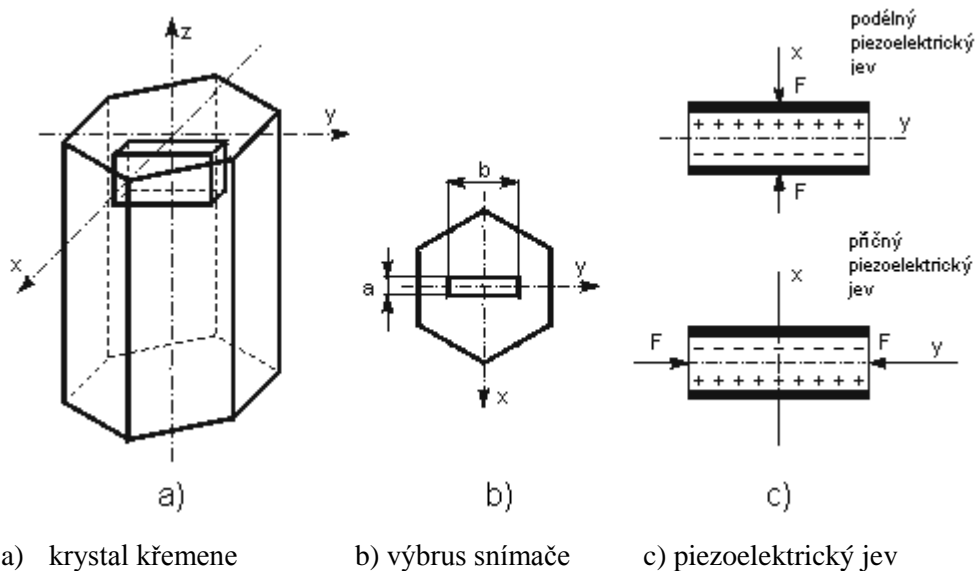
Působí-li na krystal síla F_y ve směru mechanické osy y , vznikají náboje na plochách kolmých na elektrickou osu, avšak směr polarizačního vektoru je záporný a velikost náboje závisí na geometrických rozměrech krystalu. Hovoříme o tzv. příčném piezoelektrickém jevu. Velikost náboje Q je dána vztahem

$$Q = -K_p F_y \frac{b}{a}$$

kde b , a jsou rozměry destičky (obr. 10.34b).

Při působení mechanických deformací dochází u některých druhů krystalů ke vzniku elektrického náboje. Tento děj je reciprokový; přiložením střídavého elektrického pole se krystal mechanicky rozkmitá. Uvedené vlastnosti vykazuje např. křemen, titančítan barnatý a olovnatý, některé makromolekulární látky a jiné. V praxi se nejčastěji využívá vlastností SiO_2 a BaTiO_3 .

Piezoelektrický modul K_p křemene má poměrně malou hodnotu, avšak předností křemene je lineární statická charakteristika, nepatrná závislost piezoelektrické konstanty na teplotě, velký měřicí rozsah, který je dán mechanickou pevností krystalu a široké teplotní rozmezí (maximálně do 550 $^\circ\text{C}$).



Obr. 10.34 Piezoelektrický jev u krystalu křemene

Piezoelektrický snímač je vytvořen z krystalového výbrusu, který je opatřen vodivými elektrodami. Snímač se při působení neelektrické veličiny chová jako generátor náboje. Představuje zdroj napětí s velkým vnitřním odporem, protože dielektrikum má značný izolační odpor. Náboj, vznikající při působení měřené veličiny, se převádí na napětí podle vztahu

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{K_p F_x}{C},$$

kde je U výstupní napětí snímače, C kapacita čidla včetně přívodů. Výstupní napětí snímače je poměrně vysoké, k měření však není možno použít přímo ukazovacího měřicího přístroje. Mezi měřicí přístroj a snímač je nutno zařadit zesilovač s velkým vstupním el. odporem, jehož hlavním úkolem je impedanční přizpůsobení, méně již vlastní zesílení signálu. Běžně se využívá obvodů realizovaných s tranzistory řízenými elektrickým polem.

Souvislost struktury krystalové mřížky se vznikem piezoelektrického jevu: rozhoduje poloha středu základní buňky krystalové mřížky. Při piezoelektrickém jevu je vznikající **elektrický náboj přímo úměrný mechanickému namáhání** (zpravidla tlaku, ale též tahu, ohybu nebo krutu) vyvíjenému na některé krystalické materiály.

PIEZOELEKTRICKÉ MATERIÁLY

Základní rozdělení:

- krystalické piezoelektrické látky (monokrystaly),
- polykrystalické piezoelektrické látky (piezoelektrická keramika),
- organické polymery (piezoelektrické polymery).

ad a) MONOKRYSTALICKÉ PIEZOELEKTRICKÉ MATERIÁLY

Typickým představitelem této skupiny je **křemen (SiO_2)**, který krystalizuje v klencové soustavě. Vhodnou orientací řezů křemene je možné dosáhnout předem daných vlastností a závislostí. Dále je možné ovlivnit geometrické rozměry, jejich vzájemný poměr, velikosti a rozmístění elektrod a jejich tvar. Křemenné krystaly existují jako:

- přírodní** - dosahují sice velkých rozměrů, ale nebývají dokonalé a čisté,
- syntetické** - připravují se z vodného roztoku za vysokého tlaku a teploty, dorůstají zpravidla do hmotnosti 200 až 250 mg a v současné době představují převážnou část materiálů pro technické zpracování.

Kromě uvedených nevodičů patří mezi krystalické piezoelektrické látky též **Seignettova (Rochellova) sůl** (vínan sodno-draselný $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{H}_3\text{O}$), která je ale silně hydrokropická, takže její použití je velmi omezené.

Příklady materiálů:

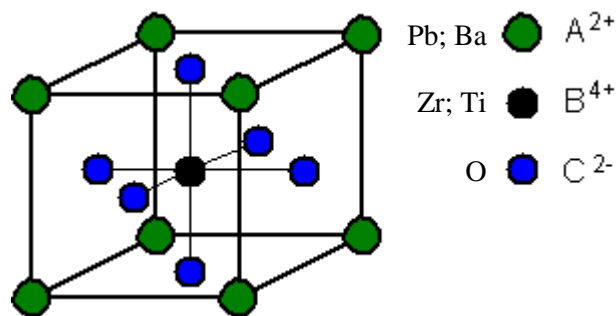
- niobát lithia LiNbO_3 ,
- tantalát lithia LiTaO_3 ,
- germanium-bismut-oxid $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$,
- triglycinsulfát TGS.

Polovodičové materiály:

- oxid berylnatý BeO,
- sulfid kademnatý CdS
- arsenid galia GaAs,
- fosfid galia GaP,
- oxid zinečnatý ZnO,
- sulfid zinečnatý ZnS.

ad b) POLYKRystalické KERAMICKÉ MATERIÁLY (PIEZOELEKTRICKÁ KERAMIKA)

Stávají se piezoelektrickými pouze po polarizaci elektrickým polem, obvykle se jedná o tzv. tuhé roztoky. Piezoelektrická keramika se vytváří jako aglomerace malých nahodile uspořádaných daných krystalků piezoelektrické látky. Z tohoto pohledu se jedná o polykrystalickou látku, která se navenek jeví jako nepiezoelektrická. Piezoelektrickou se látka stává až po jejím vystavení účinku vnějšího elektrického pole, které vyvolává její polarizaci. Po polarizaci má piezoelektrická keramika vlastnosti obdobné jako monokrystalická piezoelektrická látka a při malých budících napětích a deformacích u ní probíhají změny lineárně. Před polarizací je piezokeramická látka izotropní. Ve směru polarizujícího elektrického pole se tato izotropie změní, ale ve směrech kolmých na osu polarizace zůstává látka i nadále izotropní.



Obr. 10.35 Základní buňka perovskitové struktury ABO_3

Příklady materiálů:

- titaničitan barnatý $BaTiO_3$
- zirkoničitan olovnatý $PbZrO_3$
- titaničitan olovnatý $PbTiO_3$
- olovo-zirkonát-titanát PZT. **PZT je tvořen tuhým roztokem $PbZrO_3$ a $PbTiO_3$.**

ad c) ORGANICKÉ POLYMERY (PIEZOELEKTRICKÉ POLYMERY), tzv. polární polymery:

Zde jen pro celkový přehled, použití ve tvaru filmu především jako senzory, složitá technologie výroby.

Příklady materiálů:

- polyvinylchlorid PVC,
- polyvinylfluorid PVF,
- difluorpolyetylen PVF_2 .

Mezi nejznámější látky s piezoelektrickým chováním patří křemen, $LiNbO_3$ a $LiTaO_3$, z polymerů pak např. PVC. Nejdůležitější je však piezokeramika, což je materiál vytvořený spečením zrn nějaké piezoelektrické látky např. PZT.

Významné místo mezi piezoelektrickými látkami zaujímá **titaničitan barnatý**. Jeho fyzikální vlastnosti byly velmi podrobně studovány v souvislosti s jeho výraznými seignetoelektrickými vlastnostmi. Při teplotách nad $120\text{ }^\circ\text{C}$ má titaničitan barnatý ideální kubickou strukturu perovskitu – viz obr. 10.35. Ve středu krychle, jejíž rohy jsou tvořeny kationty barya, spočívá kationt titanu; ten je obklopen šesti anionty kyslíku, které leží ve středech stěn krychle. Klesne-li teplota pod $120\text{ }^\circ\text{C}$, prodlouží se elementární buňka ve směru jedné hrany krychle a struktura se změní na čtvercovou - oddělení ditetragonálně pyramidální. Přitom se vytvoří nenulová spontánní polarizace, jejíž směr souhlasí se směrem dilatace buňky. Rentgenograficky se podařilo zjistit, že kationt titanu nespočívá přesně ve středu buňky, nýbrž je poněkud vysunut ve směru spontánní polarizace. Anion kyslíku, k němuž se takto přiblížil, se naopak vysune opačným směrem z roviny čtvercové základny buňky, vstříc kationtu titanu. Těmito protisměrnými vysunutími iontů Ti^{4+} a O^{2-} se objasňuje spontánní polarizace.

Tab. 10.6 Některé fyzikální vlastnosti vybraných piezoelektrických materiálů

Materiál	Curieova teplota [°C]	ϵ_r	Piezoelektrická citlivost [$10^{-12} \text{ C}\cdot\text{N}^{-1}$]		
			podélná K_{33}	příčná K_{31}	smyková K_{15}
křemen	–	4,5	2,3	³⁾	4,6
TGS ¹⁾	49	30	–	–	–
LiTaO ₃	618	45	5,7	–3	26
BaTiO ₃	120	1000	374	–150	550
PbZrO ₃	340	1600	374	–171	584
PbTiO ₃	470	200	51	–6,1	45
PVDF	205 ²⁾	12	30	–20	–

TGS – triglycinsulfát

PVDF – polyvinylidenfluorid

¹⁾ K_{21} ; $K = 23,5 \cdot 10^{-12} \text{ C}\cdot\text{N}^{-1}$

²⁾ nereverzibilní ztráta polarizace při 80 °C

³⁾ závisí na rozměrech

VÝROBA PIEZOELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

Piezoelektrické výbrusy

Pro praktické použití se zhotovují z piezoelektrických látek výbrusy určitého geometrického tvaru. Nejčastěji to bývají výbrusy ve tvaru tyčinek nebo destiček. Tyčinky bývají nejčastěji pravoúhlé. Destiček se používá jak s pravoúhlým, tak i s kruhovým ohraničením.

Technologie výroby piezoelektrických výbrusů

Výroba piezoelektrických výbrusů předpokládá výběr suroviny. Nároky na piezoelektrické výbrusy jsou totiž tak vysoké, že je nezbytné použít na jejich výrobu pouze velmi kvalitních krystalů. Do přípravy k řezání zahrnujeme: Orientaci základní soustavy os souřadnic, stanovení možných směrů žádaného řezu, výběr směru ekonomický nejvhodnějšího, přesné natmelení krystalu na podložku a orientaci natmeleného krystalu na pile.

Podle povahy suroviny se používá několika způsobů řezání. Tvrdé nerozpustné krystaly se řezou nejčastěji kruhovou nebo drátovou pilou. Její hlavní součástí je velmi dlouhá nebo nekonečná nit, která běží přes řezaný krystal. Nit se trvale namáčí do vhodného rozpouštědla, např. do vody a krystal se v místě řezu rozpouští.

Nařezané destičky a tyčinky se v další fázi výroby brousí. Broušení se neprovádí jednotlivě, nýbrž se nalepí na silnou planoparalelní podložní desku celá řada destiček, které mají mít po zbrúšení stejnou tloušťku. Broušení provádíme podle druhu krystalu na kovových kotoučcích volným brusivem nebo smirkovým papírem. Vybrúšené destičky se fasetují, což znamená, že se zbrúšují jejich hrany do ploch mezi povrchem a hranou destičky. Některé krystaly se dále leptají kyselinou fluorovodíkovou nebo kyselým fluoridem amonným nebo se leští. Aby mohl piezoelektrický výbrus plnit funkci piezoelektrického rezonátoru, musí být opatřen kovovými elektrodami.

Kalibrace rezonátorů - přesné nastavení některých parametrů na žádanou hodnotu. Rezonátor musí být navržen a zhotoven tak, aby veškeré parametry byly v požadovaných tolerancích. Hodnoty frekvence a u frekvenčních filtrů i indukčnosti jsou požadovány tak přesně, že je třeba zvláštního technologického zákroku, aby tyto nároky mohly být splněny. Kalibrace se provádí dobrušováním, leptáním, změnou vzdálenosti elektrod nebo chemicky. Kromě zmíněných způsobů kalibrace lze ovlivnit frekvenci ozářením rentgenovými paprsky, radioaktivním zářením nebo neutrony.

Chemické složení PZT keramiky se modifikuje malým množstvím dopujících příměsí, čímž lze významně ovlivňovat materiálové vlastnosti. K významným příměsím patří atomy lantanu, tvořící zvláštní typ keramiky označované PLZT. Ta je průhledná a množství procházejícího světla je ovlivnitelné pomocí elektrického pole. To je potenciálně vhodné pro nejrůznější aplikace (např. se zkoušely vrstvy PLZT na přilbách stíhacích letců). Jiné příměsi jsou např. atomy Nb, Sr, Fe, Mn, Cr, U atd.

Polarizace piezoelektrik se provádí výhradně působením elektrického pole, což lze dobře kontrolovat nanesením elektrod. Současně ovšem při polarizaci dochází také k mechanickému působení mezi zrny, což by dokonce mohlo způsobit praskání keramiky. Elektrické pole užívané k polarizaci PZT keramiky je obvykle 2 až 4 kV/mm podle typu keramiky. Pro polarizaci některých typů PZT keramik se používá také zvýšená teplota (pod Curieovou teplotou), která pozitivně ovlivňuje mobilitu doménových stěn a polarizaci usnadňuje. Elektrická pevnost PZT keramiky je běžně asi 5 kV/mm.

PZT keramika se vyrábí metodami práškové metalurgie. Proces začíná mletím surovin (oxidy PbO, ZrO₂, TiO₂ v stechiometrickém poměru podle požadovaného chemického složení) v kulových mlýnech. Zde se složky promísí na úrovni jednotlivých zrn materiálu. Následuje kalcinace (za zvýšené teploty), při níž se uvolní ze surovin krystalová voda a proběhne chemická reakce na tuhý roztok příslušného chemického složení. Následuje další mletí na velikost zrn asi 1 až 10 μm. Po přidání organického pojiva je již připravena surovina pro formování keramických dílů. Tvary se vytvářejí lisováním do forem, extrudováním, metodami zvanými tape casting atd. Pojivo se vypaluje při vysoké teplotě asi 1200 až 1300 °C a dosahuje se změny (zvětšení) hustoty a zmenšení velikosti pórů. Keramiku PZT je již možné strojově opracovávat běžnými metodami (broušení na plocho i na kulato, řezání, vrtání např. diamantovými nástroji). Po dosažení žádaného tvaru následuje nanášení elektrod (napařováním Au, Pt nebo metodou screen-plating, spojenou s vypálením Ag pasty). Makroskopické piezoelektrické vlastnosti se získávají polarizací v oleji (olej má větší elektrickou pevnost než vzduch) při pokojové či zvýšené teplotě. Nakonec následuje testování materiálových vlastností součástek podle požadavků zákazníka.

APLIKACE PIEZOELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

Piezotechnologie se do popředí zájmu výrobců a zpracovatelů dostala zejména v několika posledních desetiletích, a to vzhledem k rychle pokračujícímu pokroku v oborech chemie, metalurgie a elektrotechnologie. Důkazem jsou konkrétní technické aplikace v letectví, kosmonautice a také ve vojenské technice. Piezoelektrický jev lze využít v průmyslu, v nemocnicích i v běžných domácnostech. Např. **Beaudoinův manograf** slouží ke studiu periodických změn. **Beaudoinův akcelerograf** umožňuje měření zrychlení, chvění země, používá se v dopravní a stavební technice k měření chvění vozovky, mostů, železobetonových konstrukcí apod. Piezoelektrické prvky mohou vysílat a přijímat i neslyšitelný ultrazvuk, například v **ultrazvukových defektoskopech** k zjišťování skrytých vad materiálu nebo v **medicině** (ultrazvukové zobrazování lidského plodu, ultrazvukové mikromasáže, odstraňování ledvinových a žlučnickových kamenů). Piezoelektrickým zdrojem vysokého napětí je také **zapalovač plynu**: stisknutím tlačítka se silně stlačí krystal a přitom vznikne tak vysoké napětí, že mezi elektrodami přeskóčí elektrická jiskra.

Aplikace PZT keramiky

Piezoelektrická keramika PZT je široce používaným elektrickým materiálem pro aplikace v **senzorech, generátorech ultrazvuku, aktuátorech a převodnících**. Je nejvýznamnější vyráběnou feroelektrickou keramikou s výtečnými materiálovými vlastnostmi. Použitelnost PZT keramiky závisí na teplotě, elektrickém poli a mechanickém zatížení. Všechny tyto vlivy mohou měnit doménovou strukturu materiálu a výrobci doporučují meze těchto vlivů (např. v aplikacích nepřekračovat teplotu $1/2 T_c$ pro keramické prvky), kdy lze ještě zaručit stabilitu materiálových vlastností. V blízkosti Curieovy teploty se totiž vlastnosti materiálu silně mění. Při designu piezoelektrických rezonátorů je např. třeba dbát na to, aby pracovní oblast mechanických napětí byla pomocí trvalého mechanického předpětí posunuta do oblasti tlaků. Keramika totiž mnohem lépe snáší mechanické tlaky než mechanická tahová napětí.

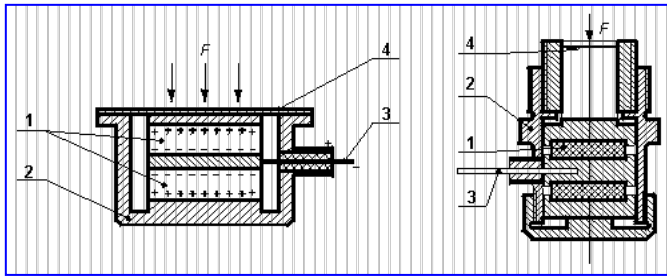
Vlastnosti PZT keramiky se také vyvíjejí v čase (stárnutí), které postupuje logaritmicky. Krátce po polarizaci dosahují hodnoty např. piezoelektrického koeficientu maximálních hodnot, potom se postupně zmenšují. Výrobci keramiky udávají, kdy byl jejich materiálový koeficient měřen (např. typicky 24 h po polarizaci). Typické hodnoty stárnutí činí řádově procenta změny z materiálového koeficientu za dekádu. Změna materiálových parametrů PZT keramiky nastává působením teploty, což může mít vliv např. na teplotní závislost rezonančního kmitočtu keramického rezonátoru. Obecně je teplotní závislost u keramických materiálů výraznější než pro krystaly.

Mezi hlavní zařízení využívající PZT keramiku patří:

- rezonátory – ultrazvukové čištění a svařování, zdroje ultrazvuku pro lékařské diagnostické přístroje, rozprašování kapalin, inhalátory léků,
- převodníky – měření neelektrických veličin jako síla, zrychlení, tlak,
- zapalovače, piezoelektrické transformátory,
- frekvenční keramické filtry,
- aktuátory – piezoelektrické, ultrazvukové motorky, bimorfy, unimorfy, jemné posuny v optice a ve skenovací mikroskopii,
- aplikace pro tlumení chvění a hluku,
- senzory nárazu pro otevření airbagu v automobilu, parkovací senzor, ultrazvukové řízení dětských hraček.

Piezoelektrické materiály mají široké spektrum použití ať už jako elektroakustické (resp. akusticko-elektrické) měniče, měřiče tlaku, manipulátory, tiskárny (patentován firmou Epson), video/data projektory, akcelerometry atd. Vlastní piezoelektrická čidla mohou být citlivá na tlak, ohyb a smyk. Po vhodném upevnění lze z čidla vytvořit senzor tlaku, síly, zvuku nebo zrychlení.

□ Piezoelektrické snímače tlaku



Obr. 10.36 Piezoelektrické snímače tlaku

Snímač obsahuje dva piezoelektrické krystaly 1, které jsou zapojeny proti sobě a jejich náboje se sčítají. Kryt snímače 2 je vodivě spojen s vnějšími elektrodami obou krystalů a současně vytváří elektrické i magnetické stínění. Centrální elektroda 3 je vyvedená izolační průchodkou. Přenos tlakové síly na krystal je zprostředkován membránou 4. Piezoelektrické snímače síly se používají především pro měření dynamických sil. Silovým působením na destičku vyříznutou pod vhodným úhlem z krystalu, který má piezoelektrické vlastnosti, dochází k elektrické polarizaci.

Piezoelektrické snímače se používají především pro měření dynamických tlaků od frekvencí 3 až 5 Hz. Generují měřicí signál s chybou kolem 1 %. Je nutno dbát na to, aby hmotnosti částí, které přenášejí sílu na výbrus, byly co nejmenší a aby měly také vlastnosti pružiny s lineární charakteristikou. Pokud se snímají průběhy tlaku tekutin s vysokou teplotou, je nezbytné chlazení snímače. Jejich výhodou jsou miniaturní rozměry, jednoduchost a umožňují měřit v nejširším frekvenčním rozsahu, např. do 100 KHz. Používají se zejména k měření tlaku, tlakové síly, zrychlení, výchylky a mechanického napětí.

Piezoelektrické akcelerometry

Akcelerometry slouží k měření vibrací v pásmu 0,1 Hz až 10 kHz a při teplotách až do 240°C. Hlavními parametry jakosti snímačů je **nízká závislost (stabilita) citlivosti snímače na teplotě, frekvenci a čase** a dále, **jak je snímač necitlivý na rušivé vlivy**. U piezoelektrických akcelerometrů jsou to citlivost na magnetické a akustické pole, příčná citlivost, rezonanční frekvence, citlivost na deformaci základny a citlivost na skokové změny teploty. Dnes se vyrábějí akcelerometry s piezoelementy namáhanými smykově, které jsou všeobecně označovány jako akcelerometry sřížného typu. Výstupní veličinou snímače je elektrický náboj úměrný zrychlení. Snímače se vyznačují vysokou rezonanční frekvencí, nízkou citlivostí na teplotní skok a na magnetické pole. Aktivním prvkem snímače je piezoelektrický disk tvaru mezikruží namáhaný na smyk. Systém elektrod a uspořádání jeho elementů zajišťuje kompenzaci primárního pyroelektrického náboje vznikajícího při změnách teplot.

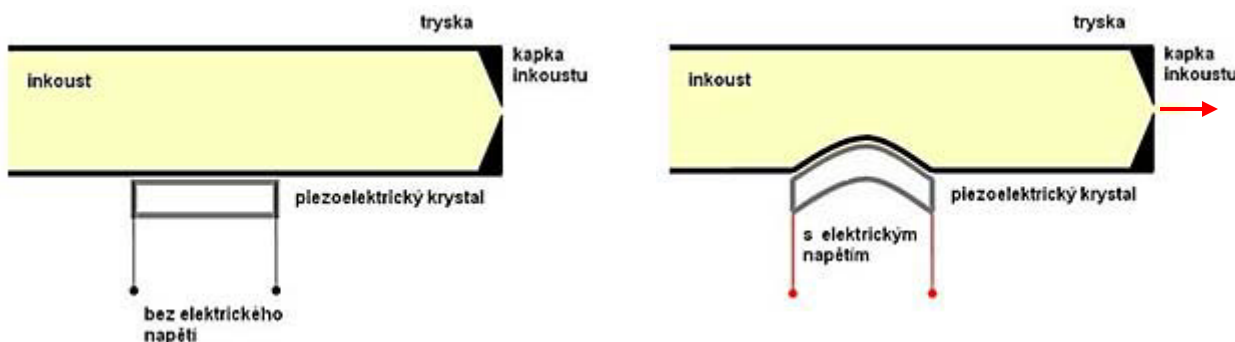
Hlavní oblastí použití snímačů vibrací je **monitorování stavu strojů**, kde se na základě měření mohutnosti chvění stroje nebo na základě analýzy vibrací hlídá vznik poruchových stavů stroje, a tím se zabraňuje haváriím nebo neplánovaným výpadkům výroby. Měření vibrací ve výrobních provozech a na výrobních strojích umožňuje zvýšit produktivitu strojů, optimalizovat časy mezi opravami, snížit počet neplánovaných výpadků výroby a také neměnit při opravách zbytečně zdravé díly. **Nejčastěji monitorované strojní skupiny jsou převodovky, motory a valivá ložiska**. U všech těchto skupin přináší vibrační diagnostika tak významný efekt, že se začínají osazovat již i poměrně malé stroje, např. ventilátory.

Nejčastější měřicí systémy akcelerometrů: piezoelektrický, piezorezistentní (s Si tenzometry) a induktivní.

- **Akcelerometr s piezoelektrickým měřicím elementem** se vyznačuje nejmenšími rozměry a hmotností, nepotřebuje napájení a vlastní frekvence jeho měřicího systému může být i větší než 50 kHz. Měří tedy v nejširším frekvenčním rozsahu, nikoliv však od nejnižších frekvencí. Omezující je připojení akcelerometru s velmi vysokým vstupním odporem na měřicí, resp. vyhodnocovací elektroniku.
- **Akcelerometr s křemíkovými tenzometry**, který je napájen, může měřit i zrychlení na nejnižších frekvencích bez omezení. Hmotnost těchto akcelerometrů je v porovnání s piezoelektrickým akcelerometrem vyšší a vlastní frekvence jeho měřicího systému může být až 10 kHz.
- **Akcelerometr induktivní** může měřit i zrychlení na nejnižších frekvencích bez omezení. Frekvenční rozsah měření je zpravidla určen výší frekvence napájecího proudu nebo vlastní frekvencí měřicí soustavy, která může být vyšší než 1 kHz. Induktivní akcelerometry jsou rozšířeny, protože je lze připojovat k univerzálnímu elektronickému přístroji s dalšími snímači, např. dráhy, tlaku, síly, krouticího momentu ap.

Piezoelektrické snímače chvění - jednoduchá konstrukce, spolehlivost, vysoká citlivost a malá váha.

Piezelektrické materiály v tiskárnách - vystřelování kapiček inkoustu je postaveno na piezelektrických kmitech krystalické membrány. Tento typ tiskáren je patentován firmou Epson a využívá k vystřikování kapek z tiskové hlavy obráceného piezelektrického jevu. Důležité pro použití v tiskové hlavě je, že tato deformace může probíhat s frekvencí řádu desítek MHz. Piezelektrickou hlavu si můžeme představit jako miniaturní dávkovací čerpadlo. Přivede-li se napětí na krystal, deformuje se, v hlavě se zvýší tlak a z trysky se vystříkne kapka – viz obr. 10.37. Napětí se potom odpojí, krystal se vrátí do původního tvaru, v hlavě klesne tlak, doplní se inkoust a systém je připraven ke generování další kapky. Piezelektrická tisková hlava je náročnější na výrobu a je určena k trvalému využívání – tiskárny mají oddělené zásobníky inkoustu a tiskové hlavy. Ve srovnání s tepelnou tiskovou hlavou, která je limitována úzkým rozmezím fyzikálně-chemických vlastností inkoustu, není tento faktor u piezelektrické hlavy natolik omezující. Tepelné inkoustové tiskárny jsou proto omezeny na inkousty s vodorozpustnými barvami. Piezelektrické tiskárny mohou používat i pigmentové inkousty v jiných rozpouštědlech.



Obr. 10.37 Aplikace piezelektrických materiálů v inkoustových tiskárnách

Použití v automobilovém průmyslu např. přímé vstřikování common-rail druhé generace u diesellových motorů (Bosch, Siemens, Delphi). Díky piezelektrickým rezonátorům může moderní motor zvládnout během jedno pracovního cyklu hoření i 5 vstřiků místo běžného jednoho. Má to velkou výhodou v kvalitě hoření, to znamená menší emise, nižší spotřebu, tišší běh a současně zvýšení výkonu a točivého momentu motoru.

Použití piezelektrických výbrusů jako elektromechanických elementů je v laboratoři i technické praxi poměrně značně široké. Podle toho, zda se u výbrusu využívá vlastní mechanické rezonance nebo je tato rezonance jevem nežádoucím, mluvíme na jedné straně o piezelektrických rezonátorech, na druhé straně o aperiodických elektroakustických nebo elektromechanických měničích. Jednou z nejdůležitějších vlastností piezelektrických výbrusů je stálost jejich charakteristických parametrů, zejména rezonančního kmitočtu piezelektrických rezonátorů. Stabilita kmitočtu i ostatních parametrů přitom závisí na technologickém zpracování.

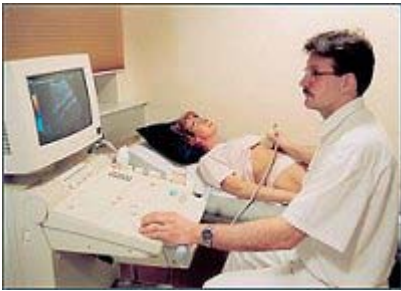
Použití piezelektrických výbrusů v ultraakustice

V poslední době se velmi rychle rozvíjí nový technický obor, ultraakustika, který dnes již v řadě aplikací přešel do průmyslové praxe a má reálné vyhlídky, že pronikne do všech odvětví průmyslu. Běžné je dnes už nejen ultrazvukové zkoušení materiálu, ale existuje mnoho ultrazvukových přístrojů, které měří hladinu kapalin v nepřístupných prostorech, zajišťují lodní plavbu, automaticky přesně měří a registrují rychlosti proudění kapalin a plynu tam, kde by jiné běžné metody buď nevyhovovaly, nebo úplně selhaly. Pomocí ultrazvuku můžeme zkoumat a měřit nejen fyzikální vlastnosti betonu, ale i sledovat jeho změny. Určují se moduly pružnosti nejručnějších materiálů, např. keramických izolátorů pro vysoké napětí, mnohatunových odlítků rotorů, turbinových lopatek atd. Významné uplatnění našel ultrazvuk v průmyslu, kde lze intenzivním akustickým polem ovlivňovat a řídit některé chemické reakce, vytvářet stabilní emulze všech olejů atd. Dnes se již běžně užívá čisticích zařízení, která urychlují výrobní procesy. Dalším z možností uplatnění ultrazvuku je lékařství v terapii nemocné tkáně. Jako zdrojů ultrazvukového pole o velkých intenzitách v oboru kmitočtů 0,2 MHz do 50 MHz používáme tloušťkových kmitů křemenných výbrusů.

Piezelektrické mikrofony, přenosky a reproduktory - jedním ze základních prvků elektroakustických je elektromechanický měnič, v němž se mění energie akustická na elektrickou nebo naopak. Je tedy elektromechanickým měničem mikrofón, přenoska, reproduktor apod.

Ultrazukový generátor

Piezoelektrické prvky mohou vysílat a přijímat i neslyšitelný ultrazvuk, například v ultrazukových defektoskopech ke zjišťování skrytých vad materiálu nebo v medicíně (ultrazukové zobrazování lidského plodu, ultrazukové mikromasáže, likvidace ledvinových a žlučnickových kamenů).



Obr. 10.38 Piezoelektrický ultrazukový generátor – aplikace v lékařství

Zvuková signalizace

Ještě před pár lety se piezoelektrický jev běžně využíval v gramofonových přenoskách (chvění hrotu se přenášelo na krystal, mechanické kmity se přeměňovaly na střídavé napětí a to se po zesílení reproduktorem přeměnilo na zvuk). Dnes se běžně setkáme s generátory zvuku, v nichž se na piezokrystal přivádí střídavé napětí vhodné frekvence. Tyto miniaturní zdroje zvuku najdeme v náramkových hodinkách, digitálních budících, vyzvánějí v mobilních telefonech a v různých signalizačních zařízeních.

Snímače akustické emise

Pro potřebu zpracování signálů šířících se tělesem je nutno tyto efektivně snímat. Jediným vhodným způsobem je přímé kontaktní měření. V případě zpracovávání signálů akustické emise se jedná o šíření povrchových napěťových vln o frekvencích v rozsahu od 20 kHz do 2 MHz. Z toho vyplývá nutnost zvolit vhodný typ snímače. Podle konstrukce, jež odpovídá způsobu použití, a současně k nejvíce používaným snímačům patří tyto typy:

elektromagnetické,	tenzometrické,
mechanické,	rezonanční,
kapacitní,	laserové,
piezoelektrické.	



Piezoelektrický snímač MTPA-30 firmy DAKEL



Elektrodynamický seismický snímač absolutních vibrací



Piezoelektrický snímač vibrací



Mikromanipulátor s piezoelektrickým mikrovibrátorem

www.dentunit.c



Piezoelektrický odstraňovač zubního kamene



Piezoelektrická siréna

Obr. 10.39 Příklady aplikace piezoelektrických materiálů v praxi

Piezokeramický akustický měnič

Základem tohoto piezokeramického měniče je tenká disková destička (membrána), na níž je přilepen tenký diskový piezokeramický měnič menšího průměru, opatřený kovovými elektrodami. Spojení membrány s měničem je vodivé. Při připojení elektrického napětí se destička PZK deformuje, zvětší se nebo zmenší její průměr podle polarity přiloženého napětí. Podobně jako u bimetalu se celá deska prohne. Změnou polarity napětí se mění i směr průhybu. Přiložením střídavého napětí lze tedy vybudit harmonické kmity a celý měnič rozezvučet. Intenzita zvuku je největší při rezonančních kmitočtech. Je však silně ovlivněna použitou akustickou komůrkou.

Piezokeramický měnič je určen pro použití v telefonních přístrojích ve funkci mikrofon, sluchátko a akustická návěšť.

Piezokeramický vyzváněč se používá jako akustická návěšť (ve spojení s IO, např. MA 6520).

Piezoelektrický zapalovač plynu - piezoelektrickým zdrojem vysokého napětí je také zapalovač plynu: stisknutím tlačítka se silně stlačí krystal a přitom vznikne tak vysoké napětí, že mezi elektrodami přeskočí elektrická jiskra.



Obr. 10.40 Dámský piezo-zapalovač



Shrnutí pojmů – kap. 10

Optoelektronický systém

Generátory elektromagnetického záření

Detektory elektromagnetického záření (PIN dioda, fotodioda), scintilační detektory

Lasery pevnolátkové, kapalinové, plynové, polovodičové (LD a LED diody)

Vlnovody a světlovody – planární, vláknové

Fotovoltaické (solární) články – solární kolektory, princip funkce solárního článku, materiálové řešení

Tekuté (kapalné) krystaly – fáze nematková, cholesterická, smektická, sloupcová, materiálové řešení

Vlastnosti kapalných krystalů – fyzikální, mechanické, elektrické, magnetické, optické

Materiály a aplikace kapalných krystalů – displeje, LCD monitory, indikátory teploty

Feroelektrické materiály (feroelektrika) – základní vlastnosti, doménová struktura, hysterézní smyčka, polarizace

Piezoelektrický jev, piezoelektrické materiály – aplikace v praxi



Otázky – kap. 10

1. Co je to optoelektronický systém a jaké má přednosti?
2. Popište funkci optoelektronického systému.
3. Jaké znáte základní druhy generátorů elektromagnetického záření?
4. Princip funkce pevnolátkových laserů, příklady materiálů, aplikace.
5. Princip funkce plynových laserů, příklady materiálů, aplikace.
6. Princip funkce polovodičových laserů, příklady materiálů, aplikace.
7. Jaký je rozdíl mezi LD a LED diodou?
8. Jaké znáte základní druhy detektorů elektromagnetického záření?
9. Princip funkce detektorů záření, příklady materiálů, aplikace.
10. Jaký je principiální rozdíl mezi PIN diodou a heterostrukturální fotodiodou?
11. Princip funkce scintilačních detektorů záření.
12. Základní typy scintilačních detektorů.
13. Co znamenají zkratky YAG, YAP, BGO, NaI:TI?
14. Princip funkce optických vlnovodů (světlovodů) a jejich přednosti.
15. Jaké dva hlavní druhy vlnovodů znáte a kde se využívají v praxi?
16. Jaké jsou základní požadavky na výběr materiálů pro vlnovody?
17. Jaké základní druhy optických vláken se používají nejčastěji?
18. Popište stručně základní technologii výroby preformy pro optická vlákna.
19. Popište stručně základní technologii výroby optických vláken z preformy.
20. Vysvětlete princip přeměny světelné energie na elektrickou.
21. Jaké materiály se používají pro solární články?
22. Jaké typy solárních kolektorů znáte?
23. Jaké jsou možnosti efektivního využití slunečního záření?
24. Popište princip a funkci fotovoltaického článku.
25. Co jsou tekuté (kapalné) krystaly?
26. Jaké znáte typy tekutých (kapalných) krystalů?
27. Charakterizujte nematkovou, cholesterickou, smektickou a sloupcovou fázi u kapalných krystalů.
28. Popište charakteristické fyzikální (zejména elektrické, magnetické a optické) vlastnosti kapalných krystalů.
29. Jaké materiály se používají pro kapalné krystaly?
30. Kde se využívají kapalné krystaly v praxi.
31. Vysvětlete princip funkce LCD displeje
32. Charakterizujte základní vlastnosti feroelektrických materiálů.
33. Jak se chová feroelektrikum v elektrickém poli?
34. Vysvětlete následující pojmy u feroelektrik: spontánní polarizace, doménová struktura, hysterézní smyčka
35. Definujte pojem piezoelektrický jev, charakteristické vlastnosti a chování piezoelektrických látek.
36. Které druhy látek se používají pro piezoelektrické materiály?
37. Charakterizujte vlastnosti a chování BaTiO₃.
38. Popište stručně technologii výroby piezoelektrických výbrusů.
39. Jaké významné aplikace piezoelektrických materiálů znáte?


Test znalostí – kap. 10

- T311. Polovodičové generátory záření mohou být zhotoveny z:
 a) NiO·Fe₂O₃ b) Slitiny Ge-Si c) CO₂ d) GeAs e) GaP
- T312. Jako materiály pro detektory záření se používá
 a) SiGe b) GeSb c) CdTe d) NaI(Tl) e) NbTi
- T313. Mezi základní typy laserů z hlediska aktivního prostředí nepatří:
 a) plynové b) kapalinové c) plazmové d) pevnolátkové e) polovodičové
- T314. Mezi lasery využívající rozptýlené ionty v pevných látkách nepatří:
 a) rubínový b) neodymový c) YAG laser d) YAP laser e) GGG laser
- T315. Mezi lasery s plyným prostředím se jako aktivní plyn používá:
 a) He-Ne b) argon c) CO₂ d) CO e) N₂
- T316. Mezi polovodičové lasery s heterostrukturou patří:
 a) Al_xGa_{1-x}As b) Al_xGe_{1-x}As c) Ge_xGa_{1-x}As d) P_xGa_{1-x}As e) Cd_xGe_{1-x}As
- T317. Chemický vzorec perovskitového scintilačního detektoru YAP je:
 a) Bi₃Al₅O₁₂ b) YAlO₃ c) Bi₄(GeO₄)₃ d) Y₂AlO₃ e) YbAlO₃
- T318. Scintilační materiál s vysokým absorpčním výkonem známý pod označením BGO obsahuje prvky:
 a) Bi-Ge-O b) Ba-Ge-O c) Bi-Ga-O d) Be-Ge-O e) Be-Ga-O
- T319. Pro volbu materiálu planárního světlovodu musí platit z hlediska indexu lomu následující nerovnost:
 a) $n_o > n_1 > n_2$ b) $n_o < n_1 < n_2$ c) $n_o < n_1 > n_2$ d) $n_o > n_1 < n_2$ e) $n_o < n_1 = n_2$
 kde n_o je index lomu okolního prostředí, n_2 je index lomu podložky a optická vrstva má index lomu n_1 .
- T320. Index lomu SiO₂ zvyšuje přídavek:
 a) GeO₂ b) P₂O₅ c) Al₂O₃ d) B₂O₃ e) F₂
- T321. Jako technologie výroby skleněných vláknových světlovodů se používá:
 a) tažení z preformy b) CZ metoda c) FZ metoda
 d) metoda dvojitého kelímku e) metoda plovoucího kelímku
- T322. Zkratka CVD při nanášení vrstev na podložky znamená:
 a) Cycling Vacuum Deposition b) Chemical Vacuum Deposition c) Chemical Vapor Deposition
 d) Chemical Vapor Destilation e) Chemical Vapor Diffusion
- T323. Pro výrobu solárních článků se používá materiál:
 a) monokrystalický Si b) amorfni Si c) GaAs d) GaP e) CdS
- T324. Molekuly v kapalných krystalech se nazývají:
 a) monogeny b) monomery c) monofáze d) mezofáze e) mezogeny
- T325. Mezi kapalně krystalické fáze u tekutých krystalů nepatří fáze:
 a) nematická b) hektická c) cholesterická d) smectická e) skeptická
- T326. Sloučenina BaTiO₃ patří mezi
 a) antiferomagnetika b) feromagnetika c) ferity d) feromagnetika e) ferroelektrika
- T327. Kapalně (tekuté) krystaly se využívají jako:
 a) displej b) LCD monitor c) termoměnič d) generátor záření e) teploměr
- T328. Mezi ferroelektrické materiály patří:
 a) Seignettova sůl b) BaTiO₃ c) SiO d) SiO₂ e) BaO·TiO₂
- T329. Mezi piezoelektrickou keramikou nepatří:
 a) PZT b) BaTiO₃ c) PVF d) PbZrO₃ e) PbTiO₃
- T330. Významným parametrem u piezoelektrických materiálů je:
 a) Curieova teplota b) relativní permitivita c) relativní permeabilita
 d) spontánní polarizace e) koercitivní intenzita

11. IZOLANTY



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

Definovat základní charakteristiky izolantů a dielektrik, polarizace dielektrik, dielektrické ztráty, elektrickou pevnost izolantů.

Popsat chování izolantů a dielektrik v elektrickém poli, vlastnosti a druhy plyných, kapalných a pevných izolantů – anorganických a organických.

Charakterizovat základní fyzikální veličiny v oblasti izolantů a dielektrik

Navrhnout vhodný druh materiálu pro izolační účely, dielektrické součástky – kondenzátory.



Výklad

Základní charakteristika izolantů:

- zcela obsazený valenční pás,
- šířka zakázaného pásu $\Delta W > 3eV$,
- měrná elektrická vodivost 10^{-6} až $10^{-18} S \cdot m^{-1}$.

Rozdíl mezi izolantem a dielektrikem:

Izolant:

- nevede elektrický proud ^{*)},
- neobsahuje volné náboje.

^{*)} I ideálním izolantem může teoreticky protékat střídavý proud.

Dielektrikum:

- schopné polarizace,
- obsahuje vázané náboje,
- ideální dielektrikum udrží polarizaci neomezeně dlouho (nevybije se).

11.1 ZÁKLADNÍ POJMY

Izolanty jsou látky, které na rozdíl od kovů neobsahují volně pohyblivé elektrony a jiné volné nosiče náboje (např. ionty), a proto nevedou elektrický proud. Elektrické izolanty se používají především k **izolaci** elektrických vodičů (kabelů), k oddělení vodivých částí spotřebičů, ke zvýšení kapacity kondenzátorů. Skládají se z atomů, molekul nebo iontů, které obsahují elementární částice. Tyto částice s elektrickým nábojem jsou vázány na určitá místa mřížky izolantu, z nichž se nemohou za normálních podmínek působením elektrického pole vzdálit. Proto se může v izolantech **udržet elektrické pole**.

V technické praxi se nesetkáváme s izolanty absolutně nevodivými, tedy ideálními. **Ideálním izolantem** může být pouze absolutní vakuum, popř. technický izolant v blízkosti teploty 0 K (absolutní nuly). Za normálních podmínek nejsou technické izolanty nikdy dokonalé. Obsahují vždy malé množství kladných nebo záporných iontů a elektronů, které nejsou vázány v molekule a mohou se působením vnějšího elektrického pole pohybovat.

Ideální izolant – látka absolutně nevodivá, neobsahuje žádné nosiče el. náboje, v praxi se nevyskytuje, ale používá se pro zjednodušení výpočtů.

Reálný izolant – materiál, kde se vyskytuje malý počet nosičů el. nábojů. Když vložíme takovou látku do el. pole, vede nepatrný el. proud.

Elektroizolační materiály jsou látky, jejichž měrný elektrický odpor (rezistivita) je značně velký a pohybuje se v rozmezí 10^6 až 10^{18} $\Omega\cdot\text{m}$. Řadíme k nim látky tuhé, kapalné a všechny látky ve stavu plynném. Dokonale izolační vlastnosti by měl materiál, který by nepropouštěl absolutně žádný proud. V něm by neexistovaly žádné volné elektrické náboje (u izolantů ani elektrony, ani ionty).

Izolátor – výrobek z izolantu, např. ze skla, porcelánu, keramiky.

Izolace – izolační soustava elektrotechnických zařízení vytvořená často z různých typů izolátorů (na různých místech jsou potřeba různé izolační vlastnosti).

Permitivita charakterizuje vliv elektrického pole na elektrický stav v izolantu. Je stanovena poměrem **elektrické indukce D** v izolantu k **intenzitě elektrického pole E** , ve kterém je izolant $\epsilon = D / E$. **Poměrná permitivita ϵ_r** je bezrozměrná veličina, jejíž hodnota u izolantu je v rozmezí 1 až 10^4 . Pro vzduch má hodnotu 1, pro některé izolanty až 500.

Permitivita izolantu $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, kde **permitivita vakua ϵ_0** = $8,859 \cdot 10^{-12}$ $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$.

Dielektrikum je izolant, který má schopnost polarizace (tj. být polarizován). Tedy všechna dielektrika jsou izolanty, ale ne všechny izolanty jsou dielektrika.

Polarizace dielektrika Základními stavebními jednotkami dielektrika jsou molekuly, atomy nebo ionty. Jejich vnitřní i vnější uspořádání může být, pokud jde o rozmístění el. nábojů, zásadně dvojího druhu. Elektrické náboje v dielektriku, i když dielektrikum není ve vnějším el. poli, jsou rozmístěny tak, že buď **nevytváří**, nebo **vytváří elementární el. dipóly**. V prvním případě mluvíme o **dielektrikách nepolárních**, v druhém o **dielektrikách polárních**. Vložíme-li nepolární dielektrikum do vnějšího el. pole, změní se pohyb el. nabitých částic v molekulách, atomech či iontech tvořících jeho krystalovou mřížku tak, že se v něm vytvoří elementární el. dipóly. Říkáme, že je dielektrikum polarizováno.

Působením elektrického pole na dielektrikum s **nepolárními molekulami** přestává být těžiště kladných a záporných nábojů společné; neutrální molekuly vytvářejí elektrické dipóly a získávají elektrický moment.

V dielektriku s **polárními molekulami**, vyznačujícím se trvalým elektrickým momentem, se účinkem elektrického pole natačejí jednotlivé dipóly ve směru elektrického pole. Původní trvalý elektrický moment se zvětšuje o přidaný moment.

Velikost **polarizace dielektrik** závisí na jeho struktuře a na velikosti intenzity vnějšího elektrického pole; posuzuje se podle elektrické indukce D . Po zániku elektrického pole se částice vracejí do původní polohy. Pohybem částic vzniká až do okamžiku rovnováhy elektrický tzv. **posuvný proud**. Přitom dochází v dielektriku ke ztrátám energie.

Rozlišujeme několik druhů polarizace. Některé z nich probíhají rychle, pružně, jako např. **pružná polarizace**, jiné probíhají pomalu jako např. **relaxační polarizace**. S polarizací dielektrika souvisí některé jevy, jako např. elektrostrikce a piezoelektrický jev.

Polarizace dielektrika - vzájemný posun elektrického těžiště jádra a elektronového obalu atomu. Vzniká mezi vodivými elektrodami kondenzátoru, po zániku elektrického pole se molekuly vracejí do svých původních poloh. Druhy polarizace:

1. **pružná polarizace** – elektronová (posun jader obalů), iontová (posun iontů), nezávislá na teplotě a kmitočtu,
2. **relaxační polarizace** – působením el. pole dojde k přechodu z nepolarizovaného do polarizovaného stavu,
3. **mezivrstevná** – nejpomalejší,
4. **spontánní** – samovolná, náhodné uspořádání až vnějším el. polem,
5. **rezonanční** – při vysokých kmitočtech.

Elektrická vodivost dielektrik je způsobena volně se pohybujícími částicemi s elektrickým nábojem. Těmito částicemi jsou především ionty příměsí a nečistot, u izolantů s iontovou vazbou též ionty uvolněné z vlastní mřížky. Příčinou vodivosti jsou pohybující se elektrony, které naráží na neutrální částice, které ionizují.

Působením silného elektrického pole může dojít k **průrazu dielektrika**. Uvnitř dielektrika se vytvoří vodivé spojení, kterým může procházet elektrický proud. Po dráze elektrického proudu se díky velké elektrické síle vytrhují elektrony z atomů nebo molekul. Může dojít k trvalému nebo k dočasnému poškození dielektrika.

Velikost maximálního elektrického pole, při němž ještě nedojde k průrazu, se nazývá **elektrická pevnost E_p** , a závisí na velikosti ionizační práce, potřebné k ionizaci (uvolnění elektronu z atomu) [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]. U běžných izolantů v rozmezí 3 – 15 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$. Vzduch má pouze $3\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$, některé druhy polystyrénu podobně jako slída více než 100 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$.

Tab. 11.1 Hodnoty elektrické pevnosti E_p pro některá dielektrika

Látka	Vzduch	Sklo	Papír	Polystyren
E_p [10^6 V·m ⁻¹]	3	14	30	50

Možnost průrazu též charakterizuje **průrazné napětí**, které udává nejmenší velikost napětí, které způsobí průraz při dané tloušťce dielektrika.

Průraz dielektrika – při zvyšování napětí nad přípustnou mez dochází k průrazu.

1. **Elektrický průraz** nastává při nárazové ionizaci způsobené uvolněnými elektrony při velké intenzitě el. pole. Izolant ztrácí své schopnosti a stává se elektricky vodivým.
2. **Tepelný průraz** – následkem velkých dielektrických ztrát se materiál zahřívá, nestačí odvádět vzniklé teplo povrchem.

Dielektrickými ztrátami se označuje část elektrické energie, která se při působení elektrického pole v dielektriku rozptýluje, mění se v teplo, čímž se dielektrikum ohřívá. Dielektrické ztráty vznikají při působení stejnosměrného nebo střídavého napětí. **Činitel dielektrických ztrát $\tan \delta$** je bezrozměrná veličina. U izolantů je v rozmezí 10^{-5} až 10^{-1} . Malou hodnotu 10^{-5} mají plyny (vzduch). Běžně používané izolanty mají činitel ztrát v rozmezí 10^{-4} až 10^{-1} (slída $2 \cdot 10^{-4}$, tvrdý papír až $1000 \cdot 10^{-4}$).

Elektrostricke. S polarizací bývá často spjata jistá **deformace dielektrika**. Tato deformace nezávisí na smyslu použitého vnějšího el. pole a nazývá se elektrostricke. Elektrostricke je obecnou vlastností a není podmíněna žádnou zvláštní strukturou dielektrika. Můžeme se s ní setkat u amorfních látek, kapalin a plynů, u nichž se projevuje objemovými změnami. **Elektrostricke** se tedy vyznačuje změnou geometrických rozměrů dielektrika následkem polarizace. Např. destička z křemene, vložená mezi dvě elektrody se působením elektrického pole zkracuje nebo prodlužuje. Ve střídavém elektrickém poli se tato destička rozkmitá.

Piezoelektrický jev se projevuje u některých dielektrik při jejich mechanickém namáhání tlakem, tahem, ohybem nebo krutem. **Piezoelektrický jev** vzniká při mechanickém namáhání krystalu, což vyvolává na jeho plochách el. náboje, dochází k jeho polarizaci. Piezoelektrického jevu se využívá např. v krystalových snímačích (přenoskách apod.).

Piezoelektrika – dielektrika polarizovatelná vnějším mechanickým napětím.

Pyroelektrický jev – u některých krystalických dielektrik se setkáváme se spontánní elektrickou polarizací. Elektrické dipóly, utvořené z iontů v jejich krystalové mřížce, se při ní vlivem vzájemného působení orientují v určitých oblastech krystalu souhlasným směrem, i když nejsou vloženy do vnějšího elektrického pole. U takových krystalů (např. turmalínu) můžeme pozorovat, že při jejich zahřátí nebo ochlazení vzniknou na jejich plochách elektrické náboje. Říkáme, že tyto krystaly jsou pyroelektrické a popsány úkaz se nazývá pyroelektrický jev.

Pyroelektrika – pevná dielektrika, která jsou samovolně polarizovatelná.

Elektret – u některých látek lze dosáhnout uměle i permanentní polarizace. Vhodnou látku, např. karnaubský nebo včelí vosk, pryskyřici, plexisklo apod., roztavíme a současně ji vystavíme (zpravidla mezi deskami kondenzátoru) vlivu dosti silného stejnosměrného elektrického pole. Po zchladnutí, i když odstraníme vnější elektrické pole, můžeme pozorovat po dosti dlouhou dobu na koncových plochách dielektrika elektrické náboje. Pro tyto látky, které představují svými vlastnostmi jakousi obdobu permanentního magnetu, se vžil označení elektret.

Fyzikální vlastnosti izolantů a dielektrik:

Tepelné vlastnosti Tepelné namáhání izolantu vede k zhoršení jeho elektrických a mechanických vlastností. Dochází k narušení struktury, popř. i tvaru izolantu a hlavně k rychlejšímu stárnutí, které se projevuje zejména u organických izolantů. Trvalá tepelná odolnost je vyjádřena maximálně přípustnou teplotou, při které může izolace pracovat přiměřeně dlouhou dobu. Podle této vlastnosti se izolanty rozdělují do teplotních tříd. Na stárnutí závisí doba života izolantu a tím i doba elektrického zařízení s ohledem na jeho spolehlivost a bezpečnost.

Měrný vnitřní a měrný povrchový odpor ρ_v, ρ_p [$\Omega \cdot m$]. U izolantů je v rozmezí 10^6 až 10^{18} $\Omega \cdot m$. Velkou rezistivitu má např. jantar 10^{15} až 10^{17} $\Omega \cdot m$. Čím větší je rezistivita, tím lepší je izolant.

Měrné teplo c [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] je potřebné pro stanovení teploty izolace vinutí, které dosáhne náhle např. při zkratu. Měrné teplo slídy je $860 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, vodíku $14350 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

Měrná tepelná vodivost [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] je měřítkem schopnosti izolantu převádět teplo ve směru tepelného spádu. Např. u elektrických strojů izolace odvádí teplo vzniklé ztrátami ve vinutí. Měrná vodivost vzduchu je $0,025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, slídy $0,36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, asfaltu $0,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Měrná teplotní vodivost a [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] udává, jakou rychlostí se v látce vyrovnává teplotní rozdíl.

Teplotní součinitel délkové roztažnosti λ [K^{-1}] udává poměrnou změnu délky látky při jejím ohřátí o 1°C . U křemenného skla je $0,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, u polyamidů $100\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Mechanické vlastnosti izolantů se zjišťují při vyhodnocování mechanických zkoušek kovů. Posuzují se vlastnosti, které jsou vyjádřeny mechanickými veličinami. Uvádí se pevnost v tahu nebo tlaku, tvrdost... Mechanické veličiny se stanovují podle druhu izolantu pomocí různých tvarů zkušebních vzorků, jako např. válečky (keramika), pásky (papír, tkanina) nebo hranolky (tvrzený papír).

K dalším charakteristickým vlastnostem izolantů patří viskozita, hustota, objemová hmotnost, tažnost, pevnost v kroucení, odolnost proti štěpení, odolnost proti žáru, proti elektrickému oblouku, bod vzplanutí, bod zápalu, bod měknutí, nasákavost aj.

Základní třídění izolantů podle:

skupenství: pevné (např. keramika), kapalné (např. olej, lak), plynné (vzduch).

původu: A) anorganické: jsou to většinou sloučeniny křemíku (např. slída, sklo, azbest).

B) organické: obsahují vždy uhlík

1. rostlinné (celulóza, papír),
2. živočišné (hedvábí, včelí vosk),
3. syntetické (reaktoplasty, termoplasty, elastomery).

vzniku: 1. přírodní,
2. syntetické.

11.2 CHARAKTERISTIKY IZOLANTŮ A DIELEKTRIK

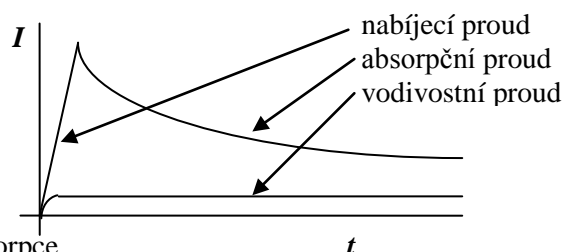
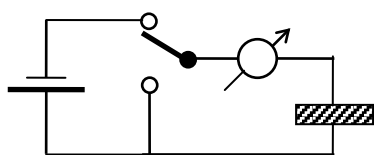
Zcela obsazen valenční pás, $\Delta W > 3\text{eV}$.

Při $T = 0 \text{ K}$ - žádné volné nosiče náboje.

Při $T > 0 \text{ K}$ - elektrická vodivost roste exponenciálně.

Tepelný pohyb částic, náhodnými reakcemi může elektron získat energii $> \Delta W \rightarrow$ přechod do vodivostního pásu (generace nosičů náboje).

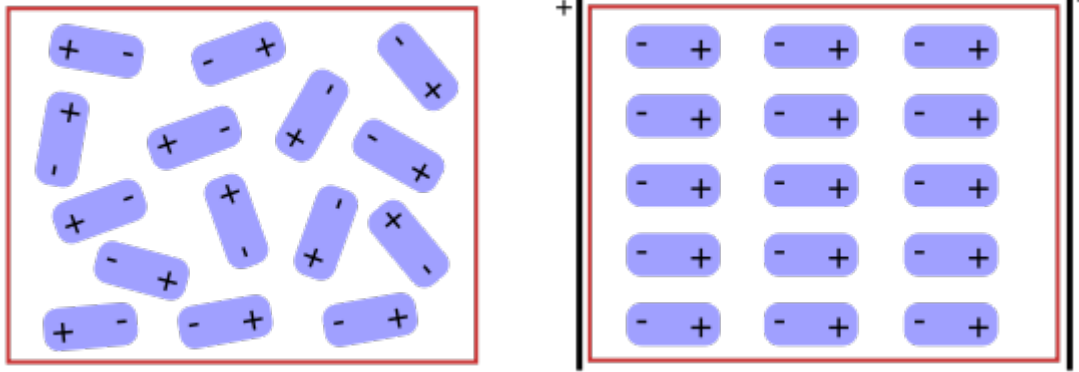
Dielektrická absorpce:



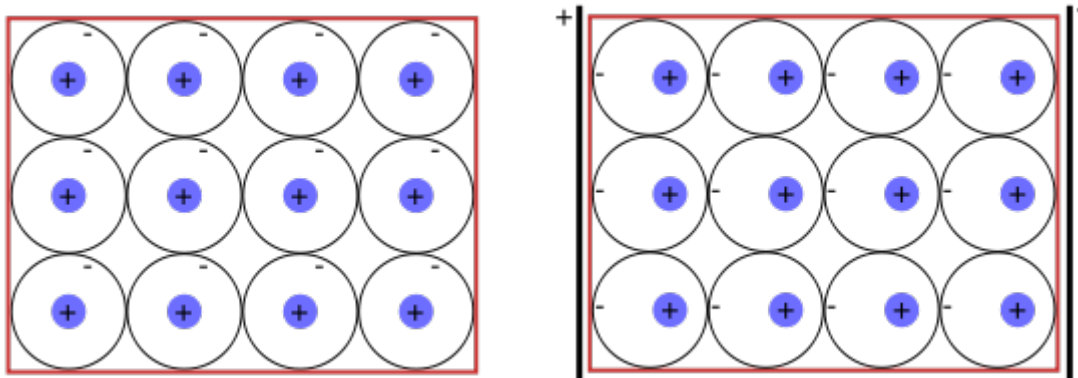
Obr. 11.1 Princip dielektrické absorpce

Polarizace dielektrik

Vložení izolantu do elektrického pole nastává jev, který se nazývá **polarizace dielektrika**. Při polarizaci se z atomů nebo molekul dielektrika (**nepolární** dielektrikum) působením přitažlivé a odpuzivé elektrické síly stanou elektrické dipóly – dojde k **nesymetrickému** rozložení částic s elektrickým nábojem uvnitř atomů nebo molekul (blíže k jedné straně elektrony, blíže ke druhé straně jádro atomu). Taková polarizace se nazývá **atomová polarizace**. Některé látky (**polární** dielektrika, např. voda) obsahují elektrické dipóly i bez působení vnějšího elektrického pole. Jejich směr je ale chaotický a při polarizaci dojde pouze k uspořádání dipólů do jednoho směru. Taková polarizace se nazývá **orientační polarizace**.



Obr. 11.2 Schéma polárního dielektrika v elektrickém poli



Obr. 11.3 Schéma nepolárního dielektrika v elektrickém poli

Pohyb vázaných nábojů vlivem elektrického pole, orientace dipólových molekul ve směru el. pole. Míra polarizace dielektrika - **permittivita**.

Všechny elektrické dipóly mají při polarizaci stejnou polaritu opačnou k polaritě vnějšího elektrického pole. Tím se velikost vnějšího elektrického pole zmenšuje. Poměr intenzity E_0 vnějšího elektrického pole k intenzitě výsledného elektrického pole E udává relativní permittivita dielektrika ϵ_r :

$$\epsilon_r = E_0 / E \quad (11.1)$$

Chyba! Záložka není definována. Relativní permittivita kondenzátoru:

$$\epsilon_r = C_x / C_0,$$

(11.2)

kde C_x je kapacita kondenzátoru s dielektrikem a C_0 je kapacita vakuového kondenzátoru.

Druhy elektrické polarizace:

- | | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| 1) deformační
(pružná) | - elektronová
- iontová |
| 2) relaxační | - dipólová
- iontová relaxační |
| 3) objemová
(migrační) | - mezivrstevová
- vysokonapěťová |
| 4) zvláštní | - spontánní
- rezonanční |

Deformační (pružná) polarizace

Velmi rychlé, bezztrátové vychýlení pružně vázaných nábojů (elektronů, iontů) na malé vzdálenosti. Deformační polarizace probíhá bez ztrát energie v dielektriku, prakticky nezávisí na teplotě ani na kmitočtu.

Elektronová polarizace

Elektronová polarizace se projevuje u všech izolantů posunutím jader atomů i elektronů v atomovém obalu. Doba ustálení $\tau = 10^{-15}$ až 10^{-13} s. Elektronová polarizace nezávisí na teplotě. ϵ_r s teplotou mírně klesá.

Iontová polarizace

Při iontové polarizaci, vyskytující se především v izolantech s iontovou vazbou, se posouvají kladné a záporné ionty. U iontových látek (elektrostatické síly), doba ustálení $\tau = 10^{-13}$ až 10^{-12} s. Nezávisí na frekvenci, na teplotě však závisí. S rostoucí teplotou se zvětšují vzdálenosti atomů \rightarrow vzrůstá polarizovatelnost.

Relaxační polarizace

Vyskytuje se u izolantů, jejichž polární částice, např. dipólové molekuly nebo ionty, přecházejí při působení elektrického pole postupně z nepolarizovaného do polarizovaného stavu. Relaxační polarizace je teplotně závislá. Dochází při ní ke ztrátám energie v dielektriku.

Dipólová relaxační polarizace

Vzniká v polárních plynech a kapalinách s dipólovými molekulami. Orientace dipólů ve směru E je rušena tepelným pohybem.

Iontová relaxační polarizace

U dielektrik s nepravidelně uspořádanými ionty, např. amorfni struktury: anorganická skla a keramika se skelnou fází. Polarizace iontů v mezerách struktury. Exponenciální časový průběh (náběh i odeznění). Teplotní závislost - vzrůstá počet polarizovaných iontů).

Objemová polarizace

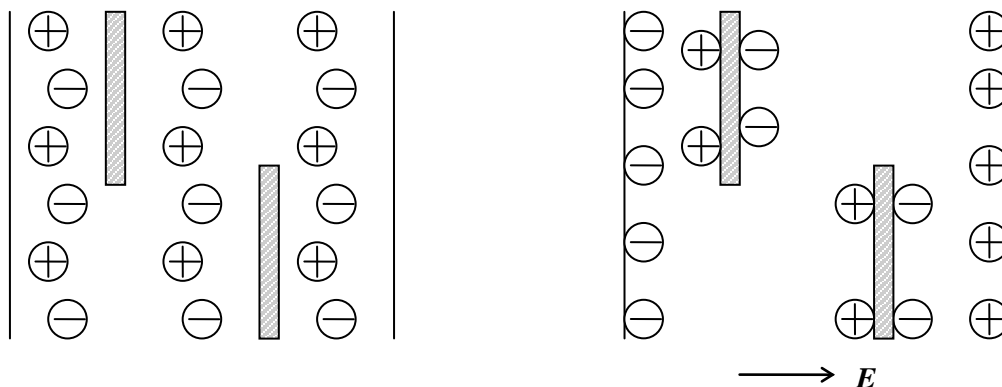
Pohyb volných nábojů (migrační polarizace). U látek s nehomogenní strukturou - na rozhraní hromadění nosičů \rightarrow prostorový náboj.

Mezivrstevná polarizace

Vyskytuje se u slídivých a vrstevnatých izolantů (lepenky, impregnovaný papír, relanex, ...).

Vysokonapět'ová polarizace

Vzniká při vysokém ss. napětí u izolantů s unipolární vodivostí (\oplus ionty u anorganických skel). Působením vysokého napětí dojde k uvolnění a pohybu nosičů směrem k elektrodě, u opačné elektrody vzniká ochuzená vrstva \rightarrow nerovnoměrné rozložení náboje.



Obr. 11.4 Princip vzniku mezivrstevné polarizace

Spontánní polarizace

U dielektrik s doménovou strukturou (feroelektrika) jsou domény uspořádány chaoticky. Působením \vec{E} \rightarrow orientace teplotně závislá: Curieova teplota T_c .

Závislost na \vec{E} :
- nelineární,
- dielektrická hystereze,
- nasycení.

Rezonanční polarizace

Při velmi vysokých kmitočtech (viditelná oblast). Frekvence je srovnatelná s vlastními kmitů částic.

Dielektrika podle druhu polarizace

- nepolární (neutrální) izolanty: látky s kovalentními vazbami bez dipólového momentu, jen elektronová polarizace,
- polární izolanty: kovalentní vazby s dipólovým momentem, elektronová a dipólová polarizace,
- iontové krystaly: elektronová a iontová polarizace,
- amorfni iontové izolanty: elektronová, iontová a relaxační polarizace,
- ferroelektrika: elektronová, iontová a spontánní polarizace.

Permitivita plynů

Vlastnosti plynů: malá hustota → malá permitivita (velmi slabá polarizace), $\epsilon_r \cong 1$.

Permitivita vzduchu: $\epsilon_r = 1,00058$.

Permitivita kapalin

Izolanty - pouze kapaliny s vazbou kovalentní.

Neutrální - pouze elektronová polarizace, $\epsilon_r \sim 2$ až 2,5.

Polární - elektronová + dipólová polarizace $\epsilon_r \sim 3$ až 6,5.

ϵ_r závisí na teplotě a na frekvenci.

Permitivita tuhých izolantů závisí na druhu polarizace:

Nepolární - pouze elektrická polarizace, $\epsilon_r \approx 1,8$ až 2,5. Nezávisí na frekvenci, málo na teplotě (viz kapaliny).

Iontové - elektronová + iontová polarizace, ϵ_r různá,

iontové krystaly - ϵ_r roste s teplotou,

amorfni látky - ϵ_r velká (iontová relaxační polarizace).

Polární izolanty - elektronová + dipólová relaxační polarizace (jako polární kapaliny).

Ferroelektrika - jako iontové látky + spontánní polarizace → velká ϵ_r , teplotní závislost – Curieův bod T_c .

Pod T_c $\epsilon_r \approx 1000 \div 10000$, dielektrická hystereze. Materiály: **BaTiO₃**, keramické látky.

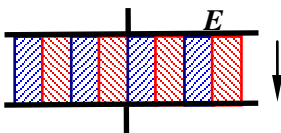
Polarizace složených dielektrik

Vrstvené dielektrikum

E rovnoběžné s vrstvami

$$\epsilon = x_1 \epsilon_1 + x_2 \epsilon_2$$

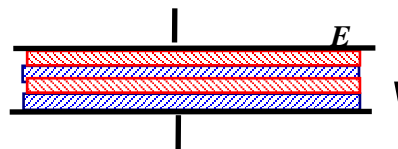
kde x_1, x_2 jsou objemové podíly jednotlivých vrstev.



E kolmé na směr vrstev

$$1/\epsilon = x_1/\epsilon_1 + x_2/\epsilon_2$$

(11.3)



Obr. 11.5 Příklady složených dielektrik

Neuspořádaná struktura

$$\ln \epsilon = x_1 \ln \epsilon_1 + x_2 \ln \epsilon_2, \text{ např. pěnové látky}$$

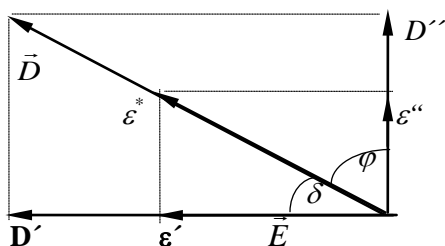
(11.4)

Polarizace v střídavém el. poli

Při vyšší rychlosti změny elektrického pole – zpoždění polarizace za \vec{E} → zdroj dielektrických ztrát

$$\text{časově proměnné el. pole: } \vec{E} = E_o e^{j\omega t} \quad (11.5)$$

$$\text{indukce se zpožděním: } \vec{D} = D_o e^{j(\omega t - \delta)} \quad \delta \dots \text{ztrátový úhel dielektrika} \quad (11.6)$$



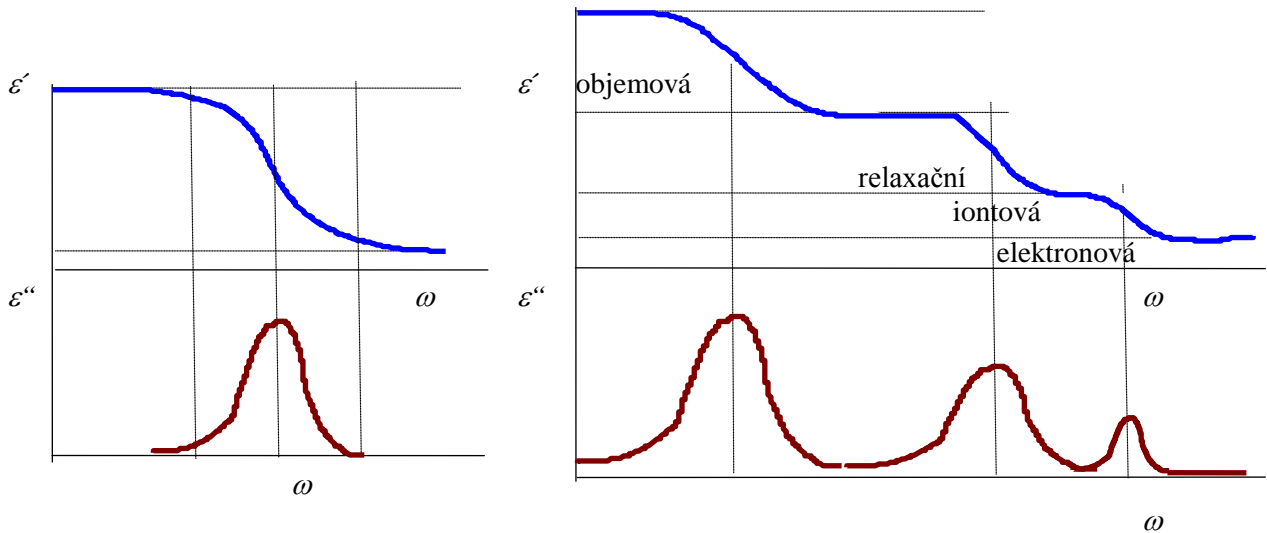
$$\text{Protože } \vec{D} = \epsilon^* \vec{E}, \text{ je } \epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'', \quad (11.7)$$

kde ϵ^* je komplexní permitivita.

$$\text{Obvykle } \vec{D} = \epsilon_o \epsilon^* \vec{E}, \text{ pak } \epsilon' = \epsilon_r, \epsilon'' = \epsilon_r \text{ tg } \delta. \quad (11.8)$$

ϵ_r - relativní permitivita, frekvenčně závislá.

Obr. 11.6 Princip polarizace v střídavém el. poli



Obr. 11.7 Závislost ε^* na frekvenci

Dielektrické ztráty představují

- ztráty v dielektriku při působení elektrického pole,
- ztráty způsobené pohybem nábojů (volných i vázaných),
- nehomogenita dielektrika,
- částečné výboje.

- Stejnoseměrné pole - hlavně vodivostní ztráty $P_z = R_i I^2 = \frac{U^2}{R_i}$ (11.9)

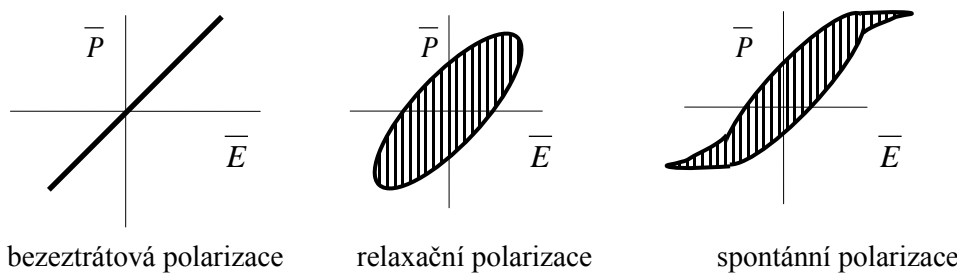
- Střídavé pole - mnohem větší ztráty:
Vodivostní ... všechny druhy izolantů,
Polarizační ... ztrátové druhy polarizace,
Ionizační ... plyny a plynové dutinky.

Vyjádření ztrát: - ztrátový činitel $\text{tg } \delta$,
- ztrátový výkon P_z [W],
- měrné dielektrické ztráty p_z [W·m⁻³].

Hlavní druhy dielektrických ztrát:

- **Vodivostní:** U všech izolantů (volné nosiče náboje) Jouleovy ztráty, předávání kinetické energie nosičů vázaným atomům → vznik tepla. Paralelní náhradní obvod; P_z nezávisí na f ; $\text{tg } \delta$ klesá. Teplotní závislost exponenciálně roste s vodivostí.

- **Polarizační:** u dielektrik se ztrátovými druhy polarizace.



Obr. 11.8 Dielektrické ztráty při různých druzích polarizace

Ztráty jsou úměrné ploše hysterezní smyčky, ovlivňování tepelného pohybu částic.

U relaxační polarizace – maximum $\text{tg } \delta$ při teplotní a frekvenční závislosti :

U vrstvených izolací - ztráty mezivrstvou polarizací.

U feroelektrik - teplotní závislost (T_c).

Rezonanční ztráty - mimo oblast technických kmitočtů (IR oblast).

- **Ionizační** : u plynů nad kritickou hodnotou el. pole, též v dutinách pevných izolantů.

Dielektrické ztráty v plynech:

Pro nízká napětí U jen malé vodivostní ztráty: $\rho = 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$, $\epsilon_r = 1$.

Po překročení ionizačního napětí - ionizace (vzroste el. vodivost γ) - ionizační ztráty.

Totéž u nehomogenních pevných izolantů s dutinkami, v nich nastávají částečné výboje - nebezpečné u VN zařízení.

Dielektrické ztráty v kapalných izolantech:

Nepolární izolanty (kovalentní vazby) - jen vodivostní ztráty, rozhodující je čistota materiálu.

Na frekvenci nezávisí, s teplotou T exponenciálně rostou - transformátorový a kondenzátorový olej.

Polární kapaliny (kovalentní polární vodivost) - vodivostní + polarizační ztráty, vodivost větší (rozpouští dipólové nečistoty) než u kapalin.

Závislost na T a f (viz polarizační ztráty) kabelový impregnant, syntetická izolace.

Dielektrické ztráty v pevných izolantech: všechny druhy ztrát, záleží na typu izolantu.

Neutrální pevné izolanty - jen pružná polarizace.

Ztráty vodivosti jsou malé (hlavně nečistoty), vhodné pro vf. aplikace - polymery (PE, PP, PS).

Polární pevné izolanty - dipólová polarizace.

Ztráty jako polární kapaliny, rozptyl relaxačních dob, většina technických izolantů, makromolekulární látky: kaučuk, celulóza, PVC, PA, PMMA, epoxidy.

Iontové krystaly - pružné polarizace, jako neutrální izolant, vodivostní ztráty - nečistoty + poruchy mřížky, vliv T .

Materiály: slída, křemen, NaCl, korund (Al_2O_3).

Iontové amorfní látky - pružné polarizace + iontová relaxační.

$\text{tg } \delta$ roste s T exponenciálně, vzrůst koncentrace volných iontů - skla, skelné keramiky.

Feroelektrika - pružné polarizace + spontánní polarizace.

Neomogenní izolační materiály - ztráty jednotlivých složek i mezivrstvou polarizací hlavně při nízkých kmitočtech.

Elektrická vodivost izolantů

Reálné izolanty mají konečnou rezistanci (el. odpor).

Hlavně iontová vodivost - nečistoty, vlastní ionty; poměrně málo volných elektronů.

Elektrická vodivost plynů

Plyny jsou za normálních podmínek dobré izolanty.

Nad kritickou hodnotou el. pole - nárazová ionizace - samostatná vodivost.

Nesamostatná vodivost - působením vnějších ionizačních vlivů:

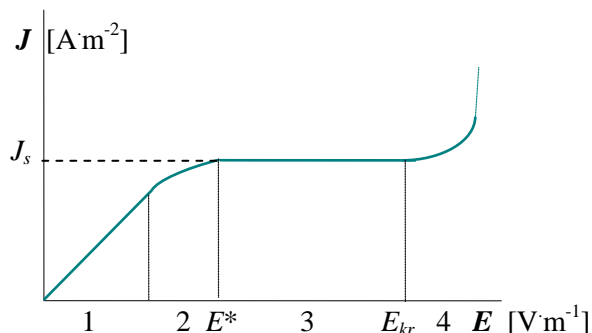
Nárazová ionizace předání kinetické energie W_K částice (elektron, záření α , β) atomu \rightarrow uvolnění elektronu
podmínka: $m v^2 / 2 \geq W_i$

Fotoionizace absorpce fotonu (záření γ , rentgenové záření)
podmínka: $h \nu \geq W_i$

Teplná ionizace při vysokých teplotách srážkami molekul, absorpcí tepelného záření

Povrchová emise uvolňování elektronů z povrchu elektrod, energie buď tepelná nebo záření působící na povrch katody.

Současně s ionizací nastává **rekombinace** – ionty se mění v neutrální částice.7



- 1.oblast – lineární závislost J na E – Ohmův zákon, malá část iontů dopadne na elektrody (malé \bar{E}),
2. přechodová oblast,
3. oblast – nasycený proud – všechny volné ionty dopadnou na elektrody, velikost J_s závisí na vnější ionizaci,
4. oblast – růst $J \rightarrow$ vznik výboje, oblast lavinového násobení nosičů.

Obr. 11.9 Závislost proudové hustoty plynu na intenzitě elektrického pole ($T = \text{konst.}$)

Závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole, charakterizující vodivost ionizovaného plynu, je na obr. 11.11. V přímkové části oblasti 1 platí Ohmův zákon. V elektrickém poli se dává do pohybu stále více volných nosičů náboje. V oblasti 3 se dosáhne nasyceného stavu, kdy počet volných nosičů náboje zůstává stálý. Zvětšováním napětí se však zvětšuje jejich rychlost až při kritické intenzitě pole E_{kr} začíná oblast nárazové ionizace. V oblasti 4 proudová hustota prudce stoupá, nesamostatná vodivost přechází v samostatnou, dochází k průrazu.

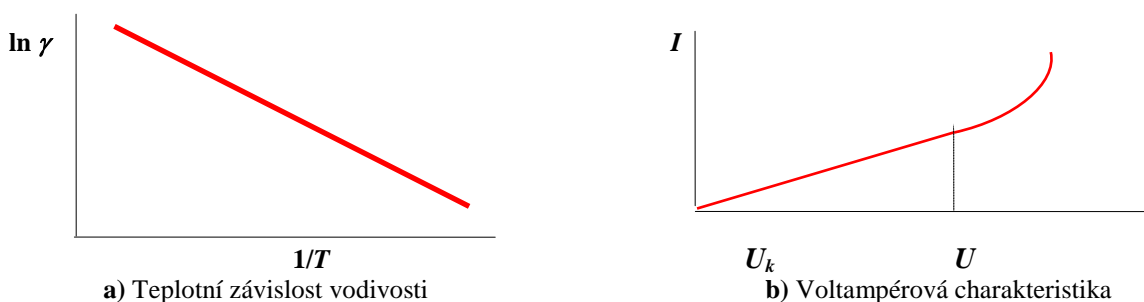
Elektrická vodivost kapalných izolantů

s kovalentní vazbou, dostatečně čisté, v kapalinách velká pohyblivost částic.

Polární izolanty - disociace vlastních molekul → větší vodivost,
 - rozpouštějí nečistoty → větší vodivost

El. vodivost závisí na teplotě podle Arrheniovy rovnice:

$$\gamma = A \exp^{-a/RT} \quad A, a \dots \text{konstanty} \quad (11.10)$$



Obr. 11.10 Elektrické vlastnosti kapalných izolantů

Elektrická vodivost kapalin závisí na viskozitě η

Waldenovo pravidlo:

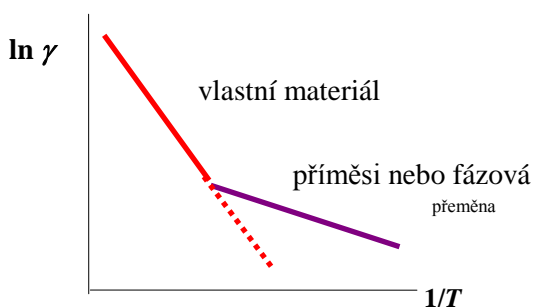
$$\eta \gamma = \text{konst.} \quad (11.11)$$

Poznámka: Neplatí pro silně znečištěné kapaliny.

Při velmi vysokých hodnotách E není γ konstantní – odchylka od Ohmova zákona. Zvyšuje se koncentrace nosičů vlivem silného el. pole.

Elektroforetická vodivost - Nositeli náboje jsou velké koloidní částice, v elektrickém poli se pohybují jako při elektrolyze, ale bez chemických změn na elektrodách – vyskytuje se hlavně u minerálních olejů.

Elektrická vodivost pevných izolantů



Vodivost způsobena:

- ionty vlastního izolantu,
- ionty nečistot (příměsí),
- elektrony (v silných elektrických polích).

Obr. 11.11 Závislost $\ln \gamma = f(1/T)$

Závislost el. vodivosti na teplotě (Arrheniova rovnice):

$$\gamma = A \exp^{-a/RT}, \quad (11.12)$$

Parametry a, A definují konkrétní materiál pevného izolantu.

Nepolární látky - vlastní molekuly nedisociují, vysoké $\rho = 10^{14} \Omega \cdot m$ (parafín, polyetylén, ...).

Iontové krystaly - volné nosiče z poruch krystalické mřížky.

Amorfni iontové látky - γ závisí na struktuře a složení (skla anorganická).

Makromolekulární látky- γ závisí zejména na technologii (zbytky tvrdidel, vulkanizace, stárnutí, ...).

Povrchová elektrická vodivost

Není přesně definována, nelze přímo měřit.

Ovlivněna: relativní vlhkostí,
povrchovým napětím vůči vodě - hydrofobní látky,
- hydrofilní látky (smáčivé),
čistotou a kvalitou povrchu.

Způsobena hlavně vodním filmem na povrchu.

Zmenšení povrchové vodivosti:

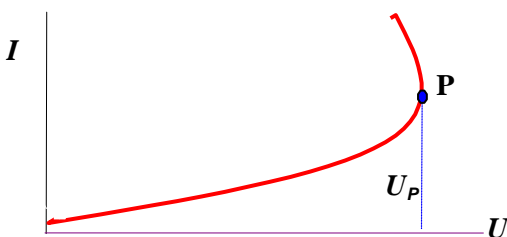
- odstranění povrchové vodní vrstvy,
- odstranění nečistot,
- změna povrchových vlastností (leštění, lakování, ...).

Elektrická pevnost izolantů

Jedna ze základních charakteristik izolantů. Izolant nevede elektrický proud jen do určité hodnoty intenzity el. pole, po překročení kritické hodnoty růst proudu i při poklesu napětí (viz obr. 11.14):

Stadia elektrického průrazu:

1. Prvotní stadium - prudký vzrůst elektrické vodivosti (různé mechanismy).
2. Druhotné stadium - po vlastním průrazu degradace izolantu (v pevných izolantech trvalá) závisí na podmínkách průrazu (typ izolantu, výkonnost zdroje).



V bodě P platí $dI/dU \rightarrow \infty$ - průraz izolantu.

U_p - průrazné napětí,

E_p - elektrická pevnost, $E_p = U_p / d$ (11.13)

d - tloušťka vrstvy izolantu.

Obr. 11.12 Vznik elektrického průrazu

E_p závisí na - druhu, tloušťce a homogenitě izolantu,
- vlhkosti, obsahu nečistot,
- tvaru elektrického pole, kmitočtu a průběhu napětí,
- době působení napětí na izolant,
- teplotě izolantu i okolí, na odvodu tepla,
- předchozích dějích v izolantu \rightarrow nelze pokládat za materiálovou konstantu.

Průraz - výboj v tuhém izolantu, trvalé zhoršení vlastností.

Přeskok - výboj v plynném nebo kapalném izolantu, přechodné zhoršení vlastností.

Elektrická pevnost plynů

E_p asi o 1 řád nižší než kapalná a pevná izolanty.

Přeskok - nárazová ionizace (volné elektrony) a fotoionizace.

Laviny elektronů vzniklých nárazovou ionizací.

Samostatný výboj - sekundární elektrony vzniklé dopadem kladných iontů na katodu.

Proudová hustota je způsobená vnějšími ionizačními činiteli.

Samostatný výboj trvá i bez vnějších ionizačních činitelů.

El. pevnost v homogenním poli

Homogenní pole - rovinné elektrody,
- kulové elektrody.

E_p závisí na - vzdálenosti elektrod,
- hustotě plynu (na tlaku p při $T = \text{konst.}$).

Průraz plynných izolantů

Charakter průrazu: čistě elektrický průraz. Průraz podmíněn nárazovou ionizací a následným vytvářením lavin elektronů (a kladných iontů). Počáteční napětí výboje se v homogenním poli ztotožňuje s napětím průrazným (zápalným); v silně nehomogenním poli je počátečním to napětí, při němž se objeví výboj korónou.

Základní klasifikace:

Nesamostatný výboj

1. druhu (vnější zdroj ionizace),
2. druhu (emise elektronů z katody).

Samostatný výboj.

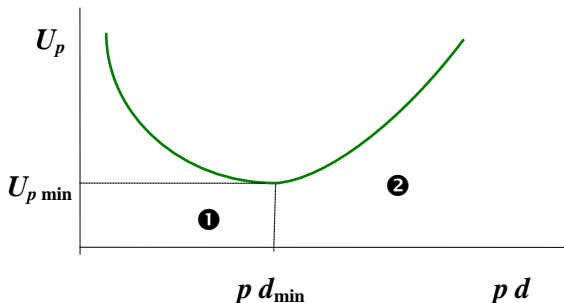
Činitele ovlivňující velikost elektrické pevnosti

Tlak plynu – viz obr. 11.15

Paschenovy zákony:

1. U_p v homogenním poli je funkcí p (tlak plynu) a d (vzdálenost elektrod) a závisí na frekvenci.
2. Zmenší-li se vzdálenost elektrod n -krát a současně se n -krát zvýší tlak, resp. naopak, průrazné napětí se nemění.

Stoletovův jev: Každému plynu přísluší vlastní dvojice údajů $U_{p \min}$ a $(p d)_{\min}$ – obr. 11.15.



- 1 malý tlak \rightarrow velká střední volná dráha $\lambda_{stř}$,
malá pravděpodobnost ionizace ,
- 2 velký tlak \rightarrow malá $\lambda_{stř}$,
molekuly nemohou získat energii potřebnou k ionizaci
minimum - charakteristické pro každý plyn,
pro vzduch $U_p = 300 \text{ V}$, $d \sim 10^{-2} \text{ mm}$.

Obr. 11.13 Vliv tlaku a tloušťky dielektrika na el. průraz (Paschenova křivka)

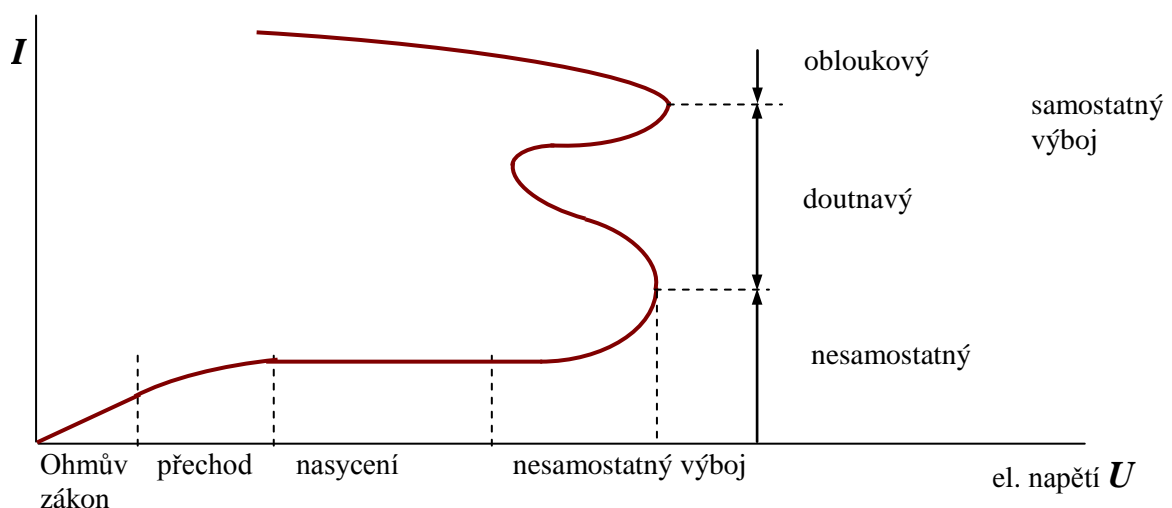
El. pevnost v nehomogenním poli

Nehomogenní pole: - mezi dvěma hroty,
- mezi hrotem a deskou,
- dráty elektrického vedení,
- kulové elektrody.

Vznik částečného výboje - koróny \rightarrow ztráty na elektrickém vedení a rušení.

Doutnavý výboj - za nízkého tlaku, malá hustota proudu, vysoké napětí, studené elektrody, světelné záření.

Obloukový výboj - vyšší tlak, vysoká proudová hustota, nízké napětí, malý průřez oblasti výboje,
vysoká teplota katody ($10^3 - 10^4 \text{ K}$), intenzivní svítivost,
využití - obloukové pece, svařování, osvětlovací technika.



Obr. 11.14 Vznik různých druhů výbojů v plynech

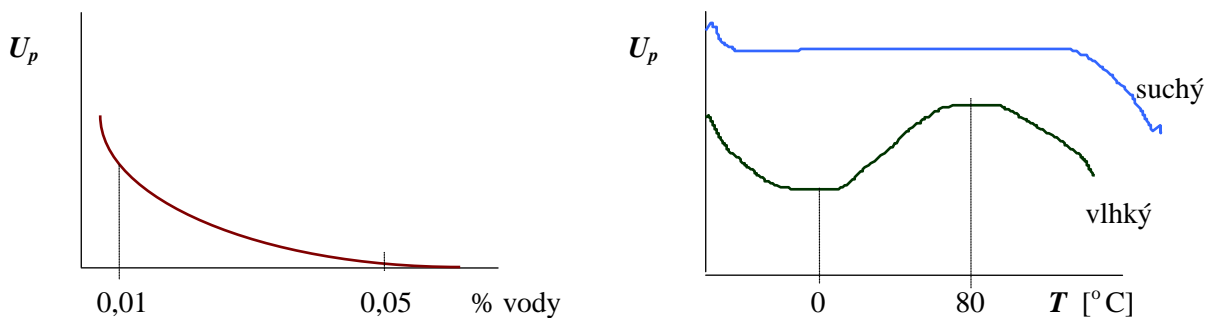
Elektrická pevnost kapalných izolantů

Větší než u plynů, různý mechanismus přeskoku, výsledná hodnota závisí na množství a charakteru nečistot.

Výboj vzniká v místech zvýšené koncentrace nečistot.

Vliv materiálu a povrchu elektrod.

Extrémně čisté kapaliny - U_p nezávisí na teplotě a tlaku, době působení napětí, hlavní úloha elektronů.
 Technický čisté kapaliny $\gamma \sim 10^{-15}$ až $10^{-17} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.



Obr. 11.15 Závislost obsahu vody a teploty na U_p pro transformátorový olej

- Vliv: pevných nečistot - snížení U_p ,
 plynných bublinek - závislost U_p na tlaku,
 rozpuštěné (rozptýlené) vody - závislost U_p na teplotě.
- Vliv elektrod - emise elektronů z katody,
 - vnášení plynů a nečistot.

Elektrická pevnost pevných izolantů

Základní druhy průrazu:

a) čistě elektrický průraz

U_p nezávisí na teplotě a době působení U , závisí na homogenitě izolantu a elektrického pole.
 Sledování v homogenním elektrickém poli při vyloučení tepelného průrazu a stárnutí izolantu, rychlý průběh ($t \sim 10^{-7}$ s) - nárazová ionizace e^- (lavinový efekt).
 E_p nezávisí na tloušťce izolantu ani na časovém průběhu U .

b) tepelný průraz

větší doba rozvoje průrazu (sekundy až minuty),
 dielektrické ztráty - ohřev izolantu (lokální) - zvýšení vodivosti - růst ztrát,
 při nižším napětí rovnováha mezi dielektrickými ztrátami a odvodem tepla,
 při vyšším napětí nebo špatném chlazení dochází k průrazu.

Wagnerova teorie tepelného průrazu

V izolantu místa s vyšší vodivostí \rightarrow vodivé kanálky.
 Ohřev \rightarrow vodivost \rightarrow ztráty.
 Při vyšších teplotách dochází k odchylkám od Ohmova zákona (roste vodivost).
 Odlišné mechanismy průrazu - první stadium (zvýšení vodivosti), druhé stadium - dtto + destrukce.

Stárnutí izolantů

Při zvýšené teplotě, při částečných výbojích, při silném elektrickém poli \rightarrow stárnutí \rightarrow snížení el. pevnosti.
 Částečné výboje - degradace materiálu izolantu,
 - chemické reakce (O_3 , NO_x),
 - termický rozklad,
 - bombardování stěn dutinek e^- ,
 - oxidace polymerů.

U anorganických izolantů stárnutí vyvolává vznik defektů krystalové mřížky.

Neelektrické vlastnosti izolantů

Mechanické vlastnosti:

ověřují se zkouškami - krátkodobé namáhání,
 - rázové namáhání,
 - dlouhodobé působení statické síly,
 - cyklické namáhání.

Pevnost v tahu, tlaku, smyku, ohybu.

Tažnost - relativní prodloužení.

Tvrдость.

Rázová houževnatost.

Únava materiálu při kmitavém zatěžování.

Klasifikace materiálů - křehké (malé prodloužení při lomu),
- plastické (závislost pevnosti na teplotě a rychlosti namáhání),
- pružné, tj. elastické (velká elasticita, vždy trochu plastické, hystereze).

U kapalin: Povrchové napětí,
Viskozita – dynamická.

Tepelná roztažnost: délková nebo objemová - význam při kombinaci materiálů (sklo - kovar).

Teplotní odolnost - teplota, při které ještě izolant plní funkci, trvalá teplotní odolnost.

Teplotní třídy izolačních:

Y - do 90 °C	F - do 155 °C
A - do 105 °C	H - do 180 °C
E - do 120 °C	C - nad 180 °C
B - do 130 °C	

U organických izolačních se určuje také bod měknutí, bod vzplanutí.

Vlhkost

navlhavost - styk s vodní parou,

nasákavost - ponoření do vody → zhoršení E_p , ρ , $\tan \delta$,

adsorpce vodních par, smáčení - povrchové jevy,

sycení izolačního vlhkostí - objemový jev,

absolutní vlhkost vzduchu - hmotnost vodní páry v jednotce objemu za dané teploty,

relativní vlhkost vzduchu - poměr absolutní vlhkosti k absolutní vlhkosti ve stavu nasycení při téže teplotě a tlaku.

Odolnost izolačních proti vlivu prostředí:

Elektrotechnická klimatotechnologie

- působení klimatických vlivů a prostředí na el. zařízení,
- konstrukce zařízení pro nepříznivé prostředí a technologie výroby,
- metodika zkoušení materiálů a zařízení,
- doprava zařízení včetně ochrany proti poškození,

Úprava zařízení pro tropické prostředí – tropikalizace.

Klimatické oblasti: - mírné podnebí,
- suché tropické podnebí,
- vlhké tropické podnebí,
- studené podnebí,
- horké podnebí,
- mořské podnebí.

Všeobecně platí, že anorganické izolační mají velkou teplotní odolnost, organické jsou zpravidla ohebnější a pružnější.

11.3 PLYNNÉ IZOLANTY

Vlastnosti plyných izolačních

Plyny se vyznačují malou hustotou, která souvisí s velkými vzdálenostmi mezi jejich molekulami. Tím je vzájemné silové působení molekul zanedbatelné. Je nepatrná i polarizace plynu, takže jejich poměrná permitivita se blíží velikosti 1. Rovněž zanedbatelné jsou i dielektrické ztráty plynu. Činitel ztrát dosahuje velikosti 10^{-6} až 10^{-5} . Jsou tedy například kondenzátory, jejichž dielektrikum tvoří vzduch, jakostní.

Malá hustota plynu je však současně příčinou jejich poměrně **malé elektrické pevnosti** v porovnání s kapalnými a pevnými izolačními. Na rozdíl od nich se elektrická pevnost plyných izolačních po průrazu **obnovuje**. Elektrická pevnost plynů závisí především na vzdálenosti elektrod, teplotě a na tlaku. Stoupá při vysokých a nízkých tlacích. Např. zvýšené elektrické pevnosti plynů se za zvýšeného tlaku využívá u kabelů pro velmi vysoké napětí, které se plní stlačeným plynem. Látky v plyném skupenství se vyznačují značnou stlačitelností, popřípadě rozpínavostí způsobující rovnoměrné vyplnění objemu, který zaujmají. Plyny mají poměrně velký součinitel objemové roztažnosti pro všechny plyny přibližně stejně velký, $\lambda_v = 3,661 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Elektrická vodivost plynů je při malých intenzitách elektrického pole malá. Počet volných elektronů a iontů se však může podstatně zvýšit ionizací neutrálních molekul plynů, takže plyn se stane vodivým. Podle toho, jakým

způsobem získávají molekuly plynu energii, potřebnou k ionizaci, se rozlišuje **nesamostatná** a **samostatná vodivost plynu**. K ionizaci neutrálních molekul plynu dochází u nesamostatné vodivosti vlivem vnějších činitelů, např. vlivem elektromagnetického záření, u samostatné vodivosti vlivem elektrického pole, které urychlí pohyb nabitých částic natolik, že mají při nárazu na neutrální molekulu dostatečnou energii k odtržení některého z elektronů.

Vedení elektrického proudu v plynech se označuje jako **elektrický výboj**. Existuje více druhů elektrických výbojů. Jedním z nich je např. **koróna**. Je to samostatný výboj narůžovělé barvy. Vzniká v blízkosti vodičů vedení vysokého napětí, pokud intenzita elektrického pole ve vzduchu dosáhne velikosti, při níž dochází k ionizaci plynu. Koróna způsobuje vyřazování elektrických vedení VN z provozu. U některých plynů se využívá v technické praxi jejich velké tepelné vodivosti, schopnosti zhaset elektrický oblouk, popřípadě jejich chemické netečnosti.

Elektrická vodivost plynů

Plyny za normálních fyzikálních podmínek a při nepříliš velkých intenzitách elektrického pole jsou velmi dobrými izolanty. Ionizací částí neutrálních molekul se plyny stávají vodivými.

Ionizace - fyzikální děj, při němž se z molekul nebo atomů vytvářejí elektrony a kladné ionty (kationty). Záporné ionty (anionty) vznikají spojením volného elektronu s neutrální částicí. Vlivem sekundárních procesů se volné náboje mohou zachytit na částech nečistot (kouře, pylu, na vodních kapkách apod.). Tím vzniknou velké, tzv. Langevinovy ionty.

Druhy ionizačních procesů

Nárazová ionizace Vzniká v důsledku vzájemných srážek částic, které mají dostatečně velkou kinetickou energii k odtržení elektronů od atomu (náraz částic α nebo β na neutrální molekulu, nejčastěji však srážka molekuly s elektronem, značně urychleným v elektrickém poli).

Fotoelektrická ionizace (fotoionizace) Je způsobena absorpcí krátkovlnného záření (ultrafialového, rentgenového nebo záření γ); tím elektron může získat energii potřebnou k odtržení od jádra.

Tepelná ionizace Je podmíněna tepelným stavem plynu - vysokou teplotou nebo tepelným zářením ohřátého plynu (fotoionizace).

Poznámka: Ve všech uvedených případech jde o ionizaci objemovou. Elektrony se však mohou v plynu objevit i emisí z kovových elektrod.

Samostatná a nesamostatná vodivost

Nesamostatná vodivost je charakterizována tím, že ionizace vzniká a dále se udržuje jen působením vnějšího ionizačního činitele (velmi vysoká teplota, elektromagnetické záření - ultrafialové, rentgenové, paprsky). Nepatrná vodivost plynu vzniká i vlivem kosmického záření a radioaktivního záření zemské kůry. Elektrická vodivost je vyvolána především pohybem iontů.

Samostatná vodivost vzniká tehdy, jsou-li nabitě částice urychleny elektrickým polem natolik, že získají dostatečnou kinetickou energii k nárazové ionizaci. Nutnost použití vnějšího ionizačního činitele zde odpadá.

Rekombinace nosičů nábojů

Současně s ionizací nastává rekombinace volných nosičů nábojů, tj. opětné spojování dvou částic se stejným nábojem opačného znaménka za vzniku neutrální částice (molekuly nebo atomu). Při působení ionizačního činitele v plynu probíhají současně oba protichůdné děje - ionizace a rekombinace - až do dosažení dynamické rovnováhy.

Tab. 11.2 Průměrná pohyblivost a doba života nositelů nábojů ve vzduchu za normálních fyzikálních podmínek

Částice	Pohyblivost [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Doba života [s]
Elektrony	2	10^{-5}
Kladné ionty	$1,36 \cdot 10^{-4}$	~ 60
Záporné ionty	$1,87 \cdot 10^{-4}$	~ 60
Velké (Langevinovy) ionty	10^{-9}	10^2 až 10^3

Samostatné výboje lze podle tlaku rozdělit na:

1. samostatné výboje při nízkém tlaku,
2. samostatné výboje při normálním nebo zvýšeném tlaku.

Doutnavý výboj vzniká v silně zředěném plynu ($1 \div 100$ Pa). Výboj se dosahuje při nižším napětí než za normálního tlaku; je provázen světelným zářením plynu (nabuzení, nepružné srážky), proud je velmi malý, elektrody jsou studené.

Obloukový výboj vzniká při tlacích $\sim 0,1$ MPa. Jde o intenzivně svítící a zřetelně ohraničený výboj kruhového průřezu s velkou proudovou hustotou při malém napětí.

Plazma Vysoce ionizovaný plyn ($n^+ = n^-$).

Vlastnosti plazmatu:

- velká elektrická vodivost (na úrovni kovových vodičů),
- velká tepelná kapacita a vodivost,
- zdroj emise světla,
- podléhá účinkům elektrického a magnetického pole.

Vlastnosti plazmatu se mění s časem a místem při změnách tlaku nebo proudu, kdy samostatné výboje nabývají různých forem. Z technického hlediska je účelné členit samostatné výboje na dvě skupiny:

1. ustálené elektrické výboje,
2. výboje, při nichž je plazma v přechodném stavu, přeskok (jiskrový výboj), částečné výboje, koróna (výboj podmíněn velmi nehomogenním polem), klouzavé výboje.

Tyto vlastnosti jsou závislé na teplotě, tlaku, vlhkosti atd

Druhy plynných izolantů:

- vzduch,
- vodík,
- dusík,
- kyslík,
- vzácné plyny,
- vakuum,
- elektronegativní plyny (fluorid sírový, freon),
- páry kovů (rtuťové výbojky).

Vzduch

je nejběžnější plynný izolant. V porovnání s izolanty ostatních skupenství má poměrně malou elektrickou pevnost, která závisí především na tvaru elektrického pole určeném vzdáleností a tvarem elektrod. Vzduch tvoří **izolaci venkovních vedení**. Může tvořit též **dielektrikum kondenzátorů**.

Směs plynů: 78 % N₂, 21 % O₂, 0,9 % Ar, CO₂, H₂, Kr, H₂O, Xe, Rn.

Fyzikální vlastnosti: měrná hmotnost 1,29 kg·m⁻³,

relativní permitivita $\epsilon_r = 1,000594$ při 20°C a tlaku 10⁵ Pa,

konduktivita $\sigma = 10^{-14}$ S·m⁻¹, rezistivita $\rho = 10^{14}$ Ω·m,

dielektrické ztráty $\text{tg } \delta \sim 10^{-6}$,

elektrická pevnost $E_p > 100$ kV/mm, při tloušťce 1 mm je jen 40 ÷ 60 kV/mm, ale podstatně klesá s obsahem vody. Je teplotně nezávislá do 400 ÷ 450°C a pak klesá.

nehomogenní pole $E_p \sim \text{max. } 15$ kV/mm,

průrazné napětí $U_p = 31$ kV/cm.

Dusík

je ve srovnání se vzduchem o něco lehčí, má však menší elektrickou pevnost. Nemá oxidační vlastnosti. Přidává se ke vzácným plynům, jimiž se plní **žárovky**. Ve stlačeném stavu se dusík používá k **plnění vysokonapěťových kabelů a kondenzátorů**. Další aplikace: **Inertní atmosféra** brání oxidaci izolačních olejů v transformátorech, **chladičím médiem v kryogenní technice**.

Vodík

je plyn s nejlepší tepelnou vodivostí. Je asi 14krát lehčí než vzduch. Používá se k **chlazení velkých točivých strojů**. V porovnání se vzduchem může odvést více tepla, takže se tím zvýší účinnost stroje. Vodík dobře chrání kovové části před oxidací. Izolanty, pracující ve vodíkovém prostředí, stárnou pomaleji. Nevýhodou vodíku je **hořlavost, výbušnost** jeho směsí se vzduchem a malá elektrická pevnost. Vodík se používá k **plnění výbojek** a v různých zařízeních, v elektrických pecích jako **redukční** nebo **reakční atmosféra**. Rovněž se využívá jako **zhášecí prostředek v elektrických vypínačích**. Dále jako **chladičím a izolačním plynem ve velkých elektrických točivých strojích** (synchronní kompenzátory, setrvačnicků) a jako **náplň některých elektronek**, při **výrobě polovodičů** aj.

Kyslík

se používá ve svařovací technice a k vytvoření oxidačního prostředí. Při elektrických výbojích vzniká ze vzdušného kyslíku **ozón**.

Inertní plyny He, Ne, Ar, Kr, Xe.

Do skupiny vzácných plynů patří helium, neon, argon, xenon a krypton. Vyznačují se chemickou netečností ke všem ostatním prvkům. Vyrábějí se frakční destilací ze vzduchu. Používají se hlavně v osvětlovací technice jako **náplň baněk, žárovek** a různých **výbojek**. Argonem a kryptonem se plní žárovky. Argon, neon méně často helium nebo směs těchto plynů tvoří **náplň zářivek**. K plnění **bleskových výbojek** se hodí xenon.

Vakuum a zředěné plyny

mají vysoké E_p . Přeskok je vyvolán studenou emisí.

Elektronegativní plyny - fluorokarbyny, chlorfluorokarbyny

Obsahují ve svých molekulách atomy fluoru a chloru. Jejich molekuly zachycují volné elektrony - těžké záporné ionty s malou pohyblivostí, zpomalení výboje. Vyznačují se velkou elektrickou pevností E_p v porovnání se vzduchem a dusíkem, při stlačení až 5krát vyšší než vzduch. Jsou nehořlavé a tepelně stábe, nejedovaté a chemicky netečné, použití do 220 °C. Nevýhoda - reaktivní produkty rozkladu při výboji v SF₆ znečištěné vzduchem a vodní parou.

Z elektronegativních plynů jsou významné **fluorid sírový SF₆** a **freon CCl₂F₂**. Obchodní název freonu vyráběného u nás je **ledon**. Elektronegativní plyny se používají např. k **plnění transformátorů a vypínačů pro vysoké napětí**.

Freon (CCl₂F₂) - izolant, hledač vakuových netěsností.

Perfluorbutan (C₃F₈).

Fluorid sírový (SF₆) - nejdůležitější, těžký plyn. Je nehořlavý, není jedovatý, bez zápachu a má schopnost zachycovat volné elektrony. Jeho elektrická pevnost je asi 2,5krát větší v porovnání se vzduchem (při vyšším tlaku se vyrovná svou elektrickou pevností kapalným izolantům). Výborné vlastnosti při **zhášení elektrického oblouku** (vodivé oblasti o malém průřezu), snadný odvod tepla. Použití: **chlazení** (ledničky, mrazničky) **zhášecí zařízení vypínačů VN a VVN** (schopnost přerušování proudů stovek ampérů), **zapouzdření rozvodny** (není nutná revize), **izolační náplň silových kabelů a speciálních transformátorů** (nehořlavé, výbušné).

Páry kovů

Rtuťovými parami se plní **rtuťové usměrňovače**, sodíkovými parami **sodíkové výbojky**.

11.4 KAPALNÉ IZOLANTY

Dobře odvádějí přebytečné teplo, vyplňují daný prostor, usnadňují zhášení případného výboje a odlehčují zatížení pevných izolantů. Hlavními představiteli jsou rostlinné a minerální oleje a syntetické kapaliny. Rostlinné oleje používané dříve (lněný, ricinový) se dnes již jako samostatná dielektrika používají jen zřídka. Oleje se někdy používají jako přísady např. do elektroizolačních laků.

Druhy, vlastnosti a použití kapalných izolantů:

Minerální oleje

Výroba z ropy

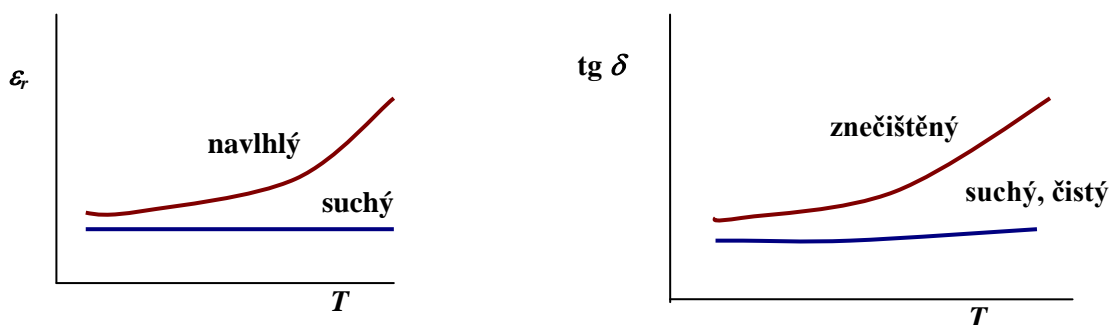
- čištění (hrubé nečistoty, voda),
- frakční destilace
 - benzín, petrolej,
 - lehké oleje,
 - těžké oleje,
 - mazut, asfalt.

- rafinace lehkých olejů - neutralizace, stabilizace H₂SO₄ nebo rozpouštědly,
- práškování,
- přísada inhibitorů (antioxidanty).

Fyzikální vlastnosti:

- *hustota* ~ 880 ÷ 960 kg·m⁻³,
- *teplota tuhnutí* pod - 40 °C,
- ϵ_r ~ 2,1 ÷ 2,4,

- $\rho \sim 10^{12} \div 10^{10} \Omega \cdot m$,
- $\text{tg } \delta < 0,015$,
- $U_p = 25 \text{ kV/3 mm}$ ($E_p = 92 \text{ kV/cm}$),
po vysušení $U_p = 55 \text{ kV/3 mm}$ ($E_p = 200 \text{ kV/cm}$),
- hygroskopické - E_p závisí na teplotě.



Obr. 11.16 Teplotní závislosti ϵ_r a $\text{tg } \delta$ minerálních olejů

Vlastnosti olejů z hlediska rozpouštění plynů:

plynopevné oleje - vážou (více pohlcují než vylučují) plyny,
stárnutí minerálních olejů, oxidace.

Ošetřování: - filtrace, sušení, odplyňování (ve vakuu), práškování.

Použití :
- výkonové olejové transformátory,
- olejové kabely,
- průchodky VN a VVN, vypínače,
- kondenzátory.

Druhy olejů:
- transformátorový olej,
- kabelové oleje a impregnanty,
- kondenzátorové oleje.

Minerální oleje tvoří velkou skupinu kapalných dielektrik (izolantů) dnes značně používaných. Získávají se destilací z ropy. Rafinací se potom odstraňují některé nežádoucí látky obsahující kyslík. Chemické složení oleje určuje jeho vlastnosti. Nevýhodou minerálních olejů je jejich stárnutí, tj. změna vlastností s časem. Stárnutí je způsobeno mnoha fyzikálně-chemickými pochody, které jsou ovlivněny teplotou, tlakem, zářením apod. Oleje také postupně pohlcují vodu nebo plyny, což také zhoršuje jejich elektrické vlastnosti, zejména elektrickou pevnost. Základní vlastnosti minerálních olejů jsou uvedeny v tab. 11.3. Stav a kvalitu olejů je třeba pravidelně kontrolovat a případně je vyměňovat.

Transformátorové oleje – používají se v **transformátorech**, které ochlazují při vyhovujících elektrických vlastnostech. Důležitá je viskozita a její teplotní závislost. Teplota nikdy nesmí klesnout pod určitou hodnotu. Důležitým parametrem olejů je **bod vzplanutí**, tj. teplota, pod kterou se nesmějí uvolňovat z oleje zápalné plyny.

Kabelové oleje – u nich má teplotní závislost viskozity velký význam. Je potřebné, aby po impregnaci kabelů (při $115 \div 130 \text{ }^\circ\text{C}$) byla viskozita nízká, neboť olej potom lépe zatéká do dutin a nasytí pórovitou izolaci (např. papír). K impregnaci kabelů se nepoužívá olej samotný, ale olejové kompaundy s kalafunou. Kalafuna (i když dnes bývá nahrazena zčásti syntetickými pryskyřicemi) snižuje stékavost a prodlužuje životnost izolace. Používají se především ve **spínačích**, kde musí co nejrychleji uhasit a **přerušit obloukový výboj**, ke kterému dochází při oddálení kontaktů.

Kondenzátorové oleje – požadujeme větší stabilitu.

Tabulka 11.3 Dielektrické vlastnosti používaných kapalných izolantů

Olej	Teplota tuhnutí [°C]	Teplota vzplanutí [°C]	Relativní permitivita ϵ_r při 20 °C	Ztrátový činitel tg δ při 20 °C	Elektrická pevnost E_p [kV/cm]
Transformátorový BTA	≤ -45 °C	> 130	2,1 ÷ 2,4	$\leq 0,015$	$> 92^* \div 200^{**}$
Kabelový BTS	-40 °C	135	2,1 ÷ 2,4	0,015	$> 92^* \div 200^{**}$
Kabelový VN	≤ -8 °C	> 220	---	---	---
Kondenzátorový	≤ -40 °C	> 130	2,1 ÷ 2,25	$\leq 0,0012$	> 200
Metylsiloxanový	---	$> 180^{***}$	2,3 ÷ 2,8	0,001	> 20

* platí pro nevysušený olej, ** platí pro vysušený olej *** olej teplotně stálý až do uvedené teploty

Rostlinné oleje

Vysýchavé - **lněný olej**.
 Vlastnosti: - oxidací (ne vypařováním) vysychají - pevný film.
 Aplikace: - elektroizolační laky, dnes nahrazovány syntetickými pryskyřicemi.
 Nevysýchavé - **ricinový olej**.
 Fyzikální vlastnosti: - $\epsilon_r \sim 1 \div 5$; tg $\delta \sim 0,01 \div 0,03$.
 Aplikace: - kapalně dielektrikum, impregnace papírů.

Syntetické kapalně izolanty

Polybuteny

Vlastnosti: - nepolární, $\epsilon_r \sim 2,2$; tg $\delta = 0,008$,
 - tepelně stabilní $E_p \sim 180$ kV/cm.

Silikonové oleje

Druhy :

- minerální oleje (transformátorové, kabelové, kondenzátorové),
- syntetické (chlorované uhlovodíky, chlorované difenyly, silikonové oleje, fluorované uhlovodíky).

Fyzikální vlastnosti: - $\epsilon_r \sim 2,5$; tg $\delta < 10^{-3}$; $\rho = 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$; $E_p = 20 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$,
 - řetězec spirálový (velký objem - stlačitelné, propustné pro plyny).

Aplikace: - **dielektrikum kondenzátorů**, náplň transformátorů (pro vyšší teploty),
 - **silikonové tuky**, **silikonový kaučuk** (příčné vazby mezi O),
 - **olejové náplně do difuzních vývěv** (vakuová technika).

Syntetické kapaliny - mají výborné izolační a dielektrické vlastnosti. Jsou nehořlavé, nevýbušné, mají vysokou stabilitu a prakticky nestárnou. Ve srovnání s minerálními oleji jsou drahé. Nahrazují je např. polybutany, které mají vysokou stabilitu i při teplotách nad 100 °C. Velké množství sloučenin představují kapaliny na bázi esterů. Jsou to látky polární, které se svými vlastnostmi vyrovnají chlorovaným difenylům, ale nejsou ekologicky závadné. Jsou chemicky stálé, snášejí vyšší teploty a mají vynikající elektrické vlastnosti.

Do tab. 11.3 je zahrnut také metylsiloxanový (silikonový) olej, přestože není organického původu. Použití: - **náplně či impregnantry pro kabely, svitkové kondenzátory** aj.

- První skupinu tvoří chlorované difenyly, např. **pentachlordifenylyl**. Je to polární látka s maximem dielektrických ztrát málo pod pokojovou teplotou, $\epsilon_r = 4,4 \div 6$; $E_p = 110$ kV/cm. Je však **zdraví nebezpečná** a nadále se nesmí používat.
- Druhou skupinu tvoří fluorované uhlovodíky, z nichž nejvýznamnější jsou ty, které mají všechny vodíkové atomy nahrazeny fluorem. Jsou nepolární a mají vynikající elektrické vlastnosti.

Elektrolyty - jsou látky kapalně nebo výjimečně i tuhé, elektricky vodivé. Jsou to roztoky látek, jejichž molekuly vznikají spojením dvou iontů opačné polarit. Při vedení el. proudu v elektrolytu dochází k přenosu hmoty z anody na katodu. Toho se využívá při **galvanickém pokovování**, při **elektrolýze** (rozklad látek el. proudem), v **galvanických člácích** jak primárních, tak i sekundárních a při činnosti **elektrolytických kondenzátorů**.

Laky jsou roztoky filmotvorných látek (přírodní nebo syntetické pryskyřice, vysychavé rostlinné oleje a asfalty) v organických rozpouštědlech. Podle chemického složení rozlišujeme laky:

- přírodní pryskyřice,
- lihové laky,
- vysychavé oleje - olejové laky,

- syntetické pryskyřice - syntetické laky.

Rozpouštědla jsou: benzin, terpentýn, etylalkohol, xylén, toluen apod. Rozpouštědla lze zčásti nahradit ředidly. Lak tuhne odpařováním rozpouštědel, ředidel i chemickými reakcemi (oxidací, polykondenzací či polymerací). Bezrozpouštědlové laky tvrdnou následkem chemických změn.

- **Laky z vysychavých olejů** - použití jako **ochrana proti povětrnostním vlivům**.
- **Fenolformaldehydové laky** - použití k **napouštění vinutí**.
- **Polyamidové laky** - slouží k **izolaci vodičů**, jsou však navlhavé.
- **Polyesterové laky** - patří mezi ně glyptalové, alhydové a tereftalátové laky.
- **Bezrozpouštědlové laky** - použití na **vakuově tlakovou impregnaci cívek**.
- **Epoxidové laky** - připravují se jako rozpouštědlové pro izolaci vodičů nebo bezrozpouštědlové k napouštění nebo lepení. Často se používají kombinované laky epoxid-esterové.
- **Polyuretanové laky** - použití k **izolaci vodičů**, umožňují **pájení bez odstranění izolace** (izolace se změní v tavidlo).
- **Silikonové laky** - vykazují malé změny elektroizolačních vlastností při změně teploty, termosety, E_p až $60 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$.
- **Polyamidové laky** - jsou trvale odolné do teploty $220 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **Akrylátové laky** - slouží k **izolaci vodičů**.

11.5 PEVNÉ IZOLANTY

11.5.1 PEVNÉ ANORGANICKÉ IZOLANTY

Základními anorganickými izolanty jsou **slída**, **azbest**, **keramika** a **sklo**. Počítají se k nim ještě mramor a břidlice, které se používají k elektrotechnickým účelům již jen zřídka.

Základem většiny tuhých anorganických izolantů jsou **silikáty** – křemičitany. Podstatou jejich struktury jsou **skupiny křemík – kyslík** s velmi pevnými chemickými vazbami. Každý atom křemíku váže 4 atomy kyslíku. Tyto atomy kyslíku jsou prostorově rozloženy v rozích čtyřstěnu. Tento **čtyřstěn** je základní stavební jednotkou všech silikátů. Spojením čtyřstěnnů mezi sebou pouze vrcholy či hranami nebo plochami se vytvářejí jejich různá seskupení, charakterizující rozdílné struktury křemičitanů. Tak vzniká např. struktura řetězcová (azbest), plošná (slída), nebo prostorová (sklo).

Tuhé anorganické izolanty se dělí na látky krystalické označované s ohledem na souměrnost a pravidelnost v uspořádání iontů jako **iontové krystaly** (např. **slída**) a **látky amorfní**, tj. **nekrystalické** (např. **sklo**), u nichž uspořádání atomů jednotlivých prvků není tak pravidelné, jako u látek krystalických.

Výhody: teplotní odolnost (třídy C), nehořlavost,
odolnost vůči elektrickým výbojům a plazivým proudům,
malá nasákavost,
minimální stárnutí.

Nevýhody: lámavost, malá mechanická pevnost.

Používají se k vytváření **izolací** (nevodivému oddělení elektricky vodivých částí s různým el. potenciálem).

TECHNICKÉ VYUŽITÍ PEVNÝCH ANORGANICKÝCH IZOLANTŮ:

- pro **konstrukční účely**, nejdůležitější vlastností je vysoká rezistivita, elektrická a mechanická pevnost,
- **dielektrikum pro kondenzátory** k uložení el. náboje, nejdůležitější je vysoká permitivita a el. pevnost,
- jako **elektromechanické rezonátory**,
- jako **elektrostriční tlakové prvky** (piezoelektrický jev), ohebné materiály nutno kombinovat s organickými látkami.

SLÍDA

Je to minerál krystalického složení, který se díky své vrstvené struktuře lehce štíπά až na velmi tenké lističky. Odolává vysokým teplotám a četným chemikáliím. Slída se vyznačuje velmi dobrými elektrickými vlastnostmi, štípatelností, ohebností a vysokou teplotní odolností. Z četných přírodních druhů slíd mají pro elektrotechniku význam **slída draselná – MUSKOVIT** a **slída hořečnatá – FLOGOPIT**.

MUSKOVIT je bezbarvý nebo je různě světle zabarven. Čistý muskovit je stříbřitě lesklý, průhledný a bezbarvý. Dá se štípat na pružné lístky tloušťky pět mikrometrů. Při $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ztrácí krystalickou vodu, čímž ztrácí i průhlednost, pružnost a soudržnost. Za normální teploty odolává téměř všem kyselinám kromě fluorovodíkové.

FLOGOPIT je světle hnědý až jantarově žlutý. Při porovnání s muskovitem je měkčí a obtížněji se štípe. Není tak odolný proti kyselinám, zato je odolnější proti žáru. Snese teplotu až 900 °C. Vůči muskovitu má však horší elektrické vlastnosti a není tak ohebný.

Samotná surová slída je vhodná na **podložky do elektrických topných a regulačních odporů**. Hlavní význam má slída štípaná: listky tloušťky 0,05 až 0,45 mm slouží k výrobě vrstvených izolantů **MIKANITU**, **MIKAFOLIA** a **SLÍDOVÉ PASKY**. Zpracováním surové slídy vzniknou tyto druhy: **bloková, kalibrovaná, štípaná, mletá**. Slída má **malé dielektrické ztráty**. Její elektrická pevnost závisí především na tloušťce slídivé vrstvy. Se zmenšující se tloušťkou elektrická pevnost vzrůstá. Elektrická pevnost muskovitu je větší než flogopitu. Měrný vnitřní odpor závisí na směru vrstev, na teplotě a na vlhkosti. Nejvyšší pracovní teplota muskovitu je 500 až 600 °C, flogopitu 800 až 900 °C. Při vysokých teplotách dochází ke kalcinaci – uvolní se chemicky vázaná voda.

Slída se používá pro izolace namáhané elektricky i tepelně. Vynikající dielektrické vlastnosti se využívají u **slídivých kondenzátorů**. Je velmi dobrým materiálem pro **vysokofrekvenční techniku** a **vakuovou elektrotechniku**. Zpracováním odpadu slídy typu muskovit vzniká ohebný, elektroizolační materiál ve tvaru fólie nazvaný **REMIKA**, která se používá pro výrobu **vrstvených izolantů**. V elektrotechnice se používají izolanty z čisté slídy, vrstvené izolanty ze štípané slídy a vrstvené izolanty z remiky.

Fyzikální vlastnosti čisté slídy:

relativní permitivita $\epsilon_r = 5 \div 7$ při 50 Hz, uplatňuje se iontová polarizace,
rezistivita pro muskovit - v kolmém směru - 10^{13} až 10^{14} $\Omega\cdot\text{m}$, v rovině (ploše) - 10^6 až 10^7 $\Omega\cdot\text{m}$,
elektrická pevnost $E_p > 100$ MV/m, při tloušťce 1 mm je jen $40 \div 60$ kV/mm, ale podstatně klesá s obsahem vody. Je teplotně nezávislá do $400 \div 450$ °C a potom klesá,
dielektrické ztráty - pro muskovit - $\text{tg } \delta = (1 \div 3) \cdot 10^{-4}$, pro flogopit - $\text{tg } \delta = (10 \div 50) \cdot 10^{-4}$. Dielektrické ztráty jsou výrazně závislé na teplotě a frekvenci. Pro nízké frekvence $\text{tg } \delta$ s teplotou roste, pro vyšší naopak klesá.

Použití slídy v elektrotechnice:

- jako **dielektrikum v kondenzátorech**, materiál pro **izolační desky** (mikanit, mikafolium), **pásky, nosné systémy elektrod a topných vodičů**,
- mletá slída s nízkotavitelným sklem jako pojivem se používá k výrobě **lisované izolace** (mikalex). Uplatňuje se hlavně ve **VF technice** při vyšších teplotách. Má výborné vlastnosti pro elektrotechniku včetně VF a **vakuové techniky**. $T_{\text{max}} = 500$ °C, při vyšších teplotách se rozpadá,
- použitím pojiva se vyrábějí mikanity pro **komutátory**; pro **topidla** se používá slída desková nebo svitková (mikafolium a slídivá páska).

MUSKOVIT (draselná slída) - bezbarvá, dobré el. vlastnosti.

Vlastnosti: $\epsilon_r = 6 \div 7$, $\text{tg } \delta \sim 2 \cdot 10^{-4}$, $\rho \sim 10^{10}$ $\Omega\cdot\text{m}$, $E_p \sim 60$ kV $\cdot\text{mm}^{-1}$, nižší teplotní odolnost: 500 ÷ 600 °C.

FLOGOPIT (hořečnatá slída). Horší el. vlastnosti, lepší mechanické vlastnosti (měkčí, pružnější), teplotní odolnost 800 °C.

Zpracování: čištění, štípaní (ručně), třídění podle velikosti, mletí a další zpracování odpadu.

MIKANITY se zhotovují ze slídivých plátek splených pojivem (šelak, epoxid) na podkladu - nejčastěji skelná tkanina, papír.

Tvrký mikanit (komutátorový) - lisování, broušení na **izolaci lamel komutátorů** (mechanické namáhání).

Ohebný mikanit - částečně vytvrzené pojivo (lze tvarovat) - **manžety komutátorů, drážková izolace**.

MIKAFOLIUM dvě vrstvy plátek na ohebném podkladě, povrch lepidlo → na ovíjení a nažehlování **izolací cívek** VN. Podobně slídivá páska (1 vrstva plátek) - mechanicky odolná.

MIKALEX - rozemletý odpad slídy se skelným pojivem, **konstrukční a izolační materiál**.

REMIKA - odstraňuje ruční práci při zpracování slídy, zpracovává se i odpad a méně hodnotné části.

Výrobní postup: bloky se drobí na šupinky, směs s vodou se zpracovává papírenskou technologií - slídivý papír (fólie).

Výhody: lepší homogenita tloušťky a vlastností, větší pružnost, vyšší výtěžnost.

Nevýhody: malá mechanická i el. pevnost, nutnost použití pojiv a impregnantů, teplotní odolnost odpovídá použitému pojivu.

SYNTETICKÁ SLÍDA se vyrábí z levných a dostupných surovin, ale náročná technologie.

AZBEST je nehořlavý, navlhavý. Má velké dielektrické ztráty a malou elektrickou pevnost do teploty 300 °C. Je to **rakovinotvorná látka**. Používá se v podobě provazců, tkanin, papíru, aj. Pro elektrotechniku se jako **izolační materiál** používá **chryzotilový a krokydolitový azbest**.

Azbest tvoří skupina minerálů vláknité struktury, z níž je pro elektrotechniku nejdůležitější silikát hořečnatý, zvaný **chryzotil**. V přírodě se nachází v kamenných horninách ve tvaru žil, složených z rovnoběžných vláken

dlouhých několik centimetrů, o průměru 0,05 až 2 μm . Čím jsou vlákna delší, tím je azbest hodnotnější. V porovnání s organickými vláknitými hmotami je azbest výhodný velkou teplotní odolností.

Vlastnosti: - malá dielektrická pevnost, $\rho \sim 10^8 \Omega\cdot\text{m}$ (zlepšuje se impregnací), vysoká teplotní odolnost.

Aplikace:

- příze k **opředení vodičů**,
- kombinace se **skelnými vlákny**,
- tkaniny, pásy,
- papír - kombinace se skelnou tkaninou,
- azbestocement - **zhášecí komory vypínačů**.

Formy azbestu:

- azbestová příze,
- azbestový provazec,
- azbestová tkanina,
- azbestový papír,
- azbestová lepenka,
- azbestová plst',
- azbestová moučka,
- azbestocement (desky, roury),
- azbestopryž.

Poznámka: **Pozor!** V dnešní době je použití azbestu ze zdravotního hlediska velmi omezené.

KERAMICKÉ MATERIÁLY

Keramika se vyznačuje dobrými elektroizolačními vlastnostmi, časovou stálostí vlastností a odolností proti vysokým teplotám, proti náhlým změnám teploty, chemickým a povětrnostním vlivům a vlhkosti. Keramika má značnou **tvrdost**. Obvykle bývá **křehká**. Její **mechanická pevnost v tlaku** je většinou o řád větší než mechanická pevnost v tahu. Vzhledem k **smrštění** při výpalu je obtížné keramické součásti vyrábět s větší rozměrovou přesností bez dodatečného obrábění – broušení.

Tvárlivé suroviny pro výrobu keramických materiálů kaolín a jíly dávají ve spojení s vodou tvárnou látku. Tyto suroviny jsou základem klasických křemičitanových keramik jako **porcelán, kamenina a mullitová keramika**. K důležitým přírodním netvárlivým surovinám patří křemen (ostřívo) a živec (tavivo). K chemicky připraveným surovinám patří např. oxid uhličitý, oxidy Al, Ti, Zr, Sn, Zn. K pomocným surovinám patří voda, vodní sklo, lisovací oleje, škrob, cement, soda, pryskyřice.

Výroba: Výchozí suroviny se po úpravě a roztřídění melou za mokra nebo za sucha v kulových mlýnech. Plastickým tvářením, lisováním do kovových forem, izostatickým lisováním, litím do forem nebo termoplastickým tvářením s parafinem či včelím voskem surové keramické látky se dává výrobku požadovaný tvar. Keramické polotovary se suší, aby se odstranila přebytečná voda, která je v látce vázána. Při následujícím vypalování probíhají v materiálu přeměny struktury a chemického složení. Keramická látka získá vypalováním při 1200 ÷ 1400 °C požadované chemické a fyzikální vlastnosti. Přitom se výrobek smršťuje o 3 až 25 %. Výpalem získají keramické materiály velkou mechanickou pevnost a křehkost. Glazováním se zvětšuje jejich mechanická pevnost, zabrání navlhání, zlepši se izolační vlastnosti a vzhled. Konečná úprava (řezání, broušení, vrtání atd.).

Chemické složení:

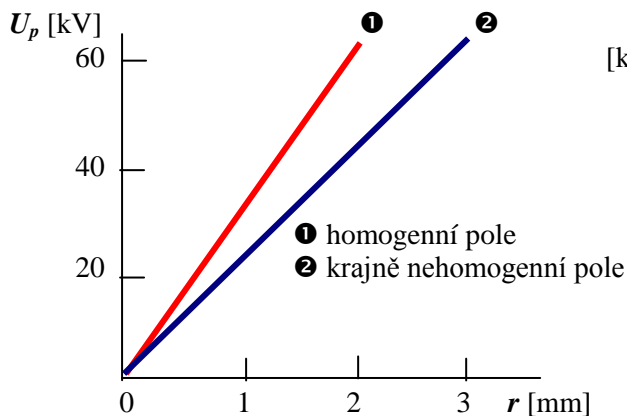
- křemičitá keramika: SiO_2 + směs oxidů kovů, po vypálení směs krystalické a skelné fáze,
- bezsilikátová keramika: sloučeniny a tuhé roztoky oxidů kovů, feroelektrické vlastnosti (TiO_2 , BaTiO_3 ...), piezoelektrické vlastnosti, feromagnetické vlastnosti (sloučeniny Fe),
- oxidická keramika: jediný žáruvzdorný oxid (Al_2O_3 , MgO, BeO),
- neoxidická keramika: velmi tvrdé a odolné materiály (karbidy, nitridy, silicidy atd.).

Obecné vlastnosti:

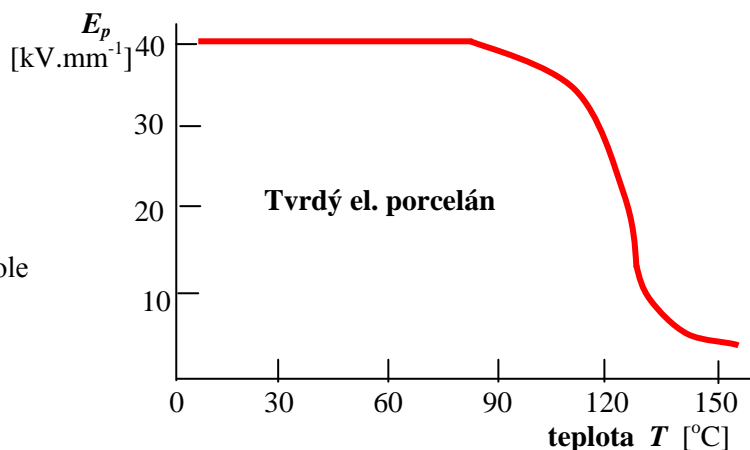
- odolnost vůči teplotě i změnám teploty,
- odolnost proti vlhkosti (glazura),
- chemická odolnost a stálost (prakticky nestárne),
- zvláštní vlastnosti (ferity, piezoelektrika, feroelektrika),
- tvrdé a křehké,
- velká smrštitivost a obtížná zpracovatelnost po vypálení,
- nasákavost, poróznost.

Fyzikální vlastnosti:

- závisí na složení a poměru fází (krystalické, amorfni, plynné),
- ϵ_r závisí na polarizaci,
- rezistivita ρ dána vodivostí skelné fáze,
- E_p nižší pro porézní keramiku - výboje v dutinkách,
- pokles rezistivity porcelánu o tři řády při $\Delta T = 200 \text{ K}$!



Obr. 11.17 Závislosti průrazného napětí na tloušťce porcelánu



Obr. 11.18 Příklad teplotní závislosti el. pevnosti porcelánu

Druhy keramiky – základní rozdělení dle aplikace:

1. Keramické materiály pro součásti silové elektrotechniky: **PORCELÁN** - do 1100 °C, **TVRDÝ PORCELÁN** - izolátory a průchodky pro transformátory; **STEATIT** - podobný jako porcelán, o něco lepší, **KAMENINA** - je horší než porcelán, navlhá, musí se glazovat, použití pro **velké izolátory**.

2. Keramické materiály pro VF techniku: **STEATIT**, **KORUNDOVÝ PORCELÁN**.

3. Keramické materiály pro součásti pracující při vyšších teplotách a odolné vůči náhlým změnám teploty o více než 70 °C: **HOŘEČNATÁ KAMENINA**, **KORDIERITOVÁ KERAMIKA**, **HOŘEČNATÁ PÓROVINA**, **MULLITOVÁ KERAMIKA**, **OXIDICKÁ KERAMIKA**, **BERYLNATÁ KERAMIKA**, **ZIRKONICITÁ KERAMIKA**, **KORUNDOVÁ KERAMIKA**. Z těchto materiálů se používá – hořečnatá pórovina (na **nosiče odporových drátů**, **topná tělesa** elektrických spotřebičů do teploty 1100 °C), mullitová keramika (do teploty 1790 °C, vyrábějí se z ní součásti pro teploty nad 1300 °C), korundová keramika (tvrdá, houževnatá, použití: **izolátory**, **tělíska rezistorů**, **podložky integrovaných obvodů** aj.).

4. Keramika pro kondenzátory: **RUTILIT**, **STABILIT** a **PERMITIT**. Tyto materiály se vyznačují velkou poměrnou permitivitou.

TVRDÝ PORCELÁN nazývaný **ULTRAPORCELÁN** se vyrábí z jakostních jíílů, kaolínu, křemene a živce (50 % kaolín + 25 % křemen + 25 % živec). Teplota vypalování 1280 až 1450 °C. Málo nasákavý, není pórovitý, teplotně stálý, nepropouští vodu ani plyny. Použití pro teploty až 1100 °C. Nedostatkem tvrdého porcelánu jsou větší dielektrické ztráty a zmenšení vnitřního odporu s teplotou. Aplikace: **izolátory elektrického vedení** – viz obr. 11.19, **průchodky pro transformátory**. Vzhledem k velkým dielektrickým ztrátám není vhodný pro vysokofrekvenční účely.



Obr. 11.19 Izolátor elektrického vedení pro VVN z tvrdého porcelánu

STEATIT Základní surovinou pro jeho výrobu je mastek. Součásti ze steatitu se tvářejí hlavně lisováním, vypalují se při 1300 až 1400 °C. Steatit předčí porcelán ve stejnorodosti struktury. Má též lepší elektrické vlastnosti i mechanickou pevnost i při vyšších teplotách. Steatitové součásti vyrobené s poměrně velkou rozměrovou přesností se používají v **elektrotepelných zařízeních**, v **měřicích přístrojích**, v **relé**, **stykačích**... Je nejpoužívanější ve **VF technice** pro nízké dielektrické ztráty. Použití: **kostry cívek**, **součásti elektronek**, jako náhrada jakostního porcelánu v **elektrotepelných a měřicích přístrojích**.

KAMENINA je podobná porcelánu s horšími vlastnostmi, nasákavá, výrobky složitých tvarů (velké izolátory) má horší el. i mech. vlastnosti, nasákavost až 5 %, proto se vždy glazuje. Použití: výroba **velkých izolátorů**.

HOŘEČNATÁ KAMENINA (KERIT) Použití: do teploty 600 °C.

KORDIERITOVÁ KERAMIKA – velká odolnost proti náhlým změnám teploty nad 250 °C, odolná proti el. oblouku, nevhodná pro VF. Má malý teplotní součinitel, je odolná proti náhlým změnám teploty až do 1100 °C, odolná el. oblouku.

RUTILOVÁ KERAMIKA (feroelektrická keramika) – základním prvkem je rutil (modifikace oxidu titaničitého, až 95 % TiO₂, má dobré dielektrické vlastnosti. Použití: **miniaturní kondenzátory pro VF**.

OXIDICKÁ KERAMIKA – doba průrazu $\sim 10^{-8}$ s, vhodná pro velmi vysoké teploty nad 2000 °C (keramika berylnatá, zirkoničitá, periklasová, lithná, korundová Al_2O_3), opracování diamantem. Použití: vakuově těsné obaly vysílacích elektronek, podložky integrovaných obvodů.

KERAMIKA PRO KONDENZÁTORY – dělí se podle závislosti permitivity na teplotě na látky s lineárním a nelineárním průběhem teplotní závislosti ϵ_r . S lineárním průběhem teplotní závislosti permitivity (**kondenzátory pro VF**) - titaničitany, zirkoničitany, cínčitany - obchodní názvy **STABILIT, RUTILIT, NEGATIT**. S nelineárním průběhem teplotní závislosti permitivity - titaničitany - obchodní název **PERMITIT**.

Další druhy keramiky:

pórovitý steatit,	korundový porcelán,
pórovitý korundový porcelán,	maloalkalický porcelán,
forsteritová keramika,	mullitová keramika,
Celsianová keramika.	

Tab. 11.4 Elektrické vlastnosti keramických izolantů a dielektrik

Materiál	E_p při 50 Hz [kV·mm ⁻¹]	ϵ_r při 20 °C a 1 MHz [1]	tg δ při 20 °C a 1 MHz [1]	log ρ při 20 °C [log Ω m]
Steatit	25	7	0,00001	12
Ultraporcelán	20	8 ÷ 9	0,0008	11
Celsianová keramika	20	8 ÷ 10	0,0006	11
Korundová keramika	---	7 ÷ 9	0,0015	11
Rutilit I	10	80 ÷ 100	0,001	12 ⁺
Negatit I	10	130 ÷ 170	0,001	13 ⁺
Permitit 1000 (I)	3	900 ÷ 1110*	0,035*	12 ⁺
Permitit 10000 (II)	3	8000 ÷ 12000**	0,03*	10 ⁺

⁺ izolační odpor, * měřeno při 1kHz, (I) a (II) označuje hodnoty ϵ_r pro kondenzátory.

SKLO patří mezi **amorfni anorganické látky** („přechlazená kapalina“). V dutinách sklovité mřížky jsou rozmístěny ionty přídavných látek (Na^+ , K^+ , aj.), které modifikují různé vlastnosti jako teplotu tání, pevnost, křehkost, barevnost a také elektrické vlastnosti.

Technické sklo patří do skupiny látek, jejichž tavenina při ochlazování netuhne při určité teplotě následkem krystalizace jako např. kovy, nýbrž se dále přechlazuje. Přitom se neustále zvětšuje jeho viskozita, až při normálních teplotách dosáhne značné velikosti. K přednostem technického skla patří **snadná tvarovatelnost za tepla, dobré elektrické, tepelné, chemické vlastnosti, nepropustnost plynu a možnost vytvoření vakuově těsného zátavu ve spojení s kovem.**

Výroba skla a jeho zpracování

Technická skla obsahují základní a pomocné složky, z nichž se vyrábějí. K základním složkám patří sklotvorné oxidy (oxid křemičitý 50 až 70 %) a další oxidy, jejichž druh a množství v podstatné míře ovlivňují vlastnosti skla (alkalické oxidy Na_2O , K_2O a oxidy MgO , CaO , PbO , ZnO). K pomocným složkám obsaženým ve skle patří látky urychlující tavení, např. **borax**, látky odstraňující ze skloviny plyny, např. **síran sodný**, barviva zajišťující čírost skla, látky způsobující zakalení skla a rozdrčený skleněný odpad.

Práškové suroviny se podle požadavku složení mísí na tzv. **sklářský kmen**, taví se při 1400 až 1600 °C. Během tavby se sklovina **čerí**, tj. tavenina se při zvýšené teplotě **zbavuje bublinek plynu**. V závěru tavení se sklovina ochlazuje tak, aby měla náležitou **viskozitu** při následujícím **tvarování**. Sklo se tvaruje foukáním, při němž se buď strojně, nebo sklářskou píšťalou vyrábějí duté předměty. Tažením se zhotovuje ploché sklo ve tvaru tabulí a trubky. Lisují se skleněné tlustostěnné výrobky. Válcování se používá k výrobě tlustostěnného plochého skla. Dalším způsobem tvarování skla je lití. Sklovinu je možné vytáhnout na vlákno, které se dále zpracovává jako textil.

Fyzikální vlastnosti skla

Vlastnosti technického skla jsou určeny především složením sklářského kmene a tepelným zpracováním. Důležitým činitelem při zpracování skel je viskozita. Při zahřívání sklo postupně měkne a se zvyšující se teplotou se jeho viskozita stále zmenšuje. Tvarování skla tedy probíhá v rozmezích viskozit 10^3 až 10^7 Pa·s. Podle velikosti tohoto rozsahu se rozlišují skla dlouhá a krátká. Krátké sklo má strmější křivku viskozity a užší oblast teplot a kratší dobu tvarování.

Skoková změna měrného objemu (i dalších vlastností).

Na teplotní závislost viskozity má vliv technologie výroby a zpracování skla.

Značná teplotní a chemická odolnost.

Optické vlastnosti - index lomu, reflexe.

Vakuová těsnost (nejhorší má křemenné sklo).

Mechanické vlastnosti skel závisí na stavu povrchu a na teplotě (roztlačnost).

Sklo je **křehké**, lépe snáší **tlak** než tah.

Velkou pevnost v tahu mají skleněná vlákna.

Elektrické vlastnosti skel

Závisí především na jejich chemickém složení a provozních podmínkách. Elektrická vodivost skel je **iontová**. Způsobují ji především ionty alkalických kovů Na^+ , K^+ , Li^+ , které jsou ve skle přítomny. Při nižších teplotách jsou skla velmi dobrými **izolanty**. Dielektrické ztráty vznikají elektrickou vodivostí, proto se taková skla nehodí pro vysokofrekvenční účely.

Elektrická pevnost skel je ve srovnání s ostatními izolanty velká. Dosahuje hodnot $300 \div 500 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$. V technické praxi je však podstatně menší.

Skla jsou silně polární s *relativní permitivitou* $\epsilon_r = 3,7$ (čisté křemenné sklo) až $\epsilon_r = 16,5$ (olovnaté sklo) i více ve speciálních případech. Do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ nezávisí ϵ_r na teplotě. Permitivita roste s teplotou, při NF výrazněji než při VF.

Rezistivita skla $10^{12} \div 10^{18} \Omega\cdot\text{m}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a s rostoucí teplotou klesá exponenciálně.

T_{k100} (teplota, při níž $\rho = 100 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm} = 10^6 \Omega\cdot\text{m}$.

$T_{k100} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ (olovnaté sklo), $T_{k100} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (křemenné sklo).

Iontová vodivost, tavenina vede proud (elektrolyt).

Elektrická pevnost $E_p \sim 200 \div 400 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ - tepelný průraz (čistě elektrický průraz asi o 1 řád vyšší).

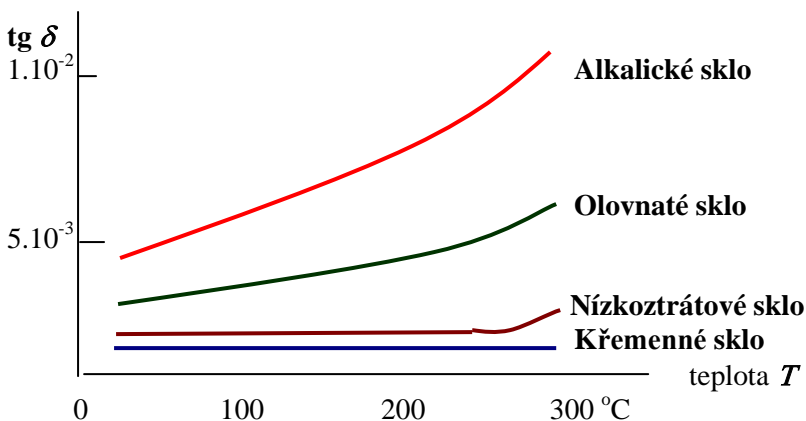
V praxi $E_p = 40 \text{ kV/mm}$.

Dielektrické ztráty s teplotou exponenciálně vzrůstají, při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1 MHz .

Běžná křemenná skla $\text{tg } \delta = (3 \div 10) \cdot 10^{-3}$.

Nízkoztrátová skla mají $\text{tg } \delta = 0,001$.

Čisté křemenné sklo má $\text{tg } \delta = 2 \cdot 10^{-4}$.



Obr. 11.20 Teplotní závislost dielektrických ztrát pro různé typy skel

Druhy skel a jejich aplikace

V elektrotechnice se sklo používá zejména v oblasti izolační a konstrukční, např. na **baňky žárovek, výbojek, zářivek, elektronek, obrazovek** a na jiné tvary nádob, v nichž jsou elektrody ve vakuu, v plynech nebo parách.

Křemenné sklo nízkoztrátové – obsahuje čistý SiO_2 (99,9 %), podle surovin čiré nebo neprůhledné, drahá výroba, dobré tepelné vlastnosti.

Použití: **kostry cívek pro VF techniku, nádoby a obaly pro výbojky a usměrňovače.**

Boritokřemičité sklo (tvrdé sklo) – více druhů s velmi dobrými elektrickými vlastnostmi (**SIMAX**), použití pro **VN elektrotechniku, k zátavám wolframu, molybdenu a kovaru**. Vhodné k výrobě skelných vláken pro **optické kabely** (světlovody), výroba **DPS** (desky plošných spojů) spojením sklotextilu pomocí epoxidu, silikonu, v **mikroelektronice** (podklad pro tenké vrstvy) aj.

Olovnaté sklo (měkké dlouhé sklo) – **přijímací elektronky, krčky TV obrazovek.**

Alkalická skla (MgO) – snadno tavitelná, špatně snáší náhlé změny teplot.

Použití: **osvětlovací technika, elektronky, obrazovky, izolace (tkaniny, lamináty, skleněné izolátory).**

Speciální skla – tvrzená, spěkaná, elektricky vodivá skla (cermetové potenciometry), magnetická skla.

Příklad: tvrzené sklo s tlakovým předpětím na povrchu (prudkým ochlazením), zvětšení mechanické pevnosti a tepelné odolnosti, pro **vakuové napařování, vodivá skla, skleněné pájky.**

Skleněná vlákna se vyrábí ze skla **Eutal** mechanickým tažením z taveniny v Pt vaničce, průměr $\phi \sim 5 \div 10 \mu\text{m}$, $100 \div 200$ vláken. Vlákna se zpracovávají na přízi, motouzy, tkanice a tkaniny.

Vlastnosti: Oproti organickým vláknům vyšší odolnost, nehořlavé, kompaktní, pevné, ohebné.

Aplikace: např. světlovody, vláknová optika (sdělovací technika), impregnace.

Izolační skla V současné architektuře zaujímá sklo významný podíl na vnějším plášti budov. Izolační sklo musí odpovídat vysokým nárokům, kladeným zejména na tepelně - izolační, akusticko - izolační a v neposlední řadě na protipožární a bezpečnostní funkci.

Tab. 11.5 Srovnání elektrických vlastností některých pevných izolantů

Látka	Elektrická pevnost [kV·mm ⁻¹]	Rezistivita při 20 °C [MΩ·cm]	Povrchová rezistivita [MΩ·cm] při relativní vlhkosti	
			30%	90%
Azbestový papír	4,2	1,6·10 ⁵	4·10 ⁵	3 ÷ 24·10 ²
Bakelit lisovaný	9 ÷ 31	4 ÷ 10 ¹⁰	4·10 ⁵	3 ÷ 24·10 ²
Celofán	50 ÷ 60			
Celuloid	12 ÷ 28	2·10 ⁴	8·10 ⁴	2·10 ³
Ebonit	70	1·10 ¹²	3·10 ⁹	1·10 ³
Křemen		3·10 ⁸	3·10 ⁸	2·10 ²
Parafín	11,5	1·10 ¹⁰	1,5·10 ¹⁰	5·10 ⁹
Porcelán	8	3·10 ⁸	4·10 ⁷	5·10 ²
Sklo	8 ÷ 9	9·10 ⁷		
Slída	8 ÷ 9	9·10 ⁷	2·10 ⁷	3·10 ³
Smola	21 ÷ 28	4·10 ⁹ ÷ 2·10 ¹³	8·10 ⁸	2·10 ⁸

11.5.2 PEVNÉ ORGANICKÉ IZOLANTY

Vysokomolekulární izolanty

- polydisperzní s molekulovou hmotností větší než 1000,
- organické (přírodní látky, plasty).

Rozdělení:

- a) podle původu
 - přírodní,
 - na bázi přírodních látek,
 - syntetické (plasty).
- b) podle skupenství
 - pevné,
 - kapalné.
- c) podle chem. složení
 - uhlíkový řetězec,
 - silikony -Si-O-,
 - řetězce z více různých atomů.
- d) podle tvaru molekul monomerů
 - lineární,
 - rozvětvené,
 - zesíťované
 - plošné,
 - prostorové.
- e) podle tepelných účinků
 - termoplasty,
 - termosety,
 - elastomery.
- f) podle způsobu zpracování
 - mechanické obrábění,
 - tvarování (lisování, protlačování, vstřikování, vytlačování, vyfukování),
 - odlévání a zalévání,
 - ostatní technologie.
- g) podle uskladňování a manipulace
 - přírodní tvar (dřevo, pryskyřice, oleje),
 - polotovary určené k obrábění nebo tvarování (desky, tyče),
 - suroviny (prášky, granule, licí pryskyřice).

1. SYNTETICKÉ ORGANICKÉ IZOLANTY

- a) **REAKTOPLASTY (TERMOSETY)** - výroba lisováním, protlačováním, odléváním, laminováním, vstříkváním.
- fenoplasty (polykondenzace fenolů s formaldehydem),
 - aminoplasty (polykondenzace formaldehydu s močovinou nebo melaninem) - vrstvené mat. **UMAKART**,
 - epoxidy (epoxidové pryskyřice) - licí a zalévací účely,
 - polyestery.
- b) **TERMOPLASTY** - výroba součástí vstříkváním, vyfukováním nebo odléváním.
- polystyrén - dobrý vodič světla, malá teplotní vodivost, hořlavost, pěnový polystyrén,
 - polymethylakrylát a jeho kopolymery,
 - polyamidy,
 - polyuretany,
 - polyformaldehyd,
 - polykarbonáty,
 - nasycené polyestery,
 - polyolefiny
 - fluoroplasty,
 - polyvinylchlorid (PVC),
 - polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylidenchlorid,
 - termoplasty na bázi přírodních makromolekulárních látek - nitrát celulózy, acetát celulózy, acetobutylát celulózy, xantogenát celulózy, etylcelulóza, benzylcelulóza, umělá rohovina,
 - nové technické termoplasty - polyfenylenoxid, polyfenylensulfid, polyetersulfony, polyakryláty.
- c) **ELASTOMERY** - velká pružnost, vulkanizace.
- přírodní kaučuk z kaučukovníku (latex), vulkanizací získáme pryž měkkou nebo tvrdou (ebonit),
 - syntetické kaučuky - polybutadienový kaučuk, butadienstyrenový kaučuk, butadienakrylonitrilový kaučuk, chloroprenový kaučuk, izoprenový kaučuk, silikonové kaučuky (Lukopren),
 - termoplastické kaučuky na bázi kopolymeru styren - butadien - styren,
 - pryž jako technický materiál.

2. ORGANICKÉ IZOLANTY NA BÁZI PŘÍRODNÍCH MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

- dřevo a celulóza,
- papír a lepenka,
- přírodní vlákna (hedvábí, bavlna, juta, len),
- tkaniny,
- vrstvené tvrzené papíry a tvrzené tkaniny,
- přírodní pryskyřice (kalafuna, jantar, šelak),
- přírodní vosky a kompaundy (parafin, zemní vosk - ozokerit, cerezín, včelí vosk, karnaubský vosk, montánní vosk),
- bitumeny (asfalty, asfaltidy, smoly).

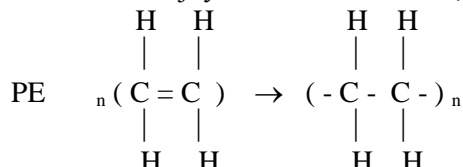
3. LAKY - kapalné látky schopné vytvořit tenké filmy nebo vyplnit vzduchové prostory např. mezi závity nebo póry izolantu a přejít do pevného stavu, v němž mají izolační vlastnosti.

- laky pro povrchové úpravy (antikoroze),
- laky elektroizolační,
- laky schnoucí na vzduchu,
- laky vypalovací
 - a) laky z přírodních pryskyřic (lihové laky),
 - b) olejové laky,
 - c) syntetické laky - bakelitové, polyvinylacetátové, polyamidové, polyesterové, epoxidové, polyuretanové, silikonové, polyimidové, akrylátové, termolepivé, polystyrénové,
 - d) nátěrové laky pro povrchovou ochranu - asfaltové, bezrozpuštědlové, nitrocelulózové, chlorkaučukové, lihové, olejové, vodové (latexové).

ORGANICKÉ IZOLANTY

Chemismus výroby:

Polymerace - uvolnění dvojných vazeb monomeru, polymer má stejné složení, vznikají termoplasty.



Průběh polymerace - iniciace - dodáním energie se uvolní dvojná vazba,
- propagace - růst řetězce, molekula zůstává radikálem,
- terminace - ukončení růstu molekuly (vyčerpání monomeru).

Polykondenzace - pomalé sdružování různých druhů monomerů, vznik makromolekuly a vedlejších produktů (nízkomolekulárních látek), H_2O , NH_3 ,
- chemické složení polykondenzátu odlišné od výchozích látek,
- vratné reakce - rovnováha mezi látkami,
- vznikají termosety.

Polyadice - jako polykondenzace bez vedlejších produktů,
další typy reakcí: zesíťování polymerů, kopolymerace, ...

Přírodní vysokomolekulární izolanty

Přírodní pryskyřice - rostlinného i živočišného původu, pevné amorfní, rozpustné ve vodě i v lihu.

Šelak - výměšky tropického hmyzu, ruční sběr.

Vlastnosti: - $\rho \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$; $\epsilon_r = 2,3 \div 3,8$.

Aplikace: - pojiva slídových izolantů.

Kalafuna - smola jehličnatých stromů.

Aplikace: - kabelové impregnanty (s minerálními oleji),
- tavidla, měkké pájky.

Jantar - jako nerost (zkamenělá pryskyřice).

Vlastnosti: - vynikající izolant $\rho \sim 10^{15} \div 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$.

Aplikace: - izolace citlivých měřících přístrojů, přírodní elektret.

Vláknité izolanty - dostupné, dobré el. a mechan. vlastnosti, ale nízká tepelná odolnost (100°C), navlhavost.

Celulóza - základ buničiny, lineární polymer (obsahuje 3 skupiny OH).

Vlastnosti: - $\epsilon_r \sim 6,5 \div 7$; $\text{tg } \delta \sim 0,005 \div 0,01$,
- vláknitá struktura (bavlněné vlákno).

Papír - výroba ze sulfátové buničiny (vařením dřevěných štěpin v NaOH a Na_2S), praní a mletí (stupeň rozemletí určuje vlastnosti), rozmíchání ve vodě, odvodnění a zplstění na sílu papírenského stroje, hlazení, kalandrování.

Druhy papíru: - **kondenzátorový** - nejkvalitnější, vysoká hustota, lze impregnovat,
- **kabelový** - ovíjení vodičů, mechanicky pevný,
- **tvrzený** - savost, vlastnosti určeny impregnací.

Lepenka - spojování více vrstev papíru.

Druhy lepenek: - **obyčejná**,
- **drážková** - hlazený naleštěný papír, kombinace s fóliemi,
- **transformátorová** - chemická čistota (olej).

Textilní izolační hmoty

Druhy: - **příze** - oprádkování vodičů (mechanické namáhání), nižší tepelná odolnost,
- **tkaniny** - napouštějí se izolačními laky,
- **tvrzené tkaniny** - impregnace fenolovou pryskyřicí, konstrukční materiál,
- **skelná tkanina** - sklotextil - dobré mechanické a tepelné vlastnosti,
- **plátované textilní materiály**
- s Cu fólií,
- kuprexit, kuprextit (tvrzený papír).

Pryž - vyrábí se z kaučuku. Základem je izopren $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{CH}_2$,

latex z kaučukovníků, srážením kyselinou octovou → kaučuk,
čistý kaučuk (výroba izolačních laků),

působením vulkanizačního činidla (síra) a tepla → vznik pryže (elastická) - příčné zesíťování polymeru,
zlepšení vlastností - změkčovadla, ztužovaadla, plnidla, antioxidanty.

Vlastnosti: - nerozpustnost v organických rozpouštědlech, chemická odolnost,

- el. vlastnosti - $\epsilon_r \sim 3 \div 5$; $\text{tg } \delta \sim 0,02$,

- $\rho \sim 10^6 \div 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$,

- $E_p \sim 17 \div 25 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$,

- nevýhody

- malá tepelná odolnost,

- minerální oleje pryž leptají,

- stárnutí ozónem.

Aplikace: - izolace kabelů a drátů, polovodiivá pryž.

Syntetické vysokomolekulární izolanty

Termoplasty

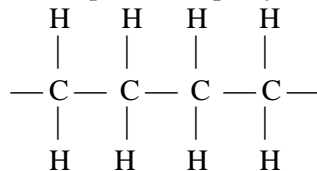
- teplem tvárné,

- lineární makromolekuly, mezi nimi Van der Waalsovy síly,

- teplota měknutí,

- vysoká teplota → tepelný rozklad.

Polyetylén PE



- etylén C_2H_4 z ropy, zemního plynu, uhlí, z alkoholu ...

- různé postupy polymerizace (tlak, teplota, katalyzátory).

Základní druhy PE

- vysokotlaký,

- středotlaký,

- nízkotlaký.

Vysokotlaký PE - ($p = 200 \text{ MPa}$, $T \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$), rozvětvené molekuly, nižší hustota, měkký.

Vlastnosti:

- výborné dielektr. vlastnosti $\epsilon_r \sim 2,3$; $\text{tg } \delta = 0,0002$,

- $\rho \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$,

- $E_p \sim 60 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$,

- nepolární,

- malá tepelná odolnost ($85 \text{ }^\circ\text{C}$),

- chemicky odolný, nerozpustný (i v organických rozpouštědlech),

- stárnutí termickou oxidací, napětím.

Aplikace:

- izolace kabelů (silnoproudé, sdělovací, koaxiální),

- pláště kabelů,

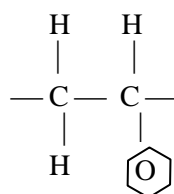
- konstrukční díly (lisování), fólie,

- pěnový PE - izolace vf. kabelů.

Polypropylen PP - podobné vlastnosti jako PE - vliv struktury, vyšší teplota měknutí.

Polyizobutylen PIB - použití ve směsi s PE, kopolymer izobutylenu a izoprenu → butylkaučuk.

Polystyrén PS



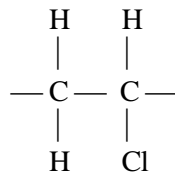
Vlastnosti: - slabě polární, malá tepelná odolnost.

Aplikace:

- konstrukční materiál,

- lesklé fólie - styroflex - dielektrikum kondenzátorů, pěnový PS.

Polyvinylchlorid PVC



- Vlastnosti: - polární, $\epsilon_r \sim 3,4$; $\text{tg } \delta \sim 0,1$.
Aplikace: - přísady změkčovadla – novoplast,
- izolace kabelů (nevhodný pro VF).

Polymethylmetakrylát PMMA - organické sklo.

- Vlastnosti: - optické vlastnosti (propustnost, dobré mechanické vlastnosti).
Aplikace: - elektroizolační laky.

Polytetrafluoretylén - PTFE - TEFLON - nejrozšířenější fluoroplast, silně polární vazba C - F, ale molekula nepolární (symetrické rozložení dipólů).

- Výborné vlastnosti: - $\epsilon_r \sim 2$; $\text{tg } \delta = 10^{-4}$; $\rho = 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$,
- chemická i teplotní odolnost (280 °C), nenavlhá.
Aplikace: - izolace pro vyšší teploty, pro vf. účely, nevhodné pro VN,
- ekonomicky náročný (dostupnost, zpracovatelnost).

Další termoplasty: polyamidy (laky, mechanické díly, vlákna),
polyformaldehyd,
polyestery - polyetyléntereftalát PETP (tepelně odolný, mechanicky pevný - fólie, vlákna),
polykarbonáty (izolace vodičů, kabelové koncovky).
Snižování hořlavosti - anorganická plniva CaCO_3 , Mg(OH)_2 ,
- retardéry (zpomalují hoření): halogeny, fosfor.

Termosety - **látky teplem vtvrditelné, působením tepla tvrdnou** - chemické změny, zesíťování makromolekul
→ prostorové uspořádání vazeb → vysoká pevnost, nerozpustnost,
tvrzení též přidáním tužidla, aktivátoru,
zpracování: lisováním nebo zaléváním.

Fenoplasty - fenolická pryskyřice
s kyselým katalyzátorem - termoplast **NOVOLAK**,
se zásaditým katalyzátorem - termoset **REZOL (BAKELIT)**.

Aminoplasty - syntetické pryskyřice (bezbarvé, průsvitné),
ve vodě rozpustné, odolné vůči el. oblouku,
impregnace papíru a tkanin, výroba vrstvených materiálů,
lisovací hmoty (s plnidlem).

Nenasycené polyestery - vlivem tepla příčné zvětšování rozměrů.

- Aplikace - pojiva vrstvených hmot,
- licí a zalévací pryskyřice,
- povrchové a impregnované laky (bez rozpouštědel),
- sklolamináty.

Epoxidové pryskyřice - polymerace vlivem tvrdidla (určuje vlastnosti), tepelně (260 °C) a chemicky odolné,
výroba polyadicií,

- Vlastnosti: - $E_p \sim 250 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_r \sim 3,5 \div 4$; $\text{tg } \delta \sim 10^{-2}$.
Aplikace: - impregnační a lepicí laky, odolné proti oděru,
- lepidla (lepení termosetů, kovů, trafoplechů),
- licí pryskyřice (bez tlaku) + plnidla,
- výroba konstrukčních dílů, sklolaminát.

Lineární polyuretany - vláknotvorné materiály, náhrada polyamidů, orientované fólie.

- Aplikace: - pláště kabelů,
- izolační laky, lepidla,
- pěnové hmoty,
- polyuretanované kaučuky.

Syntetické kaučuky - podobná struktura a vlastnosti jako izopren, 4 atomy C v monomeru, dvě dvojná vazby.

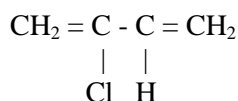
- Vlastnosti: - nehořlavé, odolné nízkým nebo vysokým teplotám.
 Aplikace: - náhrada přírodního kaučuku.

Butadienový kaučuk - jako přírodní kaučuk (kombinují se), vulkanizace při 200 °C bez síry.

- Aplikace: - kabelové izolace.

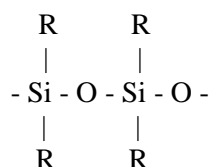
Butadien - styrenový kaučuk (kopolymer) - podobné vlastnosti jako izopren, lepší mechanická a teplotní odolnost, pomaleji stárne. Nejrozšířenější kaučuková látka.

Chloroprenový kaučuk



- Vlastnosti: - vysoce odolný, nehořlavý, samozhasitelný.
 Aplikace: - silně namáhané izolace.

Silikony struktura typu



R - organický radikál (obvykle - CH₃).

- vysokomolekulární látky, struktura určuje skupenství:
 - lineární uspořádání - kapaliny,
 - prostorové zesíťování,
- dobré el. vlastnosti,
- vysoká teplotní odolnost (až 180 °C),
- chemická stálost, hydrofobní.

Detailnější popis vlastností, druhů a aplikací organických izolantů

ORGANICKÉ IZOLANTY jsou z hlediska chemického uhlíkovými sloučeninami. Vedle uhlíku nalézáme u nich nejčastěji ještě vodík a kyslík. Patří sem přírodní i umělé oleje, vosky, asfalty, vysychavé oleje, přírodní pryskyřice, kaučuk, plastické hmoty, laky, kompaundy, vláknité izolanty a vrstvené izolanty.

Struktura organických izolantů

Podstatou většiny organických izolantů jsou makromolekulární látky, tj. látky, u nichž se v makromolekule (polymeru) opakuje základní stavební jednotka (monomer). Velmi důležitý je způsob uspořádání molekul monomeru v makromolekule, který určuje hlavní rysy látek při zahřívání a rozpouštění. Chemická struktura a molekulární stavba makromolekulárních látek určují do velké míry jejich vlastnosti elektrické, mechanické, chemické a jejich teplotní odolnost.

Uspořádání molekul monomeru v makromolekule může být

- **lineární** – základní jednotky jsou uspořádány ve vzájemně propletených řetězcích – termoplasty
- **rozvětvené** – základní jednotky jsou uspořádány do dlouhých řetězců s bočními větvemi. Vazba mezi jednotlivými makromolekulami je pevnější.
- **prostorové** – dlouhé řetězce jsou vzájemně propojeny do prostorových útvarů. Toto spojení makromolekul je nejpevnější – reaktoplasty (termosety).

Suroviny pro výrobu organických izolantů

Některé organické izolanty se těží přímo v přírodě (přírodní kaučuk, přírodní pryskyřice atd.). Některé z nich se zpracovávají na bázi přírodních látek (ze dřeva se vyrábí papír, získává celulóza, z přírodního kaučuku se vyrábí pryž). Pro výrobu syntetických organických izolantů je hlavní surovinovou základnou zemní plyn, hnědé a černé uhlí, ropa. Postup od těchto základních surovin ke konečným výrobkům je zajištěn mnoha chemickými reakcemi.

Vznik makromolekulárních látek

Polymerace – (termoplasty) dochází ke spojení jednotlivých molekul monomeru na výslednou molekulu polymeru. K tomu, aby se mohly molekuly monomeru spojit, je třeba, aby obsahovaly alespoň jednu dvojnou vazbu, která se během polymerace rozštěpí a zajistí růst makromolekuly polymeru. Polymerace probíhá za přítomnosti katalyzátorů, emulgátorů a jiných nízkomolekulárních přísad.

Polykondenzace je reakce, při které se slučují dvě chemicky různé nízkomolekulární látky a během níž se odštěpuje vedlejší nízkomolekulární látka. Tato reakce je typická pro přípravu reaktoplastů, vznikají takto i některé termoplasty. Z monomeru, které mají více funkčních skupin, vznikají polykondenzáty se strukturou

prostorovou (reaktoplasty), zatímco z monomerů dvojfunkčních vznikají polykondenzáty se strukturou lineární (termoplasty).

Polyadice je reakce, při které koncové skupiny monomerů spolu reagují a vytvářejí polymerní molekulu bez odštěpování nízkomolekulárních látek. Touto reakcí vznikají termoplasty i reaktoplasty.

ORGANICKÉ IZOLANTY NA BÁZI PŘÍRODNÍCH MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

Pevné izolanty vzniklé z přírodních makromolekulárních látek mohou být původu živočišného (šlak, hedvábi) nebo rostlinného (dřevo, bavlna, kaučuk), ale mohou být také vyrobeny zpracováním přírodních surovin (celulóza, papír, pryž).

A) PŘÍRODNÍ PRYSKYŘICE

vznikají buď biologickými pochody některých přírodních živočišných organismů nebo se vyskytují ve smolnatých rostlinách. Přírodní pryskyřice se podle doby jejich vzniku dělí na recentní (vzniklé poměrně nedávno) a fosilní (zachované pod nánosem půdy z prehistorických dob).

ŠELAK je pryskyřice živočišného původu. Získává se zpracováním hmoty vylučované larvami hmyzu, které se živí šťávou indických gumovníků. Podstatou šelaku jsou estery mastných kyselin. Je rozpustný v lihu a částečně v acetonu. Při 60 °C se stane šelak ohebným, dále pak měkne a při 90 °C již taje. Při déle stoupající teplotě a delší době působení se začne zapékat a stává se netavitelným a nerozpustným. Tím, že se při elektrickém průrazu v šelaku vytvoří vodivé stopy, zvyšuje se odolnost např. u **mikanitů** proti tvorbě vodivých cest. Pro dobré elektrické vlastnosti a dobrou lepidlost se ho používá v elektrotechnice na přípravu **lepících (izolačních) laků**, potřebných při výrobě mikantů a mikafolia a hlavně jako **pojivo při výrobě slídových izolačních laků**.

KALAFUNA se získává ze smol jehličnatých stromů po oddestilování terpentýnu. Teplota měknutí, která je asi kolem 60 °C, se oxidací na vzduchu zvyšuje, při čemž se rozpustnost v minerálních i rostlinných olejích, v lihu, benzínu, terpentýnu a v acetonu snižuje. V elektrotechnice se jí hlavně používá v kabelovém průmyslu pro přípravu **kabelových impregnačních hmot**, jako suroviny při výrobě **elektroizolačních laků** a k výrobě **tavidel pro měkké pájky**.

KOPÁLY se vyskytují jako fosilní nebo čerstvé pryskyřice vzniklé výronem ze stromů druhů konifer. Nacházejí se buď v zemi nebo jako smola některých tropických smolných stromů. Dříve se kopálů používalo k přípravě olejopryskyřičných laků, jinak se používá jako **přírasa k olejovým lakům** pro vytvrzení lakového filmu a někdy i jako náhrada šelaku.

JANTAR je nejtvrší fosilní pryskyřice s výbornými elektrickými vlastnostmi. Patří mezi izolanty s největším izolačním odporem. Používá se k **izolování přívodů velmi citlivých měřicích přístrojů**. Byly u něho zjištěny elektrostatické vlastnosti při jeho tření. Používá se jako **nejlepší izolant**, který je k dispozici. Jeho rezistivita je $10^{16} \Omega \cdot m$ a jen velmi málo se mění vlivem vlhkosti. Elektrické vlastnosti jsou závislé na cizích vměstcích, a proto je nutné pro speciální účely jantar pečlivě vybírat. Teplota tání 250 °C.

B) VLÁKNITÉ IZOLAČNÍ HMOTY

Organické vláknité izolanty jsou v elektrotechnice důležité nejen pro své dobré elektrické vlastnosti, ale i pro vlastnosti mechanické a dobrou zpracovatelnost, která umožňuje vyrábět z těchto izolačních hmot i potřebné válcové tvary. Z nepříznivých vlastností je to hlavně hydrofobnost, způsobená velkou pórovitostí, nejsou-li vláknité hmoty dostatečně impregnovány. Dále je to nízká teplovzdušnost a z důvodu pórovitosti (přítomnost vzduchu mezi vlákny) i snížená elektrická pevnost.

Přírodními vláknitými materiály jsou dřevo a bavlna. Uměle získané jsou papír, lepenka, fibr a textilní výrobky. Základní surovinou pro výrobu je rostlinné vlákno ať samotného dřeva nebo bavlny, lnu apod. Podstatou rostlinných látek je organická hmota celulóza.

DŘEVO samotné nelze používat jako izolant pro velkou navlhavost, nestejnorodé, nerovnoměrné vlastnosti (suky, kazy), hořlavost. Proto se používá jen jako konstrukční materiál pro části, které nejsou přímo vystaveny elektrickému namáhání.

CELULÓZA je hlavní součástí rostlinných vláken. Molekuly celulózy jsou uspořádány v dlouhých řetězcích. Téměř čistá celulóza je podstatou bavlněného vlákna, z něhož se získává působením zředěného louhu. Je nerozpustná ve vodě, zředěných kyselinách i zásadách a v organických rozpouštědlech. Upravená celulóza se nazývá **buničina**. Ta je základní surovinou pro výrobu elektrotechnických papírů.

ELEKTROTECHNICKÝ PAPIR se vyrábí z buničiny, která se získává vařením dřevěných štěpin v roztoku louhu, praním a mletím. Podle stupně rozemletí se mění vlastnosti budoucího papíru. Je levný a v čistém, suchém stavu dobře izoluje. Rezistivita elektrotechnických papírů je velká, elektrická pevnost je však dosti malá. Je to způsobeno jejich pórovitou strukturou; vzduch v prostorech mezi vlákny se ionizuje již malých

intenzitách elektrického pole. El. pevnost papíru závisí na struktuře, hustotě, povrchu a tloušťce. Proto se papír obvykle impregnuje, např. přírodními minerálními vosky (parafín nebo minerálními oleji). Impregnační lze elektrickou pevnost zvětšit až na desetinásobek původní hodnoty. Nedostatkem papíru je poměrně nízká teplotní odolnost. V elektrotechnice se používá papír jako **dielektrikum svitkových kondenzátorů**, jako **izolace žil silových a sdělovacích kabelů**, jako **izolace vinutí transformátorů**. U **elektrolytických kondenzátorů** slouží papír jako nosič elektrolytu. Je základní surovinou pro výrobu **vrstvených izolantů** (tvrzených papírů) nebo jiných kombinovaných izolantů.

V elektrotechnice se používají tyto druhy papírů:

1. **Papír na silové kabely**. Dnes se vyrábí výhradně ze sulfátové celulózy tloušťky 15 až 170 μm . Vyžaduje se velká pevnost v tlaku a dobrá schopnost impregnace impregnační látkou. Elektrická pevnost má být nejméně 7 kV/mm, po vysušení a impregnování se zvětší až na 80 kV/mm. Papír se používá k **ovíjení vodičů silnoprůdových i sdělovacích kabelů**.
2. **Papír na sdělovací kabely** se vyrábí ze sulfátové celulózy. Největší důraz se klade na malou hustotu a na rovnoměrnou tloušťku. Vyrábí se v tloušťkách od 65 μm do 180 μm .
3. **Papír na izolaci vinutí olejových transformátorů** nesmí obsahovat látky, které by zhoršovaly kvalitu transformátorového oleje a nesmí obsahovat elektricky vodivé částice.
4. **Papíry na tvrzené izolanty** mají mít velmi rovnoměrnou tloušťku, nesmí obsahovat shluky vláken a špatně rozvlákněnou celulózu.
5. **Lakované izolační papíry** jsou oboustranně hlazené a impregnované olejo-pryskyřičným nebo olejo-asfaltovým lakem. Tím se zvětšuje jejich hustota a zmenšuje nasákavost. Používají se nejčastěji v silnoprůdové elektrotechnice, a to zejména jako **proklady mezi vrstvami cívek**.
6. **Papíry na dielektrika kondenzátorů** – vysoké požadavky z hlediska vlastností. Vyžaduje se co nejmenší tloušťka (5 až 25 μm), velká elektrická pevnost (až 40 kV/mm) a velká hustota. Proto se k jejich výrobě používá **dlouhovláknitá celulóza** z jehličnatých dřevin (Finsko a Kanada). Velké hustoty a malé tloušťky kondenzátorového papíru se dosahuje **kalandrováním** (průchodem pásu papíru soustavou válců na papírenském zařízení zvaném kalandr). Při výrobě těchto elektricky náročných papírů je třeba používat vodu dokonale zbavenou nečistot. Impregnační se zvyšuje jejich elektrická pevnost. K napouštění kondenzátorového papíru se používá parafín a cerezín, pro silnoprůdové kondenzátory minerální oleje a chlorované difenyly.
7. **Polyamidový papír** se vyrábí z krátkých vláken aromatického polyamidu (aramidu). Polyamidový papír má vzhledem k vlastnostem polyamidu podstatně větší tepelnou stálost, menší navlhavost než buněčné papíry a dobré elektrické vlastnosti. Aramidový papír vyhovuje tepelné třídě C (190 °C). Papír si udržuje vysokou elektrickou pevnost a mechanickou pevnost i při dlouhodobém působení zvýšených teplot. Polyamidový papír se používá všude tam, kde je nutné zvětšit odolnost vůči zvýšeným teplotám, zabezpečit dobré elektrické vlastnosti ve vlhku bez impregnace a odolnost vůči chemikáliím. Používá se proto jako podložka, při výrobě **vodičů a kabelů, pro výrobu koster cívek** apod.
8. **Tvrzené a lakované papíry** mají zvýšenou elektrickou i mechanickou pevnost a sníženou navlhavost (papír se natírá vytvrzovatelnou fenolovou pryskyřicí nebo šelakem).

LEPENKA vzniká spojováním více vrstev papíru. Druhy lepenek:

Obyčejná – používá se tam, kde nejsou zvláštní nároky na chemickou čistotu, mechanické a elektrické vlastnosti.

Drážková – hlazený, naleštěný papír, kombinuje se s fóliemi. Dobré mechanické vlastnosti.

Transformátorová – vyrobená z čisté buničiny, vyžaduje se vysoká elektrická pevnost a chemická čistota, aby se nezhoršila kvalita transformátorového oleje.

TEXTILNÍ IZOLAČNÍ HMOTY se zpracovávají z vláken buď v přízi nebo na tkaninu. K využití jako izolační materiál předurčuje tkaniny jejich dobrá pevnost, tvarovatelnost, možnost napouštění všemi druhy impregnačních látek.

Příze se používá v kabelovém průmyslu k **opřádání vodičů pro vinutí, k izolování ohebných telefonních šňůr**. Podle tepelné odolnosti se k opřádání vodičů používá příze bavlněná a hedvábná, pro vyšší tepelné namáhání slouží již příze z vláken umělých.

Tkaniny se k zlepšení elektrických vlastností napouštějí izolačním lakem. Pro svou ohebnost a dobrou mechanickou pevnost se používají ve všech odvětvích slaboprůdové i silnoprůdové elektrotechniky.

Skelná tkanina

Plátované elektroizolační hmoty – materiály, které jsou pevně spojeny s kovovými, poněkud měděnými fóliemi (**kupreksart, kuprextit**) – k **výrobě plošných spojů**.

C. PŘÍRODNÍ VOSKY A KOMPAUNDY

Přírodní vosky jsou složité organické sloučeniny živočišného nebo rostlinného původu. Jsou charakteristické krystalickou strukturou. Při ohřevu přecházejí náhle z pevného skupenství do kapalného. Jejich teplota tání bývá poměrně nízká (do 100 °C). Mají nízkou pevnost v tahu. Jsou velmi málo navlhavé, s nízkou propustností vodních par, ve vodě nerozpustné. Nedostatkem je poměrně velká smrštitivost. Podle původu se rozdělují na živočišné, rostlinné a umělé. Vosky se v elektrotechnice používají buď samotně k **napouštění vláknitých izolantů** nebo tvoří důležitou **složku zalévacích hmot**, popř. slouží jako **příspěvek do elektroizolačních laků**. Dnes jsou nahrazovány plasty z destilačních složek ropy.

Nepolární vosky (parafín, ozokerit a cerezín) se získávají jako produkt při rafinaci minerálních olejů. Mají malou relativní permitivitu, malý činitel dielektrických ztrát a velkou rezistivitu.

Parafín se vyrábí v několika druzích, které se navzájem liší teplotou tání (48 až 60 °C). Parafín při delším ohřevu nad 130 °C ztrácí vlivem oxidace dobré izolační vlastnosti. Jeho nevýhodou je velká smrštitivost při tuhnutí (11 až 15 %), nízká teplota tání a značná křehkost. Používá se k **impregnování kondenzátorů** pro nízké napětí s papírovým dielektrikem, které pracují při teplotách pod 55 °C a jako **složka impregnačních materiálů** textilních **obalů kabelů**.

Ozokerit vznikl oxidací nafty. Jedná se o přírodní směs pevných (i poloplastických) vysokomolekulárních uhlovodíků s nečistotami (asfaltiny). Dobře se mísí s oleji, smolami, vosky i parafínem. Používá se jako surovina k výrobě cerezínu. Při ohřevu do teploty 120 °C se jeho vlastnosti nemění, taví se v rozmezí teplot 65 až 95°C. Nerafinovaný ozokerit se používá v **kabelovém průmyslu**. Zpracovává se na kompaundy používané při výrobě a spojování kabelů.

Cerezín je směsí tuhých uhlovodíků. Do 120 °C nemění vlastnosti, je pružný, nepropouští kapaliny ani plyny. Při tuhnutí se smršťuje mnohem méně než parafín. Používá se ho jako napouštěcího prostředku a jako přísady do jiných hmot k zvýšení rezistivity, jako zalévací hmota, např. pro **povrchovou úpravu radiotechnických transformátorů, slaboproudých kondenzátorů a kabelových koncovek**.

Včelí vosk se získává vytavením včelích plástů. Elektrické vlastnosti velmi závisí na čistotě. Používá se ve směsi s parafínem při **impregnaci slaboproudých vodičů opředěných bavlnou**, k **lepení cívek pro VF techniku** a jako složka různých kompaundů.

Montánní vosk je tvrdý, křehký. Získává se z hnědého uhlí. Používá se k **zalévání a impregnování součástek v radiotechnice**.

Karnaubský vosk je tvrdý a křehký. Vytváří se v podobě práškového povlaku na listech voskové palmy, která roste v Jižní Americe. Karnaubský vosk se používá jako přísada do jiných typů vosků k zvýšení jejich tvrdosti a zvýšení teploty měknutí.

Kompaundy jsou pevné směsi bitumenů, asfaltů, vosků, pryskyřic, popř. i olejů bez těkavých rozpouštědel. Používají se jako **zalévací hmoty**, které neobsahují rozpouštědla ani jiné těkavé látky a jsou schopny jednoduše a bez pórů vyplňovat prázdné prostory v izolačních systémech. V elektrotechnických aplikacích zabráňují ionizaci vzduchu v mezerách a vnikání vlhkosti do vláknitých, kombinovaných a **vrstvených izolantů** nebo **celých izolačních systémů**.

D. ASFALTY A BITUMENY

Tvoří skupinu amorfních hmot, složených ze směsí uhlovodíků, menšího množství kyslíku a síry. Do této skupiny patří také asfaltidy a smoly. Při nižších teplotách jsou tyto hmoty tvrdé, křehké, lasturového lomu. Ve vodě se nerozpouštějí. Používají se jako **zalévací nebo napouštěcí hmoty**. Asfalty a bitumeny jsou vhodné pro **silovou elektrotechniku**. Složí k **vytlévání nádob kondenzátorů**, k zalévání **průchodků** a vytváření **kabelových koncovek**. Jejich hlavním úkolem je ochrana elektrotechnických součástek nebo spojů kabelů před vzdušnou i zemní vlhkostí. Dnes jsou nahrazovány plasty.

Asfalty jsou hmoty přírodní, nerostné vyskytující se u ložisek nafty.

Bitumeny se získávají při frakcionované destilaci nafty oxidací těžkých frakcí.

SYNTETICKÉ ORGANICKÉ IZOLANTY

Je to nejrozsáhlejší skupina izolantů používaná v současné době v elektrotechnickém průmyslu. Mají lepší požadované vlastnosti než přírodní organické izolanty a lze je vyrobit v potřebném množství a kvalitě. Plastické hmoty jsou z největší míry umělé makromolekulární organické látky, někdy i uměle získané z přírodních látek. Rozdělujeme je podle jejich vzniku, podle výchozích látek, tepelných vlastností, chemického složení, technického využití atd. Rozdělují se podle tepelných účinků do třech velkých skupin: reaktoplasty, termoplasty a elastomery.

1. REAKTOPLASTY

Vykazují prostorovou strukturu, při opětovném zahřátí neměknou, může však nastat jejich destrukce. Setkáváme se s nimi v podobě výlisků a polotovarů (desky, trubky a tyče z tvrzených trubek a papíru), zalévacích pryskyřic, lepidel a laků pro potřebu elektrotechnického, strojírenského i spotřebního průmyslu. Reaktoplasty se zpracovávají lisováním, odléváním, vstřikováním. Podle druhu pryskyřice, plniva, procesu polykondenzace (tvrzení), způsobu zpracování, patří mezi reaktoplasty skupiny fenoplastů, animoplastů, umakartů a epoxidů.

FENOPLASTY: fenol + formaldehyd - polykondenzace. Důležité je smršťování a dodatečné smršťování – rozdíl mezi objemem odlitku a objemem formy při 230 °C. Nejznámějším druhem fenoplastu je **BAKELIT**. Bakelit patří k reaktoplastům a na rozdíl od termoplastů (např. polyethylen, celuloid) ho není možné po ochlazení opětovným zahřátím tvarovat. Vzniklý bakelit má vždy tmavohnědou až černou barvu a na světle postupně tmavne. Při lisování výrobků z bakelitu se do hmoty většinou přidávají různé příměsi, například dřevná nebo kamenná moučka, textilní vlákna atd. I dnes se bakelit používá k výrobě předmětů, u kterých je důležitá odolnost vůči teplotě, ohnivzdornost a chemická odolnost.

AMINOPLASTY: formaldehyd + melamin – polykondenzace. Dva typy odolné proti plazivým proudům, vhodné pro VVN, lisovací látky teplotně odolné, vrstvené aminoplasty **UMAKART**.

EPOXIDI: epoxidové pryskyřice vyrobené polykondenzací se vytvrzují polyadící. Vykazují malou navlhavost, smrštění a dobré izolační vlastnosti. Lící a zalévací látky dvou- až třísloužkové, tvrdidlo pro polyadící funkci – Eprosin. Epoxidová lepidla mají výbornou adhezi – přilnavost. Odlévají se do nesmáčivých forem, následuje vytvrzování, vyjmutí z formy. Vytvářejí se velmi pevné spoje tepelně odolné a výborně izolující.

REAKTOPLASTY NA BÁZI POLYESTERU: pryskyřice pro výrobu laků, vznik polymerací bez zplodin, **konektory, kostry cívek pro vinutí rezistorů**.

2. TERMOPLASTY

Jedná se o plasty, které teplem měknou a ochlazením opět získávají původní vlastnosti. Po překročení teploty tečení dochází k rozkladu termoplastické hmoty. Pro užití termoplastických hmot v elektrotechnice je nutné sledovat jejich dielektrické vlastnosti při měnícím se kmitočtu i změnách teploty a vlhkosti. Termoplasty je možné zpracovávat vytlačováním, válcováním, litím, stříkáním, svařováním apod.

Jejich velká část se dodává do elektrotechnických závodů v podobě polotovarů (fólie, desky, izolační trubičky, vlákna, nitě), vakuově tvarovaných přepravních obalů, lehčených materiálů, vstříků ze strukturních lehčených materiálů, odlévacích látek lepidel a laků. Výhodou termoplastů je výroba velkého počtu těchto materiálů s nejrozmanitějšími kombinacemi některých vlastností. Umožňují různé uspořádání molekul v makromolekule i vytváření makromolekul ze dvou i více druhů molekul monomerů. Mezi nejpoužívanější látky patří polystyrén, polymethylmetakrylát, polyamidy, lineární polyuretany, polyformaldehydy, polykarbonáty, nasycené polyestery, polyolefiny, fluoroplasty, polyvinylchlorid, polyvinylalkohol, polyvinylacetáty a další makromolekulární látky.

POLYSTYRÉN (PS) je amorfní sklovitý materiál. Patří mezi nejstarší synteticky připravované termoplasty. Je elektricky nepolární, jeho molekuly mají malý dipólový moment. Je poměrně dobrým vodičem světla. Jeho nízká relativní permitivita ($\epsilon_r \approx 2,6$) i malý ztrátový činitel ($\text{tg } \sigma = 10^{-4}$ až 10^{-3}) se velmi málo mění v širokém rozsahu frekvencí a teplot. Navlhavost polystyrenu je nepatrná. Nevýhodou polystyrenu je malá tepelná odolnost (-30 až +70 °C), protože měkne už při teplotě 85 °C. Další nevýhodou je jeho snadná **zápalnost**; hoří čadivým plamenem s velkým podílem sazí. Z polystyrenu se nejvíce vyrábějí **vstříkované výlisky**, a to od malých součástí až po velké celky (např. kryty přístrojů). Výlisky jsou poměrně křehké a často praskají i vlivem vnitřního napětí. Kopolymerací s malým množstvím kaučukovitých polymerů se podařilo získat žáruvzdorný polystyrén, ovšem za cenu zhoršení elektrických vlastností a teplotní odolnosti. Polystyrén se dodává v podobě průsvitného, čírého nebo zbarveného granulátu, někdy i s obsahem plniva (křemenná moučka, skleněná vlákna). Polystyrén je typický izolant pro **vysokofrekvenční účely**. Používá se i na **kalíšky koaxiálních kabelů**, různé **konstrukční části měřicích přístrojů** apod.

Orientované polystyrénové fólie (Styroflex) o tloušťkách 0,015 až 0,02 mm se využívají jako **dielektrika svitkových kondenzátorů** nebo na **izolaci VF kabelů**.

Pěnové polystyrénové materiály jsou velmi lehké (hustota bývá i menší než 40 kg m^{-3}). Vytvářejí se z nich obaly (popř. výplně obalů) pro elektrické přístroje. Je to výborný tepelně izolační materiál pro nízké teploty. Velmi snadno může vznítit, např. od jiskry při svařování.

POLYMETYLMETAKRYLÁT: skupina polyesterů akrylových kyselin, slabě polární, propouští hodně UV paprsků – **DENTAKRYL**, odlévací látky.

POLYAMIDY: typicky amidová skupina -C-NH (dvojná vazba kyslíku s uhlíkem). Polární polyamidy se používají jen pro **izolaci vodičů v suchém prostředí**. Dobré mechanické vlastnosti – vlákna (**SILON**, **NYLON**), ozubená kola, ložiska, krystalické termoplasty.

POLYFORMALDEHYD: krystalická struktura, nepolární, chemicky odolný, zpracování vstřikováním, spoje svařováním, nelze lepit. Aplikace: **ozubená kola ve VF, pružná pera, ploché pružiny**.

POLYKARBONÁTY: vysoká cena, velmi dobré elektrické a mechanické vlastnosti, velký izolační odpor a elektrická pevnost, velká rázová odolnost, vhodný do $150 \text{ }^\circ\text{C}$, malá navlhavost a nasákavost, může být plněn skleněnými vlákny, pevnost jako u uhlíkových slitin. Zpracování vytlačováním na polotovary, pak mechanické obrábění. Neplněné jsou vhodné k výrobě tvarovaných mechanicky i **elektricky i tepelně namáhaných krytů, izolační fólie nosičů, dielektrikum kondenzátorů**.

FLUROPLASTY: struktura polyetylenu s náhradou atomů vodíku halogeny v molekule, velmi dobré elektroizolační vlastnosti, tepelná odolnost, dobré tvářecí vlastnosti, obchodní názvy **TEFLON**, **TEFLEX**. Fluoroplasty jsou mnohem dražší než ostatní polymery, proto se používají jen na speciální účely, v chemických zařízeních, ve vysokofrekvenční elektrotechnice apod.

Polytetrafluoretylén (PTFE) = TEFLON má monomer strukturně podobný etylenu, pouze atomy vodíku jsou nahrazeny atomy fluoru ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$). Teflon je nepolární izolant s mimořádnými vlastnostmi. Jeho relativní permitivita ϵ_r nepřesahuje 2,2; ztrátový činitel $\text{tg } \delta = 1 \div 2 \cdot 10^{-4}$ a nezávisí na frekvenci ani na teplotě ani na vlhkosti, protože je naprosto nenavlhavý. Rozsah jeho pracovních teplot je velmi široký: od $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ do $+250 \text{ }^\circ\text{C}$. Měkne při teplotách nad $327 \text{ }^\circ\text{C}$, v plameni se rozkládá za vzniku nebezpečného fluorovodíku. Je chemicky stálý, porušuje se jen fluorem a roztavenými alkalickými kovy. Má dobré kluzné vlastnosti. Aplikace: **Náročná izolace vodičů, teflonová ložiska**.

Polytrifluorchloretylén = TEFLEX se vyrábí polymerací trifluorchloretylénu ($\text{CF}_2=\text{CFCl}$). Vlastnostmi se podobá teflonu. Je však slabě polární, protože obsahuje chlor. V porovnání s PTFE má větší relativní permitivitu ($\epsilon_r \approx 3$) a mnohem větší ztrátový činitel ($\text{tg } \delta = 18 \cdot 10^{-4} \div 50 \cdot 10^{-4}$), který navíc závisí na teplotě a na frekvenci. Odolává teplotám v rozmezí -70 až $+140 \text{ }^\circ\text{C}$. Může být pevný, plastický jako vosk, ale i tekutý jako olej. Teflex má horší vlastnosti, lze jej ale přímo stříkat jako izolaci na vodič. Tekutý se používá v **transformátorech** nebo k **impregnaci papírových kondenzátorů**.

POLYVINYLCHLORID (PVC) - polární, nevhodný pro VF, teploty do $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyrábí se polymerací vinylchloridu ($\text{CHCl}=\text{CH}_2$), který se získává z acetyleny a chlorovodíku. Polymer má strukturu $(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$. Čistý PVC nemá pevnou teplotu tání; pomalu začíná měknout při teplotě kolem $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Dalším zahříváním (asi při $180 \text{ }^\circ\text{C}$) se již rozkládá a v plameni uhelnatí.

Neměkčený PVC (NOVODUR, VINIDUR aj.) vzniká lisováním, vstřikováním, vytlačováním nebo kalandrováním polymeru s příměsí stabilizátorů a mazadel, popř. také pigmentů. Průchodem mezi otáčejícími se válci se dosáhne větší hustoty a hladkosti povrchu. Vyrábějí se z něj desky, trubky, armatury apod. Má význam pro výrobu chemických zařízení. Neprůhledný – obklady, chemické zařízení odolné proti korozi.

Měkčený PVC (NOVOPLAST, IGELIT aj.) obsahuje kromě vlastního polymeru ještě asi 25 až 35 % změkčovadel, dále stabilizátory, mazadla, plniva, popř. i pigmenty. PVC je polární látka ($\epsilon_r = 3$ až 5, $\text{tg } \delta = 180$ až $1000 \cdot 10^{-4}$). Ztrátový činitel velmi závisí na teplotě. Elektrická pevnost je 40 až 50 kV/mm. V elektrotechnice nahrazuje PVC kaučukové materiály pro zhotovování **izolace vodičů a kabelů**. Při tomto způsobu výroby odpadá nutnost vulkanizace. Není třeba pocínovávat měděné vodiče, jako tomu bylo v případě použití kaučukových směsí. **Silové kabely** s izolací PVC se běžně vyrábějí do napětí 10 kV. Vyrábějí se z něho i hadičky, prodyšné koženky aj.

Termoplasty na bázi přírodních makromolekulárních látek: vznik substitucí různých nízkomolekulárních látek. Základní látkou je celulóza a kasein (bílkovina z tvarohu). Např. acetát celulózy nahradil přírodní hedvábí. **Oplétací materiál**, štítky, stupnice, desky.

POLYETYLÉN (PE) je mléčně zbarvený nebo nažloutlý. Má výbornou odolnost proti chemickým vlivům, odolává parám a plynům. Jeho nevýhodou je rychlé stárnutí (projevuje se vznikem trhlinek), nedostatek elastičnosti a to, že se v tlustých vrstvách tvoří při vstřikování bubliny. Velkou nevýhodou polyetylenu je jeho hořlavost. Byly

však vyvinuty i nehořlavé druhy - chlorovaný PE a chlorsulfonovaný PE. Polyetylén se jako základní materiál dodává v podobě granulí (zrn) buď bezbarvý nebo v různých barevných odstínech. Lze ho dobře zpracovávat vstřikováním, vytlačováním (trubky, vlákna), vyfukováním (fólie pro obalovou techniku, duté nádoby) apod. Pro své výborné elektrické, technologické a další vlastnosti našel polyetylén široké uplatnění v elektrotechnickém průmyslu. Používá se na izolace vodičů, na pláště kabelů a na různé části izolací. Ve vysokofrekvenční technice nacházíme polyethylenové izolace koaxiálních kabelů, izolace sdělovacích kabelů a vodičů atd. Velkého významu nabývají izolace z pěnového polyetylénu, který má $\epsilon_r \approx 1,5$ (tzn. vodič má menší vlastní kapacitu a zároveň je lehčí). Přípravuje se z plynného etylénu ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), který má silnou dvojnou vazbu a jen těžko polymeruje na polyetylén. Podle způsobu výroby rozeznáváme tři druhy polyetylénu:

Vysokotlaký polyetylén se vyrábí při tlaku nad 111 MPa. Má menší hustotu, kratší makromolekuly a mírně větvenou strukturu. Lze ho využít v rozsahu teplot -80 až $+70$ °C.

Nízkotlaký polyetylén je nekrystaličtějším polymerem vůbec. Vyrábí se při normálním tlaku. Má větší hustotu a je použitelný v rozsahu teplot -80 až $+100$ °C. (Teplota tání je mezi 135 až 150 °C.)

Středotlaký polyetylén se vyrábí při tlacích 2 až 7 MPa a teplotě až 200 °C. Středotlaký polyetylén má symetrický strukturní vzorec, proto je nepolární, dokonale odolný proti navlhnutí, jeho permitivita ($\epsilon_r = 2,2$ až $2,3$) a ztrátový činitel ($\text{tg } \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ až $6 \cdot 10^{-4}$) téměř nezávisí na frekvenci až do 10^9 Hz. Elektrická pevnost velmi závisí na tloušťce fólie; při 0,1 mm je asi 120 kV/mm.

POLYPROPYLEN (PP) Vyrábí se polymerací propylenu ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$). Elektrickými a chemickými vlastnostmi se velmi podobá polyetylénu. Při běžné polymeraci vznikají olejovité až tuhé polymery s malou molekulovou hmotností a s nízkým bodem tání.

3. ELASTOMERY

Tvoří podstatnou část izolace všech vodičů. Základní vlastností všech elastomerů je jejich velká pružnost. Jsou to polymery, které je možné při pokojové teplotě a malém zatížení deformovat, alespoň na dvojnásobek jejich délky a po odlehčení se rychle vracejí do původního tvaru. Celá makromolekulová síť má velkou pohyblivost a hmota při pokojové teplotě je měkká a velmi pružná. Vulkanizací získávají elastomery lepší vlastnosti. Mezi elastomery patří zejména kaučuk a pryž. Kaučuky můžeme podle původu rozdělit na přírodní a syntetické. Používají jako těsnění, izolační průchodky, tlumící prvky a některé konstrukční součásti, popř. jako zalévací látky elektronických obvodů.

KAUČUK

Důležitou vlastností kaučuku je jeho schopnost vulkanizování, zpravidla působením síry nebo některé její sloučeniny. Síra vytváří příčné chemické vazby mezi sousedními molekulami kaučuku. Tím se vytvoří prostorově provázaná síť molekul a původně plastický kaučuk se stává elastickým. Zvětšuje se jeho pevnost v tahu, je pružnější a odolnější proti působení tepelných, chemických a mechanických vlivů. Nedostatkem kaučuků je to, že snadno oxidují, zejména vlivem ozónu, což má za následek rychlé zhoršování mechanických vlastností – stárnutí.

Přírodní kaučuk se vyrábí z kaučukového mléka (latexu), které se vyskytuje v buňkách některých tropických stromů (kaučukovník brazilský), ze kterých po nařezání kůry vytéká. Latex obsahuje okolo 35 % kaučuku. Hlavní složkou kaučuku je polyizopren, doprovázený malým množstvím nekaučukovitých látek. Surový kaučuk je plastický a má velmi malou pevnost v tahu. Světlo, hlavně ultrafialové záření způsobuje rychlé stárnutí kaučuku, které je způsobeno fotochemickou oxidací. Kaučuk ztrácí svoji elasticitu, stává se nerozpustným a křehkým. Technický význam začíná mít až po odstranění nevýhodných vlastností vulkanizací. Míšením a vulkanizováním se z kaučuku stává **pryž**. Pryž se používá k výrobě izolace kabelů, avšak nevýhodou je malá teplotní odolnost.

Syntetický kaučuk – náhrada přírodního kaučuku. Pro výrobu se využívá různých látek, jako např. acetylénu, benzenu a jiných, které vznikly z ropy, zemního plynu nebo uhlí. Vyrábí se jich několik druhů, pro elektrotechniku mají význam hlavně kaučuky butadienové, chloroprenové, butadienstyrenové a silikonové.

Butadienový kaučuk - termická vulkanizace při 200 °C bez síry. Aplikace: - kabelové izolace.

Butadienstyrenový kaučuk (kopolymer), nejrozšířenější kaučuková látka. Je elastický, odolný proti chladu, pomaleji stárne. Aplikace: k izolaci kabelů, vodičů (zvýšená odolnost při nízkých teplotách).

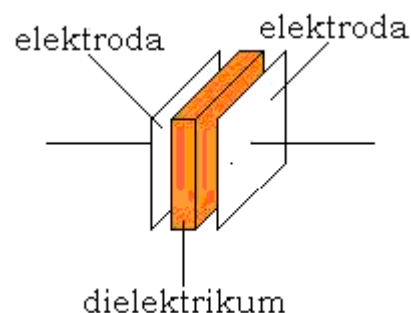
Chloroprenový kaučuk - vysoce odolný, nehořlavý, samozhasitelný. Silně namáhané izolace.

Silikonové kaučuky: dobré el. vlastnosti, vysoká teplotní odolnost (až 180 °C), chemická stálost, hydrofobní. Aplikace: izolace teplotně namáhaných kabelů, zalévací hmota kondenzátorů, transformátorů.

11.6 DIELEKTRIKA A KONDENZÁTORY

Dielektrikum je izolant, který má schopnost polarizace (tj. být polarizován). Tedy všechna dielektrika jsou izolanty, ale ne všechny izolanty jsou dielektrikem.

Dielektrika – jsou izolanty umístěné mezi dvěma vodivými elektrodami – viz obr. 11.21. Používají se k hromadění elektrické energie v kondenzátoru a jako kapacitní prvky v elektrických obvodech.



Obr. 11.21 Principiální uspořádání kondenzátoru

Kondenzátory jsou základní elektronické součástky, u nichž nás zajímá jejich kapacita C [F] (běžné kondenzátory mají hodnotu kapacity v řádech pF až μF), ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ a jmenovité napětí [V].

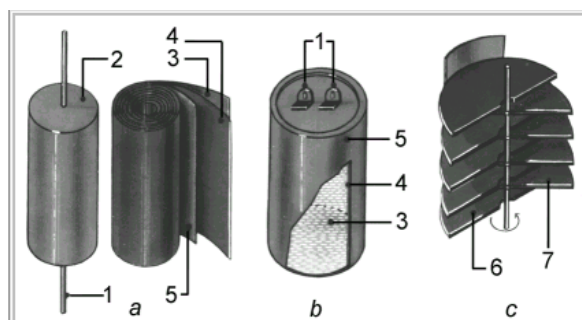
Kondenzátory se používají v elektronických obvodech jako **vazební členy mezi obvody, v laděných obvodech, ve vysokofrekvenčních filtrech, k vyhlazení usměrněného napětí ve zdrojích** a v elektrotechnice hlavně ke **kompensaci účinniku jalové složky ve střídavých sítích, pro rozběhy některých indukčních motorů**. Jsou vyráběny ve velkém množství typů a kapacit, pro střídavé nebo stejnosměrné obvody, pevné nebo nastavitelné. V elektronice se přihlíží často k jejich rozměrům, v elektrotechnice spíše k velikosti, druhu a napětí na kondenzátoru. Především je třeba znát vlastnosti materiálu použitého dielektrika, které je vloženo mezi plochémi nebo fóliovými elektrodami a při daných podmínkách určuje kapacitu kondenzátoru – obr. 11.21. Kapacita, povolené napětí a rozměry jsou základními hledisky při výběru typu kondenzátoru. Velikost kapacity je přímo úměrná relativní permitivitě ϵ_r dielektrika a ploše dvou překrývajících se elektrod a nepřímo úměrná vzdálenosti mezi těmito elektrodami. Vzdálenost mezi elektrodami je dána tloušťkou dielektrika. A zde nastává dilema. Snažíme se vyrobit co nejtenčí dielektrikum, abychom dosáhli větší kapacity a tímto vlastně i zmenšujeme rozměr součástky a zároveň hledáme také materiál s co největší permitivitou, ale taktéž se omezuje na možnosti připojit větší napětí, aby nedošlo k elektrickému průrazu kondenzátoru. Zároveň je potřeba brát v úvahu i ztrátový činitel $\text{tg } \delta$, který charakterizuje ztráty energie v dielektriku.

Kondenzátor tvoří, v nejjednodušším případě, dvě vodivé desky, v jiných případech řadu dvojic. Tyto vodivé plochy jsou v těsné blízkosti u sebe, ale nedotýkají se. Od sebe je odděluje izolační vrstva. Ta nedovolí, aby elektrický proud procházel z jedné strany na druhou. Izolační vrstvu tvoří dielektrikum, vodivé plochy elektrody. Jsou to velmi tenké, obvykle hliníkové fólie. Je požadováno, aby plochy elektrod byly rozměrné, avšak kondenzátor byl co nejmenší. Řeší se to tak, že se mezi elektrody vloží slabý kondenzátorový papír a ještě jeden na povrch. Místo papíru se častěji používá plastová fólie a vše se stočí do válečku. Od každé elektrody se vyvede vodič a celek se zalisuje do plastového nebo kovového obalu.

TYPY KONDENZÁTORŮ

PEVNÉ kondenzátory (viz obr. 11.22) jsou tvořeny dvěma kovovými elektrodami, oddělenými od sebe tenkou vrstvou dielektrika. Podle použitého druhu dielektrika rozlišujeme:

- vzduchové,
- s papírovým dielektrikem,
- s metalizovaným papírem,
- s plastickou fólií,
- slídové,
- keramické (nebo skleněné),
- hliníkové elektrolytické,
- tantalové elektrolytické,
- varikapy.



Obr. 11.22 Příklady základních typů kondenzátorů a) svitkový; b) elektrolytický; c) vzduchový otočný; 1 vývody, 2 pouzdro, 3 a 5 elektrody, 4 dielektrikum, 6 pevná elektroda, 7 otočná elektroda

NASTAVITELNĚ:

- ladící,
- doladovací.

SMD pro techniku povrchové montáže:

- keramické,
- vícevrstvé slídkové,
- elektrolytické,
- tantalové.

Vzduchové kondenzátory

Jedná se o nejjednodušší typ kondenzátorů. Dielektrikem je v tomto případě vzduch, popřípadě vakuum, které má nejlepší dielektrické vlastnosti. Vzduchové kondenzátory – viz obr. 11.22c se často používají jako ladící v radiotechnice (vyhledávání radiostanic podle frekvence), kde zároveň s přijímací cívkou (např. feritová anténa) tvoří laditelný LC obvod.

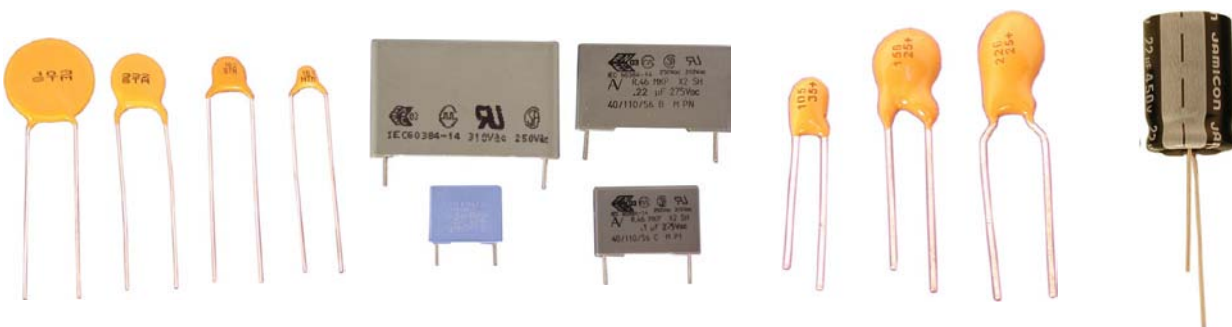
Keramické kondenzátory

Tento typ kondenzátorů má v elektronických přístrojích všeho druhu nejširší zastoupení. Velkou variabilitu keramických kondenzátorů umožňuje především různorodost keramiky jako takové. S každým druhem keramiky je totiž spojena jiná dielektrická konstanta. Ta se u těchto součástek může pohybovat od $\epsilon_r = 10$ (čistý oxid hlinitý Al_2O_3) po $\epsilon_r > 10000$ (např. baryum-titanát). K dosažení těchto hodnot je zapotřebí tzv. feroelektrického jevu vyskytujícího se právě u $BaTiO_3$ a podobných druhů keramik.

Keramické kondenzátory se používají hlavně **ve vysokofrekvenční technice**. Dielektrikem jsou oxidy titanu, zirkonia a cínu, které se odborně nazývají **STABILIT, STEATIT, RUTILIT a PERMITIT**. První tři mají lineární průběh permitivity v závislosti na teplotě, permitit má průběh nelineární. Nejrozšířenějším dielektrikem pro výrobu keramických kondenzátorů jsou nepochybně feroelektrika na bázi polykrystalického titaničitanu barnatého $BaTiO_3$. Tato dielektrika jsou charakterizována výskytem spontánní polarizace, která se vyznačuje tzv. doménovou strukturou – viz. kap. 10.5. Působením vnějšího elektrického pole se elektrické momenty jednotlivých domén skokem orientují do směru pole a tím se velmi silně projeví polarizace. Spontánní polarizace závisí na teplotě, kmitočtu a intenzitě elektrického pole. Tyto kondenzátory vykazují velkou kapacitu a miniaturní rozměry.

Nejčastější druhy keramických kondenzátorů: (viz obr. 10.23a)

- **terčové a diskové**. Oba typy jsou tvořeny kotoučem přesně stanoveného průměru a tloušťky s napařenými stříbrnými elektrodami,
- **destičkové** nemají vývody, pájí se přímo do měděného drátu,
- **ploché (polštářkové)** - plochý disk, po jehož obou stranách jsou napařeny elektrody,
- **trubičkové** - trubička zevnitř i zvenku postříbřená,
- **průchodkové** tvoří je keramická trubička, v níž je umístěn vodič spojený s vnitřní elektrodou, vnější elektroda je upravena pro připájení či přišroubování na kostru zařízení, popř. desku plošných spojů.



a) keramické

b) fóliové

c) tantalové

d) hliníkové

Obr. 11.23 Různé konstrukčních provedení komerčně vyráběných kondenzátorů (typy c a d jsou elektrolytické)

Slídivé kondenzátory

Elektrody slídivých kondenzátorů jsou vyrobeny napařením (nastříkáním) stříbrné vrstvy na tenkou destičku z jakostní slídy. Pro dosažení potřebné kapacity jsou slídivé destičky spojeny paralelně. Slída je krystalický, lehce štěpitelný materiál, který je schopen vydržet vysoké teploty. Má velmi nízký teplotní koeficient, působí jako izolant. Mezi další velmi užitečné vlastnosti se řadí snadná napařitelnost kovů na slídu.

Slídivé kondenzátory jsou vhodné do **rezonančních obvodů** a kromě pevných kondenzátorů se vyráběly i slídivé kondenzátory s proměnnou kapacitou. Vynikají svou časovou i teplotní stabilitou, malými ztrátami a úzkými tolerancemi. V dnešní době jsou slídivé kondenzátory nahrazovány kondenzátory keramickými z důvodu malé dielektrické konstanty slídy, jež v důsledku způsobuje přílišnou velikost těchto součástek.

Kondenzátory s papírovým dielektrikem

U tohoto druhu kondenzátorů tvoří hlavní dielektrikum speciální papír vyrobený z dřevěné buničiny, který musí být co nekvalitnější. Kondenzátor se skládá ze dvou vrstev papíru a hliníkových fólií. Vrstvy jsou pak společně stočeny do svitku (viz obr. 11.22a a 11.25) tak, aby kondenzátor měl co nejmenší indukčnost. Po té je zasunut do kovového pouzdra nebo zastříknut do plastické látky. Problémem u papírových kondenzátorů je navlhavost, kvůli které se během používání postupně zhoršují izolační vlastnosti dielektrika. V současné době jsou pro své velké rozměry využívány pouze v oblasti silové elektrotechniky.

Kondenzátory s metalizovaným papírem

Elektrody mají zhotoveny ze dvou kondenzátorových papírů, které jsou po jedné straně pokovené hliníkovou vrstvou a svinuté. Konstrukce je obdobná jako u papírových kondenzátorů, výhodou je však menší hmotnost, rozměry a regenerační schopnost. Při napětovém přetížení nedojde zpravidla k trvalému zkratu, neboť místa, kde se dielektrická pevnost porušila se při průrazu vypaří díky tenké vrstvičce hliníku a kondenzátor je opět použitelný.

Kondenzátory fóliové z plastických hmot

Vlastnosti fóliových kondenzátorů se odvíjejí od materiálu dielektrika a technologie jejich výroby. Materiálem dielektrika bývá polyester, polypropylen nebo **styroflex** ve formě fólie tloušťky 5 až 20 μm. Teflon se používá spíše pro vysokofrekvenční kondenzátory. Tyto kondenzátory se vyznačují velkou elektrickou pevností, malým činitelem ztrát a velkým izolačním odporem. Jsou tudíž vhodné pro využití v **obvodech s oscilátory**. Obdobně jako papírové svitkové kondenzátory však mají velkou parazitní indukčnost. Tuto nevýhodu se v dnešní době daří řešit díky novým typům plastických fólií, které umožňují svaření kovové fólie po obvodu. Další nevýhodou fóliových kondenzátorů je malá odolnost vůči průrazu i vyšší cena ve srovnání s kondenzátory keramickými. Oproti tomu vyhledávanou vlastností jsou malé změny kapacity v závislosti na změnách teplot. Z tohoto důvodu nacházejí své využití ve **vysokofrekvenčních obvodech** a v bezindukčním provedení jako **blokovací kondenzátory** ve vysokofrekvenčních obvodech.

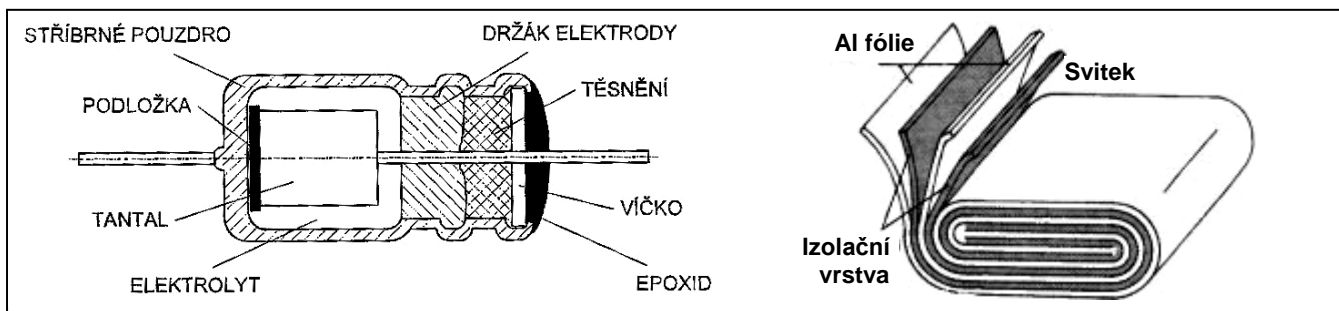
Hliníkové elektrolytické kondenzátory

Hliníkové elektrolytické kondenzátory nacházejí své využití v případech, kdy je potřeba vyrobit kondenzátor s kapacitou od 1 μF výše a zároveň musí být dostatečně malý – viz obr. 11.22b a 11.23d. Dielektrikem v případě elektrolytických kondenzátorů je vrstva oxidu hlinitého Al₂O₃ vznikající na kladné elektrodě. Ta má i při velmi tenkém nánosu relativně dobrou izolační schopnost. Zároveň platí, čím tenčí dielektrikum, tím větší je kapacita kondenzátoru. Další výhodou je dobrá tvarovatelnost a možnost leptání pro zvětšení kapacity. Při současných metodách výroby elektrolytických kondenzátorů se jejich tvar stále více přibližuje tvaru svitkového kondenzátoru. Elektrolyt má pastovitou konzistenci a je jím napuštěn speciální pórovitý papír. To však způsobuje velkou parazitní indukčnost. Další negativní vlastností elektrolytických kondenzátorů je nedokonalá izolační schopnost dielektrika. Při připojení napětí na elektrolytický kondenzátor ve správné polaritě jím trvale protéká nepatrný proud, kterým se obnovuje dielektrikum. Elektrolytické kondenzátory jsou využívány v **napájecích obvodech** a v obvodech, které nevykazují problémy s parazitní indukčností.

Mezi hliníkové elektrolytické kondenzátory řadíme i tzv. bipolární kondenzátory, jejichž obě elektrody jsou pokryty dielektrikem. Takový kondenzátor je možné si představit jako dva sériově spojené kondenzátory s obrácenou polarizací. Tento typ kondenzátorů nacházíme např. u **asynchronních motorů**, dále jsou využívány jako **kondenzátory rozběhové**. Nevýhodou je jejich vysoká náchylnost k průrazu.

Tantalové elektrolytické kondenzátory

Oproti hliníkovým vynikají menším průchozím proudem, menší parazitní indukčností, větší časovou i teplotní stabilitou kapacity a menšími ztrátami v akustickém pásmu. Vyrábějí se v miniaturním provedení (viz obr. 11.23c a 11.24) a pro menší napětí než je u hliníkových kondenzátorů. Při změně polarity však dochází téměř okamžitě k **trvalému průrazu!!!**



Obr. 11.24 Podélný řez tantalovým kondenzátorem

Obr. 11.25 Konstrukce svitkového kondenzátoru

Kondenzátory na deskách s plošnými spoji

V technice mikrovlnných obvodů se značně rozšířilo využití základní desky plošného spoje jako pevného kondenzátoru. Umožňuje zkonstruování kondenzátorů s malou kapacitou. Jako hlavní dielektrikum zde slouží skelná vlákna a pryskyřice, jejichž dielektrická konstanta se běžně pohybuje v rozmezí $\epsilon_r = 4$ až 5. Při využití speciálního teflonového materiálu je $\epsilon_r = 2,2$ až 2,6. Kondenzátory takto zhotovené vykazují lepší vlastnosti než klasické keramické kondenzátory.

Goldcap

Superkondenzátory, tzv. Goldcap, jsou speciální kondenzátory malých rozměrů s kapacitou 0,1 až 1 F. Této velké kapacity se dosahuje pomocí speciálních porézních elektrod. Není možné je nabíjet a vybíjet velkými proudy, při hodnotách proudu vyšších než několik mA dochází k poškození. Vyrábí se nejčastěji pro napětí okolo 5 V. Jsou jimi nahrazovány akumulátory NiCd udržující napětí na součástkách CMOS.

Kondenzátory pro střídavé napětí

Pro střídavé napětí se mohou používat všechny typy svitkových kondenzátorů a keramických kondenzátorů kromě elektrolytických a tantalových. Vyrábějí se spíše s kapalným dielektrikem uzavřeným v hliníkové nádobce, ze které jsou vyvedeny elektrody. Jako dielektrikum se používají minerální a silikonové oleje. Silikonové oleje jsou schopny odolávat vysokým teplotám a mají výborné dielektrické vlastnosti. Minerální oleje mají dobrou relativní permitivitu a výborné dielektrické vlastnosti. V minulosti se používaly jako dielektrikum polychlorované bifenyly (PCB), ale byly zdravotně závadné, obtížně se likvidovaly. Kondenzátory se ve střídavých obvodech používají hlavně ke **kompensaci účinníku v rozvodnách** a k **rozběhům jednofázových motorů**, takže jsou u nich kladeny velké nároky na elektrickou pevnost a malý ztrátový činitel.

Varikapy

Varikapy jsou jedním z druhů proměnných kondenzátorů na polovodičové bázi. Využívají se **v ladicích obvodech, obvodech samočinného doladování kmitočtu, v modulačních obvodech pro kmitočtově modulované vysílače** a dalších. Zde se využívá vlastnosti polovodičů, kdy platí, že každý přechod PN má určitou kapacitu, která se mění s polarizačním napětím, jež je na tomto přechodu. Zanedbatelnost průchozího proudu je zabezpečena zapojením diody pro ovládací napětí v nepropustném směru.

Běžně dostupné typy varikapů mají kapacity např. 2 až 15 pF (typy pro obvody VKV) nebo 12 až 250 pF (pro ladicí obvody do 30 MHz) při změnách napětí 1 až 30 V. Při nejmenším polarizačním napětí je vždy kapacita varikapu největší. Napětí nakmitané na obvodu ovlivňuje kapacitu, což na jednu stranu působí negativně – varikapy nelze využít k ladění ve výkonových obvodech – na straně druhé je této vlastnosti využito jako výhody v **násobičích kmitočtu**.

Ladicí kondenzátory

Tento druh spadá do skupiny kondenzátorů s proměnnou kapacitou – obr. 11.22c. Je tvořen soustavou statorových desek izolovaných od kovového pouzdra (tzv. vany). Při otáčení osy se mezi statorové desky zasunují desky rotorové. Ty jsou vodivě spojeny s vanou. Ke zvyšování kapacity dochází právě při překrývání obou soustav desek. Je zde využito principu vzduchového kondenzátoru, kdy mezi statorem a rotorem zůstává malá mezera. Další způsob konstrukce spočívá v proložení fólie ze speciálních dielektrických materiálů mezi desky statoru. Je využito při výrobě miniaturních součástek určených pro **rozhlasové přijímače**. Pro tyto součástky jsou vyráběny dvojité či trojitě ladicí kondenzátory. Požadovaný průběh změny kapacity ladicího kondenzátoru při rovnoměrné změně úhlu otočení rotoru určuje, jaký tvar bude mít obvodová křivka rotorových desek (např. půlkruhový nebo tvar části logaritmické spirály). Podle účelu, pro který je ladicí kondenzátor konstruován, se jeho kapacita pohybuje od několika desítek pF do 500 pF.

Dolad'ovací kondenzátory

Jedná se o skupinu kondenzátorů s proměnnou kapacitou. Jsou určeny pouze k občasnému doladění obvodů. Jejich konstrukce je různá, v současné době je nejvíce využíváno trubkové provedení. Kondenzátor je tvořen skleněnou nebo keramickou trubičkou, na povrchu postříbenou, do které se zašroubovává kovový píst tvořící druhou elektrodu. Nejčastější rozsahy změn kapacity: $0,3 \div 1$ pF; $0,8 \div 5$ pF; $1 \div 7,5$ pF; $1,5 \div 14$ pF.



Shrnutí pojmů – kap. 11

Izolant a dielektrikum.

Izolátor a izolace.

Permitivita relativní, permitivita vakua.

Polarizace dielektrik – deformační (pružná), relaxační, objemová (migrační), mezivrstevová, spontánní, rezonanční.

Elektrická pevnost izolantu, průraz dielektrika, průrazné napětí.

Dielektrické ztráty.

Elektrostrikce, piezoelektrický jev.

Ionizace plynu, elektrický výboj, koróna, doutnavý výboj, obloukový výboj, plazma.

Plynné izolanty – vzduch, dusík, vodík, kyslík, vzácné plyny, fluorid sírový, freon, vakuum.

Kapalné izolanty – oleje minerální, transformátorové, kabelové, kondenzátorové, silikonové, rostlinné

Pevné izolanty anorganické – slída (muskovit, flogopit, mikanit, mikafolium, mikalex, remika, syntetická), azbest, keramika (porcelán, steatit, kamenina, stabilit, utilit, negatit, permitit), sklo (křemenné, boritokřemičité, olovnaté, izolační, skleněná vlákna).

Pevné izolanty organické – syntetické (reaktoplasty, termosety, termoplasty, elastomery), na bázi přírodních makromolekulárních látek (dřevo, celulóza, papír, lepenka, přírodní vlákna, tkaniny, pryskyřice, vosky, kompaundy, bitumeny), laky.

Reaktoplasty (termosety) – fenoplasty, animoplasty, umakart, epoxidy, polyestery.

Termoplasty – polystyrén, polymetylakrylát, polyamidy, polyuretany, polyformaldehyd, polykarbonáty, polyestery, polyolefiny (fluoroplast, polyvinylchlorid, polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylidenchlorid).

Elastomery – kaučuky, pryž.

Kondenzátory – pevné, nastavitelné, SMD (vzduchové, keramické, elektrolytické, tantalové Goldcap, varikapy, ladicí, dolad'ovací).



Otázky – kap. 11

1. Definujte zásadní rozdíly mezi izolantem a dielektrikem.
2. Jaký je rozdíl mezi izolátorem a izolací?
3. Charakterizujte fyzikální veličinu permitivitu.
4. Jaký je rozdíl mezi relativní permitivitou a permitivitou vakua?
5. Definujte deformační (pružnou) polarizaci dielektrika. Jaké druhy této polarizace znáte?
6. Definujte relaxační polarizaci dielektrika. Jaké druhy této polarizace znáte?
7. Definujte objemovou (migrační) polarizaci dielektrika. Jaké druhy této polarizace znáte?
8. Definujte spontánní a rezonanční polarizaci dielektrika.
9. Definujte elektrickou pevnost izolantů, průraz dielektrika, průrazné napětí.
10. Definujte pojem dielektrické ztráty. Jakým způsobem se vyjadřují?
11. Definujte pojem elektrostrikce.
12. Zakreslete závislost proudové hustoty plynu na intenzitě elektrického pole při $T = \text{konst.}$
13. Zakreslete teplotní závislost vodivosti u kapalných izolantů.
14. Co vyjadřuje Paschenova křivka?
15. Jaké znáte druhy průrazů u pevných izolantů?
16. Za jakých podmínek může dojít k ionizaci plynu?
17. Uveďte zásadní rozdíly mezi elektrickým výbojem, korónou, doutnavým výbojem a obloukovým výbojem.
18. Co je to plazma a jak vzniká?
19. Jaké druhy ionizačních procesů u plynných látek znáte?
20. Vymenujte základní druhy plynných izolantů.
21. Kde se v elektrotechnice využívají inertní plyny?
22. Kde se v elektrotechnice využívá fluorid sírový?
23. Co je to freon a kde se využívá v praxi?
24. Vymenujte základní druhy kapalných izolantů.

25. Jaké druhy olejů znáte a kde se využívají v oblasti elektrotechniky?
26. Jaké druhy syntetických olejů znáte a kde se využívají v oblasti elektrotechniky?
27. Jak dělíme pevné izolanty z hlediska původu?
28. Jak dělíme pevné izolanty z hlediska tvaru molekul monomerů?
29. Jak dělíme pevné izolanty z hlediska tepelných účinků?
30. Jaké pevné anorganické izolanty znáte?
31. Charakterizujte vlastnosti slídy a jaké typy slíd se používají v elektrotechnice?
32. Charakterizujte vlastnosti keramických izolačních materiálů a jaké typy keramiky se používají v praxi?
33. Charakterizujte vlastnosti skla a jaké typy skel se používají v elektrotechnice?
34. Uveďte příklady pevných organických izolantů a kde se používají v elektrotechnice?
35. Co jsou to kompaundy?
36. Co jsou to bitumeny?
37. Kde se v oblasti elektrotechniky používají laky?
38. Uveďte zásadní rozdíly mezi termosety, termoplasty a elastomery.
39. Jaká vlastnosti mají reaktoplasty (termosety) a uveďte příklady materiálů?
40. Co je to umakart?
41. Jaká vlastnosti mají termoplasty a uveďte příklady materiálů?
42. Kde se v elektrotechnice používá PVC?
43. Jaká vlastnosti mají elastomery a uveďte příklady materiálů?
44. Jaký je rozdíl mezi šelakem a kalafunou?
45. Co je to teflon a kde se používá v elektrotechnice?
46. Co je to bakelit a kde se používá v elektrotechnice?
47. Popište funkci kondenzátoru, z čeho se skládá a kde se používá v elektrotechnice?
48. Jaké typy kondenzátorů znáte?
49. Kde se v praxi používají slídkové a kde keramické kondenzátory?
50. Charakterizujte základní vlastnosti tantalových kondenzátorů.



Test znalostí – kap. 11

- T331. Udejte minimální šířku zakázané zóny izolantů [eV]: a) < 1,5 b) < 2,5 c) 2,5 až 3 d) 3 až 5 e) > 5
- T332. Nejvyšší hodnotu relativní permitivity vykazují:
 a) feroelektrika b) amorfni iontové izolanty c) ferity
 d) izolanty s dipólovou vazbou e) makromolekulární látky
- T333. Elektrická vodivost pevných izolantů:
 a) s rostoucí teplotou roste b) nezávisí na teplotě až do teploty tání c) s rostoucí teplotou klesá
 d) nemá monotónní závislost na teplotě e) vykazuje na křivce maximum
- T334. Dielektrikum je látka, která:
 a) neobsahuje volné nosiče náboje b) je schopná el. polarizace c) obsahuje dva typy nosičů náboje
 d) dochází u ní k rekombinaci nábojů e) jiná odpověď
- T335. Jakou šířku zakázaného pásu lze předpokládat pro korund Al_2O_3 :
 a) menší než 1,5 eV b) 1,5 až 3 eV c) větší než 3 eV d) žádnou, zakázaný pás neexistuje
- T336. Permittivita nepolárních (neutrálních) kapalných izolantů na teplotě:
 a) prakticky nezávisí b) silně závisí c) závisí při velké viskozitě kapaliny d) závisí exponenciálně
- T337. Elektronová polarizace je způsobena:
 a) odtržením elektronů v silném el. poli b) synchronizací pohybu elektronů s vnějším el. polem
 c) pohybem volných elektronů d) vytvořením hybridní vazby e) jiným mechanismem
- T338. Mezi druhy zvláštní polarizace patří:
 a) elektronová b) spontánní c) vysokonapěťová d) rezonanční e) iontová
- T339. Mezivrstvosvá polarizace patří mezi:
 a) zvláštní b) relaxační c) paralelní d) jiná odpověď
- T340. Mezi druhy objemových polarizací patří:
 a) mezivrstvosvá b) rezonanční c) dipólová d) iontová e) vysokonapěťová
- T341. Dipólová polarizace je způsobena:
 a) změnou vzdálenosti kladných a záporných iontů b) orientací polárních molekul
 c) přitahováním opačně nabitých molekul d) jiným mechanismem
- T342. Mezi druhy deformačních polarizací patří:
 a) elektronová b) dipólová c) vysokonapěťová d) rezonanční e) iontová
- T343. Dielektrické ztráty mohou být:
 a) tepelné b) relaxační c) vodivostní d) polarizační e) ionizační

- T344. Elektrická vodivost kapalných izolantů nezávisí na:
 a) koncentraci nečistot b) na teplotě c) na viskozitě kapaliny d) na povrchovém napětí kapaliny
- T345. Mezi izolanty nepatří:
 a) kovy vzácných zemin b) PVC c) slída d) keramika e) kovar
- T346. Mezi izolanty anorganické nepatří:
 a) papír b) sklo c) porcelán d) silikon e) slída
- T347. Mezi organické izolanty patří:
 a) azbest b) celulóza c) hedvábí d) polystyrén e) včelí vosk
- T348. Mezi termoplasty patří:
 a) polykomponenty b) epoxid c) polyester d) polyamid e) polystyrén
- T349. Mezi plynné izolanty patří: a) freon b) fluor c) argon d) silikon e) termofor
- T350. Mezi anorganické izolanty patří: a) keramika b) kaučuk c) epoxid d) azbest e) slída
- T351. BaTiO₃ patří mezi: a) feromagnetika b) ferroelektrika c) dielektrika d) ferity e) elektrety
- T352. Mezi termosety patří materiál: a) umakart b) epoxid c) fenoplast d) bakelit e) polyetylén
- T353. Mezi termoplasty nepatří materiál:
 a) aminoplast b) polyamid c) polystyrén d) polyuretan e) PVC
- T354. Lukopren (silikonový kaučuk) patří mezi:
 a) reaktoplasty b) termoplasty c) elastomery d) pryskyřice e) termosety
- T355. Umakart patří mezi:
 a) reaktoplasty b) termoplasty c) elastomery d) pryskyřice e) termosety
- T356. Mezi polyamidy patří: a) teflon b) silon c) epoxid d) nylon e) novodur
- T357. Teflon patří mezi:
 a) reaktoplasty b) termoplasty c) elastomery d) fluoroplasty e) polyamidy
- T358. Mezi přírodní vosky nepatří: a) parafín b) ozokerit c) asfalt d) bitumen e) cerezit
- T359. Kerit patří mezi keramiku:
 a) rutilovou b) hořečnatou c) berylnatou d) mulitovou e) oxidickou
- T360. Mezi fenoplasty patří:
 a) nitrolak b) novolak c) bakelit d) PVC e) kerit
- T361. Mezi vláknité izolační hmoty nepatří:
 a) slída b) celulóza c) papír d) lepenka e) kuprexit
- T362. Novodur patří do skupiny:
 a) neměkčeného PVC b) polyamidů c) fluoroplastů d) polyuretanů
- T363. Pro kondenzátory s vysokou kapacitou je podstatná hodnota:
 a) rezistivity b) permeability c) permitivity d) susceptability e) tloušťky dielektrické vrstvy
- T364. Jako dielektrikum v keramických kondenzátorech se nepoužívá:
 a) stabilit b) steatit c) kaolinit d) permitit e) rutilit
- T365. Kondenzátory s dielektrikem z Al₂O₃ patří mezi kondenzátory:
 a) keramické b) varikapy c) slídové d) elektrolytické e) Goldcap

12. KONSTRUKČNÍ MATERIÁLY A JEJICH ZKOUŠENÍ



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

Definovat kompozitní materiály a kovové materiály s tvarovou pamětí.

Popsat fázový diagram železo - uhlík. Popsat různé typy mechanických a technologických zkoušek materiálů.

Charakterizovat vlastnosti významných kovů Fe, Co, Ni, Mn, Cr a jejich slitin včetně oblastí aplikací v elektrotechnice

Navrhnout vhodné materiály (oceli, keramika) pro konstrukční prvky různých zařízení .
Navrhnout vhodné metody pro mechanické, strukturní, chemické analýzy specifických konstrukčních elektrotechnických prvků.



Výklad

Do skupiny obecných (těžkých) kovů se střední teplotou tání patří železo (Fe), kobalt (Co), nikl (Ni), mangan (Mn) a měď (Cu). O mědi bylo hovořeno v kap. 4.1 v souvislosti s jeho výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Zde se zmíníme navíc o chromu, který sice patří do skupiny kovů vysokotavitelných, avšak v praxi ho najdeme často ve slitinách v kombinaci s Fe, Ni, Co i Mn. Slitiny těchto kovů nacházejí často uplatnění mj. jako konstrukční materiály. V tab. 12.1 jsou uvedeny význačné fyzikální vlastnosti těchto kovů.

Tabulka 12.1 Vybrané fyzikální vlastnosti kovů Cr, Mn, Fe, Co, Ni

Vlastnost	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Protonové číslo	24	25	26	27	28
Relativní atom. hmotnost	52,0	54,94	55,85	58,93	58,69
Hustota [kg·dm ⁻³]	7,19	7,43	7,87	8,90	8,96
Teplota tání [°C]	1863	1246	1538	1495	1455
Teplota varu [°C]	2670	2060	2860	2930	2910
ΔH_m [J·mol ⁻¹]	21004	14650	13806	17166	17920
Elektronová konfigurace [Ar]	3d ⁴ s ²	3d ⁵ s ²	3d ⁶ s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ s ²
Typ mřížky při 20 °C	KSC	KPC*	KSC*	HTU*	KPC
λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	67	7,79	80,4	69,04	82,9
α [K ⁻¹]	6,5·10 ⁻⁶	22·10 ⁻⁶	12,1·10 ⁻⁶	12,5·10 ⁻⁶	13,3·10 ⁻⁶
ρ [μΩ·cm]	12,9	185	5,3	6,34	6,90
α_R [K ⁻¹]	2,14·10 ⁻³		4,5·10 ⁻³	6,24·10 ⁻³	6,84·10 ⁻³
c_p [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	449	479	449	421	444

λ - koeficient teplotní vodivosti při 20 °C, ΔH_m - molární entalpie tání, α - teplotní součinitel délkové roztažnosti při 20 °C, ρ - rezistivita při 20 °C, α_R - teplotní součinitel el. odporu při 0 až 100 °C, * - fázová transformace (změna krystalické mřížky), c_p - měrné (specifické) teplo při 25 °C.

Železo, kobalt, nikl patří mezi typické představitele feromagnetických kovů. Jejich relativní permeabilita dosahuje hodnot až $\mu_r = 10^3 \div 10^5$. Příčinou jejich zmagnetování je schopnost uspořádat působením vnějšího magnetického pole spin elektronů. Vyrábějí se z nich jádra cívek. Mají schopnost výrazně zesilovat magnetické účinky proudu. Malým budícím proudem tak vytvoříme silné magnetické pole s velkými silovými účinky.

12.1. KOVY SKUPINY ŽELEZA

12.1.1 ŽELEZO

Železo (latinský název Ferrum) – chemický prvek z VIII.B skupiny periodického systému. Je to bílý, lesklý, málo ušlechtilý, nepříliš tvrdý, tažný feromagnetický kov. Nejrozšířenější těžký kov na Zemi (asi 2,8 % v zemské kůře). V tuhém stavu se podle teploty železo vyskytuje ve dvou strukturních modifikacích. Od pokojové teploty až do teploty 912 °C je stálá modifikace s **kubickou prostorově centrovanou mřížku (KSC, bcc)**. Označuje se jako **α - Fe**. V rozmezích teplot 912 °C až 1394 °C má železo modifikaci **γ - Fe** a **kubickou plošně centrovanou mřížku (KPC, fcc)**. Nad teplotou 1394 °C až po teplotu tání 1538 °C je stálá modifikace železa **δ - Fe** opět s **kubickou prostorově centrovanou mřížkou**. Při teplotách pod 770 °C (**Curieova teplota**) se železo v magnetickém poli stává silně magnetickým (**feromagnetismus**). Nad teplotou 770 °C ztrácí železo feromagnetické vlastnosti a je paramagnetickým. Tato modifikace se označuje jako **β - Fe**. Nemagnetické jsou i modifikace α a δ . Čisté železo ztrácí na rozdíl od železa obsahujícího uhlík svůj **magnetismus okamžitě**, jakmile zrušíme okolní elektrické pole. Užívá se ho proto pro některé elektrotechnické účely, např. v elektromotorech a transformátorech, v nichž dochází k rychlé změně magnetismu železného jádra.

Jako složka ocelí je železo technicky nejdůležitějším kovem. Kompaktní železo je ve vlhkém prostředí nestálé, pokrývá se vrstvičkou Fe(OH)₃ zvanou **rez** (hydratovaný oxid železitý). Protože tento oxid nevytváří souvislou vrstvu, neposkytuje železu ochranu před další **korozí**. Proto se povrch železa chrání vrstvou zinku, cínu, niklu, chromu nebo ochranným nátěrem (miniem, suříkem - Pb₃O₄), případně se předměty zhotovují ze speciálních slitin - tzv. nerezavějících ocelí. Ve sloučeninách má železo oxidační číslo převážně II a III. Ze sloučenin železa je nejdůležitější oxid železitý Fe₂O₃ (červený pigment), FeSO₄·7H₂O (zelená skalice), hydroxid železitý Fe(OH)₃ používaný k čištění vod.

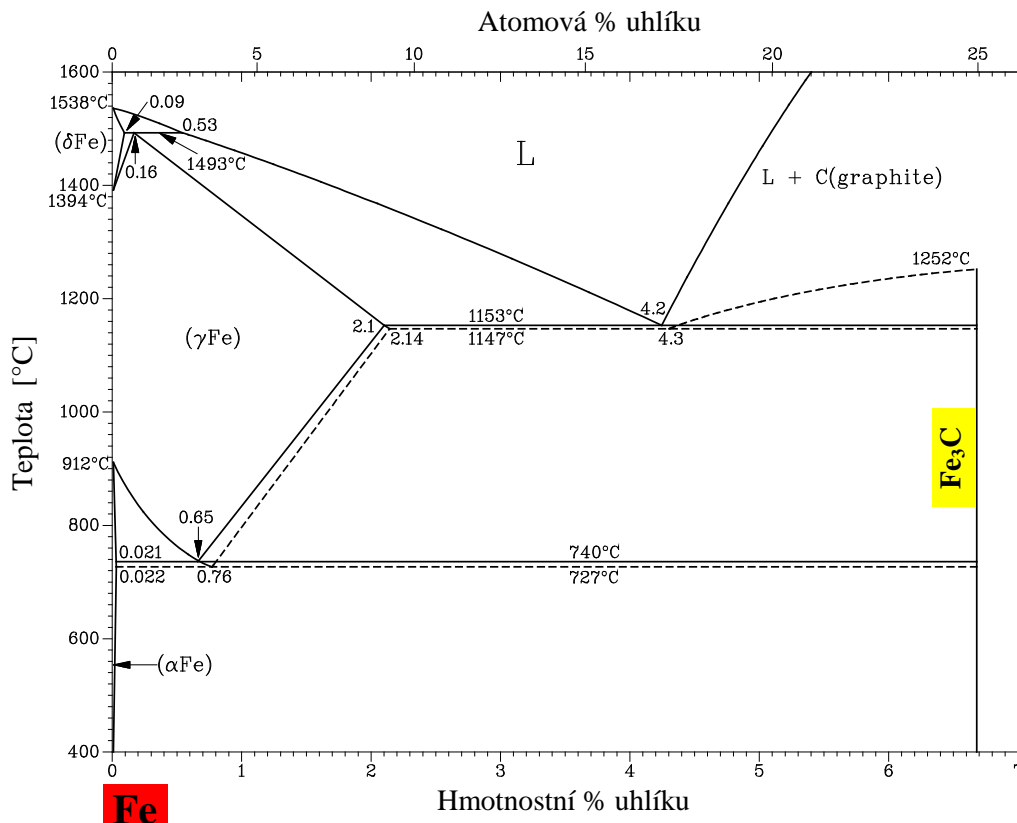
Rovnovážný diagram systému železo – uhlík – viz obr. 12.1.

Slitiny železa jsou nejrozšířenější a nejdůležitější slitiny v praktickém životě. Někdy se označují názvem **technické železo**. Strukturu a tím i vlastnosti technického železa ovlivňuje uhlík, který je v něm přítomný. Atomy uhlíku (poloměr atomu uhlíku je $0,77 \cdot 10^{-10}$ m) jsou velmi malé a se všemi modifikacemi železa vytvářejí **intersticiální tuhé roztoky**. V důsledku různé krystalické struktury železa α a γ je rozpustnost uhlíku v obou modifikacích rozdílná. Maximální rozpustnost uhlíku v modifikaci α -Fe je 0,022 % C (při 727 °C), v δ -Fe je 0,09 % při 1493 °C). Rozpustnost C je v modifikaci α -Fe při pokojové teplotě zanedbatelná ($1,5 \cdot 10^{-7}$ %). Maximální rozpustnost uhlíku v γ -Fe je 2,1 %. Tuhý roztok uhlíku v železe α se nazývá **ferit**. Tuhý roztok v železe γ se označuje jako **austenit**. Při vyšších koncentracích uhlíku než je mez rozpustnosti v železe, tvoří uhlík v soustavách se železem samostatnou fázi. Při určitých podmínkách tvoří se železem intersticiální sloučeninu – **karbid železa Fe₃C**, který se nazývá **cementit**. Řidčeji se uhlík v systému železo - uhlík vyskytuje jako volný ve formě **grafitu**. Fe₃C je intermediární fáze s obsahem 6,68 % C. Krystalizuje v ortorombické soustavě. Vyznačuje se vysokou tvrdostí, je křehká a netvárná. Nemá alotropické proměny, při teplotě 217 °C ztrácí magnetické vlastnosti.

Poznámka: údaje o koncentracích prvků v této kapitole budou zásadně udávány v **hmotnostích %** z důvodu praktické metalurgické praxe.

Pro průmyslové využití má největší význam **ocel** - slitina železa s **uhlíkem, křemíkem, manganem** a dalšími prvky. Nejlepší oceli (legované oceli) obsahují též přísady dalších kovů, zejména **chromu, niklu, wolframu, kobaltu, vanadu** aj., jejichž přítomnost způsobuje, že legované oceli jsou mimořádně **tvrdé, pružné, nerezavějící, dobře obrobitelné** apod. Ocel se používá v mnoha odvětvích lidské činnosti, zejména ve strojírenství, stavebnictví, v automobilovém a leteckém průmyslu, k výrobě kolejnic, železobetonových konstrukcí atd.

Oceli a litiny. Mezní koncentrace uhlíku v austenitu má zásadní význam pro vlastnosti slitin železa s uhlíkem. Koncentrace 2,1 % C je hraniční koncentrací při charakterizaci slitin železa s uhlíkem. Slitiny do koncentrace 2,1 % se nazývají oceli a slitiny nad 2,1 % jsou **litiny**.



Obr. 12.1 Rovnovážný binární diagram systému železo – uhlík [zdroj Massalski]

Vliv prvků na vlastnosti železa:

Uhlík má rozhodující vliv na vlastnosti slitin železa. Stoupající obsah uhlíku způsobuje změnu struktury, čímž se mění i mechanické vlastnosti slitin železa. Pevnost v tahu a tvrdost ocelí s obsahem uhlíku stoupají. Pevnost v tahu dosahuje maximum přibližně při eutektoidní koncentraci, s dalším zvyšováním uhlíku klesá. Obsah uhlíku v ocelích způsobuje i změnu jejich technologických vlastností. Měkké nízkouhlíkové oceli jsou dobře tvárné za studena, při vyšším obsahu se zmenšuje schopnost tváření za studena a oceli jsou tvárné pouze za tepla.

Doprovodné prvky

Kromě uhlíku se na změně vlastností slitin železa významnou měrou podílejí i další prvky. Některé jsou přítomné vždy ve větším či menším množství a souvisí s výrobním procesem a použitými surovinami a nazývají se doprovodné prvky. Dělíme je na škodlivé (S, O, P, N, H) a na prospěšné (Mn, Si, Al, Cu).

1.1. Škodlivé doprovodné prvky (nečistoty):

Síra Do oceli se dostává v procesu výroby železa z rud i z paliva. Síra se váže se železem na sulfid FeS, který má nízkou teplotu tavení, proto tuhne jako poslední v mezidendritických prostorech. Při ohřevu ocelí se v oblasti teplot 800 až 1200 °C sulfid železnatý natavuje a způsobuje **lámavost oceli**. Zhoršuje houževnatost a tvárnost. Nepříznivý účinek síry je možno eliminovat přísadou **manganu**. Maximální množství síry v ocelích bývá 0,06 %, v ušlechtilých ocelích 0,04 %. Jedinou výjimku tvoří **automatové oceli**, ve kterých se přidává síra až do 0,2 %. Tyto oceli se používají na opracovávání v obráběcích automatech.

Kyslík Do oceli se dostává v průběhu oxidace při zkuňování. Je nežádoucí, protože snižuje vrubovou houževnatost. Množství kyslíku se snižuje dezoxidací, tj. přísadami prvků, které mají větší reakční schopnost s kyslíkem než železo (Mn, Si, Al, Ti). Podle stupně dezoxidace rozlišujeme tyto druhy ocelí:

Neuklidněná ocel je ocel s vysokým obsahem kyslíku vázaného na FeO. V oceli se vyskytují bublinky CO. Vyrábějí se z ní **vývalky**.

Uklidněná ocel - dezoxidací se sníží obsah FeO na tak nízkou hladinu, že v dalším průběhu už reakce mezi FeO a uhlíkem nenastane. V oceli již nejsou bublinky CO. Používá se na **odlitky, vývalky a výkovky**. **Polouklidněná ocel** - při tuhnutí dochází k výrazné segregaci prvků, tím se liší mechanické vlastnosti v různých částech **ingotu**.

Fosfor zvyšuje pevnost a tvrdost. Je nežádoucím prvkem. Výrazně snižuje tažnost a vrubovou houževnatost. Obsah P v ocelích nemá překročit 0,025 %. Výjimku tvoří „automatové“ oceli, kde se P přidává za účelem zlepšení obrobiteľnosti do 0,2 %.

Dusík Škodlivost dusíku v oceli vyplývá z velké změny rozpustnosti v železe α . Při teplotě 590 °C je rozpustnost 0,1 %, zatímco při pokojové teplotě je prakticky nulová. Při rychlém ochlazení netvoří dusík na rozdíl od rovnovážných podmínek nitrid železa. Vzniká přesycený tuhý roztok dusíku v železe α . Po určitém čase se z takové oceli vylučují stabilní sloučeniny dusíku se železem, avšak přednostně na hranicích zrn a na skluzových rovinách. Tento jev se nazývá **stárnutí oceli** a má za následek značné snížení vrubové houževnatosti, zvýšení meze kluzu a výrazný pokles tvárnosti oceli za studena. Množství dusíku v jakostních ocelích se má pohybovat v rozmezích 0,006 ÷ 0,008 %.

Vodík se v železe rozpouští v tekutém i v tuhém stavu. Důležitá je rozpustnost v železe γ , která je vyšší než v α . Při klesající teplotě mohou tlaky vylučujícího se vodíku při spolupůsobení pnutí, vznikajícím při fázových přeměnách způsobit vznik mikrotrhlinek. V nich se hromadí molekulový vodík neschopný difuze a dále je rozšiřuje. Pozorujeme trhliny typického tvaru – **vločky**. Vzniku vloček je možno zabránit včasným žiháním, čímž vodík odstraníme. Vodík se obvykle vyskytuje v rozsahu 0,0001 ÷ 0,002 %.

Užitečné doprovodné prvky:

Mangan je důležitým prvkem pro dezoxidaci a odstraňování síry v ocelích. Jeho obsah se pohybuje v rozmezích 0,25 ÷ 0,9 %. Je dobře rozpustný ve feritu a částečně v cementitu. Příznivě ovlivňuje vlastnosti oceli. Zvětšuje mez kluzu i pevnost. Rozšiřuje teplotní oblast austenitu. Slitinové oceli legované manganem jsou nejlevnějšími legovanými oceli.

Křemík je důležitou dezoxidační přísadou. Rozpouští se ve feritu. Působí většinou příznivě na mechanické vlastnosti ocelí (mez kluzu, pevnost v tahu a tvrdost, zhoršuje tvárnost). Křemík podporuje vznik grafitu u slitin Fe-C. V tomto směru má největší význam v litinách. Zvětšuje elektrický odpor oceli. Používá se v pružinových ocelích, dále na výrobu **transformátorových plechů**.

Měď se dostává do některých druhů rud nebo do vsázky při výrobě oceli z vratného odpadu (šrotu) nebo z některých druhů rud. Nedá se hutnickými způsoby odstranit. Obsah je do 0,2 %. Při tomto obsahu zlepšuje odolnost proti povětrnostním podmínkám, nemá podstatný vliv na mechanické vlastnosti.

Hliník Používá se jako dezoxidační přísada a přísada na stabilizaci ocelí proti stárnutí.

Legující prvky přidáváme do ocelí záměrně za účelem získání požadovaných vlastností.

Chrom Zvětšuje prokalitelnost. Používá se v nízkolegovaných konstrukčních ocelích. Zlepšuje žárovevnost, odolnost proti opotřebení, korozi a opalu.

Nikl Rozšiřuje oblast tuhého roztoku γ . Zpomaluje rekrystalizaci, zmenšuje nebezpečí vzniku prasklin při tepelném zpracování. Je výhodný v cementačních ocelích, kde zabráňuje hrubnutí zrna a zmírňuje přechod mezi jádrem a cementační vrstvou.

Dalšími legujícími prvky mohou být **wolfram** (zvětšuje prokalitelnost a mez tečení), **molybden** (přidává se do ocelí na kalení a vysokoteplotní popouštění), **vanad** (karbidy vanadu i dalších prvků zabezpečují odolnost proti opotřebení), **bor**, **hliník**...

Použití železa

Konstrukční materiály

Mezi perspektivní skupiny kovových konstrukčních materiálu patří oceli, Al slitiny, Cu slitiny, Ni slitiny, kovy s vysokou teplotou tání a nízkotavitelné kovy a jejich slitiny. Vzhledem k rozmanitým vlastnostem a širokým možnostem použití jsou oceli nejvýznamnější skupinou konstrukčních materiálů. Příklady použití ocelí v elektrotechnice: **vodiče, koleje, troleje, variátory**.

Ocel – konstrukční materiál určený pro součástky, nástroje ... V elektrotechnice se používá hlavně jako konstrukční materiál pro výrobu **rozvaděčů, šasi přístrojů** apod. Jeho fyzikální vlastnosti jsou pro aplikace jako elektrovodné materiály velmi špatné. Pro vedení elektrického proudu se používá **pouze ve spojení s hliníkovým vodičem**, a to pouze pro jeho vysoké pevnostní vlastnosti jako zapletený **ocelový drát**.

Rozdělení ocelí podle: I. chemického složení, II. způsobu zpracování, III. použití ocelí.

Rozdělení oceli dle chemického složení:

1. Uhlíkové.
2. Slitinové nebo legované.

1. Uhlíková ocel: Slitina Fe - C s obvyklým obsahem doprovodných prvků bez dalších úmyslných přísad.

2. Slitinové nebo legované oceli: Obsahují další úmyslně legované prvky zpravidla ve větším množství.

Rozdělení oceli dle použití:

I. Konstrukční oceli a slitiny:

A. Oceli pro práci za běžných podmínek:

1. Konstrukční oceli třídy 10 a 11.
2. Konstrukční oceli třídy 12 až 16:
 - a. Oceli k cementování.
 - b. Oceli k zušlechťování.

Oceli třídy 13: Mn, Si, Mn-V, Mn-Si.

Oceli třídy 14: Cr, Cr-Al, Cr-Mn, Cr-Si, Mn-Cr, Cr-Si-Mn.

Oceli třídy 15: Cr-V, Cr-V-Mo, Cr-V-W-Mo, Cr-W-V, Cr-Mo, Cr-Mo-V, Cr-Si-Mo-V, Mo, Mo-Cr-V, W-Cr, W-Cr-v, Mn-Mo, Mn-Cr-V, Mn-Cr-Si-V, Si-Cr-Mo-V.

Oceli třídy 16: Ni, Ni-V, Ni-W-V, Cr-Ni, Cr-Ni-Mo, Ni-Cr, Ni-Cr-W, Ni-Mn-Cr, Cr-Ni-V, Cr-Ni-W-V.

B. Oceli a slitiny se zvláštními vlastnostmi třídy 17 až 19:

- Oceli třídy 17:
1. Korozivzdorné a žárovzdorné oceli a slitiny.
 2. Žáropevné oceli a slitiny.
 3. Oceli a slitiny odolné proti opotřebení.
 4. Oceli a slitiny pro nízké teploty.
 5. Oceli a slitiny se zvláštními fyzikálními vlastnostmi.
 6. Oceli na odlitky.

II. Nástrojové oceli třídy 19

- a) oceli uhlíkové,
- b) oceli slitinové a slitinové rychlořezné.

Oceli třídy 10. Nejlevnější, pro hromadnou spotřebu, malý obsah C, nemají zaručené chemické složení ani mechanické vlastnosti. Určené pro méně náročné stavební a zámečnické práce, výroba kolejnic, součásti výhybek, výztuže do betonu...

Oceli třídy 11. Mají předepsanou čistotu, zaručuje se pevnost v tahu, mez kluzu, tažnost. Obsah C do 0,7 %. Větší pevnost, tvrdost, odolnost proti opotřebení. Vhodné pro značně namáhané součástky vystavené velkému opotřebení, jednoduché nástroje a nářadí. Se zvýšeným obsahem P na spojovací materiál. S přísadami Nb, V, Zr, Ti použití pro tlakové nádoby, podvozky, stavbu lodí, mostů, potrubí...

Ušlechtilé oceli třídy 12 – 16. Větší čistota, zaručené chemické složení. Vlastnosti jsou závislé na způsobu tepelného zpracování.

Konstrukční oceli na zušlechťování - obsah C nad 0,3 %, používají se na součástky pro motorová vozidla, čepy, ojnice, nápravy.

Konstrukční oceli na cementování – obsah C do 0,2 %.

Oceli na nitridování – zvýšený obsah Al a Cr – součástky automobilů, letecké motory.

Oceli na valivá ložiska.

Oceli na pružiny.

Oceli se speciálními vlastnostmi – antikoroziční a žárovzdorné oceli, žárovevné oceli – na součástky pracující při vyšších teplotách.

Austenitické žárovevné oceli třídy 17 s přísadou Ti, Mo nebo komplexně legované {Mo, V, W, Nb, Ti, B} se používají u energetických zařízení jako rotory. Do skupiny ocelí a slitin se zvláštními fyzikálními vlastnostmi patří především slitiny s určitou teplotní roztažností, s vysokým elektrickým odporem a se zvláštními magnetickými vlastnostmi. Mezi slitiny se specifickými fyzikálními vlastnostmi patří termočlávkové slitiny, odporové slitiny, magneticky měkké a tvrdé slitiny s malou tepelnou roztažností.

Nástrojové oceli – mají vysokou pevnost, tvrdost, houževnatost, stálost za tepla. Použití: vrtáky, frézy, závitníky, všechny druhy nožů...

Oceli na odlitky – pro tvarově komplikovanější výrobky, lepší slévatelnost, horší mechanické vlastnosti. Použití – armatury, součástky pro chemický průmysl, lopatky turbín...

A. Z termočlávkových a odporových slitin jsou nejznámější:

1. Chromel,
2. Nichrom,
3. Alumel.

B. Z magneticky měkkých materiálů jsou to slitiny :

1. Permalloy.

C. Z malou tepelnou roztažností:

1. Kovar a invar.

Slitiny železa:

Fe-Ni – ohybové **dvojkovy**, plášťový drát, invar, superinvar, kovar.

Odporové materiály:

Cr-Ni-Fe – nichrom, cekas, nikrothal, feronichrom, pyrotherm,

Fe-Cr-Al – megapyr, fechral,

Fe-Cr-Al-Co – kantal Al, kantal DS, kantal A.

Materiály používané pro výrobu termočlánků:

Železo-konstantan **Fe-Ko**.

Magneticky měkké materiály:

Fe, Co a Ni jako feromagnetické kovy jsou základem pro výrobu různých typů magnetických materiálů.

Železo - technicky čisté - (pouze pro konstrukce se stejnosměrným magnetickým tokem).

- obzvláště čisté - karbonylové a elektrolytické železo.

Fe-Si: křemíkové plechy, dynamové plechy, středně legované plechy pro točivé stroje, transformátorové plechy, vysoce legované plechy pro transformátory.

Slitiny železa s niklem **Fe-Ni**:

Permalloy s nízkým obsahem Ni.

Permalloy s vysokým obsahem Ni.

Supermalloy, mumetal, satmumetal.

Slitiny **Fe-Ni-Co**: Permival,

Fe-Co: Permendur.

Využití v elektrotechnice:

elektrické točivé stroje, transformátory, tlumivky, relé, rezonátory, jádra cívek, paměťové a spínací prvky.

Jádra **Permalloy 80** (80 % Ni, 20 % Fe) jsou ideální pro použití ve vysokofrekvenčních výstupních transformátorech a střídačích při kmitočtech do 25 kHz. Dále se hodí pro vysokovýkonové impulzní transformátory, vysokofrekvenční induktory a proudové transformátory s nízkými ztrátami.

Jádra **Orthonol** (50 % Ni, 50 % Fe) mají asi o polovinu nižší ztráty v jádře než křemíko-železná jádra stejné hmotnosti materiálu. Orthonol se hodí zejména pro výkonové transformátory s hustotou magnetického toku do 1 T a kmitočty do 8 kHz.

Jádra **METGLAS Alloy 2605-SC** vykazují nízké ztráty do 100 kHz při hustotě magnetického toku srovnatelné s jádry 50 Ni/50 Fe "High Flux".

Magneticky tvrdé materiály:

Magneticky tvrdé oceli legované W, Cr, Mo, Co, nejčastěji slitiny Fe-Co-Mo, Fe-Co-V, Fe-Co-W, Cu-Ni-Co.

Využití v elektrotechnice: permanentní magnety.

Sloučeniny železa:

Oxid železitý Fe₂O₃ se dnes používá jako pigment a nosič magnetického záznamu (u magnetofonových pásků, pružných disků).

Chlorid železitý FeCl₃ krystalizuje z vodného roztoku jako hexahydrát, uplatňuje se při výrobě tištěných spojů (k leptání mědi).

Magnetické oxidické materiály:

Ferity jsou oxidy železa **Fe₂O₃** v kombinaci s dalšími oxidy (většinou dvojmocných) kovů, které po slinování (sintraci) mají povahu keramického materiálu. Jejich význačnými rysy je tvrdost a křehkost. Aplikace:

Feritová jádra pro vysokofrekvenční spínací zdroje a špičkové aplikace v komunikační technice se vyrábějí v řadě tvarů a velikostí a používají se do induktorů, impulzních transformátorů, vysokofrekvenčních transformátorů a odrušovacích filtrů. Další aplikace: feritové magnety, které se uplatňují jako přidržné magnety v průmyslu. Montují se do elektromotorků a generátorů, jsou součástí magnetických spojů a brzd. Používají se jako senzory polohy a otáčení, jako spínače, při výrobě transformátorů atd.

Slitina Fe-Ni36 Teplotní součinitel délkové roztažnosti lze z části ovlivnit technologií výroby, a proto existuje více druhů s odlišnými vlastnostmi a zárukami.

Invar je dodáván s těmito zárukami

ve stavu tvrdém $\alpha = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při 20 až 100 °C,

ve stavu měkkém $\alpha = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při 20 až 100 °C.

Superinvar ve stavu měkkém $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při 0 až 50 °C.

Fe-Ni42 – tato slitina se používá zejména k výrobě jader pro **zátavový drát s měděným pláštěm**.

Fe-Ni44 – zaručuje součinitel $\alpha = (6,4 \pm 0,35) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při 25 až 400 °C. Obsahuje malé množství manganu a ve formě tenkých drátů se hodí pro zátavy s měkkým sklem, ve formě pásů, jako podložkový materiál při výrobě **monolitických integrovaných obvodů pouzdrěných do plastů**.

Slitina Fe-Ni48 zvaná také **platinit**, jejíž roztažnost se blíží roztažnosti platiny ($\alpha = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Slitina Fe-Ni-Co Na rozdíl od slitin na bázi Fe-Ni mají posunutou teplotu magnetického přechodu (T_c) směrem k vyšším teplotám. Křivka teplotního součinitele délkové roztažnosti těchto slitin a skel je obdobná. Tyto slitiny je tedy možné použít jako **zátavové kovy se skly a keramikou**.

Slitina o složení **Fe-Ni28-Co18** se obecně označuje jako **kovar** a je nejčastěji používanou slitinou této skupiny slitin. Je jediným zátavovým kovem s roztažností odpovídající tvrdým sklům.

Tabulka 12.2 Vlastnosti slitin železo - nikl s definovaným teplotním součinitelem délkové roztažnosti

Vlastnosti	Invar	Fe-Ni42	Platinit	Kovar	Fe-Ni-Cr
Chemické složení [%]	Fe-Ni36	Fe-Ni42	Fe-Ni48	Fe-Ni29-Co18	Fe-Ni42-Cr6
R_m - stav měkký [MPa]	490	490	540	540	590
Tažnost A [%]	30	28	25	30	30
Rezistivita ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	75	63	50	49	93
λ při 15 °C [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	11	12	16	17	14
α při 0 až 300 °C [K^{-1}]	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
Curieova teplota [°C]	230	350	480	425	275

Slitiny Fe-Ni-Cr Přídavek chromu zlepšuje **odolnost slitiny Fe-Ni v žáru**. Při jeho obsahu okolo 5 % lze žíháním v oxidační atmosféře připravit hutný, soudržný oxidický povlak, důležitý pro zátavy se skly. Na druhé straně však chrom nedovoluje žíhání slitiny v redukční vodíkové atmosféře, pokud chceme získat lesklý povrch. Stopy kyslíku ve vodíku vyvolají totiž vznik oxidu chromitého, který není vodíkem redukovatelný. Tyto slitiny se používají jako duktilní (tažné) **zátavové kovy pro měkká skla**.

12.1.2 KOBALT (Co)

Kobalt je prvek VIII.B skupiny. Je to stříbřitě lesklý kov s modrým nádechem, vykazující **feromagnetismus**. Z několika známých izotopů kobaltu je nejdůležitější radioaktivní ^{60}Co . Kobalt má relativně nízkou kujnost při normálních teplotách, ale je velmi dobře tažný za vysokých teplot. Kobalt je poměrně **málo reaktivní**. Za zvýšené teploty reaguje s halogeny, borem, uhlíkem, fosforem, arsenem a sírou. Nereaguje s vodíkem a dusíkem. Vzduch a voda na kompaktní kobalt za obvyčejné teploty nepůsobí.

Použití kobaltu:

Přibližně 30 % vyrobeného kobaltu slouží na **přípravu sloučenin** používaných v průmyslu **silikátů** a **barev**. V **keramickém průmyslu** se však nepoužívá k docílení modré barvy, nýbrž slouží jako "bělidlo" k optickému vyrovnání žlutého nádechu, který vzniká přítomností nečistot obsahující železo. Modré pigmenty se používají v nátěrových hmotách a inkoustech. Sloučeniny kobaltu nacházejí též uplatnění jako urychlovače oxidace v olejových lačích zkracující dobu jejich schnutí, případně jako **katalyzátory** mnohých organických reakcí.

Dalších 30 % z produkce kobaltu se spotřebovává na výrobu **žáropevných slitin** používaných jako **konstrukční materiál** na turbíny plynových generátorů a leteckých motorů, vrtné hlavice pro geologický průzkum. Více než 20 % kobaltu slouží, vzhledem k jeho **feromagnetickým vlastnostem**, jimiž se podobá železu a niklu, k výrobě slitin s magnetickými vlastnostmi. Nejznámější z nich je slitina **AlNiCo**, což je slitina hliníku, niklu a kobaltu. Pro svoje vynikající vlastnosti je vhodným materiálem pro **permanentní magnety** (výkonem převyšuje až 25krát vlastnosti obvyčejných ocelových magnetů).

V **ocelářském průmyslu** slouží kobalt jako složka speciálních nástrojových **ocelí**, které musí vykazovat vynikající mechanické vlastnosti – tvrdost, pevnost a mechanickou odolnost. Z ocelí tohoto typu se vyrábějí nástroje a přípravky pro obrábění kovů (**rychlořezná ocel**). S **karbidem wolframu** vytváří kobalt tvrdý materiál, který se využívá pro strojírenské zpracování oceli při výrobě **řezných nástrojů** (viz obr. 12.2). Karbid, který se

získá v podobě prášku, se smíchá asi s 10 % práškového kobaltu na masivní formu vhodnou pro výrobu nástrojů. Poté se slinuje v proudu vodíku při teplotě 1400 až 1500 °C.



Obr. 12.2 Nástroje z rychlořezné oceli s obsahem kobaltu

Pro pacienty, kteří si nemohou dovolit uhradit běžné **dentální slitiny** z drahých kovů se jako levná varianta používá několik typů slitin bázi kobaltu, **molybdenu**, **wolframu** a niklu. Tento materiál velmi dobře odolává korozním vlivům, ale obtížně se zpracovává pro velmi vysokou tvrdost a vysokou teplotu tání.

Galvanické pokovování - odolnost kovového kobaltu proti vlivům prostředí (atmosférická oxidace, působení vody) znamená, že elektrolytickým vyloučením kobaltového povlaku na povrchu méně ušlechtilého kovu jej ochráníme proti korozi.

Barvení skla a keramiky - soli kobaltnaté i kobaltité jsou barevné, obvykle modré nebo červené. Přídavkem solí kobaltu do **skloviny** nebo **keramické** hmoty se docílí toho, že výsledný výrobek je po vytavení a

vypálení trvale zbarven. U keramických materiálů nebo **porcelánu** se však spíše používá tzv. glazování, kdy je primárně vypálený střep pokryt vrstvou tekuté glazury, která jako barvicí **pigmenty** obsahuje většinou soli různých těžkých kovů. Opětným vypálením předmětu v peci se glazura stabilizuje ve formě různých směsných **oxidů**, **silikátů** (**křemičitanů**) a dalších solí, které trvale zbarví její povrch.

Zdroj radioaktivního záření - ozářením stabilního izotopu kobaltu ^{59}Co energetickými neutrony (např. v **jaderném reaktoru**) vzniká metastabilní ^{60}Co . Má poločas rozpadu 5,7 let a produkuje intenzivní záření gama. Protože ^{60}Co lze poměrně snadno připravit a manipulace s ním není obtížná, využívá se v medicíně jako **zdroj gama-paprsků** pro ozařování **rakovinných nádorů** a dalších tkání. Přístroj pro ozařování se nazývá **kobaltové dělo** a jeho podstatou je silná **olověná** ochranná schránka válcovitého tvaru, která propouští potřebné gama-záření pouze v úzkém paprsku určeným směrem.

Izotop ^{60}Co je využíván i v **defektoskopii** pro vyhledávání vnitřních skrytých vad materiálů. Uvolněným zářením jsou prozařovány kovové součásti důležitých aparatur – zařízení **pro jaderný průmysl**, **chemické reaktory** pro vysoké tlaky, části **kosmických raket** apod. Citlivý detektor snímá množství gama paprsků, které materiálem projdou a výskyt vady (trhlina chybného svaru) se projeví změnou intenzity měřeného záření. Ozařování gama-paprsky slouží i k **likvidaci** hub, plísní a dřevokazného hmyzu v historicky cenných dřevěných předmětech, které není možno ošetřit klasickými chemickými přípravky kvůli zachování jejich vzhledu.

Biologický význam - kobalt je součástí jednoho z důležitých členů **vitamínu B12** neboli kobalaminu. Vitamin B12 je důležitý především pro správnou funkci tvorby krve, podílí se na syntéze **DNA** a **ATP** a je nezbytný pro správnou funkci nervového systému.

Slitiny kobaltu:

Thermally - odolné slitiny obsahující kobalt jsou využívány ve strojírenském průmyslu (turbíny leteckých motorů).

Slitina s ocelí, známá jako **kobaltová ocel**, slouží pro výrobu **permanentních magnetů**.

Slitiny Fe-Ni-Co – Fe-Ni28-Co18 se běžně označuje jako **kovar**. Má teplotní součinitel délkové roztažnosti podobný jako součinitel tvrdých skel. Slitina Fe-Ni28-Co23 má větší roztažnost a nedochází u ní k žádným strukturálním změnám od teploty tavení až po teplotu 0 K.

Slitiny Fe-Co se vyznačují nejvyšší magnetickou indukci ze všech kovových slitin. Slitina s obsahem 50 % Co + 2 % V má $B_{\max} = 2,35 \text{ T}$ a je mechanicky dobře zpracovatelná až na tenký plech.

Slitiny Al-Ni-Co se vyrábějí s různým obsahem komponent: 5 ÷ 13 % Al, 13 ÷ 28 % Ni, 5 ÷ 35 % Co, zbytek tvoří Fe. Tyto slitiny mají ze všech magneticky tvrdých slitin největší remanentní magnetickou indukci až 1,35 T) a mají výhodný teplotní součinitel magnetických vlastností ve velkém rozsahu teplot. Využívají se pro výrobu velmi **silných permanentních magnetů**.

Slitiny Fe-Cr-Co obsahují 10 ÷ 30 % Co, 30 ÷ 50 % Cr, zbytek Fe. Mají podobné magnetické vlastnosti jako slitina Al-Ni-Co, ale vyšší energetický součin (BH_{\max}) ($78 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$).

Slitiny Cu-Ni-Co jsou magneticky izotropní.

Oxid kobaltnatý CoO se využívá při výrobě feritů.

12.1.3 NIKL (Ni)

Vlastnosti niklu:

Nikl je silně lesklý stříbrobílý **feromagnetický** kov s tvrdostí 4 podle Mohsovy stupnice. Je to přechodový (tranzitní) prvek VIII.B skupiny. Vyznačuje se relativně nízkou tepelnou a elektrickou vodivostí. Jeho elektrická vodivost činí při 18 °C 13,8 % vodivosti stříbra, resp. 15 % vodivosti mědi. Ještě mnohem méně vodivější jsou jeho slitiny, např. **konstantan** (Cu-Ni-Mn). Nikl se dá výborně leštit, je velmi **tažný**, dá se kovat, svařovat a válcovat na plech nebo vytahovat v dráty. Je sice feromagnetický, ale v mnohem menší míře než železo. Nikl vykazuje velmi dobré elektro-vakuové vlastnosti. Má velkou mechanickou pevnost v žáru a lze ho snadno odplynit vysokofrekvenčním ohřevem. Nikl se dobře spojuje svařováním a pájením na tvrdo. Měkké pájení je spojeno s obtížemi vzhledem k hutnému oxidickému povlaku na jeho povrchu. Je proto vhodné součást určenou k pájení nejdříve předem pokryt povlakem pájky. Je ovšem třeba použít také velmi účinné tavidlo.

Nikl se v kompaktním stavu vyznačuje značnou odolností vůči atmosférické korozi a vodě. Proto se používá ke galvanickému pokovování korodujících kovů. Jemně rozptýlen je však někdy pyroforní. Zahřátý niklový drát shoří v čistém kyslíku za jiskření. Při zahřívání reaguje nikl se vzdušným **kyslíkem**, halogeny, **křemíkem**, **sírou** a **fosforem**. S kyselinami reaguje, ale za vhodných podmínek dochází k jeho pasivaci.

Nikl patří mezi několik málo prvků, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně **negativní**. Při velkých anebo pravidelně zvýšených dávkách niklu se silně zvětšuje riziko vzniku rakoviny a nikl je dnes řazen i mezi mutageny, tj. látky schopné negativním způsobem ovlivnit vývoj lidského plodu.

Nikl o čistotě 99,95 % lze získat tzv. **Mondovým způsobem** (reakce $\text{Ni} + 4 \text{CO} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{CO})_4]$).

SLITINY NIKLU

Rozdělení Ni slitin z hlediska použití:

Slitiny konstrukční a se zvláštními fyzikálními vlastnostmi (odporové a termočláňkové slitiny)

Slitiny Ni jsou velmi významné. Ze slitin Ni se zvláštními fyzikálními vlastnostmi jsou nejvýznamnější **Ni-Cr slitiny**, popřípadě s malými přísadami Mn a Si. Tyto slitiny mají vysoký měrný elektrický odpor (rezistivitu) a používá se jich k výrobě **topných spirál a drátů pro elektrické pece, vařiče, žehličky, páječky, termobimetalové pásky**. Z některých slitin niklu se pro jejich malou elektrickou vodivost vyrábějí **rezistory**. Jsou to: **konstantan**, slitina 40 % niklu a 60 % mědi, jehož vodivost vykazuje současně velmi malý teplotní součinitel rezistance, dále **nikelin**, skládající se asi z 31 % niklu, 56 % mědi a 13 % zinku a vyznačující se rovněž velkým elektrickým odporem a jeho malou teplotní závislostí a **manganin** (4 % Ni, 12 % Mn, 84 % Cu), který má navíc malou termoelektromotorickou sílu vůči mědi a slouží proto většinou k zhotovování **přesných rezistorů**. Na vinutí elektrických pecí se často používá chromniklový drát složený z 60 % Ni a 40 % Cr.

Nejčastěji používané odporové a termočláňkové slitiny niklu – viz také tab. 5.1.

Ni-Cu-(Mn) – **odporové materiály konstantan**,

Ni-Cu-Zn – **alpaka**, argentan, nové stříbro,

Ni-Cr – odporový materiál **chromel** (termočláňky), **stabilohm**, **chromnikl**,

Ni-Fe-Cr – odporový materiál **feronichrom**,

Ni-Al – **alumel** (termočláňky), magneticky tvrdé slitiny **AlNi**, **AlNiCo**,

Ni-Cu-Mn – **isotan**, **nikelin**,

Ni-Cr-Mn – **nikrothal LX**, **isaohm**,

Ni-Cr-Fe-Mn – **cekas**.

Materiály používané pro **výrobu termočláňků**:

Měd-konstantan Cu-Ko, **niklchrom-nikl NiCr-Ni**, **chromel-alumel Ch-A**.

Slitiny niklu s Fe:

- základ austenitických chromniklových **korozivzdorných (nerez) ocelí** 18 % Cr , 8 % Ni, až 1 % C, zbytek Fe,
- nemagnetické slitiny (oceli) 30 % Ni,
- magneticky měkké materiály (permalloy) 85 % Ni

Tabulka 12.3 Chemické složení významných niklových slitin s vysokou rezistivitou

Slitiny niklu	Chemické složení [hm. %]						
	Ni	Fe	Si	Mn	Cu	Cr	Al
Chromel 1	zbytek	–	–	–	–	9÷10	–
Alumel	zbytek	–	0,85÷2	1,8÷2,2	–	–	1,8÷2,5
Konstantan	40	–	–	1,5	zbytek	–	–
Kopel	43	–	–	0,5	zbytek	–	–
Cekas	60÷65	15÷20	–	2÷4	–	15÷19	–
Nichrom	75÷78	zbytek	–	–	–	20÷23	–
Feronichrom	55÷61	zbytek	–	–	–	15÷18	–

Tabulka 12.4 Mechanické vlastnosti vybraných Ni slitin

Slitiny niklu	Mechanické vlastnosti			Měrný el. odpor [$\mu\Omega\text{cm}$]
	R_m [MPa]	A_{10} [%]	HB	
Chromel (Ni+9÷10 Cr)	600÷700	35÷45	150÷200	60÷70
Alumel	560	36	130	25÷35
Konstantan	400÷500	30	80÷90	48
Kopel	400	35	85÷90	49÷50
Nichrom Ch20N80	700	50	–	115
Nichrom Ch15N60	640	28÷30	180÷230	110

Nikl rozšiřuje ve **slitinách Fe-Ni** austenitické pole. Slitiny niklu se vyznačují pozoruhodnými změnami součinitele teplotní roztažnosti a ve zlomech na křivce roztažnosti. S rostoucím obsahem železa roztažnost slitin prudce klesá, až při obsahu 36 % Ni získáme **slitinu s nejmenším teplotním součinitelem délkové roztažnosti**, který u kovů a slitin existuje. Tato slitina nese mezinárodní označení **Invar**. Její nízkou roztažnost je ale možné využít pouze v rozsahu teplot od -80 do $+50$ °C. S rostoucí teplotou roztažnost slitiny prudce vzrůstá. Zvyšuje-li se dále obsah niklu v slitině, začíná roztažnost soustavy slitiny narůstat a roste také bod zvratu na dilatační křivce (Curieova teplota T_c). Tyto změny v tepelných vlastnostech slitin Ni-Fe se označují jako **invarový efekt**. Invar se používá také jako máloroztažná složka **tepelných dvojčkovů - bimetalů**. Z těchto slitin lze vybrat i slitinu se stejnou roztažností jako grafit, který se používá jako moderátor v atomových reaktorech ($\alpha_{\text{grafit}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Řada těchto slitin se komerčně vyrábí a nachází uplatnění při konstrukci **přesných strojových dílů, kyvadel a měřidel**, které mají být nezávislé na změnách v tepelné roztažnosti. Jiné se používají jako **zátaťové kovy** pro spojování se sklem, keramikou a plasty, u jiných jsou zdůrazněnou vlastností **magnetické vlastnosti (permalloy)**.

Slitiny Ni-Mn - mangan se přidává k niklu jako **dezoxidační příměs**. Jeho obsah v množství asi 2 % zvyšuje mechanickou pevnost niklových drátů, které se používají jako **přívody a nosníky při výrobě žárovek, elektronek a obrazovek**.

Slitiny Ni-Cr - vyznačují se **velkou rezistivitou a vysokou mechanickou pevností v žáru**. Využívá se jich při **výrobě odporových drátů** a ve **vakuové elektrotechnice** při výrobě součástí vystavených vysoké teplotě, jako jsou **anody, součásti katod** apod. Pro tyto účely se nejlépe hodí slitina s 20 % chromu. Při mezioperačním žíhání se musí používat vakuové pece. Vzniku oxidické vrstvy lze ale s výhodou využít, požadujeme-li, aby součást byla začerněná. Žíháním součástek ve vodíkové zvlhčené atmosféře získáme zelenočerný, pevný, soudržný a tepelně odolný povrch, který má **vynikající tepelné vlastnosti**.

Slitiny niklu s neželeznými kovy :

1. S vysokým obsahem Ni (90 ÷ 99) %,
2. 44 ÷ 84 % Ni + 13 ÷ 53 % Cu,
3. Slitiny s Cr, 45 ÷ 90 % Ni , 10 ÷ 25 % Cr,
4. Slitiny s Mo, 60 ÷ 70 % Ni , 15 ÷ 32 % Mo,
5. Slitiny s Cr + Co,
6. Slitiny s Cr + Mo.

Mezi neželezné slitiny se zařazuje také nesprávně pojmenované **niklové stříbro** (nebo také německé stříbro) obsahující 10 až 30 % Ni, 55 až 65 % Cu, zbytek je zinek. Galvanicky postříbřený nikl je znám jako EPNS (electroplated nickel silver). Dále sem patří slitiny obsahující až 80 % Cu používané při výrobě "stříbrných" mincí.

Použití niklu

Technický nikl a nízkolegovaný nikl s obsahem 93 ÷ 99,9 % Ni:

zařízení v potravinářském průmyslu,
přepravní kontejnery pro chemikálie,
elektronické součástky,
součásti v leteckém a raketovém průmyslu,
pouzdra baterií, elektrody v doutnavkách.

Ocelářský průmysl je rozhodně největší světový spotřebitel niklu. Společně se železem, chromem a manganem patří mezi základními kovy, které slouží pro legování ocelí. Nejvíce niklu se spotřebuje na výrobu slitin, z nichž nejvýznamnější je **Monelův kov** (68 % Ni + 32 % Cu + stopové množství **manganu** a **železa**), který je extrémně odolný proti korozi a dokonce i proti působení **fluoru** a dále **nichrom** (60 % Ni + 40 % Cr), vyznačující se velmi malým součinitelem elektrického odporu a který se využívá převážně v elektrotechnice.

Slitiny **nikl-železo-chrom** mají vynikající korozní odolnost i při vyšších teplotách. Nikl je široce využitelný ve spotřebitelském průmyslu, ve **vojenském, strojírenském, dopravním, námořním** i **stavebním** průmyslu. Největší použití niklu je jako legující kov spolu s chromem a dalšími kovy ve výrobě **nerozavějících a žáruvzdorných ocelí**. **Chrom** a **nikl** jsou obvykle v poměru **18 % Cr / 8 % Ni**. Tyto oceli se většinou používají v **stavebním průmyslu**, ale také pro produkty využívané v **domácnosti** jako **nádobí**, výlevky v kuchyni, atd. Antikorozní oceli jsou vyráběné v širokém rozsahu složení. Setkat se s nimi můžeme v průmyslu s různými požadavky na korozi a odolnost proti žáru. Slitiny **nikl-chrom** a **nikl-chrom-molybden** vykazují rovněž žáruvzdornost.

Použití niklu v **elektrotechnice**: na **nosníky, podpěry, clony** pro vakuovou techniku, odporové slitiny, **termočlánky, galvanické ochrany**. Dále se nikl využívá také na výrobu **akumulátorů** a ke **galvanickému pokovování** – viz obr. 12.3.



konstrukce polovodič. prvků

chemické nádobí z čistého niklu

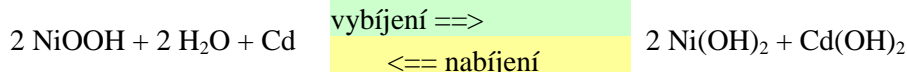
nikl-kadmiové galvanické články

Obr. 12.3 Příklady různých aplikací niklu v elektrotechnice a chemii

Galvanické články - značná část celosvětově vyrobeného niklu končí v současné době jako surovina pro elektrické články s možností mnohonásobného dobíjení. **Nikl-hydridové baterie** slouží jako zdroj elektrické energie v řadě **mobilních telefonů, přenosných svítilen** a dalších.

V elektrotechnice jsou také velice využívány **nikl-kadmiové baterie**. Galvanické elektrické články typu Ni-Cd vykazují velmi dobré elektrické vlastnosti (kapacita x hmotnost) a lze i je zpětně dobíjet proudem opačné polarity. Slouží často jako zdroj elektrického proudu v automobilech a dalších dopravních prostředcích. Nikl-kadmiová baterie používá jako aktivní materiál pro kladnou desku hydroxid nikelnatý a pro zápornou desku hydroxid kademnatý. Elektrolytem je vodný roztok hydroxidu draselného obsahující malé množství hydroxidu lithného pro zlepšení životnosti během cyklu a pro zlepšení funkce při vysokých teplotách. Elektrolytu se používá

pouze pro přenos iontů. Během nabíjecího/vybíjecího cyklu nedochází k jeho chemickým změnám ani znehodnocování. Nosná konstrukce kladné i záporné desky je z oceli. Ta zůstává elektrolytem nedotčena a uchovává si pevnost po celou dobu životnosti článku. Nabíjecí/vybíjecí reakce nikl-kadmiové baterie je:



Během trojmocný hydratovaný oxid nikelnatý redukuje na dvojmocný oxid nikelnatý a kadmium u záporné desky je oxidováno na hydroxid kademnatý. Při nabíjení se uskutečňuje opačná reakce, dokud potenciál článku nestoupne na úroveň, kdy se začne uvolňovat vodík u záporné desky a kyslík u kladné desky, což vede k úbytku vody. Na rozdíl od olověné baterie, dochází během nabíjení a vybíjení k minimální změně hustoty elektrolytu. To umožňuje používat značnou rezervu elektrolytu bez ovlivnění elektrochemických procesů mezi deskami. Vzhledem k jejímu elektrochemickému principu je chování nikl-kadmiové baterie stabilnější než u olověné baterie, je jí dána vyšší životnost, lepší charakteristiky a větší odolnost proti nepříznivým podmínkám. Nikl-kadmiové články mají **nominální napětí 1,2 V**.

Slitiny Al-Ni-Co se skládají z železa, kobaltu, niklu, hliníku a mědi a slouží pro výrobu velmi **silných permanentních magnetů**. – viz kap. 7.

Zvláštní "slitina" **niklu a stříbra** slouží často jako materiál pro **elektrické kontakty v silně namáhaných silnoproudých spínačích**, které musí vykazovat vysokou úroveň spolehlivosti. Jde o slitinu o složení přibližně 90 % Ag + 10 % Ni. Protože oba kovy se při tomto poměru v tavenině nemísí, vyrábí se slitina spékáním práškového materiálu za vysokých teplot a tlaků. Výslednému materiálu potom stříbro dodává vynikající elektrickou vodivost a nikl zase výhodné mechanické vlastnosti - tvrdost a odolnost proti otěru.

Slitiny niklu s mědí - podle poměru **Ni/Cu** nacházejí použití jako **kondenzátory, kondenzátorové plechy, destilační trubky, nýty, šrouby**.

Konstrukční nikl pro elektro-vakuové součástky se vyrábí ve formě drátů, tyčí, trubek, pásů a plechů ve stavu měkkém po vyžhání, polotvrdém a tvrdém po mechanickém tváření za studena. Vyžaduje se nízký obsah kovů s vysokým tlakem par. Používá se na výrobu **anod, nosníků mřížek** a jako vysoce čistý, speciálně legovaný na výrobu **nepřímo žhavených oxidických katod**. Výhodou je značná mechanická pevnost v žáru, kterou lze ještě zvýšit legováním (Cr, W). Lepší vlastnost vykazuje slitina **Ni-Cr20** a potom již pouze molybden.

Slitiny **nikl-titan** se používají v **chemickém průmyslu** a jako **výměníky tepla v tepelných a jaderných elektrárnách**, high-tech **strojírenství, leteckém a kosmickém průmyslu**, jako **chirurgické a dentální implantáty**.

Nikl pro anody ke galvanickému pokovování - pokud je tento nikl určen pro technické povlaky, u nichž se vyžaduje vysoká mechanická pevnost po tepelném namáhání, musí být povlak vysoce čistý. Je tedy nutné kromě čistých solí použít i niklové anody s vysokou čistotou. Používá se vesměs elektrolytický nikl o čistotě 3N. **Galvanickým pokovením** nanesené vrstvy slouží jako ideální podklad pro elektrolytické chromování.

Antikorozní ochrana - díky poměrně velmi dobré stálosti kovového niklu vůči atmosférickým vlivům i vodě se často nanáší velmi **tenká niklová vrstva** na povrchy méně odolných kovů, nejčastěji železa. Nanášení se provádí elektrolyticky obvykle z alkalického prostředí, kde je nikl přítomen jako kyanidový komplex a na pokovovaný předmět je vložen záporný elektrický potenciál, působí tedy jako katoda. Běžně se takto upravují jednoduché **pracovní nástroje** jako šroubováky nebo klíče, ale také některé **chirurgické nástroje a pomůcky** se niklují.

Nikl patří již odedávna mezi tzv. **mincovní kovy** pro ražení mincí, obvykle ve slitinách s mědí. Významné místo patří slitinám niklu ve **výrobě šperků**. V současné době poměrně populární **bílé zlato** je obvykle právě slitinou zlata, niklu, mědi a zinku.

Katalyzátory - jemně rozptýlený elementární čistý nikl je velmi účinným hydrogennačním katalyzátorem, který působí reakci dvojnásobné vazby mezi uhlíkovými atomy s vodíkem za vzniku vazby jednoduché. Této reakce se využívá v **potravinářství** k výrobě ztužených tuků z rostlinných olejů. Běžné rostlinné oleje jsou chemicky estery nenasycených mastných kyselin s několika dvojnými vazbami v molekule. Převedením části těchto dvojných vazeb na vazby jednoduché vzniká rostlinný tuk, který má za normální teploty tuhou konzistenci.

12.1.4 CHROM (Cr)

Vlastnosti chromu

Teplota tání čistého chromu je 1863 °C. Chrom je lesklý, poněkud namodralý kov. Má **vyňikající korozní odolnost** v oxidačních prostředích, která je dána jeho vysokou pasivační schopností. Proto se na niklové elektrolytické povlaky nanáší tenká chromová vrstva. Význačnými vlastnostmi chromu jsou jeho **stálost proti atmosférickým vlivům i při vysokých teplotách**, odolnost proti vodě i ve velmi nečistých průmyslových atmosférách, odolnost proti solným roztokům, kyselině dusičné a nejrůznějším jiným chemickým činidlům. Tuto vlastnost mají i slitiny obsahující větší množství chromu. Přitom chrom vykazuje i za vysoké teploty dobré mechanické vlastnosti. Chrom je však napadán roztoky obsahujícími redukční činidla, halogenové kyseliny a kyselinu sírovou. Další jeho negativní vlastností je vypařování, které je zjištěné už při 816 °C a při 950 °C je jeho rychlost tak velká, jako rychlost oxidace.

Slitiny chromu

Nejvíce chromu se vyrábí pro **metalurgické účely** jako **feroslitiny** v elektrických obloukových pecích, popř. aluminotermicky nebo silikotermicky a elektrolyticky. Pro tyto účely se spotřebuje 60 ÷ 70 % chromových rud, především chromitu, 20 ÷ 25 % se spotřebuje na **žárovzdorné materiály** a ze zbytku se vyrábějí chemické **sloučeniny chromu**.

Jen malé množství chromu slouží k výrobě jiných slitin. Nejčastěji jsou to **slitiny s niklem** nebo s **niklem a železem**, užívané na **topné rezistory a termoelektrické články**, dále jako **slitiny žárovzdorné** a pak na různé složité **slitiny žárovevné s niklem nebo kobaltem** jako základním kovem. V poslední době se vyrábějí i slitiny, jejichž hlavní součástí je mimořádně čistý chrom a které se dají tvářet.

Slitiny Fe-Ni-Cr – chrom zvětšuje odolnost slitiny Fe-Ni v žáru, ale ztěžuje galvanické zušlechťování součástí. Slitina má stabilní austenitickou strukturu až do teploty - 80 °C. Obsah chromu se pohybuje od 1 do 6 %. Slitiny s tímto obsahem chromu jsou dobře mechanicky tvářitelné a při žhání ve vlhkém vodíku nebo ochranném plynu vytvářejí na povrchu hutný oxidový povlak, který se dobře stavuje se sklem. Slitina o složení **Fe52-Ni42-Cr6** má obdobnou roztažnost jako sklo pro černobílé a barevné obrazovky a používá se pro **výrobu upevňovacích kolíků a anodových vývodů**. Zatařování do skla se děje po předchozím vysokofrekvenčním předehřátí těchto součástek automaticky bez lidského zásahu.

Odporová slitina cekas – 60 ÷ 65 % Ni, 15 ÷ 19 % Cr, 15 ÷ 20 % Fe, 1 ÷ 4 % Mn – max. teplota 1050 °C.

Slitiny Fe-Cr – s růstem obsahu chromu klesá teplotní součinitel délkové roztažnosti železa, až při obsahu okolo 23 až 27 % Cr klesne na hodnotu okolo $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Slitina tohoto typu si udržuje feritickou strukturu v celém rozsahu teplot. Je obtížně tvářitelná, a proto se dodává pouze ve formě drátů a plechů. Pro její značnou křehkost se při zpracování musí dodržovat přísné podmínky. Vhodný oxidový povlak vzniká při teplotě 1050 °C ve vlhkém vodíku po expozici několika minut. Potom je třeba součást rychle ochladit na teplotu okolí, jinak vzniká nebezpečí zkřehnutí součástí. Ke stabilizačnímu žhání stačí teplota 675 °C, ale potom je opět nutné rychle snížit teplotu. Plechy ze slitiny Fe-Cr se dnes již nepoužívají, neboť tato slitina byla nahrazena slitinou **Fe-Ni-Cr-S**. Význam si stále udržují tyče a dráty, které se používají v případech, kdy je třeba zhotovit **zátavy** s velkou mechanickou pevností průchodky.

Slitiny Fe-Cr-Al obsahují obvykle 20 až 30 % chromu, 3 až 6 % hliníku a zbytek železa. Ve srovnání se slitinami Cr-Ni-Fe mají feritickou strukturu, jsou tvrdší, křehčí a obtížněji se tvářejí. Měrný odpor těchto slitin je veliký 125 až 145 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Přítomností hliníku ve slitině se vytváří na povrchu **ochranná vrstva oxidu hlinitého**; proto mohou pracovat při zvláště vysokých teplotách až do 1350 °C. Na rozdíl od slitiny Ni-Cr dochází u nich během provozu k růstu krystalických zrn. Žhavicí tělesa tím zkřehnou. Nejsou-li vystaveny vibracím a rázům, dosahují přesto dlouhé životnosti. Tyto slitiny křehnou také v atmosféře obsahující vodík a při dlouhodobé prodlevě při teplotách okolo 450 až 500 °C. Následným vhodným žháním se ale, na rozdíl od hrubé krystalické struktury vzniklé při vysokých teplotách, tažnost při zahřátí na vyšší teplotu opět zvýší. Dodávají se pod různými názvy jako **Megapyr, Fechral** (81 % Fe, 14,5 % Cr, 4,5 % Al). Podobný účinek jako hliník má ve slitině i přísada 2 až 3 % **křemíku**.

Slitiny Fe-Cr-Al-Co jsou známé pod názvem **kantal** a slouží jako **odporové slitiny** pro ohřev pecí až do teplot 1350 °C. Vyrábějí se v různých druzích např.

Kantal A (70 % Fe, 23 % Cr, 4,5 % Al, 1 % Co) s použitím do teploty 1300 °C,

Kantal AI (68 % Fe, 24 % Cr, 5,5 % Al, 1,5 % Co) s použitím do teploty 1350 °C,

Kantal DS (72 % Fe, 22 % Cr, 4 % Al, 0,7 % Co) - maximální teplota 1200 °C.

Slitina Fe-Cr-Co obsahuje asi 10 až 30 % Co, 30 až 50 % Cr a zbytek Fe. Má obdobné magnetické vlastnosti jako slitina Al-Ni-Co, ale vyšší energetický součin (78 kJm^{-3}). Její výhodou je snadná mechanická opracovatelnost a nižší obsah deficitního kobaltu.

Použití chromu

Chrom jako čistý kov, vyloučený elektrolyticky z vodných roztoků, našel rozsáhlé použití v galvanickém pokovování. Chromové povlaky se používají:

1. Na **ozdobné povlaky** k povrchové ochraně předmětů z oceli i jiných kovů proti korozi, nejčastěji v kombinaci měď-nikl-chrom. Poněvadž se chrom snadno pasivuje, je velmi odolný proti korozi. Elektrolytické povlaky mají mimoto vysoký lesk, který díky své odolnosti proti korozi časem neztrácejí, Mají vysokou tvrdost, takže jsou odolné proti otěru. Tloušťka ozdobných povlaků bývá 0,2 až 1,0 μm .
2. Na tvrdé, **otěruvzdorné povlaky** ke zvýšení životnosti různých strojních součástí, měřidel a některých nástrojů. Tloušťka bývá nejčastěji do 10 μm .

Největší procento Cr se spotřebuje ve formě **ferochromu** při výrobě **nerozavějících ocelí** a nejrůznějších slitin železných kovů. Chrom v ocelích a slitinách zvyšuje pevnost, u ocelí zvětšuje jejich prokalitelnost a výrazně zlepšuje odolnost proti tečení. Přísada Cr u ocelí není zpravidla vyšší než 25 %, ale u speciálních creepově vysoce odolných slitin na bázi Cr a Fe a nebo Cr a Ni dosahuje obsah Cr až 60 % a více než 4 % uhlíku (CrNi25Fe25, CrFe20Mo15).

Slitiny Ni-Cr se používají pro výrobu **topných článků** v elektrických odporových pecích a pro výrobu **drátových rezistorů**. Jsou určeny pro teploty do 1200 °C na vzduchu a vyznačují se řadou výhodných vlastností, pro které se v široké míře používají. Základní vlastností těchto slitin je velká odolnost vůči oxidaci v žáru, která je mnohem větší než odolnost výchozího niklu a chromu. Vzniklé oxidy jsou hutné a zabraňují přístupu kyslíku ke kovu. Další výhodnou vlastností je dobrá tvářitelnost polotovarů a okolnost, že si zachovávají tažnost i po dlouhodobé expozici v žáru. Slitina Ni-Cr tedy na rozdíl od slitin typu Fe-Cr-Al nekřehne. Při nepřerušovaném provozu je životnost topných článků podstatně delší než při přerušovaném provozu. Okolnost je způsobena odlupováním okují, čímž se obnažuje nechráněný kov a oxidace se urychlí. K odlupování okují dochází pro odlišnou roztažnost okují a slitin a pro rozdílný modul pružnosti. Soudržnost oxidů se zvyšuje malým přídavkem kovů žíravých zemin.

Slitiny pro žhavicí tělesa - kromě velkého elektrického odporu je u těchto slitin zdůrazněným požadavkem odolnost vůči pecní atmosféře v žáru (O_2 , SO_2 , NH_3 , C_xH_y), včetně odolnosti vůči možné kontaminaci při jejich styku s tepelným izolantem. Výhodnou vlastností je trvalá duktilita (tažnost). U slitin obecných kovů se odolnosti vůči působení kyslíku dosahuje vytvořením hutného oxidického povlaku na povrchu žhavicích těles. U slitin ušlechtilých kovů je tato vlastnost funkční. Žhavicí tělesa pro velmi vysoké teploty je vhodné umístit do redukční nebo neutrální atmosféry, popř. do vakua. Řada slitin určených pro vzdušnou atmosféru naproti tomu nesnáší redukční nebo vodíkovou atmosféru. Nejdůležitější slitinou pro žhavicí tělesa vyráběná z drátů a pásů je **Ni-Cr20**. Slitiny Ni-Cr nejsou příliš odolné vůči nečistotám v peci. V atmosféře vlhkého vodíku, ve směsném plynu a v dusíku je lze provozovat až do teploty 1250 °C. Ve vlhkém vzduchu je lze použít do teploty 1100 °C. Velmi neblaze na ně působí sloučeniny síry a halogeny. Je třeba se úzkostlivě vyvarovat dotyku topných článků s molybdenem a vanadem, který vede k jejich okamžitému zničení (vznik nízkotavitelných slitin). Podobné nebezpečí hrozí i od alkalických kovů a od oxidu železitého. Slitiny Ni-Cr lze svařovat nejlépe v ochranné atmosféře argonu.

Dráty a mikrodráty ze slitiny Ni-Cr20 a Ni-Cr30 se používají pro **výrobu drátových odporů**. S výhodou se uplatňuje oxidický povlak, který má velký elektrický odpor. Trubičky ze **slitiny Ni-Cr** se používají v **elektrovakuové technice** pro výrobu zvláště tepelně namáhaných součástí. Za vysokých teplot jsou mechanicky stálejší než nikl. Slitiny se proto používají na výrobu nepřímě žhavených katod.

12.1.5 MANGAN (Mn)

Vlastnosti manganu

Mangan je **tvrdý**, polymorfní kov, světle šedého lesku, který je v nejjistším stavu tak **křehký**, že se dá rozdrtit na prach. To je též příčinou jeho omezené použitelnosti v čistém stavu. Mangan nemůže být základem slitin, ale jen kovem přísadovým. Mangan tvoří čtyři různé modifikace. Za normální teploty je stabilní jeho modifikace α krystalizující ve složité soustavě KSC, která se při teplotě 710 °C změní v modifikaci β rovněž KSC. Modifikace β je stabilní až po teplotu 1079 °C, kdy se mění v tetragonální modifikaci γ , která je KPC. Ta přechází při teplotě 1143 °C ve fázi δ s KSC mřížkou. Modifikace α i β jsou velmi křehké, modifikace γ po prudkém ochlazení je za normální teploty dobře tvárná. α -Mn je paramagnetický a s některými dalšími neferomagnetickými kovy tvoří feromagnetické slitiny. Nejstarší z nich jsou **Heuslerovy slitiny**. Toto zvláštní chování manganu přispělo k

osvětlení podstaty feromagnetismu. V souvislosti s tímto chováním jsou i některé anomálie roztažnosti a mechanického útlumu v soustavě Mn—Cu a Mn—Cu—Ni, kterých se v praxi využívá.

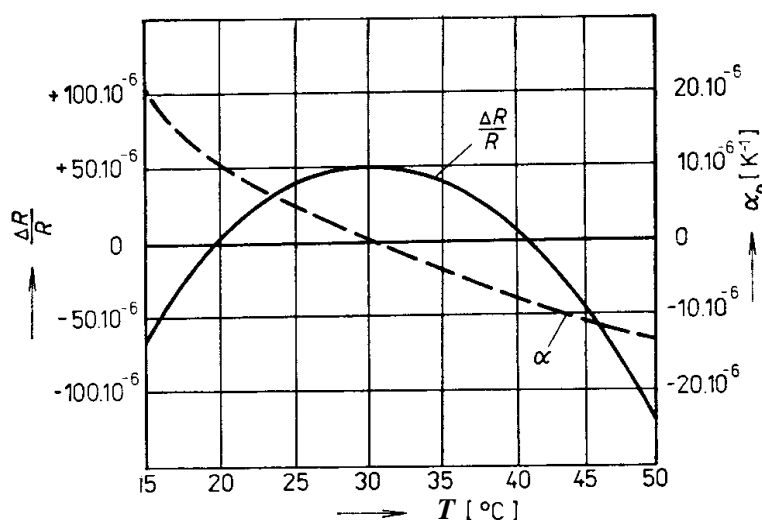
Svým chemickým chováním se mangan do určité míry podobá železu, liší se především počtem mocností, ve kterých může existovat (1, 2, 3, 4, 6, 7). Nejstabilnější jsou dvojmocné sloučeniny oxidů. Na vzduchu je mangan za obvyčejné teploty stálý, za tepla však snadno oxiduje, ve vlhku vzniká $Mn(OH)_2$. Při vyšších teplotách tvoří mangan v přítomnosti dusíku nebo čpavku nitridy Mn_4N a Mn_2N . S uhlíkem tvoří karbidy $Mn_{23}C_6$, Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 . V cementitu Fe_3C mangan substituuje železo, takže se tvoří směsný karbid $(Fe,Mn)_3C$. Curieova teplota je tím nižší, čím je obsah manganu vyšší.

Jeho velká afinita ke kyslíku a k síře a jeho vlastnost tvořit oxidy, které přecházejí rychle a dokonale do strusky, jsou příčinou, že se mangan stal důležitým a nepostradatelným při **výrobě oceli a niklu**. Pro tyto vlastnosti nelze nahradit mangan žádným jiným levnějším prvkem. Mangan je jednou z nejdůležitějších přísad používaných při **výrobě nízkolegované i vysokolegované oceli**.

Při výrobě oceli se mangan uplatňuje jako:

1. přísada eliminující nepříznivý vliv síry,
2. dezoxidační přísada,
3. přísada zlepšující mechanické nebo fyzikální vlastnosti oceli.

Obr. 12.4 Vliv teploty na změny el. odporu a součinitele rezistance ve slitině manganin



Slitiny manganu:

Manganin (složení 86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni) je načervenalé barvy.

Složení se jedná o **manganový bronz** s přísadou niklu. Dodává se ve tvaru drátů do průměru 0,05 mm a pásků, popř. fólií do tloušťky 0,015 mm. Průběh el. odporu manganinu v závislosti na teplotě má tvar paraboly (obr. 12.4). Teplotní součinitel rezistance manganinu při 20 °C je $\pm 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Jeho velikost závisí na chemickém složení a na konečném tepelném zpracování před jeho navinutím a po něm.

Přehled dalších odporových slitin s obsahem manganu:

Konstantan	(54 % Cu, 45 % Ni, 1 % Mn).
Zeranin	(87 % Cu, 7 % Mn).
Isotan	(55 % Cu, 44 % Ni, 1 % Mn).
Nikelin	(67 % Cu, 30 % Ni, 3 % Mn).
Nikrothal LX	(75 % Ni, 20 % Cr, zbytek Si, Mn).
Isaohm	(74 % Ni, 20 % Cr, 1 % Mn).
Cekas	(chemické složení viz výše).

Slitiny Ni-Mn – mangan se přidává k niklu jako dezoxidační příměs. Jeho obsah v množství asi 2 % zvyšuje mechanickou pevnost niklových drátů, které se používají jako **přívody a nosníky při výrobě žárovek, elektronik a obrazovek**.

Slitina Mn-Al-C – má v anizotropní formě asi o 40 % větší energetický součin než slitina Al-Ni-Co v izotropní formě. Dá se také lépe opracovávat. Anizotropní vlastnosti vznikají ve slitině tím, že v systému Mn-Al se při obsahu asi 70 % Mn vyloučí anizotropní fáze, která se stabilizuje uhlíkem. Dosahuje hodnot $B_r = 0,6 \text{ T}$ a $(BH)_{\max} = 50 \text{ kJm}^{-3}$. Má tedy větší energetický součin než mají ferity. Slitina se lépe opracovává. Její význam spočívá i v tom, že neobsahuje kobalt.

Slitiny Cu-Mn – zvláštní skupinou jsou **slitiny s vysokým tlumením**. Jejich tlumicí schopnost je založena na tom, že mangan s mědí tvoří v širokém rozmezí KPC mřížku. Při zakalení z teplot existence tuhého roztoku se tato mřížka stabilizuje u slitin do 82 % Mn. U slitin s vyšším obsahem manganu mřížka přechází v tetragonální. Tento typ mřížky se získá u slitin s 60 až 80 % Mn po zakalení a po ohřevu na vyšší teplotu.

V tetragonální struktuře slitin Mn—Cu se vyskytují lehce pohyblivá dvojčata, která při svém přemístění spotřebují značné množství energie. Vysoké tlumení v těchto slitinách se vysvětluje četnými poruchami, které jsou důsledkem tetragonality. Proto vnitřní tlumení těchto slitin velice záleží na tepelném zpracování. Předností těchto

slitin jsou výhodné mechanické vlastnosti při normální teplotě. Základní nevýhodou těchto slitin je, že vnitřní tlumení rychle klesá s teplotou, což vyvolává přeměnu tetragonální mřížky v kubickou.

Intermetalická **fáze Mn-Bi** je tvrdé feromagnetikum.

Použití manganu

Největší část manganu se spotřebuje v **ocelářství**. Z tohoto množství se asi 90 % Mn používá k dezoxidaci a jen 10 % k legování ocelí s vyšším obsahem manganu. K tomuto účelu se vyrábějí přímo z rud slitiny se železem od 4 do 80 % Mn. Neželezné slitiny se legují jen menším množstvím manganu. Nejdůležitější jsou **manganové mosazi**.

Manganin se používá na vinutí rezistorů s přesností $\pm 0,1$ až $\pm 0,001$ %. Pro zajištění časové stálosti se nechávají tyto **rezistory** uměle stárnout. Rezistory vinuté izolovaným vodičem se nechávají uměle stárnout při vyšší teplotě v několika teplotních cyklech; v průběhu jednoho cyklu je vinutí vystaveno polovinu doby teplotě 120 °C, druhou polovinu doby normální teplotě okolí. Rezistory vinuté holým vodičem se nejdříve elektrolyticky stříbí a nechávají stárnout při teplotě 400 °C; stříbro, zamezující vypařování manganu při vyšší teplotě, se nakonec odleptává. Kromě rezistorů vinutých z drátů se vyrábějí i **plošné rezistory**, u nichž se manganinová fólie tloušťky 0,01 mm lepí oboustranně na tvrzený papír.

Elektrolytický mangan umožnil teprve spolehlivou výrobu některých slitin s vysokým obsahem manganu. Jsou to zejména slitina s 70 % Mn, 10 % Cu a 10 % Ni s nejvyšším známým součinitelem roztažnosti ($27,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ do 150 °C), kterých se užívá zejména na **dvojkovy**.

Důležitým spotřebitelem manganu je **chemický průmysl**, vyrábějící řadu sloučenin manganu užívaných v různých odvětvích výroby. Podstatnou část tvoří výroba **suchých baterií**.

12.2 KERAMICKÉ KONSTRUKČNÍ MATERIÁLY

Keramika představuje velmi širokou škálu materiálů, lišících se chemickým složením, strukturou i vlastnostmi. Je obvykle připravována z výchozích prášků slinováním. Moderní definice keramiky: „Materiál převážně krystalický, složený zejména z anorganických sloučenin nekovového charakteru“. Tato definice zahrnuje jak tradiční keramiku (porcelán, cement, cihly), tak i brusné materiály a nové keramické látky - tzv. **konstrukční (technickou) keramiku**.

Tradiční výroba je založena na použití jemných plastických zemin, jako je **kaolín** a různé **jílly**. Sem patří především **keramika silikátová**, jejímiž hlavními představiteli jsou porcelán, kamenina, šamot, horečnaté materiály a další – viz kap. 11. Vlastnosti těchto látek jsou do značné míry dány užitými přírodními surovinami z konkrétního naleziště. U technické keramiky potřebujeme naproti tomu pro dosažení určité vlastnosti přesné a neměnné složení. Důležitá je zejména keramika oxidová a neoxidová. **Oxidová keramika** je tvořena úplně nebo převážně jedním oxidem. Nejznámější je slinutý **korund Al_2O_3** , velký technický význam má také **ZrO_2 , MgO , BeO** a další. **Neoxidová keramika** zahrnuje karbidy, nitridy, boridy aj. Pro konstrukční aplikace za vysokých teplot je významný především **karbid křemíku SiC** a **nitrid křemíku Si_3N_4** . V novější době se přechází i k vytváření složitějších materiálů.

Struktura keramických materiálů je obecně **heterogenní, polykrystalická a polyfázová**. Je proto nutné sledovat vždy jednak charakter a vzájemné uspořádání různých fází (makrostrukturu), jednak uspořádání částic hmoty v jednotlivých fázích (mikrostrukturu, resp. krystalovou strukturu). Keramika obsahuje zpravidla více krystalických fází a často i fáze skelné, vzniklé roztavením taviv a sklotvorných složek. Kromě toho bývá přítomno větší nebo menší množství pórů. Mezi hlavní znaky mikrostruktury patří typy přítomných fází, resp. rozdělení jejich velikosti, tvar zrn a vzájemná orientace, spojení zrn mezi sebou, popř. vzájemný vztah zrn a skelné fáze, dále velikost a tvar pórů, jejich rozmístění apod.

Z makroskopického hlediska se keramické materiály jeví jako homogenní, s vlastnostmi stejnými ve všech směrech. Tato izotropie je způsobena tím, že jednotlivá krystalická zrna jsou navzájem uspořádána náhodně. Jde o materiál polykrystalický, s krystaly různých druhů, jejichž vlastnosti mechanické, tepelné a jiné se navzájem liší. Uvnitř jednotlivých zrn se tyto vlastnosti liší i v různých směrech téhož krystalu. Důsledkem toho může být mimo jiné vznik různých pnutí mezi jednotlivými krystalky, tzv. mikronapětí, která ovlivní zejména mechanické vlastnosti. Význam má i velikost krystalických zrn, jejich orientace a způsob spojení nebo zabudování do základní hmoty. Zde se značně projevuje přítomnost skelné fáze. Vlastnosti skel se všeobecně liší od vlastností krystalických látek a navíc mají i odlišný teplotní průběh (např. plynulé měknutí při ohřevu), přičemž rozdíly jsou i mezi jednotlivými druhy skel. Důležité jsou i póry, které se v keramickém střepe uplatňují zcela specifickými

vlastnostmi (nulová hmotnost a tuhost, tepelná vodivost atd.). Výrobky konstrukční keramiky jsou zhotovovány z čistých surovin, vynikají nízkou pórovitostí a nízkým podílem amorfnní fáze.

Rozdělení:

Oxidická keramika

Al_2O_3 - hexagonální modifikace - odolnost proti kyselinám i taveninám (laboratorní přístroje), izolátory při vysokých teplotách, řezné materiály (tvrdost 78 až 80 HRC, nízká houževnatost) - snaha o kombinaci s kovy a karbidy,

ZrO_2 - vysoká teplota tání, tvrdost, odolnost proti kyselým struskám, houževnatost,

BeO - tavicí kelímky, dobrá tepelná vodivost,

Cr_2O_3 - izomorfnní s korundem, přísávek do brusiv.

Neoxidická keramika

Karbid boru – B_4C po diamantu a nitridu boru nejtvrđší – brusivo,

Karbid křemíku - SiC odporové články (dostatečná vodivost a odolnost proti oxidaci), brusný materiál (tvrdost),

Nitrid křemíku – Si_3N_4 vyniká korozní odolností, je žárovepnný i žáruvzdorný - známý je i **SIALON** ($Si_3N_4-Al_2O_3-AlN$), aplikace do 1400 °C.

Keramické konstrukční materiály nacházejí **uplatnění** při výrobě vysoce namáhaných součástí spalovacích motorů a plynových turbín a při nanášení keramických povlaků na kovové povrchy. Díky vysoké tvrdosti a otěruvzdornosti jsou vynikajícími řeznými a brusnými nástroji, součástmi ložisek, armatur, těsnění a průvleků při výrobě textilních a kovových vláken. Biologická kompatibilita je využívána v medicíně při výrobě umělých kloubů a kostních součástí. Jsou lehčí než kovy o 40 i více %. Výroba keramiky nevyžaduje strategické prvky (Co, Cr, Ni, W, Mo). Keramické materiály jsou obvykle levnější než speciální kovové slitiny. Nedostatkem oproti kovům je jejich křehkost, obtížná reprodukovatelnost výroby, náročné opracování a obtížné spojování navzájem, příp. s kovy.

V elektrotechnice nacházejí uplatnění zejména jako **izolanty**. Detailněji jsou aplikace uvedeny v kap. 11.

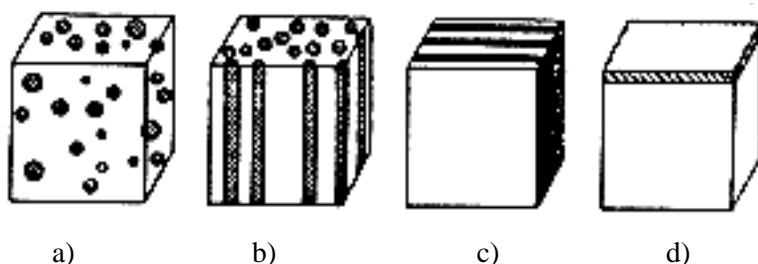
12.3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

KOMPOZITNÍ MATERIÁLY (KOMPOZITY) jsou heterogenní látky tvořené dvěma, popř. více fázemi, obvykle rozdílného chemického složení, které se liší také svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Jedna z fází tvoří **matrici** kompozitu a je **spojitou fází**. Sekundární fáze **zpevňující** matrici kompozitu je obvykle **nespojita**, tzv. **výztuž**, tvořená **částicemi různého typu a tvaru**. Významnou vlastností složených materiálů je především jejich **vysoká měrná pevnost** a u některých druhů také dobrá žárovepnnost nebo odolnost proti korozi apod. Kompozity různého druhu se uplatňují v leteckých konstrukcích, v raketové technice, v dopravě, v chemickém průmyslu, ve výrobě sportovních potřeb, v elektrotechnice aj.

Matrice kompozitu má nižší pevnostní vlastnosti a větší plasticitu a často má také nízkou hustotu. Základní funkcí matrice je přenos vnějšího zatížení na zpevňující fázi. Matrice dále spojuje částice zpevňující fáze, chrání je před mechanickým, popř. chemickým poškozením. Matrice odděluje jednotlivé částice zpevňující fáze a brání rozvoji křehkého porušení kompozitu a může být **kovová, polymerní** nebo **silikátová**.

Zpevňující fáze má vysokou pevnost, vysoký modul pružnosti E (o řád vyšší než modul pružnosti matrice) a malou deformaci do lomu (1 až 2 %) při vysokém podílu pružné deformace. Zpevňující fáze přenáší převážnou část vnějšího zatížení a může být **kovová, skleněná** nebo **keramická**, popř. mohou být kompozity zpevněné **vláknovými monokrystaly (whiskery)**. Podle tvaru zpevňující fáze jsou kompozity s **částicovou** zpevňující fází (kulovitý, deskovitý nebo tyčkovitý tvar) nebo s **vláknovou** (průběžnou nebo krátkou) zpevňující fází – obr. 12.5.

Rozhraní mezi matricí a zpevňující fází (vrstva mezi stykem obou fází) je podmínkou pro dobrou soudržnost obou fází i potlačení chemických reakcí na fázovém rozhraní matrice a zajišťuje potřebné vlastnosti kompozitu. Pro určitý typ zpevňující fáze je proto nutné použít jen určité druhy matrice, popř. vytvořit vhodnou ochrannou vrstvu na povrchu zpevňující fáze.



- a) kulovité částice
- b) tyčkovité částice
- c) deskovitý tvar (vrstevnatý)
- d) laminované kompozity

Obr. 12.5 Rozdělení kompozitů podle morfologie zpevňující fáze

Podle současného chápání pojmu kompozit musí být k zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitní materiály splněny následující podmínky: podíl výztuže musí být větší než 5 %, vlastnosti výztuže a matrice (mechanické, fyzikální i chemické) se liší, výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice, kompozit musí být připraven smícháním složek. U většiny kompozitních materiálů (mikroměřítka) je důležité rozhraní mezi fázemi a synergující účinek spojení (v přírodě např. dřevo, kosti ap.).

Rozdělení kompozitních materiálů podle různých hledisek:

A) podle **materiálu matrice** (základní spojitá fáze) – určuje max. provozní teplotu:

- kovové kompozity,
- polymerní,
- keramické,
- kombinace uvedených systémů.

B) podle **struktury** nebo geometrické charakteristiky dispergované (vložené) fáze do matrice:

- disperzní kompozity,
- částicové (partikulární, granulární - částice pravidelných nebo nepravidelných tvarů, plynné inkluze),
- vláknové kompozity (s dlouhými nebo krátkými vlákny, uspořádané nebo neuspořádané).

C) podle **technologického** (výrobního) hlediska:

- lisování za tepla v tuhém stavu,
- příprava v tekutém stavu (infiltrace, lití),
- nanášení matrice na povrch vláken,
- jiné způsoby.

D) podle **kombinace**: kov-kov, kov-keramika, keramika-keramika, polymer-sklo atd.

Výsledné vlastnosti kompozitů nejsou prostým součtem vlastností složek, nýbrž jejich spolupůsobením. Největší pozornost je věnována kompozitům s polymerní maticí, které se kromě výborných mechanických vlastností vyznačují i odolností proti korozi, jednoduchou technologií zpracování a tvarování a nezávislostí na důležitých surovinách.

KRITÉRIA VOLBY VHODNÝCH MATERIÁLŮ PRO PRAKTICKÉ APLIKACE

Pevnost materiálu je téměř vždy nejvýznamnějším hlediskem při volbě materiálu pro danou aplikaci. O mechanických vlastnostech materiálu lze většinu informací získat z různých materiálových databází. Technologie výroby se volí s ohledem na rozměry, tvar, požadovanou kvalitu povrchu součásti. Sériovost výroby musí být určena tak, aby se maximálně využil materiál a minimalizovaly se výrobní náklady (bezodpadové technologie: tváření, přesné lití, prášková metalurgie, minimum obrábění, ...). Ekologičnost použití zvoleného materiálu.

Příklady aplikace kompozitních materiálů:

- **železobeton** - kompozit z ocelových drátů a betonu (beton je kompozit z kameniva a cementu),
- **skelný laminát** - kompozit ze skleněných vláken a pryskyřice, obvykle polyesterové,
- **asfaltová směs** na výrobu povrchu komunikací,
- kompozity z **vláken uhlíkových a aramidových**, ze kterých se vyrábějí extrémně pevné a lehké díly pro **konstrukce letadel a raket**, v **automobilovém průmyslu** a v ozbrojených složkách (**neprůstřelné vesty**).

Předností kompozitních materiálů je zpravidla jejich nízká měrná hmotnost. Oproti tradičním ocelovým součástem mají i při větším objemu podstatně nižší hmotnost, což usnadňuje jejich přepravu, rychlou a snadnou montáž a demontáž. Kompozitní materiály se výrazněji nedeformují (jejich mez elasticity odpovídá mezi pevností). Mají velmi vysokou mez únavy, jsou stabilní a spolehlivé. Kompozitní materiály mají výbornou ohnivzdornost v porovnání s lehkými slitinami, nicméně výpary mohou být toxické. Nevýhodou kompozitních materiálů s epoxidovou maticí může být citlivost na ředidla. Jiné běžné chemikálie užívané ve strojích jako vazelína, oleje, rozpouštědla, barvy či ropa kompozity nepoškozují. Kompozity stárnou v závislosti na vlhkosti a teplotě. Nežádoucí může být nasákavost kompozitů. Kromě vynikajících mechanických a pevnostních charakteristik mají kompozitní materiály absolutní odolnost proti korozi i v agresivním prostředí, včetně UV záření a výborné tepelné izolační vlastnosti. Kompozitní materiály jsou stálobarevné a laminátové konstrukce jsou prověřeny dlouhodobým provozem. Variabilita tvarů a barev umožňuje dokonalé přizpůsobení dané stavební struktury.

Jako příklad uvedeme aplikace kompozitů **PREFEN** firmy **PREFA KOMPOZITY**, a.s. Garantované vlastnosti jsou: Pevnost v hlavním směru je vyšší než u běžné oceli, váží o 80 % méně než ocel a o 30 % méně než hliník, nepodléhá korozi a je odolný proti širokému spektru chemikálií od uhlovodíků až k silným kyselinám, vynikající elektrický izolant s velmi nízkou tepelnou vodivostí. Je transparentní pro elektromagnetické vlnění v širokém spektru radiofrekvencí, mikrovlnných frekvencí, atd. Na obr. 12.6 jsou ukázky aplikace kompozitu **PREFEN** v oboru energetiky. Používaný materiál: v kompozitech je standardně pojivo z polyesterové pryskyřice, pro speciální aplikace z vinylesterové nebo epoxidové. Výztuhu tvoří skelná vlákna ve formě přímých rovingů a



plošných rohoží. Mezi prvky pro energetiku patří: pochůzná rošty, poklapy, opěrné i nástěnné žebříky, příslušenství k sloupovým trafostanicím, kabelové nosné systémy (do podzemních kolektorů)...

Obr. 12.6 Příklady aplikací kompozitů PREFEN v energetice

12.3.1 Vláknové kompozity

Kompozity s kontinuálními vlákny využívají skutečnost, že nejvyšší hodnoty mechanických vlastností dosahují materiály ve formě tenkých vláken. Vlákna obsahují relativně nejmenší počet strukturních defektů, ale jsou citlivé na poškození povrchu a vznik zárodečných trhlin. Ke kompozitům patří materiály s podílem výztuže nad 5 %. Vláknové kompozity obsahují ve výztužích z velké části textilní materiály, nedají se však považovat za textilie, protože podíl výztuže dosahuje jen zcela výjimečně 80 %. Podle geometrie a orientace výztuže se vláknové kompozity obvykle dělí na jednovrstvé a vícevrstvé. Pro využití pevnosti vláken je nutné jejich zabudování do matrice, která fixuje vzájemnou polohu a chrání je před poškozením povrchu. Materiálem vláken je ocel, wolfram, hliníkové a titanové slitiny, bor, sklo, uhlík, ale také polyethylen a pod.

Vlastnosti: Kompozity ve vláknenné formě mají podstatně vyšší pevnost než pevná látka ze stejného materiálu. Čím tenčí vlákno, tím vyšší je jeho relativní pevnost. Skutečná pevnost jednotlivých vláken v kompozitech je mnohem nižší než pevnost teoreticky vypočítaná. Kompozit jako celek však snáší i zatížení, pod kterým by se jednotlivá vlákna trhala. Výztuž je tvrdší, tužší a podstatně pevnější nespojitá složka kompozitu. Vlákna zpevňují kompozitní materiál jen v tom směru, ve kterém jsou uložena. Matrice je spojitá poddajnější složka, s jejíž pomocí se vlákna impregnují a tak se stabilizuje jejich poloha. Adheze mezi vláknem a matricí se přenáší zatížení kompozitu a matrice chrání vlákna před vnějšími vlivy.

Důležitou vlastností vláknových kompozitů je anizotropie, tj. odlišné mechanické vlastnosti pro různé směry zatížení. Vysoká pevnost platí jen ve směru orientace vláken. V ostatních směrech je pevnost nižší, nejmenší je kolmo na směr vláken. Pro jednoosé zatížení se používají kompozity jednosměrné, kde jsou všechna vlákna rovnoběžná. Pro složitější zatížení se používají kompozity složené z více vrstev s různou orientací vláken nebo vyztužené tkaninou.

Aplikace: Nejpoužívanější jsou umělá textilní vlákna, na kterých se podílí s cca 80 % skleněná vlákna. Významné je použití uhlíkových a polymerních materiálů (např. aramid, UHMW, vlákno PBO, PIPD). Výztuže pro speciální účely se vyrábějí např. z karbidu křemíku, křemenných, čedičových nebo borových vláken a z některých lýkových vláken. Méně známé, resp. ve stádiu pokusů je použití kovových (piezoelektrických), proteinových vláken, whiskerů a nanovláken. Ceny: V roce 2006 stál např. 1 kg skleněných vláken 2-3 € aramidů 20-30 € borová vlákna 350 € a nejdražší uhlíková 1000 €

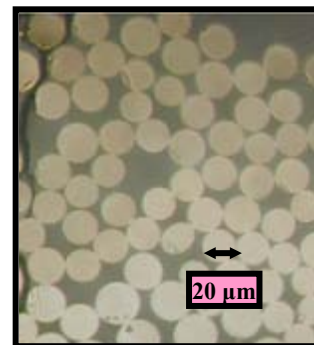
Velká většina polymerních matic se vyrábí z duroplastů (např. nenasyčené pryskyřice nebo epoxid), které se původně používaly výhradně. Termoplasty zkapaňují většinou teprve při teplotách nad 200 °C. Matrice z termoplastů se obvykle zpevňují vlákny o délkách od 0,2 mm až po filameny (kontinuální vlákna). Zatímco množství používaných duroplastů stagnuje, výroba termoplastů se v posledních cca 20 letech nepřetržitě zvyšuje. K termoplastům se často přidávají vláknenné vločky (sklo) nebo duté kuličky (sklo, plasty, kovy, keramika). Elastomerové matrice se dají kvůli nízké tuhosti použít jen jako konstrukční díly na ohebné výrobky, např. hnací klínové nebo ozubené řemeny.

Volba technologie je závislá především na způsobu použití kompozitu, počtu požadovaných výrobků a geometrických rozměrů a tvarů vyráběných dílců

Způsoby zpracování matric:

- Technologie pro předimpregnované polotovary (prepregy).
- Vytvrzování v autoklávu.
- Lisování se vstříkem matrice.
- Lisování ve formě.
- Tažení kompozitních profilů (pultruze).
- Navíjení.
- Technologie pro suché polotovary.
- Ruční kladení.
- Vstřikování pryskyřice.
- Navíjení.

Obr. 12.7 Matrice z epoxidové pryskyřice vyztužená skleněnými vlákny (300x zvětšeno)



Kompozitní profily stálého průřezu se vyrábějí často metodou pultruze. Je to kontinuální proces. Vlákná se odvíjejí a přes naváděcí kladky se rozmístí do průřezu vyráběného profilu. Potom jsou vedena přes impregnační vanu, kde jsou prosycena matricí a dále vstupují do průběžné formy, kde dojde ke konečnému zformování a vytvrzení. Na konci linky je profil dělen na požadované délky. Namísto použití impregnační vany bývá někdy pryskyřice vstřikovávána přímo do formy.

12.3.2 Částicové kompozity

Využívají ztužujícího účinku plniva. Nejběžnějšími plnivy jsou mikromletý vápenec, skleněné kuličky, částice kovů, mastek, kaolín a slída. Matrici tvoří obvykle polymery a plnivem dosahujeme zvýšení tvarové stálosti, funkční teploty, modulu pružnosti, odolnosti proti tečení a zlepšení zpracovatelnosti a povrchových vlastností. Plniva přispívají ke snížení hořlavosti, ale negativním účinkem je snížení pevnosti a houževnatosti a zvětšení hustoty. Nejvhodnější velikost částic je asi do 10 mikrometrů, větší mohou působit jako strukturní defekty. Kvalitu kompozitu významně ovlivňuje vzájemná povrchová přilnavost mezi materiálem matrice a plnivem.

12.3.3 Mikro- a nanokompozity

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých rozměrů. V průmyslu mají největší význam **mikrokompozitní materiály**, u kterých největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou v rozmezí 1 až 100 μm . Oproti koům a jejich slitinám mají mikrokompozitní materiály menší hustotu a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tj. dosahují velké měrné pevnosti.

Nanokompozity jsou kompozitní materiály, které mají rozměr výztuže (délka částice nebo průměr vlákna) v jednotkách nm.

12.3.4 Strukturní pěny

Jsou kompozity s pórovitou polymerní matricí. Požadované mechanické vlastnosti zajišťují krátká, náhodně orientovaná vlákna. Kompozity nacházejí časté uplatnění v automobilovém a leteckém průmyslu, při konstrukci družic, ve zdravotnictví a v elektrotechnickém průmyslu.

12.3.5 Metamateriály

Metamateriál je uměle vyrobený kompozitní materiál, který díky své vnitřní struktuře získává neobvyklé elektrické a magnetické vlastnosti a také některé optické charakteristiky, které se u běžných přírodních látek nevyskytují. Jedná se zejména např. o vlastnosti permittivity, permeability, index lomu.

Metamateriál se **zápornou permeabilitou** je složen z mnoha se opakujících šterbinových rezonátorů. Jedná se o dva koncentrické vodivé kroužky (např. z mědi), z nichž každý má šterbinu na opačné straně. Kroužky jsou kapacitně i indukčně provázány. Elektromagnetická vlna dopadající kolmo na rezonátor v něm při rezonanci vybudí proud s jedním maximem tekoucí podél kroužků. Rezonátor se chová jako magnetický dipól s velmi intenzivní odezvou na elektromagnetickou vlnu. Základní návrh šterbinového rezonátoru má při rezonanci i nenulový elektrický dipólový moment.

Strukturu kovových metamateriálů lze uspořádat tak, aby jimi procházelo světlo. Dosahuje se toho ovlivňováním poměrů mezi elektrickým polem, magnetickým polem a směrem toku záření. Použití různých profilů indexu lomu umožňuje výrobu metamateriálů, u nichž nastává rezonanční chování dielektrické permittivity, která má na rozdíl od kovových metamateriálů zanedbatelnou absorpci. Světlo neodrážejí, ale ani neabsorbují. Stavební prvky jejich povrchu jsou menší než vlnová délka záření, se kterým reagují. Tyto vlastnosti metamateriálů bývají médiu prezentovány jako cesta k "pláští neviditelnosti". K vytvoření prostředí se **záporným indexem lomu** se osvědčila struktura dvou kovových destiček s otvory, oddělených vhodným dielektrikem. Vzdálenosti mezi otvory musí být menší než je vlnová délka elektromagnetického záření. Jako dielektrikum byl použit oxid indium a cín, tloušťky pouhých 15 nm, což odpovídá několika desítkám molekulových vrstev. Na dielektrikum byly nanášeny dvě vrstvy stříbra (33 nm), oddělené vrstvou hliníku (38 nm). Povrch stříbra dále chránila 10 nm vrstva hliníku. Otvory v kovových vrstvách byly rozmístěny tak, aby vrchní a spodní destička stříbra způsobily rezonanční pik permeability.

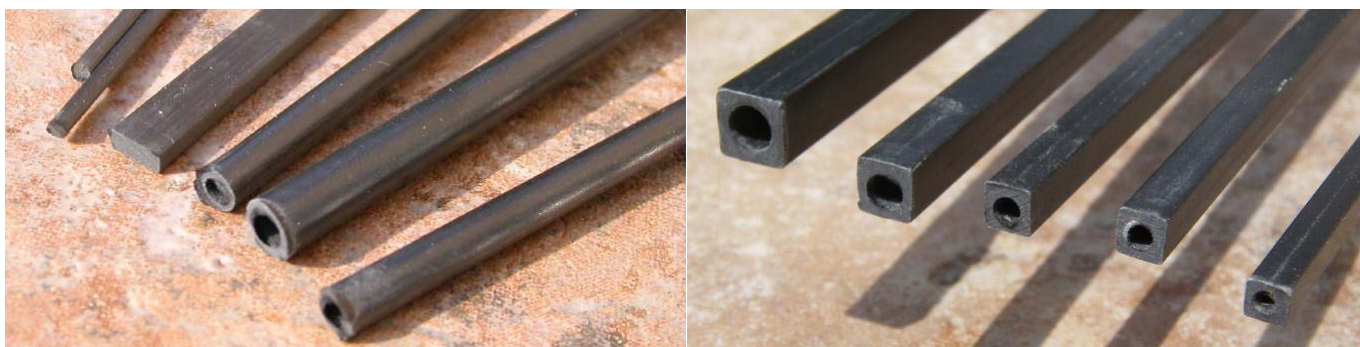
12.3.6 Uhlíkové kompozity

Firma Midwest dodává profily z dlouhovláknového uhlíkového kompozitu s epoxidovou matricí v podobě tyčí, trubek a pásů (hranolů). Uhlíkové kompozity jsou jednosměrné. Mají vysokou pevnost (vyšší než u oceli) v podélném směru, ve kterém jsou orientována všechna vlákna, ale nízkou ve směrech kolmých na vlákna. Hmotnost je přitom o 40 % nižší než při použití hliníku. Tyče kruhového průřezu se vyrábějí pultruzí a mají zvýšený podíl

uhlíkových vláken, což jim dodává vysokou pevnost v tahu. Jsou vhodné pro stavbu lehkých konstrukcí a rámu, výrobu táhel servopohonů a pro zesilování křídel. Kompozitní pásy obdélníkového průřezu jsou vhodné na zesílení jakékoliv konstrukce, typickou aplikací je například zesílení rámu v automobilu. Trubky se vyrábějí navinutím několika vrstev vláken na vřeteno (navíjejí se vrstvy, vlákna zůstávají rovnoběžná s podélnou osou trubky), které se po vytvrzení kompozitu vyjme. Trubky mají vynikající poměr tuhosti a hmotnosti. Do válcové dutiny lze vsunout a zalepit menší profil kruhového průřezu (tyč nebo trubku) a vytvořit tak delší nosník s proměnlivou pevností.

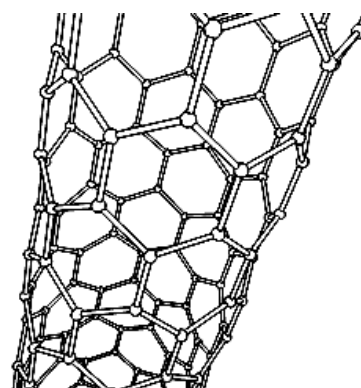
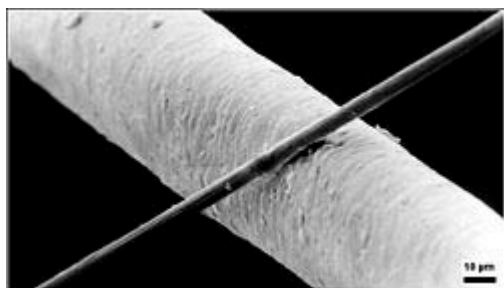
Z polyakrylového vlákna pochází asi 90 % uhlíkových vláken z celkové světové produkce 45000 tun (2009). Technologický postup výroby uhlíkových kompozitů:

1. Příprava prekurzoru – úprava výchozího materiálu buď tavným zvlákňováním nebo zvlákňováním z roztoku. Vlákno je prodlužováno na požadovanou jemnost.
2. Stabilizace – vznik teplotně stabilní zesítené struktury. Provádí se na vzduchu zahřátím na poměrně nízké teploty $200 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu $20 \div 30$ minut. To způsobí, že vlákno přijímá kyslíkové molekuly ze vzduchu a dojde tak k úpravě atomové struktury vlákna.
3. Karbonizace – převod prekurzoru na uhlíková vlákna v inertní atmosféře (dusíkové) při teplotách mezi 1000 až $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Bez přístupu kyslíku vlákno nemůže hořet. Místo toho způsobí vysoká teplota rozkmitání atomů ve vlákne tak, že většina neuhlíkových atomů je odstraněna. Výsledné vlákno obsahuje $85 \div 95 \text{ } \%$ C.
4. Grafitizace – se provádí v inertní atmosféře při teplotách mezi 2400 až $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Dochází ke zvýšení obsahu uhlíku na cca $99 \text{ } \%$ a více. Vzniká tak uspořádaná vrstevnatá struktura.
5. Povrchová úprava – povrch vlákna dobře neváže epoxidy a další látky používané v kompozitních materiálech. Proto se povrch vlákna mírně oxiduje. Přidání kyslíkových atomů na povrch umožňuje lepší přilnavost dalších látek a zhrubnutí povrchu pro lepší mechanické spojení s těmito látkami.



Obr. 12.8 Ukázka uhlíkových kompozitů kruhového a čtvercového průřezu s válcovou dutinou (firma Midwest).

Uhlíková vlákna se používají výhradně pro technické účely a naprostá většina z nich se uplatňuje jako výztuž kompozitů. Podíl výztuže obnáší maximálně $80 \text{ } \%$ hmotnosti kompozitu, uhlík se přidává ve formě mletých vláken, sekaných pramenů, filamentů, rovingů, rohoží, tkanin, pletenin, splétaných textilií.



Obr. 12.9 Uhlíkové vlákno o průměru $6 \text{ } \mu\text{m}$ v porovnání s lidským vlasem a schéma jednotěnné nanotrubičky

Než poletíme dál, podívejte se na prezentaci - viz odkaz:

<http://www.slideshare.net/kchtul/che-kompozity-nanotechnologie>



Obr. 12.10 Moderní dopravní letadlo s velkým podílem kompozitních materiálů

S kompozitními materiály jsem už setkali v předchozích kapitolách, např. u supravodivých vodičů s filamenty ze supravodivých vláken, u vlnovodů (světlovodů) v optoelektronice apod.

12.4 KOVOVÉ MATERIÁLY S TVAROVOU PAMĚTÍ

Jev tvarové paměti trochu připomíná kouzelnický trik. Součástka z vhodné slitiny je ochlazena a potom zdeformována tak, že se podstatně změni její tvar. Po zahřátí nad určitou charakteristickou teplotu se součástka samovolně vrátí ke svému původnímu tvaru. Deformace může být velká a změna tvaru výrazná.

Tvarová paměť je efekt pozorovatelný především u kovových slitin, ale podobný efekt byl nalezen u některých plastů a keramik. **Kovy s tvarovou pamětí** označované zkratkou **SMA** (Shape Memory Alloys) se poprvé sice objevily už před lety, k rozmachu jejich uplatnění však dochází ve větší míře až dnes. Jedná se o materiály, které si pamatují svůj původní tvar. Mohou se různě tvarovat, ale po zahřátí na určitou teplotu nebo po určitém elektrickém impulzu se vrátí do své původní podoby. K tomuto pochodu dochází na základě jednoduché změny atomové mřížky v závislosti na teplotě. Tyto materiály se staly základem nové technologické oblasti zvané **ADAPTRONIKA**. Pojmenování vzniklo ze slov adaptovat a elektronika.

Mezi první kovové součástky s pamětí patřil drát z **NITINOLu** (akronym pro Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratories) - slitiny niklu a titanu, který našel např. uplatnění v optickém senzoru myčky nádobí. Tento "**optosenzor**" měří během mycího procesu desetkrát obsah vápníku ve vodě a řídí přidávání regenerační soli. "Drát s pamětí", aktivovaný nepatrným **elektrickým impulzem**, otevře podle potřeby malý ventil, jímž ze senzoru vytéká použitá voda. Přitom se drát dlouhý deset centimetrů smrští o pět milimetrů a přes svou nepatrnou tloušťku 0,25 milimetru působí velkou silou. Reaguje zcela sám na změnu napětí, a proto odpadá jinak potřebná měřicí a řídicí technika. Díky tomu je celý **optický senzor** i s příslušnou mechanikou velký jen jako dámská pudřenka.

V technických aplikacích jsou zdaleka nejrozšířenější slitiny NiTi (50 ÷ 51 at. % Ni) známé pod obchodním názvem *Nitinol*, buď binární nebo s příměsí třetího prvku (Cu, Hf, Nb, Pd...). Vedle nich je však známa dlouhá řada dalších, většinou uspořádaných slitin,

Přehled slitin, které vykazují tvarový efekt při různých teplotách a různých obsazích prvků v tuhém roztoku:

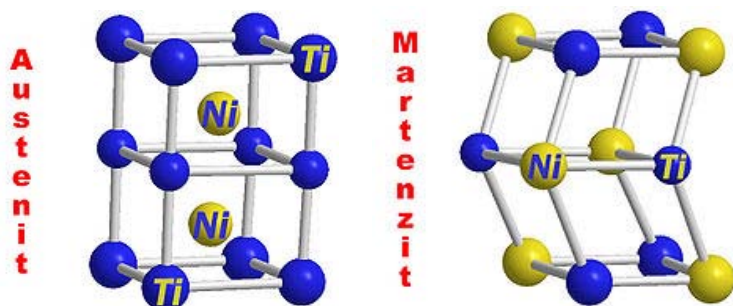
- Ag-Cd 44÷49 at. % Cd,
- Au-Cd 46,5÷50 at. % Cd,
- Cu-Al-Ni 14÷14,5 hm. % Al a 3÷4,5 hm. % Ni; Cu-Al-Mn,
- Cu-Sn cca 15 at. % Sn,
- Cu-Zn 38,5÷41,5 hm. % Zn,
- Cu-Zn-X (X = Si, Al, Sn),
- Fe-Pt cca 25 at. % Pt,
- Mn-Cu 5÷35 at. % Cu,
- Fe-Mn-Si,
- Pt slitiny,
- Co-Ni-Al,
- Co-Ni-Ga,
- Ni-Fe-Ga
- Ti-Pd s různou koncentrací,
- Ni-Ti (~55 hm. % Ni),
- Ni-Ti-Nb; Ni-Ti-Cu; Ni-Ti-Hf,
- Ni-Mn-Ga.

Fyzikální podstata jevu tvarové paměti

Jev tvarové paměti je způsoben tím, že kov, u kterého se tato vlastnost vyskytuje, přechází při určité teplotě z jedné krystalické struktury do jiné. To je způsobeno tím, že se slitina snaží udržet v energeticky nejvýhodnějším stavu, a proto se vždy přeorientuje do **krystalické mřížky**, která je za daných podmínek energeticky nejúspěšnější. Pokud slitině něco v přechodu brání, dokáže vyvinout značnou sílu a rychlost (v závislosti na teplotě), aby se dostala do té krystalické struktury, která je pro ni za daných podmínek nejvhodnější. Další zajímavou vlastností je **elastická deformace** u těchto slitin. Zatímco u běžných kovů vratná (elastická) deformace nepřesahuje 1 %, u kovů s tvarovou pamětí může plně vratná deformace dosahovat až 15 %. To má v praxi ohromné využití a je to jedna z velkých předností těchto kovů.

Struktura materiálů s tvarovou pamětí – austenit, martenzit

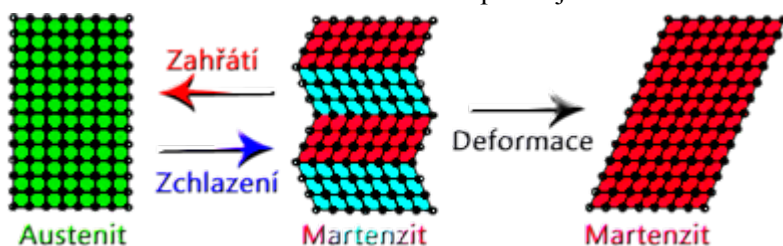
Vysvětlením výše popsaných jevů jako **tvarová paměť** a **superelastičita** je tzv. **martenzitická transformace**, což je bezdifúzní fázová transformace. Tento jev se vyskytuje v pevných látkách a je podobný feromagnetismu. Průběh martenzitické transformace je silně závislý na okolních podmínkách jako teplota, vnější síly a u některých slitin i magnetismus (např. Ni-Mn-Ga). Při transformaci v látce dochází k posunu atomů na vzdálenost kratší než jsou meziatomární. Přestože posunutí atomů není nijak velké, projeví se tento přesun jako **změna celkového tvaru slitiny**.



Obr. 12.11 Prostorový model mřížky slitiny nikl-titan se strukturou typu austenit (vlevo) a martenzit (vpravo)

Krystalická struktura, kterou látka zaujímá **za nižších teplot**, se nazývá **MARTENZIT**. Fáze existující při vyšší teplotě má kubickou krystalovou mřížku a nazývá se **AUSTENIT** – viz obr. 12.11. Austenit má strukturu s vysoce symetrickou kubickou mřížkou. Naopak martenzit má symetrii nižší, mřížka je ortorombická, tetragonální, monoklinická apod. Přechod z austenitu do martenzitu vypadá, jako když se pokusíte původní krychli složit z kosých kvádrů, různě orientovaných k původní krychli – viz obr. 12.12. Pokud na slitinu při transformaci nepůsobí žádné vnější síly, výsledná „krychle“ si zachová přibližně tvar i objem, který měl austenit.

V martenzitu jsou jednotlivé vrstvy mezi sebou odděleny zlomy zvanými **dvojčatění** (obr. 12.12 uprostřed). Tlakem nebo tahem na takto vzniklý martenzit se všechny vrstvy zorientují jedním směrem. Tímto způsobem může vzniknout z jednoho austenitu až 24 různých variant martenzitu (záleží na symetrii), ale při zpětné transformaci martenzitu do austenitu může vzniknout pouze jediná varianta austenitu.

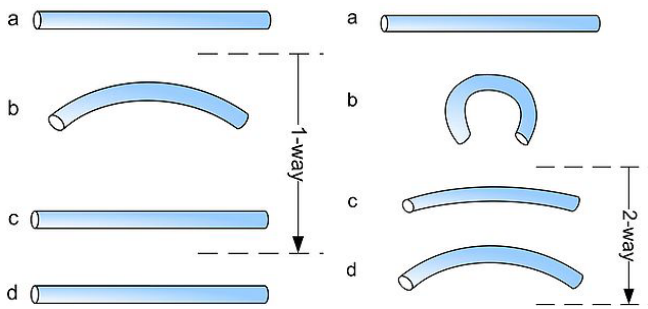


Obr. 12.12 Princip transformace austenit – martenzit a zpět

Teploty, kdy dochází k přechodu mezi jednotlivými stavy, se mohou pohybovat v širokém rozmezí, např. od teplot $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a závisí na použitých příměsích. Jestliže slitina prodělává změnu tvaru pouze při zahřívání, označujeme ji jako kov s jednocestnou tvarovou pamětí. Kromě toho však existují i kovy, které mohou měnit tvar i při opětovném ochlazení a takové materiály se nazývají dvoucestné.

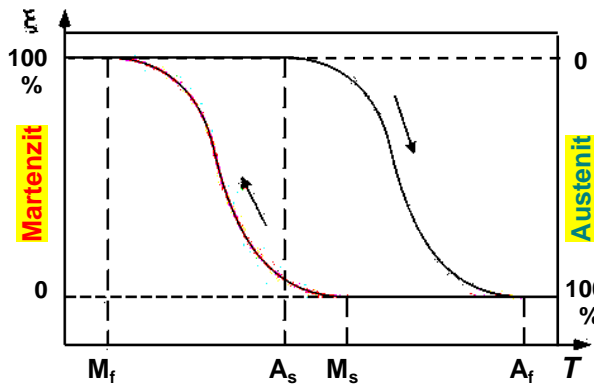
- **Jednocestná paměť** (obr. 12.13 vlevo) je běžný paměťový efekt. To znamená, že z austenitu slitina přejde do martenzitu nebo spíše směsi více různých martenzitů, po zahřátí slitina přejde zpět do jediného austenitu (vrátí se do původního tvaru). Slitina si pamatuje jenom jednu polohu (austenit). Proto je to paměť jednocestná.
- **Dvoucestná paměť** (obr. 12.13 vpravo) – je jí možné „vytříbovat“ z jednocestné. Po ochlazení slitina přejde přednostně přímo do jedné varianty martenzitu a tím změní tvar, po zahřátí se zase vrátí (ke změně tvaru stačí změna teploty). Využívá se hlavně ve spojení s **R-fází** Nitinolu (NiTi). Slitina v R-fázi reaguje přesně na teplotu. Síla, kterou materiál vyvine při přechodu mezi fázemi je mnohem nižší než u běžných SMA a vratná deformace těchto materiálů je pouze něco okolo 1 %. Navíc pokud se materiál silně brání změně tvaru, může

se dvoucestná paměť ztratit. V technických aplikacích se takové materiály používají zejména jako pružiny, kdy je změna tvaru o 1 % dost výrazná.



Obr. 12.13 Princip funkce jednocestné (vlevo) a dvoucestné paměti (vpravo)

- výchozí stav – martenzit,
- plasticko-elastická deformace pro jednosměrný jev (1-way) nebo silná nevratná deformace pro obousměrný efekt (2-way),
- ohřev vzorku,
- ochlazení vzorku.



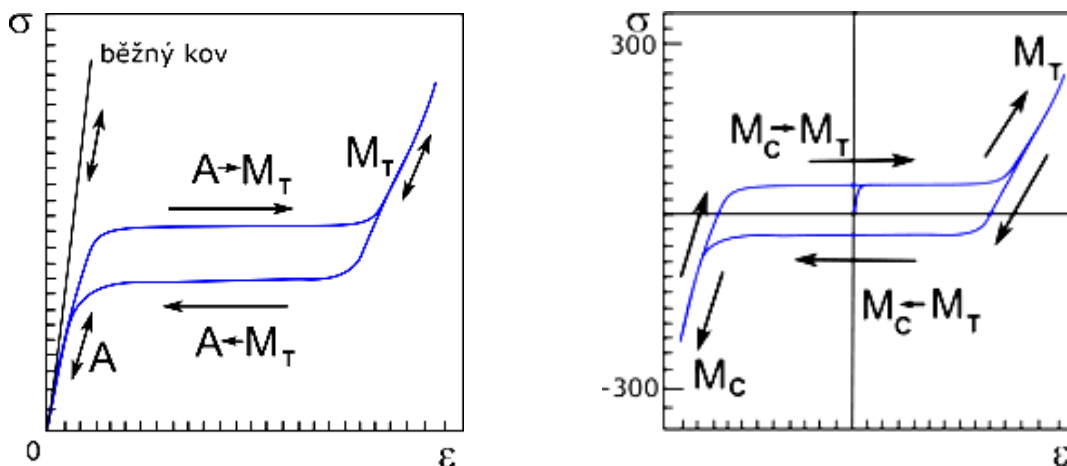
Obr. 12.14 Hysterezní křivka poměru mezi martenzitem a austenitem. Na svislých osách jsou příslušné objemové podíly $\xi(T)$ martenzitu a austenitu v objemu vzorku

Významné teploty:

- M_s : začátek přeměny z austenitu do martenzitu při ochlazování, tzv. „martensite start“,
- M_f : konec přechodu austenitu do martenzitu při ochlazování, tzv. „martensite finish“,
- A_s : začátek přeměny z martenzitu do austenitu při zahřívání,
- A_f : konec přeměny martenzitu do austenitu při zahřívání.

Se změnou krystalické struktury se mění i fyzikální vlastnosti látek s tvarovou pamětí. Důležitá vlastnost SMA je silné **hysterezní chování** při přechodu z jedné fáze do druhé. Znamená to, že vlastnosti stejného materiálu během transformace za stejné teploty jsou různé, podle toho jestli materiál přechází z austenitu do martenzitu nebo naopak. Šířka teplotní hystereze je patrná z obr. 12.14. Šířka může být v rozmezí 1 °C až 60 °C a závisí zejména na složení a typu slitiny. Na obr. 12.14 je na levé svislé ose uveden relativní podíl martenzitu v celé slitině.

Hysterezní chování se projevuje i při působení síly. Důsledkem toho je síla nutná pro stlačení či natažení SMA součástky vyšší než síla, kterou látka působí na své okolí po odtížení. Proto by byly z SMA slitin velmi špatné pružiny, ale na druhou stranu existuje spousta využití tohoto efektu hlavně pro tlumení vibrací a podobně.



a) **Superelasticitá**

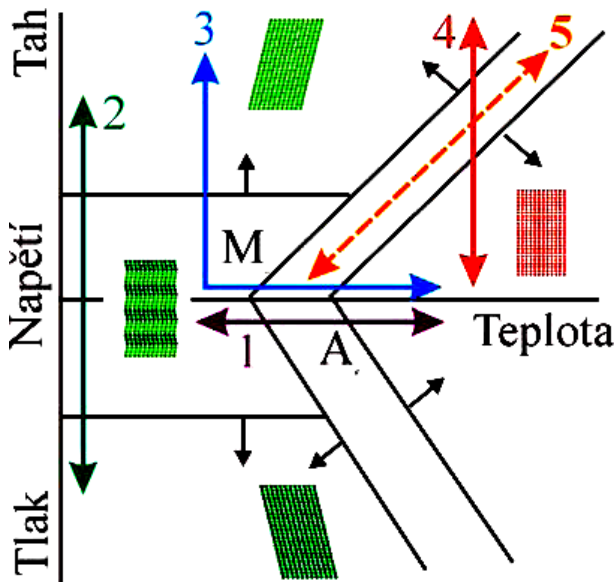
b) **Pseudoplasticitá**

Obr. 12.15 Chování materiálů SMA při různém napěťově-deformačním namáhání

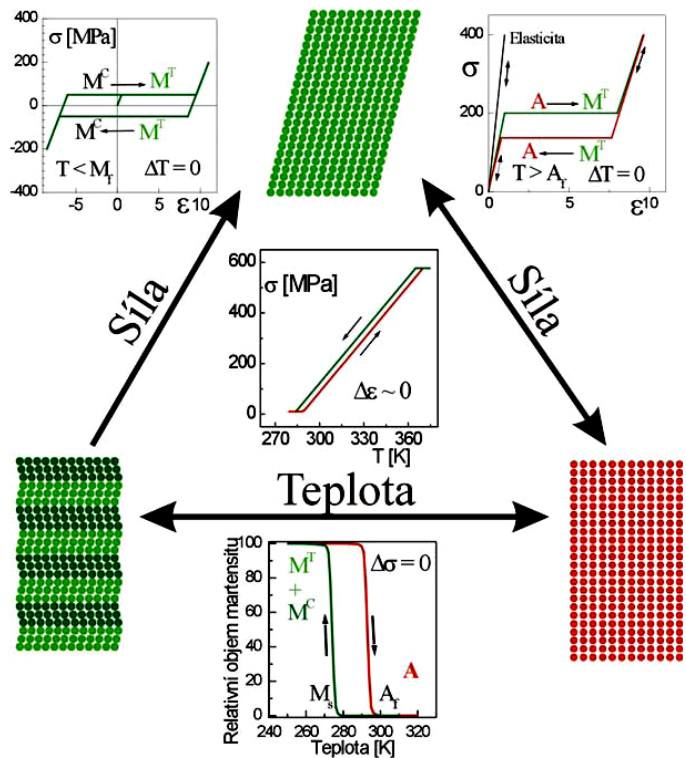
Superelasticitá se vyskytuje, pokud je součástka mechanicky namáhána při teplotě vyšší než A_f (obr. 12.14). V tom případě je už součástka v oblasti austenitu a tlakem či tahem se přetransformuje do martenzitu, po odtížení se součástka okamžitě vrací do austenitu. Pružná (vratná) deformace může v tomto případě dosáhnout až 15 %. Znovu v tomto případě existuje hystereze, proto síla potřebná pro změnu tvaru je vyšší než síla vydávaná součástkou při navrácení do původní polohy – viz obr. 12.15a. Namáháme-li tedy SMA součástku mechanicky v

austenitické fázi ($T > A_f$, cesta 4, obr. 12.16), dochází k martenziticke transformaci z austenitu do nevhodněji orientované martenziticke varianty i beze změny teploty, pouze pod vlivem napětí. Deformace (tvarová změna) s tím spojená je opět omezená, ale plně vratná při odtížení podle hysterezní křivky na obr. 12.15a. Vratná deformace způsobená transformací může být i více než deset procent. Proto se popisované deformační chování nazývá **superelasticitá**. Na rozdíl od elasticity je superelastická deformační křivka SMA silně nelineární a vždy doprovázená hysterezí. Velmi důležité pro technické aplikace je, že k deformaci transformací dochází při přibližně konstantní úrovni napětí, jež však silně závisí na teplotě.

Množství technických aplikací využívá další zajímavou vlastnost superelastických součástek a tou je téměř konstantní úroveň napětí, kterou působí na své okolí. Síla, jíž součástka působí, je stejná, ať je prodloužení 1 % nebo 10 % oproti běžným kovům. Elastická deformace u běžných kovových materiálů je poměrně malá (výjimečně nad 0,7 %) – viz linie „běžný kov“ v obr. 12.15a.



- 1 tepelný cyklus,
- 2 pseudoplasticita,
- 3 jev tvarové paměti,
- 4 superelasticitá,
- 5 termomechanický cyklus s konstantní deformací.



Obr. 12.16 Jevy tvarové paměti v diagramu napětí-teplota

Obr. 12.17 Celkový graf všech efektů tvarové paměti

Pseudoplasticita

Působíme-li na SMA součástku v martenziticke stavu ($T < M_s$) tahovou nebo tlakovou silou (obr. 12.15b, resp. cesta 2 na obr. 12.16), deformuje se snadno v rozsahu $\pm \sim 5\%$, kdy se postupně vytvoří pro dané zatížení nejvhodnější varianta martenzitu. Za touto mezí a při odtížení se zorientovaný martenzit chová elasticky. Tento jev se označuje jako **pseudoplasticita**. Přestože křivka na obr. 12.15b se zdánlivě podobá chování běžného kovu, nedochází v SMA k pohybu skluzových dislokací, způsobujících nevratné tvarové změny, ale pouze k pohybu fázových a vnitřních rozhraní typu dvojčat. Při následném ohřevu součástky nad teplotu A_f (cesta 3, obr. 12.16) se martenzit transformuje zpět do vysokoteplotní austenitické fáze, přičemž se tvar součástky mění na původní a dochází k vlastnímu jevu tvarové paměti. Je-li deformovaná součástka při ohřevu bráněna, návrat do původního austenitického stavu probíhá obtížně a součástka působí na své okolí velkou silou. Pokud zorientovaný martenzit transformuje, mění se napětí s teplotou přibližně lineárně (cesta 5, obr. 12.16). Takto vyvolaná napětí mohou dosahovat hodnot až stovek MPa, což lze technicky využívat například i k štěpení kamene, vytváření trvalých spojů v nepřístupných místech a podobně.

Na obr. 12.17 naznačují jednotlivé diagramy schematicky odezvu vzorku slitiny SMA transformující martenziticke při změně teploty a napětí. Červeně je naznačen kubický austenit a zeleně dvě varianty martenziticke fáze s nižší symetrií.

Zjištění aktuálních fází v SMA

Změnou fáze se mění některé fyzikální veličiny v materiálu. Toho se dá využít pro snadné zjištění, v jaké fázi se slitina právě nachází. Nejčastěji se pro to využívá měření elektrického odporu, který lze zjistit velmi přesně a rychle. Změna el. odporu v SMA je řádově vyšší než u běžných kovů, u kterých se odpor s teplotou mění jen slabě a při změně napětí se nemění téměř vůbec. Z toho vyplývají další možnosti aplikací pro SMA součástky, u kterých lze pouhým změřením odporu určit, jaká síla na ně působí. Teploty fázových přechodů se zjišťují rovněž neutronovou difrakcí, kalorimetricky (přechod spotřebuje určitou energii) nebo ultrazvukem (slitina při přechodu vydá charakteristické „zaskřipání“).

Feromagnetické SMA

Další zajímavostí u některých SMA je schopnost reagovat na magnetické pole. Citlivost není sice vysoká a fázová transformace vyvolaná tímto efektem má vratnou deformaci pouze pár procent, ale hlavní výhodou oproti běžným SMA je rychlost reakce. Zatímco u běžných SMA je frekvence, se kterou dokáží přecházet z jedné fáze do druhé, omezena rychlostí ohřevu a nedosahuje ani jednoho Hz. Snížení reakční doby lze dosáhnout miniaturizací SMA součástek. Tímto způsobem lze teoreticky dosáhnout až 100 Hz. SMA citlivé na magnetické pole mohou měnit fázi až s frekvencí 1 kHz. Hlavní využití je u **aktuátorů**, které mohou pracovat na frekvencích až 1 kHz (finská firma Adaptamat).

Korozivzdornost

Další významnou vlastností je dobrá odolnost proti korozi. Zejména nejpoužívanější slitina Nitinol je dobře odolná vůči kyselinám a zásadám. Z toho důvodu se běžně používá v lékařství, přestože nikl patří mezi karcinogeny a alergeny. Aby se dosáhlo ještě vyšší odolnosti a životnosti, pokrývá se Nitinol vrstvou TiO_2 . Že je to bezpečné, se dokazuje tím, že za 20 let používání bylo zaznamenána velmi malá, pokud vůbec nějaká, reakce lidského těla.

Vlastnosti slitin na bázi Ni-Ti

Znalost vlastností těchto stále relativně nových materiálů a jejich termomechanického chování jsou rozhodujícím faktorem pro vývoj technických aplikací. Některé vlastnosti slitin SMA uvádí tab. 12.5. Nejdůležitějšími parametry prodáváných polotovarů SMA, zejména slitin na bázi Ni-Ti pro zamýšlené aplikace jsou transformační deformace a teploty. Transformační teploty udávají, zda se bude jednat o superelastické slitiny ($M_s < 0\text{ }^\circ\text{C}$), či slitiny použitelné pro paměťové efekty ($A_f > 20\text{ }^\circ\text{C}$). Šířka teplotní a napěťové hystereze je velmi důležitou vlastností zejména pro technické aplikace, kde prvek SMA vyvolává mechanický pohyb v závislosti na teplotě. Dále je podstatné, zda NiTi drát byl v závěrečné fázi výroby tepelně zpracován ("heat treated") nebo tvářen za studena ("as drawn"). V druhém případě je totiž možné (a nutné) jej ještě v austenitickém stavu upravit do žádaného "mateřského" tvaru, do kterého se bude po zahřátí nad teplotu A_f vracet. Postup většinou spočívá v tepelném zpracování polotovaru (450 $^\circ\text{C}$, 1 h v ochranné atmosféře Ar) ve tvaru nutném pro konkrétní aplikaci (pružina, kontakt, svěrka). Elastické vlastnosti NiTi se mění s teplotou. V austenitickém stavu je Youngův modul pružnosti NiTi $E \sim 70\text{ GPa}$, ale klesá až k 40 GPa při teplotách blízkých M_s . Napětí, při kterém dochází k superelastické deformaci při pokojové teplotě (50 až 600 MPa) roste lineárně s teplotou (závisí na rozdílu $T - M_s$).

Tab. 12.5 Významné vlastnosti některých SMA slitin

Slitina	Vratná deformace [%]	Transformační teploty [$^\circ\text{C}$]	Šířka hystereze [$^\circ\text{C}$]	Teplotní závislost napětí $\partial\sigma/\partial T$ [MPa/K]
NiTi	5 ÷ 6	-120 ÷ +120	30 ÷ 60	5 ÷ 7
NiTi R-fáze	1	0 ÷ 60	1 ÷ 2	17 ÷ 19
NiTiCu	4 ÷ 5	-50 ÷ 110	10 ÷ 20	7 ÷ 9
CuZnAl	4	-200 ÷ 200	15 ÷ 30	2 ÷ 4
FeMnSi	1 ÷ 2	~320	~200	1 ÷ 2

Další fyzikální vlastnosti Nitinolu:

- hustota: 6,45 $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 - el. odpor – austenit: 82 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,
 - tepelná kapacita: 0,326 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 - maximální prodloužení: až 15,5 %, ale spíše méně,
 - nejvyšší tahová síla: 754 ÷ 960 MPa, u tenkých drátů až 2 GPa,
 - průměrný modul pružnosti – austenit: 75 GPa,
 - efektivita přeměny energie: 5 % (teoreticky 11 %).
- teplota tání: 1240 ÷ 1310 $^\circ\text{C}$,
martenzit: 76 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,
latentní teplo: 24,2 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,
martenzit: 70 GPa,

Příklady použití slitin SMA

Vývoj slitin s tvarovou pamětí na bázi NiTi v posledních letech, jejich dostupnost v nejrůznějších formách a pokrok v technologiích jejich výroby dává reálnou možnost pro jejich využívání při návrhu a konstrukci řady průmyslových produktů.

Využití jevu tvarové paměti je velmi široké a aplikace lze najít prakticky ve všech odvětvích. Například v **lékařství** se využívají superelastické stenty, které se lépe přizpůsobují lidským tkáním než klasické ocelové stenty. V **letectví** se SMA materiály používají například jako tlumicí zařízení v křídlech letadel nebo jako velmi odolné spojky potrubí v stíhačkách F-14. V **domácnostech** lze najít například v **směšovačích vodovodních bateriích**. Míchají teplou a studenou vodu tak, aby byla dosažena požadovaná teplota vody. Aplikace jsou i v **textilním průmyslu** například košile, která se sama vlivem lidského tepla vyžehlí nebo změní svůj tvar či délku. Existují i **klimatizace**, které ke své regulaci používají dvoucestnou tvarovou paměť nebo **kávovary**, které regulují pomocí tvarové paměti teplotu mnohem přesněji než bimetalem a na druhou stranu levněji než elektronikou. Schopnost materiálů působit při různém prodloužení prakticky stejnou silou se využívá například v **rovnátkách**, která se sama natahují a která jsou pak mnohonásobně účinnější než klasická. Objevují se v trhacích tyčích v kamenolomech nebo jednoduchých **čerpadlech** pro pouštní oblasti, kde se využívá jejich schopnost přeměnit při přechodu mezi oběma fázemi teplo na mechanickou práci. Toho se ostatně využívá i v **kosmonautice** při rozvíjení obrovských antén ve vesmíru, které se dopraví složené a podchlazené v raketě do vesmíru, kde se vlivem slunečního záření samy rozvinou.

Nejznámějším a nejrozšířenějším chytrým kovem je **nitinol**, která byl na počátku šedesátých let vyvíjen jako materiál vysoce odolný proti korozi. Proto se také dnes tento materiál používá převážně v **lékařství**. Vlastností nitinolu totiž není jen tvarová paměť, ale má tlumicí účinky, tělu nedělá potíže ho přijmout a navíc má schopnost po zdeformování tlakem nebo tahem se vrátit do původního tvaru. Z nitinolu se vyrábí i umělé zubní kořeny, cévní a průduškové výztuže nebo různé chirurgické nástroje. Při komplikovaných zlomeninách se do obou částí zlomené kosti vyvrtají otvory, do nichž se vloží hroty skobičky, která byla za nízké teploty roztažena. Po ohřátí se její hroty stáhnou a tím přitáhnou a zafixují k sobě části zlomené kosti.



Obr. 12.18 Praktické ukázky a provedení slitin Ni-Ti (vpravo nahoře polotovary nabízené firmou AMT Belgium)

"Intelligence" slitin SMA spočívá ve skutečnosti, že slitina sama vykonává funkce, pro které by jinak bylo nutné využít samostatných zařízení. SMA je schopna nahradit teplotní čidlo, procesor a lineární motor. To má velký význam zejména v miniaturizaci. Součástky SMA lze zmenšovat až do rozměrů řádově mikrometrů, aniž bychom omezili jejich funkčnost, protože funkci vykonává samotná transformující se krystalická mřížka materiálu. V kombinaci s křemíkovou technologií lze tak vytvářet **mikro-elektro-mechanická integrovaná zařízení**. SMA ve formě tenkých drátků, pásků či prášku je navíc možné s úspěchem kombinovat s jinými materiály (kov, keramika, polymer) a vytvářet tak zcela nové adaptivní kompozitní materiály s požadovanými nebo dokonce měnitelnými vlastnostmi.

1.2. **Praktické ukázky** funkce a využití slitin s tvarovou pamětí můžete nalézt také na WWW stránkách:

1.3. <http://fyzmatik.pise.cz/104130-kovy-s-tvarovou-pameti.html>

<http://www.youtube.com/watch?v=HdRRy7hItgI>

12.5 ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KOVŮ

Slouží k stanovení mechanických vlastností materiálů jako jsou:

Pevnost,

tvárnost,

houževnatost,

křehkost,

žáropevnost,

tvrdost,

odolnost proti únavě.

ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KOVŮ:

A. **Podle způsobu zatěžování:**

1. Statické zkoušky.
2. Dynamické zkoušky.
3. Cyklické zkoušky.
4. Zkoušky při vysokých rychlostech zatěžování (např. výbuchem pro vojenské aplikace).

Statické zkoušky:

plynulé a pozvolné zatěžování zkušebního tělesa zvyšující se silou. Rychlost deformace je tak malá, že můžeme zanedbat vznikající setrvačné síly. Zjišťujeme **působící sílu nebo napětí, pružnou a plastickou deformaci zkoušeného tělesa.**

Dynamické zkoušky:

síla působí velkou rychlostí, působí zde velké deformační síly. Cílem dynamických zkoušek je **zjistit deformační práci spotřebovanou zkušebním tělesem.**

Cyklické zkoušky:

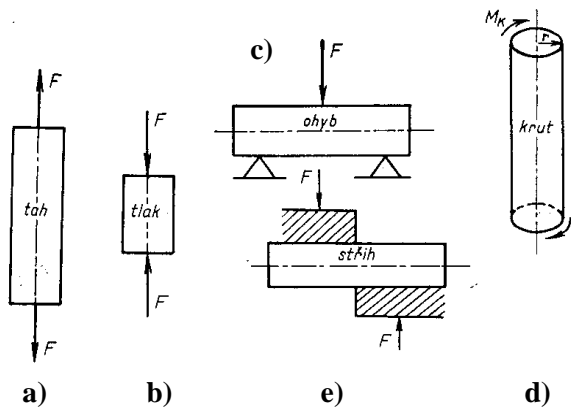
provádí se opakovaným zatěžováním a odlehčováním zkoušeného tělesa. Stanovuje se obvykle **počet cyklů do lomu nebo do vzniku prvních trhlinek.**

B. **Podle výše teploty** rozdělujeme mechanické zkoušky na:

1. Zkoušky za normální teploty.
2. Zkoušky při zvýšených teplotách.
3. Zkoušky za nízkých teplot.

C. **Podle stavu napjatosti** (obr. 12.19) rozdělujeme zkoušky materiálu namáhaného:

- a) jednoosým tahem,
- b) tlakem,
- c) ohybem,
- d) krutem
- e) stříhem.

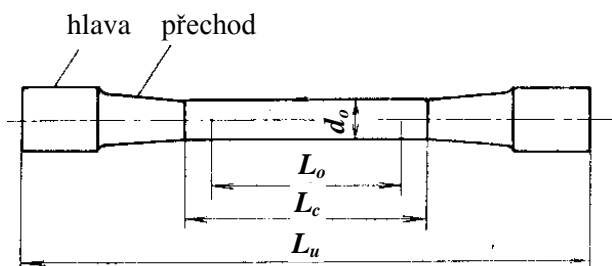


Obr. 12.19 Základní způsoby namáhání tělesa při jednoduchém stavu napjatosti

F - působící síla,
 M_K - kroutící moment.

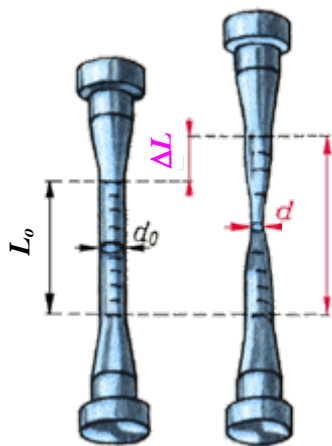
12.5.1 ZKOUŠKA TAHEM dle normy EN 10002-1, resp. ČSN 42 0310

Zkouška tahem (trhací zkouška) je nejrozšířenější statickou zkouškou mechanických vlastností materiálů. Pomocí ní získáme některé základní hodnoty potřebné pro výpočet konstrukčních prvků a volbu vhodného materiálu. Zkoušky tahem se zpravidla provádějí na zkušebních tyčích, jejichž tvar a rozměry jsou normalizovány (obr. 12.20). Vlastní měřená délka L_o závisí na průřezu zkušební tyče a je při kruhovém průřezu u dlouhé tyče $10 d_o$ a u tyče krátké $5 d_o$ (d_o - průměr zkušební tyče). Abychom mohli měřit prodloužení zkušební tyče po přetržení, vyznačíme na ní před zkouškou rysky ve vzdálenosti 10 mm. Trhací zkouškou zjišťujeme **pevnost v tahu**, **poměrné prodloužení**, **tažnost** a **zúžení (kontrakci)** zkoušeného materiálu.



Obr. 12.20 Zkušební tyč pro tahovou zkoušku

L_o - počáteční měřená délka zkušební tyče,
 L_c - zkoušená délka zkušební tyče,
 L_u - celková délka tyče,
 d_o - jmenovitý průměr kruhové tyče,
 S_o - počáteční průřez tyče v oblasti zkoušené délky,
 S - průřez tyče po zatížení (nebo po přetržení).



Skutečné a smluvní hodnoty napětí a deformace při zkoušce tahem:

V příčném průřezu tyče působí normálové napětí ~ **skutečné napětí**:

$$\sigma_{sk} = \frac{F}{S} \text{ [N}\cdot\text{m}^{-2}\text{]}. \quad (12.1)$$

Smluvní napětí vztahené na počáteční průřez zkušební tyče:

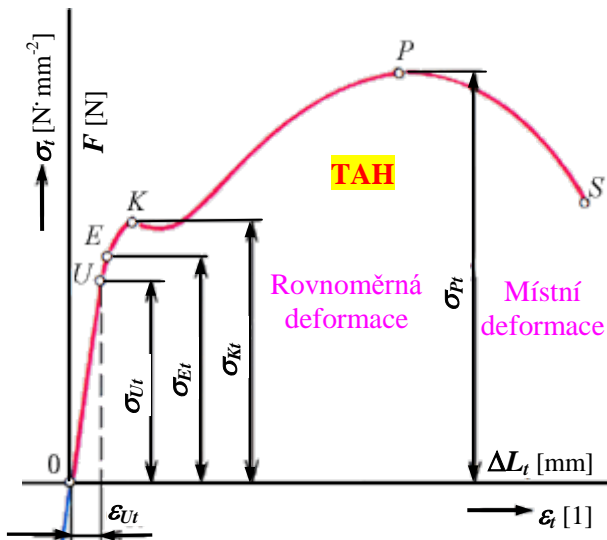
$$\sigma = \frac{F}{S_o} \text{ [N}\cdot\text{m}^{-2}\text{]}. \quad (12.2)$$

$$\text{Absolutní deformace zkušební tyče: } \Delta L = L - L_o \text{ [m]} \quad (12.3)$$

$$\text{Poměrná podélná deformace zkušební tyče: } \varepsilon = \frac{L - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (12.4)$$

Princip zkoušky tahem: postupné zatěžování zkušební tyče až do přetržení.

Výsledek: tahový diagram, který podává obraz o závislosti mezi působícím napětím a podélnou deformací.



Obr. 12.21 Pracovní diagram zkoušky tahem u měkké uhlíkové oceli

0UEKPS - deformační křivka,

σ_{Ut} – napětí na mezi úměrnosti v tahu [MPa],

σ_{Et} – napětí na mezi pružnosti v tahu [MPa],

σ_{Kt} – napětí na mezi kluzu v tahu [MPa],

σ_{Pt} – napětí na mezi pevnosti v tahu [MPa],

σ_t – napětí v tahu [MPa],

ε_t – poměrná deformace [-].

Význačné body na tahovém diagramu:

Bod U: Mez úměrnosti v tahu R_u - napětí, do něhož platí Hookův zákon. Ve zkušební tyči existují pouze pružné deformace. V dalším průběhu zkoušky přestává být prodloužení přímo úměrné zatížení.

Hookův zákon

Prodloužení je přímo úměrné napětí

$$\varepsilon = \alpha \sigma = \frac{\sigma}{E} \quad (12.5)$$

(α – koeficient úměrnosti, E – modul pružnosti v tahu).

Tab. 12.6 Hodnoty modulů pružnosti v tahu u významných kovů

Kov	Modul pružnosti v tahu E [GPa]	Kov	Modul pružnosti v tahu E [GPa]
Cu	110		345
Zn	127	Mn	198
Al	71	Fe	206
V	165	Co	200
Cr	295	Ni	216
Mo	326	Pt	167

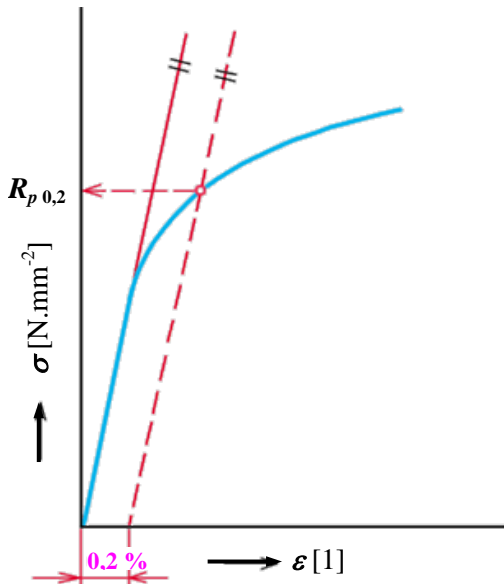
Bod E: Mez pružnosti v tahu R_e – mezní napětí, které po odtížení (úplném odlehčení) nevyvolává trvalé deformace. V praxi je σ_{Et} definováno jako napětí, způsobující trvalé prodloužení určité velikosti (0,05; 0,02; 0,01; 0,005 % původní délky tyče).

Bod K: Mez kluzu R_p – napětí, při němž se zkušební tyč začne výrazně **prodlužovat**, aniž by stoupala zatěžující síla, nebo při němž nastává prodlužování doprovázené poklesem zatěžující síly. Existuje horní a spodní mez kluzu. U některých typů materiálu se mez kluzu z tahového diagramu nedá stanovit (křehké materiály, kalené oceli,...). V těchto případech je mez kluzu určena napětím, které vyvolá trvalou deformaci určité velikosti $\sim 0,2$ % původní délky L_o (obr. 12.22). Příslušnou mez označujeme jako $R_{p0,2}$.

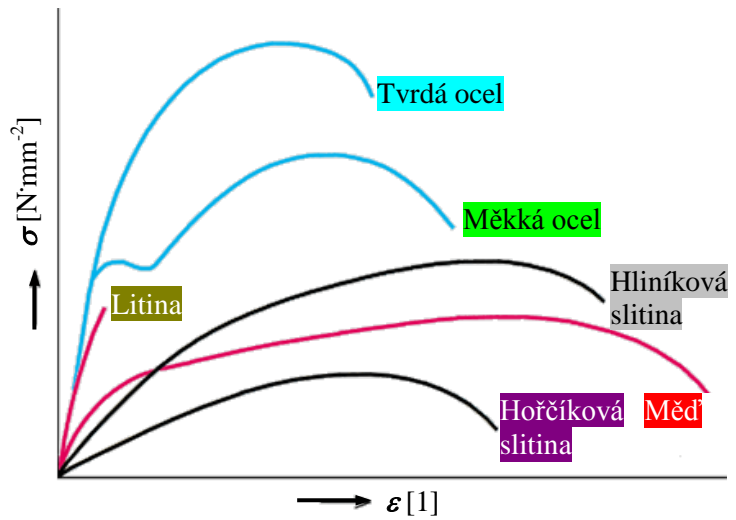
Bod P: Mez pevnosti v tahu R_m – nejvyšší smluvní hodnota napětí, které zkušební tyč vydrží do lomu. Lze ji určit z podílu největší zatěžující síly F , kterou snese zkušební tyč a původního průřezu tyče S_o :

$$\sigma_{Pt} = \frac{F_{\max}}{S_o} \text{ [MPa]}. \quad (12.6)$$

Bod S: Zkušební tyč se přetrhne (skutečné napětí při přetržení je menší než pevnost v tahu).



Obr. 12.22 Grafické stanovení $R_{p0,2}$ z pracovního diagramu tahové zkoušky



Obr. 12.23 Příklady pracovních diagramů tahové zkoušky u různých kovů a slitin

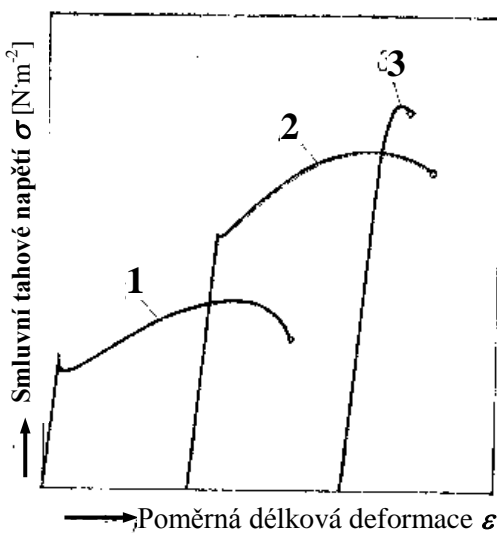
Tvar pracovního diagramu se mění podle druhu materiálu. Na obr. 12.23 a 12.24 jsou uvedeny pracovní diagramy pro některé konstrukční materiály. U uhlíkových ocelí (žíhaných) bývá poměr $R_p / R_m = 0,5 \div 0,6$; u slitinových ocelí až 0,9.

Kromě výše uvedených pevnostních vlastností materiálu lze zjistit i stupeň plasticity pomocí veličin:

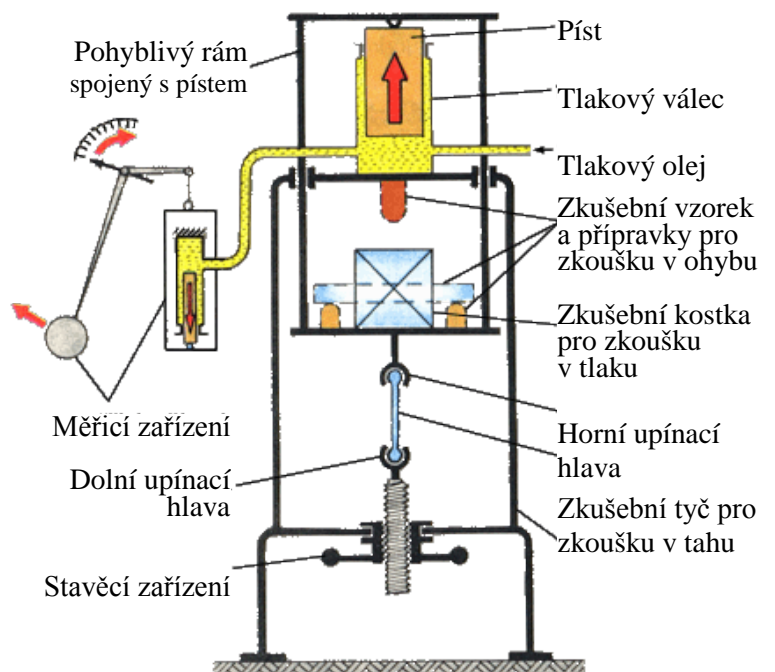
Tažnost A jako poměrné prodloužení vyjádřené v procentech původní délky: $A = \frac{L - L_0}{L_0} 100$ [%]. (12.7)

U tažnosti uvádíme často pomocí indexu (A_5, A_{10}), zda byla získána na krátké či dlouhé tyči.

Kontrakce Z (zúžení průřezu) je dána poměrem zúžení průřezu tyče po přetržení ($S_o - S$) k původnímu průřezu tyče S_o . Vyjadřujeme ji v procentech: $Z = \frac{S_o - S}{S_o} 100$ [%]. (12.8)



Obr. 12.24 Deformační křivky různých materiálů
1 - tvárný materiál,
2 - houževnatý materiál,
3 - křehký materiál.



Obr. 12.25 Schéma univerzálního zkušebního stroje pro zkoušku tahem, tlakem a ohybem

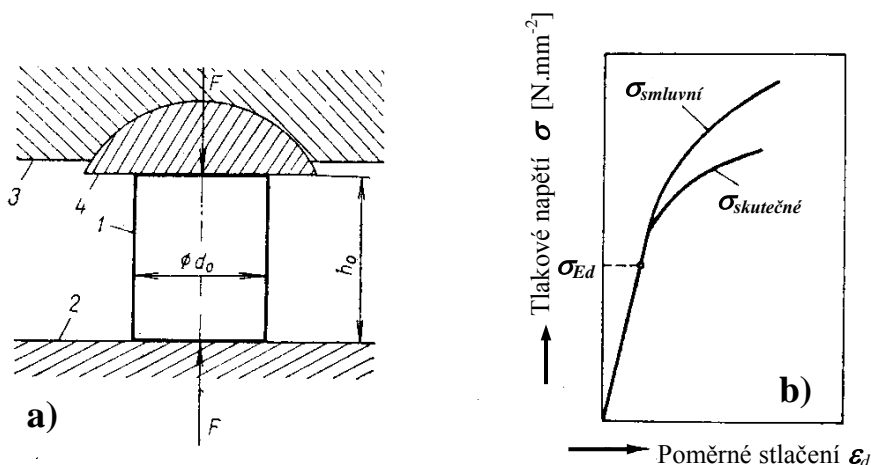
Při všech statických zkouškách vzniká v zatížené součásti napětí. Je to míra vnitřních sil, které vznikají v materiálu působením sil vnějších. Rozeznáváme **napětí normálové σ** a **napětí tečné τ** . Podíl síly a skutečné plochy průřezu v kterémkoli stadiu zkoušky nazýváme **skutečným napětím**. Běžně však používáme hodnoty **smluvních napětí**, protože neuvažujeme změnu průřezu tyče a zatížení vztahujeme na původní průřez S_0 .

Zkušební stroje jsou buď **jednouúčelové** (pro jeden druh zkoušek) nebo univerzální (pomocí vhodných přípravků lze provádět různé druhy zkoušek). Na obr. 12.25 je schéma univerzálního zkušebního stroje. Skládá se z rámu, upínacího ústrojí, zatěžovacího ústrojí, z měřicího a registračního (na obr. není zakresleno) zařízení. Do tlakového válce se přivádí tlakový olej, tím se zvedá pohyblivý (vnitřní) rám stroje. Zkušební tyče pro zkoušku pevnosti v tahu se připevňují do upínacích hlav. Zkouška pevnosti v tlaku se koná na zkušební kostce nebo válečku, položeném na desce pohyblivého rámu. Při zkoušce pevnosti v ohybu se pokládá zkušební vzorek na dvě podpěry a namáhání je vyvozeno ohýbacím trnem připevněným na horní desce pevného rámu. Měřicí zařízení (kyvadlový manometr) je spojeno potrubím s pracovním prostorem tlakového válce. Tlak působící na píst měřicího tlakového válečku je vyvážen kyvadlem se závažím.

Trhací stroje kreslí v průběhu trhací zkoušky na milimetrový papír, upnutý na buben registračního přístroje, **pracovní diagram** (obr. 12.21 až 12.24), udávající závislost poměrného prodloužení ε na napětí σ (nebo změny délky ΔL na zatěžující síle F). Vyhodnocení výsledků se provádí dnes výhradně pomocí PC s příslušným softwarovým vybavením.

12.5.2 ZKOUŠKA PEVNOSTI V TLAKU

Zkouška tlakem je používána méně často (např. u ložiskových kovů, litiny, vrstvených tvrzených hmot, keramických látek, stavebních hmot apod.). Je vhodná hlavně pro křehké materiály, např. litinu a kompozice. U ocelí nebývá tato zkouška nutná, neboť hodnoty meze úměrnosti a meze kluzu v tahu i tlaku jsou přibližně stejné. Zkušební tělesa mívají obvykle tvar válečku o průměru $d = 10 \div 30$ mm. Výška válečku h se při hrubých zkouškách rovná průměru d , při přesných měřeních volíme výšku $h = (2,5 \div 3) d$. Zkušební tělesa z kamene, betonu, dřeva apod. mají tvar krychle.



Obr. 12.26 a) Schéma zkoušky pevnosti v tlaku

- 1 - zkušební těleso,
- 2 - pevná podložka,
- 3 - horní přitlačná deska,
- 4 - kulové uložení.

Obr. 12.26 b) Diagram zkoušky pevnosti v tlaku

σ_{Ed} – mez pružnosti v tlaku

Průběh tlakové deformace zkušebního válečku z houževnatého materiálu (měkké oceli) je na obr. 12.26b. V prvním údobí zkoušky je křivka napětí strmá, materiál odolává tlaku a tvoří se tzv. **tlakové kužele**. V druhém údobí hmota tělesa lehce klouže po kuželových plochách do stran, což se jeví v tlakovém diagramu menším vzrůstem napětí vzhledem k deformaci.

12.5.3 ZKOUŠKA PEVNOSTI V OHYBU

Je vhodná pro **křehké materiály**, např. ve strojírenství (nosníky) a stavebnictví. Princip zkoušky - viz obr. 12.19 c).

12.5.4 ZKOUŠKA PEVNOSTI VE STŘIHU

Střih vzniká v daném průřezu působením sil **proti sobě** - viz obr. 12.19 e). Působící síly se snaží obě dvě plochy budoucího řezu posunout proti sobě. V praxi se pro posunutí makroobjemu kovu daného průřezu používají dva nože. Střihové napětí τ_s vyjadřuje síla F vztažená na plochu S_o , v níž nastává střih $\tau_s = \frac{F}{S_o}$. (12.9)

12.5.5 ZKOUŠKA PEVNOSTI V KRUTU

Působením krouticího momentu vznikají v každé rovině jejího průřezu **smyková napětí**. Princip zkoušky - viz obr. 12.19 d.

12.5.6 STATICKE ZKOUŠKY ZA ZVÝŠENÝCH TEPLOT

S rostoucím rozvojem chemického, metalurgického, jaderného a tepelně energetického průmyslu se stále zvětšují požadavky na mechanické vlastnosti kovových materiálů za vysokých teplot. Nejprve popíšeme nejdůležitější zkoušky materiálu namáhaného tahem za zvýšených teplot. Jsou to zkoušky, které lze rozdělit podle délky jejich trvání na **krátkodobé** a **dlouhodobé**.

Při **krátkodobých zkouškách** je kov za určité konstantní teploty deformován stejnými nebo vyššími rychlostmi než při statických zkouškách za normální teploty. Nejdůležitější zkouškou této skupiny je **zkouška pevnosti v tahu za zvýšené teploty**.

Při **dlouhodobých zkouškách** za zvýšené teploty je materiál dlouhodobě namáhán obvykle stálým zatížením. Do této skupiny zkoušek patří **zkoušky tečení** a **zkoušky relaxace**.

Zkouška pevnosti v tahu za vyšších teplot

Zkouška se provádí na běžných trhacích strojích. Spočívá v tom, že se zkušební tyč ohřeje na předepsanou teplotu a postupně zatěžuje tahovým napětím až do přetržení. K ohřevu zkušební tyče se používá elektrických písků. Zařízení pro ohřev má umožnit ohřátí zkušební tyče na danou teplotu, která nesmí po celou dobu zkoušky překročit předepsané úchytky na celé měřené délce tyče. Zkušební tyče pro tahové zkoušky za tepla jsou opatřeny závity. Průměr tyče bývá obvykle 10 mm, měřená délka $L_o = 100$ mm. *Zkouškou za vyšších teplot se určuje mez pevnosti v tahu, mez kluzu nebo mez 0,2 v tahu, tažnost a kontrakce*. Rychlost zatěžování má na výsledek zkoušky značný vliv.

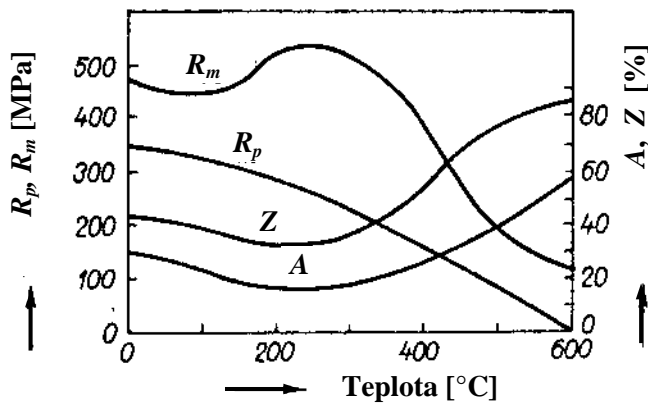
12.5.6.2 Zkoušky tečení

Závislosti mechanických vlastností materiálů na teplotě zkoušení nezahrnují důležitý činitel: **čas**. Součásti zatížené dlouhodobě určitým napětím při vysoké teplotě mají podstatně větší deformaci než při stejném zatížení za studena. Na materiál takových součástí klademe obvykle další požadavky. Pro bezpečný provoz zařízení nesmí materiál překročit stanovenou hodnotu deformace po stanovený počet hodin.

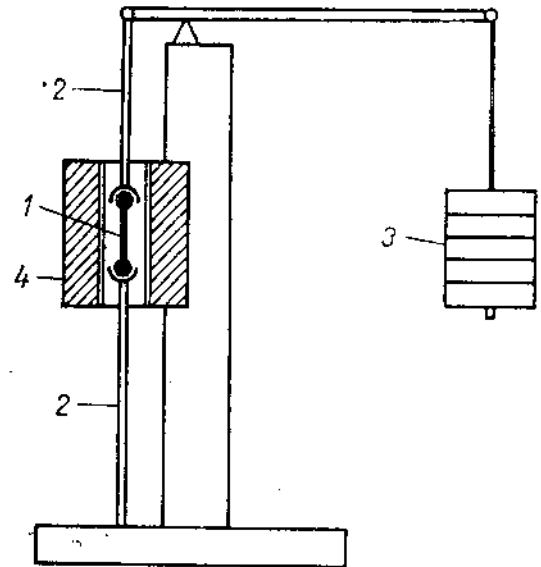
Účel zkoušky tečení: stanovení deformace materiálu při konstantní zvýšené teplotě, případně stanovení doby do lomu. Odborné označení pro tyto zkoušky je **creep**.

Podstata zkoušky tečení: **zjišťování deformací v závislosti na čase nebo zjišťování doby do lomu při konstantním zatížení za vyšších teplot.**

Princip přístrojů pro zkoušky tečení je stejný jako u mechanických trhacích strojů. Na obr. 12.27 je schematicky znázorněno uspořádání zkoušky tečení. Zkušební tyč **1** je pevně spojena s táhly **2**. Prostřednictvím závaží **3** a pákového převodu se zkušební tyč zatěžuje konstantní silou. Požadovanou zkušební teplotu zajišťuje elektrická píčka **4**. Zkušební teplota nemá po celou dobu zkoušky po celé měřené délce tyče mít větší odchylky než ± 3 °C při teplotě 600 °C, ± 4 °C v rozmezí teplot 600 až 800 °C a ± 6 °C v rozmezí teplot 800 až 1000 °C. Během zkoušky se teplota tyče měří termočlánek a registruje se. Ohřev na zkušební teplotu má trvat nejméně 1 hodinu, vyrovnání a doregulování teploty 16 až 24 hodiny.

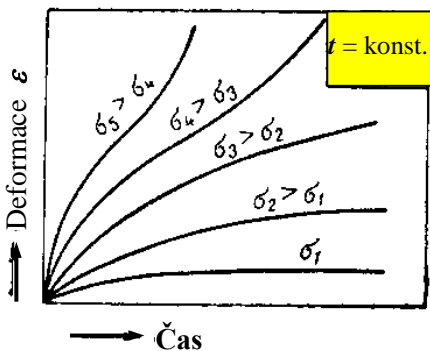


Obr. 12.28 Závislost mechanických vlastností měkké oceli na teplotě zkoušení

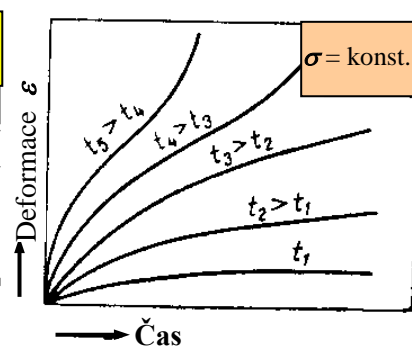


Obr. 12.27 Schéma zařízení pro zkoušku tečení

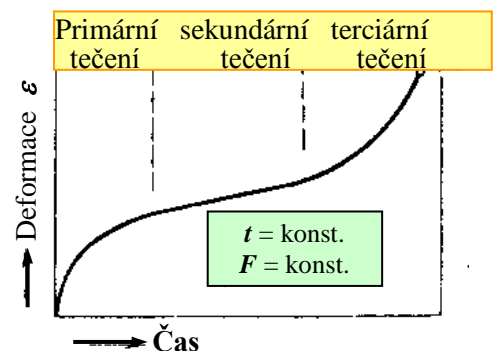
Prodloužení tyče se měří podobnými metodami, které byly uvedeny pro přesné měření deformace u tahové zkoušky. U přístrojů pro zkoušky tečení se užívá zrcátkových průtahoměrů a světelný paprsek odražený od zrcátka se zachycuje na fotografický papír. Měřená délka tyče má být nejméně 25 mm a má být stanovena s přesností na 1 % příslušné délky. Prodloužení se měří také s přesností na 1 % celkového prodloužení. **Deformace při vyšších teplotách** při stejném zatížení je ve srovnání s deformací za normální teploty vyšší a roste s časem. Deformace, které se při konstantních napětích zvětšují s časem, se nazývají **tečení**. Tento pojem je nutno odlišit od pojmu plastická deformace. Průběh tečení se znázorňuje v diagramu deformace — čas. Z obr. 12.29 vyplývá, že tečení při konstantní teplotě t závisí značně na hodnotě působícího napětí. Zvyšuje-li se napětí, deformace tečením roste. Na obr. 12.30 je znázorněn vliv teploty na deformaci tečením při konstantním napětí. Je-li teplota tečení vysoká, má křivka tečení typický průběh se třemi výrazně odlišnými částmi - viz obr. 12.31. Děje, které v jednotlivých časových úsecích probíhají, nazýváme *primární, sekundární a terciární tečení*.



Obr. 12.29 Vliv napětí na křivky tečení při konstantní teplotě



Obr. 12.30 Vliv teploty na křivky tečení při konstantním napětí



Obr. 12.31 Typická křivka tečení při konstantní teplotě a konstantním zatížení

12.5.6.3 Zkoušky relaxace napětí

Relaxace napětí je fyzikální jev, který je způsoben narůstáním plastické deformace zatížené součásti v určitém směru, při současně stejně velkém poklesu její pružné deformace. Zkušební tyč je zatížena za vyšší teploty tak, že zatížení vyvolá okamžitou deformaci určité velikosti. Po zatížení zajistíme, aby se tvar tyče nemohl měnit. Tím zůstane počáteční deformace tyče konstantní. Vlivem existujících napětí v tyči a za účasti vysoké teploty bude docházet k plastické deformaci. Vzniká-li plastická deformace při stálé celkové deformaci, musí se zmenšovat pružná deformace, následkem je **pokles napětí**.

12.5.7 ZKOUŠKA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI

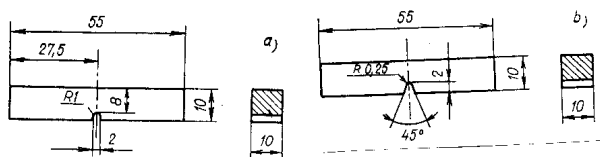
Konstrukční součásti vyrobené z různých kovových materiálů jsou v provozu vystaveny kromě statického namáhání také namáhání **dynamickému**, **rázovému**. V tělesech při působení rázu nastává následkem prudkého přenosu energie nejprve pružná a vzápětí plastická deformace, při níž se kov poruší. Při úderu probíhá deformace velkou rychlostí a není přitom dost času na vyrovnání nerovnoměrně rozloženého napětí v jednotlivých zrnech kovu jako při statickém namáhání. Proto je plastická deformace před porušením obvykle malá a klesá s rostoucí rychlostí rázu, přičemž se větší měrou projevuje vliv málo tvárných částic v materiálu. Jsou to především karbidy, nitridy, oxidy a pod.

Sklon k snadnému porušení součásti při dynamickém namáhání je nežádoucí vlastností. Snadným porušením rozumíme především **porušení křehké**, tj. takové, kterému **předchází minimální nebo žádná plastická deformace**. K získání poznatků o vlastnostech materiálu při dynamickém zatěžování slouží podle charakteru zatěžování tyto **hlavní zkoušky: rázová zkouška v tahu** nebo **v tlaku**, **rázová zkouška v ohybu** a **rázová zkouška v krutu**. Na zkušební tyč se působí silným rázem tak, že je tyč namáhána tahem, tlakem, ohybem nebo krutem. Působením rázu nastává obvykle lom nebo deformace zkušební tyče. Zkoušky, při nichž vzniká lom, jsou nejrozšířenější pro přesnost a snadnou srovnatelnost výsledků.

Nejvíce používaná je rázová zkouška v ohybu, tzv. **zkouška vrubové houževnatosti**. Ke zkoušení materiálu na odolnost proti rázu se používá zařízení, které měří **práci spotřebovanou pro přeražení zkušební tyče opatřené vrubem**. Nejběžnějším zařízením pro zkoušky vrubové houževnatosti je **Charpyho kladivo**. Z množství práce spotřebované na přeražení tyče ohybem se určí hodnota vrubové houževnatosti.

Zkušební tyče pro zkoušku vrubové houževnatosti

Tvar a rozměry zkušebních tyčí pro zkoušku vrubové houževnatosti železných i neželezných kovů a slitin jsou různé. Podle ČSN má zkušební tyč tvar hranolu s průřezem buď 10 x 10 mm, nebo 5 x 5 mm a délku 55 mm. Uprostřed je tyč opatřena buď **vrubem tvaru U** nebo **vrubem tvaru V**. Vrub U má poloměr 1 mm a hloubku 2; 3 nebo 5 mm. Zkušební tyče s vruby typu U a V jsou zobrazeny na obr. 12.32 (viz ČSN 420381).

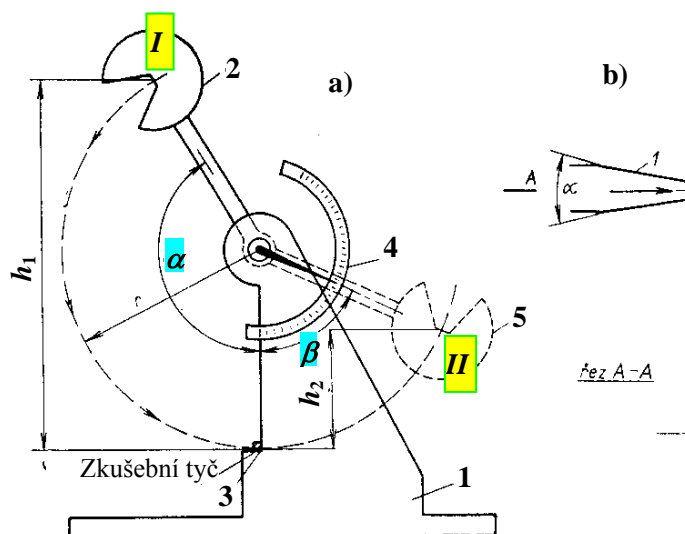


Obr. 12.32 Zkušební tyče pro zkoušku vrubové houževnatosti

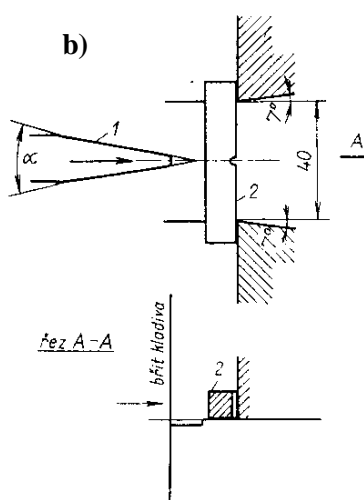
a) U vrub

b) V vrub

Charpyho kladivo je schematicky znázorněno na obr. 12.33. Skládá se z masivního stojanu **1**, kladiva **2**, kovadliny **3** a zařízení pro měření úhlu překyvu se stupnicí **4**. Zkušební tyč se vkládá na kovadlinu (opěry) zkušebního stroje způsobem uvedeným na obr. 12.34. Tyč musí ležet na spodní podpoře tak, aby byl vrub ve vertikální rovině letu kladiva na straně odvrácené od kladiva. Tato strana tyče se musí dotýkat čelních podpor kovadliny. Před zkouškou se kladivo zvedne do horní polohy **I** (obr. 12.33) tak, že výška těžiště kladiva a závěsu je h_1 . Po uvolnění z polohy **I** kladivo padá a v nejnižším bodě své dráhy přerazí zkušební tyč. Pak kladivo překyvne do polohy **II**, jejíž výška nad nejnižším bodem dráhy letu kladiva je h_2 .



Obr. 12.33 Schéma Charpyho kladiva pro zkoušku vrubové houževnatosti



Obr. 12.34 Uložení zkušební tyče na kovadlině Charpyho kladiva

- 1 – stojan,
- 2 – kladivo v horní poloze I před rázem,
- 3 – kovadlina,
- 4 – ukazatel překyvu kladiva,
- 5 – kladivo ve spodní poloze II po rázu (maximální překyv),
- h_1 – výška kladiva v poloze I,
- h_2 – výška kladiva v poloze II

Polohová energie kladiva je v poloze **I** dána součinem jeho hmotnosti G a výšky h_1 : $E_1 = G h_1$. (12.10)

Polohová energie kladiva po přeražení vzorku je v poloze **II** dána analogicky výrazem: $E_2 = G h_2$. (12.11)

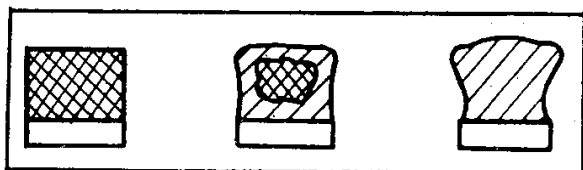
Rozdíl energie kladiva v poloze **I** a **II** představuje práci spotřebovanou na přeražení zkušební tyče:

$$AR = E_1 - E_2 = G (h_1 - h_2) = G r (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (12.12)$$

Spotřebovaná nárazová práce se vztahuje na minimální průřezovou plochu zkušební tyče, tj. na její průřez v rovině vrubu. Ručička ukazatele po přeražení vzorku ukáže práci spotřebovanou na přeražení zkušební tyče s průřezem buď 0,7 cm² (pro tyč s vrubem 3 mm hlubokým), nebo 0,8 cm² (pro tyč s vrubem 2 mm hlubokým). **Vrubovou houževnatost vyjadřujeme jako práci spotřebovanou na přeražení plochy 1 m²** [MJ·m⁻²].

Velikost (hmotnost) kladiv může být různá. Pro zkoušení ocelí se užívá kladiv s maximální nárazovou prací 0,3 kJ. Pro neželezné kovy a litiny se užívají obvykle kladiva menší, nejčastěji s maximální nárazovou prací 0,1 nebo 0,15 kJ. Rychlost pohybu každého kladiva v okamžiku úderu je v rozmezí 4,5 až 7 m·s⁻¹. U zkušebních tyčí, které se při zkoušce nepřerazily, se uvede: vrubová houževnatost $R > \max.$ nárazová práce kladiva. Vzhledem k rozptýlu výsledků se provádí každá zkouška paralelně na třech tyčích.

Zkušební tyč se při zkoušce vrubové houževnatosti deformuje. Materiál je při vlastní deformaci tyče vytlačován do stran, tyč má po rázu tzv. **podélnou** a **stranovou deformaci**. Po přeražení zkušební tyče má lomová plocha vždy charakteristický vzhled. Lomy rozdělujeme do třech hlavních skupin (obr. 2.63):



Obr. 12.35 Základní druhy lomu u zkušebních tyčí

a) křehký lom b) smíšený lom c) houževnatý lom

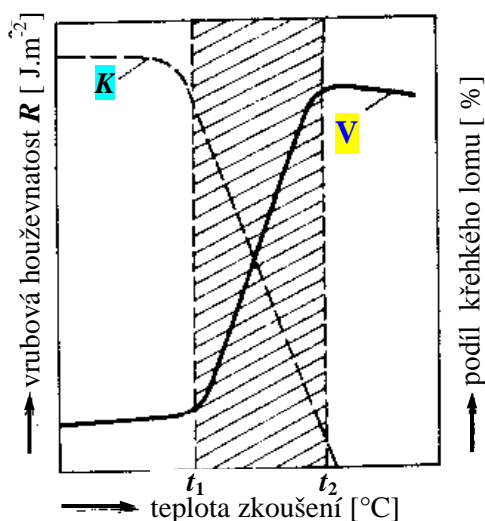
Lom houževnatý. Zkušební tyč je v místě lomu **silně deformovaná**. Lomová plocha je **jemná, sametová**. Na obr. 12.35c) je typický vzhled houževnatého lomu oceli. Naměřená hodnota vrubové houževnatosti je obvykle vysoká.

Lom křehký. Tvar průřezu lomové plochy **nemá patrnou deformaci**. Lomová plocha je **krystalická**, více nebo méně **hrubozrnná**. Vzhled lomové plochy s křehkým lomem je na 12.35a). Křehký lom je jev nežádoucí.

Lom smíšený. Na lomové ploše pozorujeme obvykle **dvě oblasti**, často dobře postřehnutelné pouhým okem, viz 12.35b). **Vnitřní část** lomové plochy má **křehký charakter**, **vnější část** má charakter **houževnatého lomu**. Pro bližší charakteristiku takového materiálu se často stanovuje **procento křehkého lomu**:

$$K = \frac{S_K}{S_K + S_H} 100 [\%], \quad (12.13)$$

kde K je procento křehkého lomu, S_K – plocha křehkého lomu, S_H – plocha houževnatého lomu.



Vliv teploty na vrubovou houževnatost

Teplota zkoušeného materiálu má podstatný vliv na hodnotu vrubové houževnatosti. Kvalita kovových materiálů se často posuzuje podle toho, jakou mají hodnotu vrubové houževnatosti při 20 °C. Velké množství součástí z kovových materiálů je však namáháno rázy za teplot buď značně vyšších nebo značně nižších než je normální teplota. V těchto případech je nutno znát hodnoty vrubové houževnatosti v širším teplotním intervalu. Na obr. 12.36 je diagram závislosti vrubové houževnatosti na teplotě zkoušení. Daná závislost vyjádřená graficky se nazývá **Vidalova křivka**. Můžeme z ní zjistit, v jakém rozmezí teplot se mění chování materiálu z houževnatého na křehké. Interval teplot, v němž se chování materiálu mění, je na obr. 12.36 vyšrafován. Za teplot nižších než teplota t_1 je materiál křehký, teplota t_1 se nazývá **spodní tranzitní teplota**. Za teplot vyšších než teplota t_2 je materiál houževnatý a teplota t_2 se nazývá **horní tranzitní teplota** daného materiálu.

Obr. 12.36 Závislost vrubové houževnatosti a procenta křehkého lomu na teplotě zkoušení

V— Vidalova křivka; K — křivka křehkého lomu [%]

Na obr. 12.36 je zakreslena také křivka **K** vyjadřující závislost procenta křehkého lomu materiálu na teplotě zkoušení. **Podíl křehkého lomu úměrně klesá s rostoucí teplotou zkoušení a s rostoucími hodnotami vrubové houževnatosti.** V technické praxi se často setkáváme s pojmem **kritická teplota křehkosti.** Z obr. 12.36 vyplývá, že změna houževnatého v křehký stav (s klesající teplotou zkoušení) probíhá v teplotním intervalu t_2 až t_1 .

Klasifikace lomů

1. Podle toho, kterými místy lom prochází strukturou kovu (obr. 12.37) rozlišujeme:

a) Transkrystalický lom (lom přes zrno)

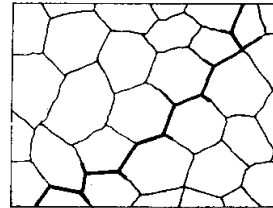
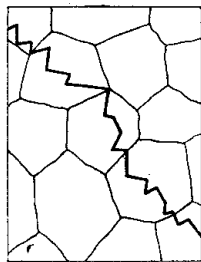
- **štěpný (křehký) lom**, který prochází objemem jednotlivých zrn po téměř nedoformovaných krystalových rovinách (obr. 12.37a). Vzhled lomu je lesklý.
- **vláknitý lom** nemá na svém povrchu tak lesklé plochy. Dochází k větší plastické deformaci.

b) Mezikrystalický lom – lomová plocha prochází po hranicích mezi zrny (obr. 12.37b).

2. Dle účinku napětí na součást před vznikem lomu:

a) Houževnatý lom - předchází mu větší plastická deformace; zatěžující síla musela před vznikem lomu vykonat velkou deformační práci;

b) Křehký lom - lom, kterému nepředchází větší plastická deformace.



a) štěpný lom v polykrystalickém kovu

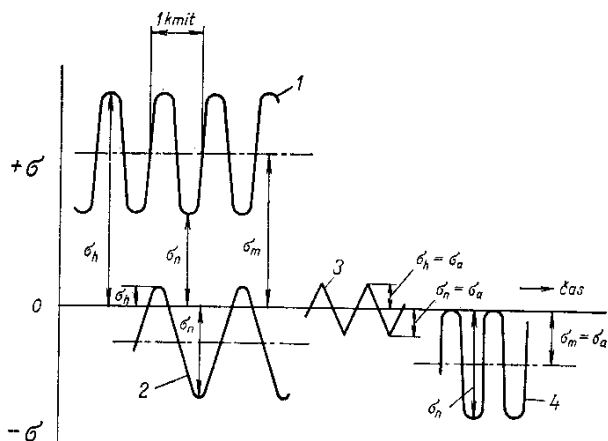
b) mezikrystalický lom v polykrystalickém kovu

Obr. 12.37 Klasifikace lomů po zkoušce vrubové houževnatosti

12.5.8 ZKOUŠKY ÚNAVY

Kovové součásti, které jsou zatěžovány opakovaným namáháním po dlouhou dobu, se často porušují, aniž napětí vyvolané v součásti dosáhne hodnot meze pevnosti materiálu. Opakované namáhání určitého charakteru označujeme jako **namáhání cyklické.** Nastane-li následkem cyklického namáhání lom součásti, má lom charakteristický vzhled a nazývá se **únavový lom.** Únavový lom vzniká a téměř vždy se šíří z jednoho místa na povrchu namáhané součásti z tzv. únavových trhlin. Zkoušky únavy materiálu jsou aktuální jak pro automobilový a letecký průmysl, tak i pro energetiku a mnoho jiných odvětví.

Při **cyklickém namáhání** se v součásti mění napětí **periodicky** od horní hodnoty ke spodní a naopak. Trvání jednoho cyklu se nazývá jeden kmit. **Kmit napětí je soubor za sebou jdoucích proměnných napětí, který se periodicky opakuje.** Základní pojmy, charakteristické pro cyklické namáhání, jsou vysvětleny na obr. 12.38, na němž je průběh a poloha jednotlivých charakteristických typů napětí v tahu a tlaku. Na vodorovné ose je nanášen čas, na svislé ose normálové napětí σ .



Obr. 12.38 Průběh základních charakteristických zatěžovacích cyklů při namáhání tahem a tlakem

- 1 — cyklické napětí pulzující v tahu,
- 2 — cyklické napětí nesouměrné,
- 3 — cyklické napětí souměrné,
- 4 — cyklické napětí mívající v tlaku,
- σ_h — horní napětí,
- σ_n — dolní napětí,
- σ_a — střední napětí.

Druhy zkoušek únavy:

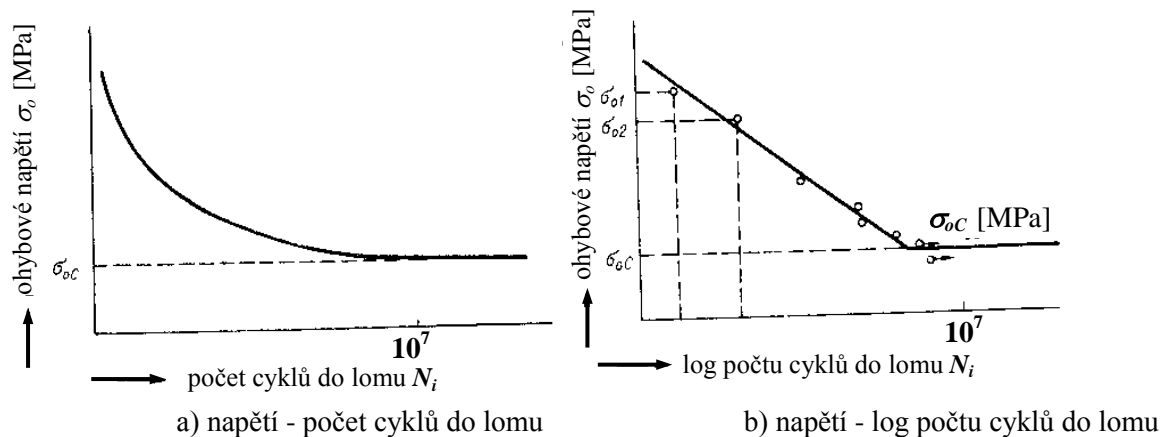
- Cyklický tah nebo tlak* s charakterem pulzujícím nebo míjivým.
- Plochý ohyb*. Zkušební tyč je vystavena cyklickému ohybovému momentu. Charakter ohybového namáhání bývá pulzující, míjivý nebo střídavý.
- Ohyb za rotace*. Zkušební tyč je za rotace namáhána konstantním ohybovým momentem. Každé vlákno tyče prochází v jednom cyklu maximem tahového napětí, neutrální osou a maximem tlakového napětí. Ohyb za rotace je nejpoužívanějším druhem namáhání při zkouškách únavy.
- Krut*.

Základní charakteristiky při zkoušce únavy:

Mez únavy materiálu σ_c je nejvyšší napětí, při němž má zkušební těleso přežít bez porušení počet zatěžovacích kmitů (cyklů), předepsaných základnou. *Základnou zkouškou únavy* je předem stanovený počet kmitů napětí, jemuž jsou podrobena zkušební tělesa při určování meze únavy.

Životnost N je počet kmitů napětí, jemuž bylo podrobena zkušební těleso do únavového porušení.

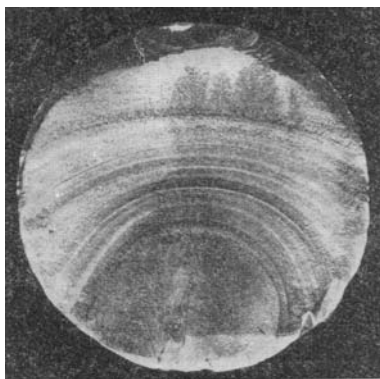
Mez časové únavy σ_N je nejvyšší napětí, při němž má zkušební tyč předepsanou životnost.



Obr. 12.39 Wöhlerova křivka

Únavový lom Získané hodnoty počtu cyklů do lomu N_i se zakreslují do diagramu aplikované napětí v ohybu – počet cyklů do lomu, resp. do semilogaritmického diagramu $\sigma_o - \log N_i$. Získanými body se proloží křivka, kterou nazýváme **Wöhlerova křivka** (obr. 12.39).

Rozdílné vlastnosti kovů při statickém a únavovém zatěžování se vysvětlují hromaděním deformace a mřížkových poruch v omezených oblastech zrn kovů. Hlavní úlohu při postupu únavového poškození a vývoji trhlin mají přítomné **bodové poruchy mřížky**, zejména *vakance*. Lom vzniklý následkem únavového porušení se výrazně liší od ostatních statických lomů – obr. 12.40. Prvním důležitým rysem únavového lomu je, že v jeho okolí



není patrná trvalá deformace, dokonce ani u houževnatého materiálu únavově poškozeného. Druhým charakteristickým rysem únavového lomu jsou jasně rozlišitelné **dvě části lomové plochy**:

První část je **hladká** a má vzhled **lasturového lomu**, jsou na ní patrné růstové čáry, které dokumentují postup pásma pomalého únavového porušování.

Druhá část lomové plochy je **krystalická**. Vznikne poté, co se průřez zmenší natolik, že působící napětí (vztaheno na zbylou plochu) překročí mez pevnosti.

Obr. 12.40 Snímek únavového lomu ocelové hřídele

Vliv různých činitelů na únavové porušování kovů: tvar a velikost vrubů, vliv prostředí (koroze). Na únavu materiálu má též vliv legování, tepelné zpracování a stav struktury.

12.5.9 ZKOUŠKY TVRDOSTI

Tvrlost je velmi důležitou mechanickou vlastností všech druhů materiálů zejména kovových. Tvrlost vyjadřujeme jako *odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa*. Tvrlost závisí na podmínkách jejího měření a

hodnoty tvrdosti se udávají v různých stupnicích. Zkouška tvrdosti se provádí vždy na povrchu předmětu. Při zkouškách tvrdosti se materiál neporušuje ve velkém objemu a při některých metodách se neporušuje vůbec.

Základní metody měření tvrdosti:

1. vrypové metody,
2. vtiskové metody,
3. odrazové metody,
4. kyvadlové metody.

Dnes se užívají téměř výhradně metody vtiskové a odrazové. Některé zkoušky tvrdosti dovolují z výsledků naměřených hodnot usuzovat i na jiné mechanické vlastnosti zkoušeného materiálu, např. pevnost v tahu. Měřením tvrdosti se v provozu velmi často zjišťuje a kontroluje jakost kovových výrobků. Podle výsledků měření tvrdosti lze např. nejrychleji předběžně zkontrolovat jakost tepelného zpracování součástí nebo orientačně rozřadit kovový materiál. U některých součástí (např. u nástrojů) má tvrdost mimořádný význam.

Tvrdost se u vrypových a vtiskových metod posuzuje podle velikosti deformace při působení stálé síly. Čím menší je odpor proti deformaci, tj. čím větší je deformace, tím méně tvrdý je materiál. Zkoušky tvrdosti rozdělujeme podle charakteru a velikosti použité síly na *statické* a *dynamické*. Nejrozšířenější a také nejpřesnější jsou vtiskové statické zkoušky tvrdosti.

Vtiskové statické zkoušky tvrdosti záleží v zatlačování tělesa určitého tvaru a rozměrů danou silou do zkoušeného materiálu. Zjišťování hodnot tvrdosti, které záleží ve vyhodnocování velikosti trvalé deformace vzniklé vniknutím tělesa do zkoušeného povrchu, se děje dvojím způsobem:

1. Zatěžovací síla se vztahuje na povrch vtisku vzniklého vniknutím zkušební tělesa do materiálu (metoda *Brinellova* a *Vickersova*).
2. Měří se hloubka vtisku při přesně dohodnutých tvarech a rozměrech zkušební tělíska a velikosti zatěžovací síly (metoda *Rockwellova*).

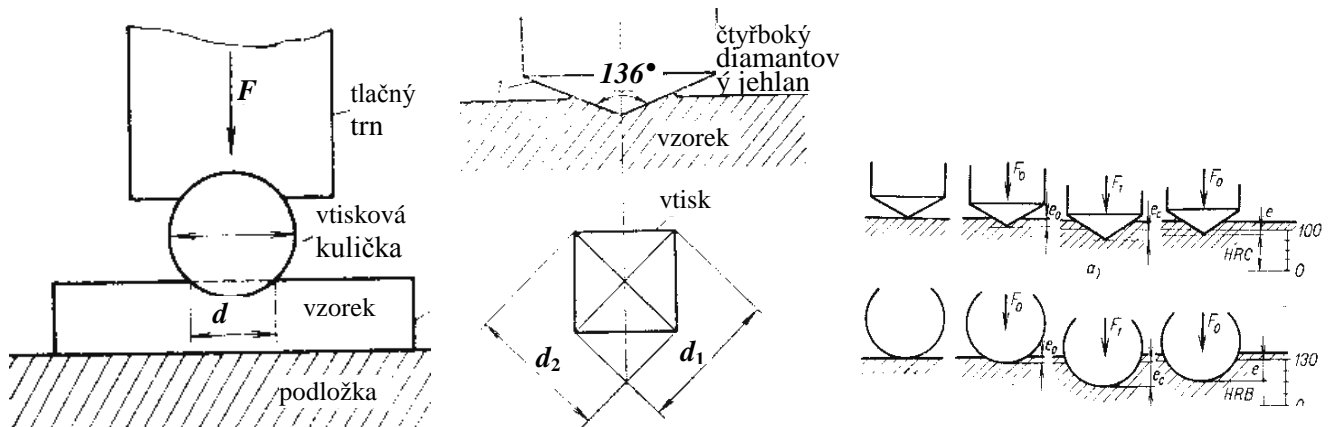
a) Zkouška tvrdosti podle Brinella

Vtiskovým tělesem je **ocelová kulička průměru D** , která je zatlačována silou F kolmo do zkoušeného povrchu. Po odlehčení se měří **průměr vtisku d** . Schéma zkoušky tvrdosti podle Brinella je na obr. 12.41a). Tvrdost podle Brinella je vyjádřena poměrem zatěžovací síly F k povrchu vtisku S . Vtiskem je kulový vrchlík s povrchem

$$S = 0,5 D (D - \sqrt{D^2 - d^2}), \quad (12.14)$$

kde S je povrch kulového vrchlíku [mm^2]; d – průměr vtisku [mm]; D – průměr vtlačované kuličky [mm].

Tvrdost podle Brinella se vypočte ze vztahu $HB = F / S$, kde F je zatěžovací síla. (12.15)



a) **Brinellova metoda;**

b) **Vickersova metoda;**

c) **Rockwellova metoda**

Obr. 12.41 Schéma zkoušek tvrdosti materiálu

b) Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Vtiskovým tělesem je **čtyřboký diamantový jehlan** s čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem 136° . Podstatou zkoušky tvrdosti podle Vickerse je zatlačování čtyřbokého jehlanu silou F do zkoušeného povrchu a **měření úhlopříčky vtisku po odlehčení**. Tvrdost podle Vickerse je dána poměrem zatěžovací síly F k povrchu vtisku S . Vypočte se podle vzorce:

$$HV = F / S = 1,854 F / d^2, \quad (12.16)$$

kde d je aritmetický průměr úhlopříček vtisku [mm]. Schéma Vickersovy metody měření tvrdosti je na 12.41b).

b) Zkouška tvrdosti podle Rockwella

Rockwellova metoda je založena na měření **hloubky vtisku** vytvořeného vtláčováním **diamantového kužele** nebo **kalené ocelové kuličky** do povrchu zkoušeného vzorku materiálu. Vrcholový úhel diamantového kužele je 120° a jeho špička je zaoblena poloměrem 0,2 mm. Kalená ocelová kulička s tvrdostí minimálně 850 HV má průměr 1,5875 mm. Vtisková tělesa, kužel a kuličku, nazýváme **indentory**. Zkušební přístroj je opatřen hloubkoměrem se stupnicemi k přímému odečítání hodnot tvrdosti. Postup měření tvrdosti kuželem a kuličkou je na 12.41c):

1. krok - indentor, který se dotýká povrchu zkoušeného tělesa, se zatlačí do povrchu předběžným zatížením F_0 .
2. krok - indentor zatížíme přídatným zatížením $F_1 = 3,4$ kN (pro kužel), pro kuličku $F_1 = 0,9$ kN.
3. krok - indentor se odlehčí o přídatné zatížení F_1 a zůstane zatížen jen předběžným zatížením F_0 . Na stupnici hloubkoměru přístroje se odečítá jen hloubka vtisku e , která odpovídá trvalé deformaci.

12.6 TECHNOLOGICKÉ ZKOUŠKY MATERIÁLŮ

Technologické zkoušky jsou důležitou součástí technologických procesů. Slouží např. ke zjištění vhodnosti materiálu pro určité způsoby jeho dalšího zpracování. Jejich využití záleží hlavně v kontrole kvality technologických pochodů. Výsledky technologických zkoušek nejsou v přesných fyzikálních veličinách, jak tomu bylo např. u zkoušek mechanických. Obvykle se jimi získávají porovnávací hodnoty, které však mají pro výrobní praxi a budoucí jakost kovového výrobku značný význam.

Technologickými zkouškami se získává přehled o základních technologických vlastnostech kovových materiálů:

Slévateľnost - schopnost materiálu tvořit slitiny, plynule zaplnit slévářenskou formu a vytvořit odlitek použitelný pro daný účel.

Obrobitelnost - schopnost materiálu k obrábění různými nástroji.

Svařitelnost - schopnost materiálu vytvořit nerozebíratelné spojení dvou nebo více svarových ploch.

Tvárnost neboli tvařitelnost materiálu - schopnost velké plastické deformace. V technologických procesech výroby kovových součástí vznikají deformace vyvolané složitým namáháním a v materiálu existuje různý stupeň rekrystalizace, zejména při tváření za tepla. V těchto případech má význam kromě druhu a velikosti deformace také faktor času, v němž deformace probíhá.

Rozdělení technologických zkoušek:

1. Zkouška lámavosti za studena.
2. Zkouška pýchováním za studena.
3. Zkouška hloubením plechu podle Erichsena.
4. Zkoušky drátu.
5. Zkoušky trubek.
6. Zkoušky pružin.
7. Zkoušky kolejnic.
8. Zkoušky tvařitelnosti za tepla.

Zde budou uvedeny většinou pouze schematicky jednotlivé technologické zkoušky dle uvedeného rozdělení. Detailnější informace lze získat např. v knize Silbernagel, A., Jech, J., Havlík, A. a Baimler, M. *Nauka o kovech*. SNTL Praha, 1975, 570 s.

12.6.1 Zkouška lámavosti za studena

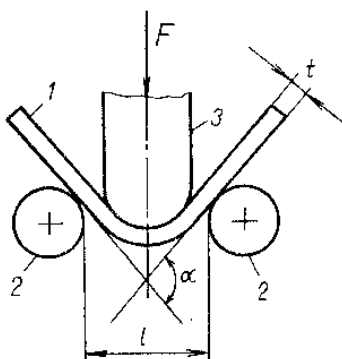


Schéma zkoušky je patrné z obr. 12.42. Zkouška záleží v plastickém ohýbání rovné prizmatické tyče **1** uložené na dvou podpěrách tvaru válečků **2** silou **F**, vyvozenou na trn **3**, který působí na tyč uprostřed mezi podpěrami. Měřítkem pro posouzení lámavosti je úhel α , dosažený při daném průměru trnu, aniž na tyči vznikne trhlinka. Úhel ohybu α se měří podle obr. 12.42 pod zatížením. Je-li předepsán pro zkoušku daného druhu materiálu úhel ohybu 180° (**zkouška do rovnoběžnosti ramen tyče po ohnutí**), ohyb se dokončí dvěma přítlačnými deskami až do rovnoběžnosti ramen.

Obr. 12.42 Schéma zkoušky lámavosti za studena

12.6.2 Zkouška pýcháním za studena

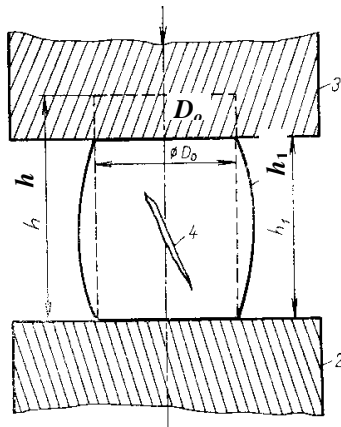
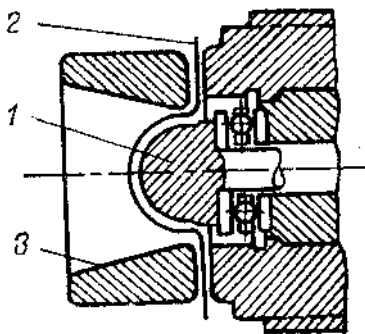


Schéma zkoušky je patrné z obr. 12.43. Zkouška slouží k posouzení vhodnosti materiálu pro výrobu nýtů, šroubů a jiných spojovacích součástí do průměru až 30 mm.

Obr. 12.43 Schéma zkoušky pýcháním za studena

- 1 – zkušební váleček (výchozí rozměry – průměr D_0 , počáteční výška h),
- 2 – podložka,
- 3 – tlačná deska,
- 4 – trhлина,
- h_1 – konečná výška vzorku při vzniku trhliny nebo stanovená výška, na niž se vzorek stlačuje.

12.6.3 Zkouška hloubením plechu podle Erichsena



Plech do tloušťky 2 mm (pro karosérie automobilů, různé druhy nádob, těsnění) se často zpracovávají tvářením za studena, tj. tažením, ohýbáním apod. Při zkoušce hloubením se zjišťuje **tažnost materiálu**. Velký význam má nerovnoměrnost namáhání, které se obvykle dosahuje u plechů vtačováním tělesa daného tvaru a daných rozměrů – viz obr. 12.44. Zkouška **hloubením podle Erichsena** je určena pro hodnocení vhodnosti plechů a pásů tloušťky 0,5 až 2,0 mm k hlubokému tažení a je také nazývána **zkouškou hlubokotažnosti**. Kulička nebo razník s kulovým zakončením 1 se vtačuje do vzorku 2 tak dlouho, až v plechu vznikne první trhлина.

Obr. 12.44 Schéma zkoušky hloubením podle Erichsena (3 – pevná matrice)

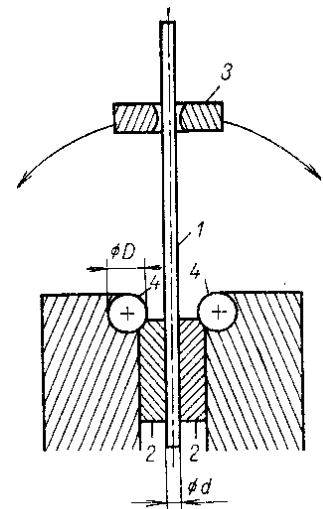
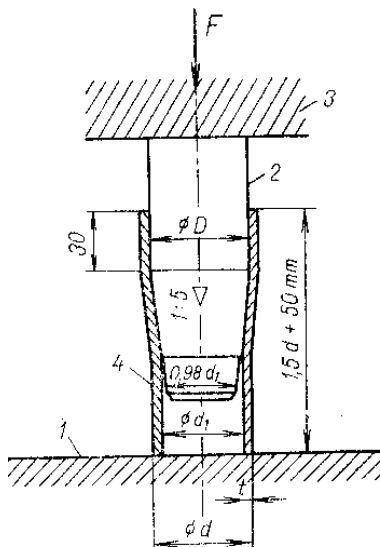
12.6.4 Zkoušky drátu

Pro zkoušení drátu existují tři základní technologické zkoušky:

- a) Zkouška drátu **střídavým ohýbáním** (obr. 12.45).
- b) Zkouška drátu **kroucením**.
- c) Zkouška drátu **navíjením**.

Obr. 12.45 Schéma zařízení pro zkoušku drátu střídavým ohýbáním

- 1 – zkoušený drát,
- 2 – čelisti,
- 3 – unášec,
- 4 – ohýbací válcové plochy.



12.6.5 Zkoušky trubek

Pro zkoušení trubek existují čtyři základní technologické zkoušky:

- a) Zkouška trubek **rozháněním** (obr. 12.46).
- b) Zkouška trubek **lemováním**.
- c) Zkouška trubek **rozšiřováním**.
- d) Zkouška trubek **zmáčknutím**.

Obr. 12.46 Schéma zařízení pro zkoušku trubek rozháněním

- 1 – pevná podložka,
- 2 – kuželový trn,
- 3 – tlačná deska,
- 4 – zkoušená trubka.

12.6.6 Zkoušky pružin

Vhodným zatížením pružin se zjišťuje změna **trvalé délky** nebo **trvalého průhybu** v závislosti na velikosti a době zatížení pružiny. Pro sledování odpružení plechů, pásů nebo drátů o jmenovitých rozměrech od 0,1 do 2 mm se provádí **zkouška odpružením**.

2.7.7 Zkoušky lan a kolejnic

Zjišťuje se skutečná **nosnost lana** nebo nosnost několika pramenů lana. U kolejnic se sleduje **prohnutí kolejnice** po rázu a **trhlinky** v místech největší deformace.

12.6.8 Zkoušky tvářitelnosti za tepla

Patří sem:

- zkouška děrováním,
- zkouška rozštěpením,
- zkoušky ohybové (ohybová zkouška bez vrubu, ohybové zkoušky s podélným a příčným vrubem, vrubová ohybová zkouška rázové houževnatosti za tepla),
- zkouška krutem,
- zkouška tvářitelnosti válcováním na klín.

12.7 NEDESTRUKTIVNÍ ZKOUŠKY MATERIÁLŮ

Jedná se o metody umožňující zjistit skryté vady v materiálu, polotovarech nebo v hotových výrobcích, aniž by se musel zkoušený předmět porušit, tedy o **zkoušení materiálu bez porušení**, tzv. **defektoskopii**. Tyto metody umožňují dokonaleji využít materiál a tím snížit hmotnost výrobků a konstrukcí, usnadňují zavádění nových technologických postupů i kontrolu dodržování technologické kázně a významně přispívají k bezpečnosti provozu hotových zařízení. K nejčastěji používaným nedestruktivním zkouškám patří:

1. Prozařování rentgenovým zářením.

2. Prozařování zářením gama.

3. Magnetické metody polévací nebo práškové.

4. Magneto-fluorescenční metody.

5. Kapilární metody.

6. Ultrazvukové metody.

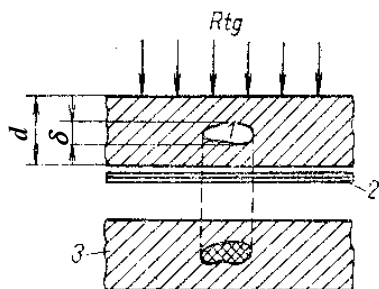
7. Magnetické a elektromagnetické metody.

8. Metody vířivých proudů.

9. Metody infračerveného záření.

Žádná z uvedených metod není dokonalá, takže neumožňuje zjistit všechny vady, které se mohou v materiálu vyskytovat, a proto je nezbytné použít vždy několika metod současně či postupně. Většina z nich se vzájemně dobře doplňuje, takže účelně zvoleným použitím několika vhodných metod je dána dostatečná záruka zjištění všech možných vad.

12.7.1. Prozařování rentgenovým zářením



Princip metody je znázorněn na obr. 12.47. Ocelová deska o stejné tloušťce, vyříznutá např. z odlitku, obsahuje dutinu. Rentgenové záření z rentgenky umístěné na jedné straně desky prochází deskou a dopadá na rentgenový film ve světlotěsné kazetě umístěné na protilehlé straně desky. Po zpracování filmu v temné komoře dostaneme snímek — **rentgenogram** — schematicky znázorněný na obr. 12.47. Intenzita zčernání bude na celé ploše rentgenogramu rovnoměrná s výjimkou místa odpovídajícího dutině, kde bude zčernání intenzivnější. V tomto místě je skutečná tloušťka desky d zmenšena o tloušťku dutiny.

Obr. 12.47 Princip zjištění vady materiálu rtg. prozařováním

1 - vada (dutina) v prozařovaném předmětu, 2 - film v kazetě, 3 - schematické znázornění různé intenzity zčernání filmu.

Při prozařování rentgenovým zářením umísťujeme kazetu s filmem co nejtěsněji za zkoušený předmět. Rentgenovou metodou lze na rentgenogramu rozeznat vady, které mají ve směru záření tloušťku odpovídající 1 až 2 procentům prozařované tloušťky.

Způsoby zkoušení:

V technické praxi používáme tři základní způsoby zkoušení rentgenovým zářením. Je to zobrazování:

1. na rentgenový film (snímkování),
2. na prosvěcovaném štítě (prosvěcování),
3. zesilovačem rentgenového obrazu.

Zobrazování na rentgenový film je nejdokonalejší a nejcitlivější metoda. Používá se především pro výrobky z oceli a těžkých neželezných kovů a také všude tam, kde požadujeme co největší rozlišitelnost vad. Nevýhodou jsou poměrně velké náklady (cena filmu) i časová náročnost. Hlavními obory použití prozařování rtg. zářením jsou svary a svarované konstrukce a odlitky z těžkých i lehkých kovů.

12.7.2. Prozařování zářením gama

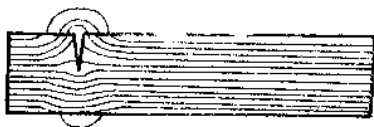
Pro zkoušení materiálů prozařováním zářením gama se původně se užívalo jen přirozených radioaktivních zdrojů; *rádia*, *radonu* a *mezothoria*. Tato metoda se značně rozšířila teprve po zavedení umělých radioizotopů, neboť jsou podstatně levnější a lze vyrábět zdroje záření o mnohem větších aktivitách, umožňujících zkrátit expoziční doby. Princip metody je stejný jako u rentgenového záření, platí zde stejný zákon o zeslabení intenzity gama záření.

V gama-defektoskopii používáme výhradně zobrazování na rentgenový film. Hlavními obory použití gama-defektoskopie je zkoušení svarových spojů, především na potrubí při montáži a zkoušení odlitek z těžkých kovů. Podstatnou výhodou metody jsou malé rozměry zdrojů záření gama.

12.7.3. Magnetická polévací nebo prášková metoda

Magnetická polévací metoda se používá k zjišťování trhlin, a to i mikroskopických trhlinek na povrchu nebo těsně pod povrchem zkoušeného předmětu z feromagnetického materiálu.

Princip metody: *detekce rozptylového magnetického pole* vzniklého nad trhlinou. Zmagnetujeme-li homogenní ocelovou tyč např. tím, že ji upneme mezi póly stejnosměrného elektromagnetu tak, že je přibližně magneticky nasycena, jsou magnetické siločáry rovnoměrně rozloženy v celém průřezu tyče. Je-li však v tyči trhlina, vzniká deformace magnetického toku (obr. 12.48) a část siločar je vytlačena z tyče. Na hranách trhliny tak vznikají **virtuální magnetické póly**. Polijeme-li nyní tyč detekční tekutinou, např. řídkým olejem, v němž je rozptýleno práškové železo, jsou železné částičky přitahovány magnetickými póly na hranách trhliny, kde pevně ulpí. Tím vytvoří **magnetickou indikaci**, tj. zobrazí trhlinu. Indikace bude tím ostřejší, čím náhlejší je změna v průřezu tyče a čím blíže u povrchu je trhlina umístěna. Nejostřeji se tedy projevují povrchové trhliny, a to i trhliny okem nepostřehnutelné. Podmínkou je, aby rovina trhliny byla kolmá (nebo měla alespoň kolmou složku) ke směru siločar. Trhliny ležící pod povrchem vyvolávají jen nepatrné rozptylové magnetické pole a indikace jsou méně ostré. Trhliny ležící hluboko pod povrchem se neprojeví vůbec. Stejně tak i trhliny ležící ve směru magnetických siločar. Olej detekční tekutiny zmírňuje tření železných částiček a usnadňuje tak jejich pohyb. Částičky, které se magneticky neuchytí, jsou odplaveny přebytečným olejem.



Obr. 12.48 Princip magnetické polévací metody

Při zkoušení magnetickou polévací metodou se nejčastěji používá tzv. **černá detekční tekutina**. Je to řídký olej, v němž je rozptýlen jemný magnetický prášek (velikost 5 až 10 μm), např. práškové železo nebo jeho oxidy. Pro součásti s tmavým povrchem se používá **bílá detekční tekutina**. Vytváří stříbrobílou indikaci, dobře rozlišitelnou na tmavém povrchu předmětu.

Zařízení ke zkoušení magnetickou metodou. K univerzálním zařízením patří horizontální magnetický defektoskop, jehož princip je zobrazen na obr. 12.49. Defektoskopem je možno zkoušet buď jen magnetizaci podélnou nebo magnetizaci kruhovou anebo obě metody zároveň.

Obr. 12.49 Princip horizontálního magnetického defektoskopu

1 – elektromagnet napájený stejnosměrným proudem, **2** – zkoušený předmět, **3** – upínací čelisti napájené střídavým proudem, **4** – hadice k polévání předmětu detekční tekutinou, **5** – čerpadlo.

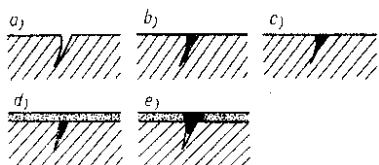
12.7.4. Magneto-fluorescenční metody

Liší se od magnetické metody tím, že se používá jiné detekční tekutiny a jiného způsobu pozorování indikací. Práškové železo je nasyceno fluorescenční látkou, která pod ultrafialovým zářením fluoreskuje. Ultrafialové záření získáváme ze rtuťové výbojky opatřené filtrem propouštějícím záření o vhodné vlnové délce. Indikace v temnotě pod dopadem ultrafialového záření žlutozeleně fluoreskují a jsou dobře patrné bez ohledu na povrchovou barvu předmětu.

12.7.5. Kapilární metody

Mezi kapilární metody patří *metoda barevné indikace* a *metoda fluorescenční*. Kapilárními metodami zjišťujeme vady související s povrchem zkoušeného předmětu. Lze jich užít jak pro materiály feromagnetické, tak pro nemagnetické materiály i pro některé nekovové materiály.

Princip metody a postup zkoušení: detekční tekutina vnikne do otevřených vad zkoušeného předmětu, po opláchnutí jeho povrchu vystoupí vztlínavostí opět k povrchu a tak indikuje vadu. Obě uvedené metody se liší jen složením detekčních tekutin a způsobem pozorování indikace. Při zkoušení je nutno dodržet určitý postup, který je uveden na obr. 12.50. Očištění předmětu, je-li např. povrch pokryt rzi nebo okujemi, je nutné. Odmaštění umožní otevření vad, aby do nich mohla vniknout detekční tekutina (obr. 12.50a). Používá se k tomu běžných tekutých odmašťovadel. Detekční tekutina se na velké předměty nanáší stříkáním, houbou nebo štětcem, drobné předměty se do ní ponořují. Detekční tekutina se nechá působit 10 až 30 minut, aby dokonale vnikla do všech vad (obr. 12.50b). Potom se povrch předmětu zbaví přebytečné detekční tekutiny (obr. 12.50c), nejčastěji mírným proudem vody.



Obr. 12.50 Princip a postup zkoušení kapilární metodou

- očištění a odmaštění předmětu,
- aplikace detekční tekutiny,
- odstranění přebytku detekční tekutiny s povrchu předmětu,
- nanesení vývojky,
- vytvoření indikace vady.

Po osušení povrchu, např. proudem teplého vzduchu, se na povrch předmětu nanese *vývojka*, nejčastěji nastříkáním. Používá se jemného oxidu hořečnatého, rozptýleného v lehké se odpařující kapalině (líhu, acetonu apod.). Po odpaření kapaliny vytvoří oxid hořečnatý na povrchu předmětu tenkou bílou vrstvu (obr. 12.50d). Vývojka napomáhá výstupu detekční tekutiny z vad k povrchu a vytváří kontrastní podklad pro indikaci vad. Po určité době, zpravidla po několika minutách, vystoupí vztlínavostí detekční tekutina z vady na povrch předmětu a vytvoří indikaci (obr. 12.50e).

U *metody barevné indikace*, kde se jako detekční tekutina používá petrolej obarvený anilínovým barvivem - sudanovou červení - je *indikace červená na bílém podkladě*.

U *metody fluorescenční*, kde je detekční tekutinou parafínový olej zředěný petrolejem, je nutno indikaci vad prohlížet v temnotě pod ultrafialovým světlem. *Indikace jasně žlutozeleně fluoreskují*.

Kapilární metody jsou vhodné především pro zkoušení výrobků z *nemagnetických kovů*. Zkoušejí se odlitky z lehkých i těžkých nezelezných kovů, výrobky z austenitických ocelí (lopatky parních turbín), výkovky, svarové spoje, pájené spoje apod. Lze jimi též zkoušet těsnost svarových spojů u nádob. Kapilární metody jsou rychlé a v provozu levné.

12.7.6. Ultrazukové metody

Vlastnosti ultrazvuku

Ultrazvukem nazýváme zvukové kmity o frekvenci vyšší než 20 kHz, vlnové délky se pohybují v rozmezí $1,6 \div 0,3 \cdot 10^{-6}$ m. K zjišťování vad v materiálu se však používá podstatně vyšších frekvencí, a to 1 až 15 MHz. Ultrazvukem můžeme zjistit pouze vady, jejichž rozměry kolmé ke směru šíření ultrazvukových vln jsou větší nebo v krajním případě rovné použité vlnové délce. Je-li rozměr vady menší, nastává ohyb ultrazvukových vln a vada uniká zjištění. Podle směru šíření a směru kmitů částic prostředí rozeznáváme ultrazvukové vlny *podélné, příčné, povrchové* a *deskové*.

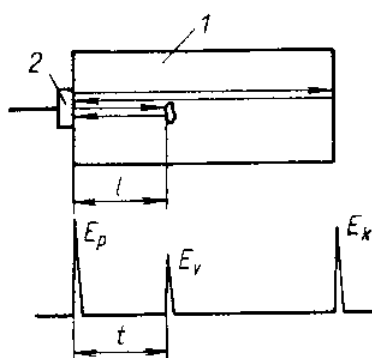
Princip metody, zdroje ultrazvuku a ultrazvukové defektoskopy

Princip metody zkoušení ultrazvukem spočívá v přímočarém šíření ultrazvuku ve zkoušeném kovu a na jeho odrazu na rozhraní homogenního materiálu a vady. Protože akustický vlnový odpor vady se podstatně liší od akustického vlnového odporu oceli (např. poměr pro ocel - vzduch $m = 10^5$), nastává téměř stoprocentní odraz, což umožňuje zjistit vadu. Ultrazvukem lze zkoušet podstatně větší tloušťky ocelí, neboť útlum ultrazvukového vlnění je poměrně malý. Můžeme ovšem zjistit jen *vady, jejichž příčné rozměry kolmé ke směru šíření ultrazvukových vln jsou větší nebo rovný jejich vlnové délce*.

Pro účely ultrazvukové defektoskopie používáme jako zdroje ultrazvukového vlnění zpravidla **piezoelektrické měniče**, jejichž funkce je založena na využití **piezoelektrického jevu**: piezoelektrické látky, např. křemenné destičky, jsou-li mechanicky namáhány, vytvářejí na svém povrchu elektrické náboje. Toho je využito u přijímače ultrazvukových vln (**přijímací sondy**), kde se dopadající ultrazvukové vlnění mění na elektrickou energii - vysokofrekvenční elektrické kmity. Obráceného piezoelektrického jevu (tzv. elektrostrikce), tj. vzniku deformace krystalu vystaveného účinkům elektrického napětí, je využito u vysílače ultrazvukových vln (**vysílací sondy**). Elektrická energie, přiváděná ve formě vysokofrekvenčních kmitů, se přeměňuje v akustickou energii, tj. ultrazvukové vlnění. Moderní ultrazvukové defektoskopy jsou většinou **impulzního typu**. Podstatnou částí impulzního ultrazvukového defektoskopu je vysílač vysokofrekvenčních elektrických impulzů, zesilovač, synchronizátor, zdroj časové základny, zdroj délkových značek, elektronický přepínač, displej a elektroakustický měnič.

Způsoby zkoušení ultrazvukem: Odrážová impulzní metoda, průchozí metoda a rezonanční metoda.

Zkoušení odrazovou impulzní metodou se používá nejčastěji. Do zkoušeného předmětu se elektroakustickým měničem (sondou) vysílají krátké ultrazvukové impulzy. Sonda je přiložena na povrch zkoušeného předmětu opatřeného vazebním prostředím, např. vrstvou strojní vazelíny. Ultrazvukové vlny se odrážejí od protilehlého povrchu předmětu a jeho vnitřních vad (obr. 12.51). Odražené vlny dopadají buď na tentýž elektroakustický měnič (jednosondový provoz) nebo na druhý elektroakustický měnič (dvousondový provoz), který pracuje jako přijímač. Doba, za kterou se ultrazvukový impulz vrátí na elektroakustický měnič, je úměrná dráze $2l$ v materiálu. Vysílané i odražené ultrazvukové impulzy se zobrazí na stínítku katodové obrazovky (obr. 12.51).



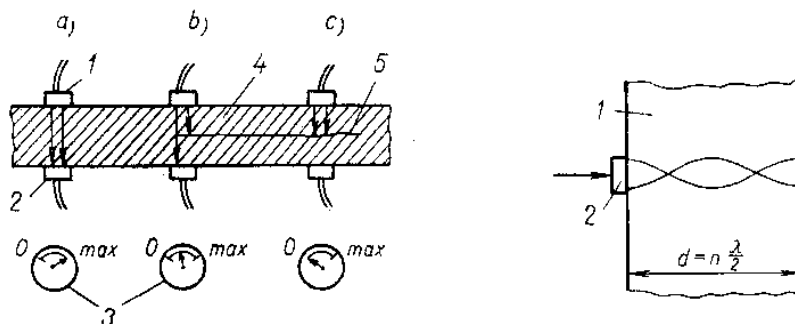
Obr. 12.51 Princip zkoušení impulzní odrazovou metodou

- 1 – zkoušený předmět,
- 2 – ultrazvuková sonda,
- E_p – počáteční echo,
- E_v – poruchové echo,
- E_k – koncové echo,
- l – vzdálenost vady od povrchu,
- t – čas.

Na vodorovné stopě, tzv. časové základně, se objeví výchylky odpovídající ultrazvukovým impulzům. Zcela vlevo je **počáteční impulz** (*počáteční echo*) E_p , odpovídající impulzu ultrazvuku vysílanému do zkoušeného předmětu. Zcela vpravo je **koncový impulz** (*koncové echo*) E_k odpovídající odrazu od protilehlé strany zkoušeného kusu. Je-li materiál bez vady, následují po prvním odrazovém echu další echa od sebe stejně vzdálená. Je-li v materiálu vada, vysílaný impulz se odrazí dříve. Vzniká **poruchové echo** E_v vyvolané odrazem ultrazvuku na vnitřní vadě. Vzdálenost mezi echy E_p a E_v je úměrná *hloubce vady pod povrchem* (resp. dvojnásobku vzdálenosti od povrchu), vzdálenost mezi echy E_p a E_k je úměrná *tloušťce předmětu*.

Zkoušení průchozí metodou

Metody se používá nejčastěji ke zkoušení plechů, k zjišťování tzv. *plenivosti plechů*. Ultrazvukový defektoskop vysílá v tomto případě ultrazvuk souvisle, má dvě sondy a jako indikátoru se používá ručičkového měřicího přístroje. Princip metody je naznačen na obr. 12.52. Je-li materiál homogenní, ultrazvuk z vysílací sondy 1 prochází materiálem a dopadá na protilehlou přijímací sondu 2 a měřicí přístroj 3 ukáže maximální výchylku (obr. 12.52a). Dostanou-li se sondy během zkoušení k počátku vady, část ultrazvuku se od ní odráží a do přijímací sondy dospěje jen zbývající část ultrazvuku, výchylka přístroje klesne (obr. 12.52b). V poloze, v níž jsou sondy zcela v oblasti vady, ultrazvuk se od vady zcela odráží a na přijímací sondu signál vůbec nedopadá. Výchylka přístroje je nulová (obr. 12.52c). Tímto způsobem lze velikost vady ve zkoušeném plechu dostatečně přesně vymežit. Zkoušení je možno zcela automatizovat.



Obr. 12.52 Princip zkoušení ultrazvukem průchozí metodou
 a) materiál bez vady, b) zachycení počátku vady,
 c) materiál s vadou; 1 - vysílací sonda, 2 - přijímací sonda,
 3 - ručkový měřicí přístroj, 4 – materiál, 5 - vnitřní vada.

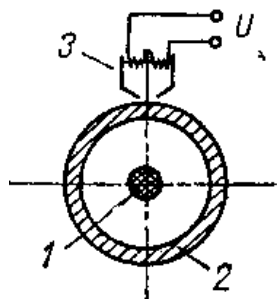
Obr. 12.53 Princip zkoušení rezonanční metodou
 1 - zkoušený předmět,
 2 - ultrazuková sonda

Zkoušení rezonanční metodou

Při této metodě se do zkoušeného předmětu vysílají ultrazukové vlny, jejichž frekvence se v určitých mezích plynule mění. Je-li tloušťka předmětu mezi dvěma rovnoběžnými povrchovými plochami rovná *celistvému násobku poloviční délky vlny*, vznikne v předmětu **stojatá ultrazuková vlna** (viz obr. 12.53).

Ultrazuku se v hojné míře využívá ke zkoušení **výkovků, vývalků, válcovaného materiálu a odlitků**. Nejčastěji se k tomu používá podélných ultrazukových vln a impulzní odrazové metody. Dalším významným oborem použití je **zkoušení svarů a svařovaných konstrukcí**. Pro tyto zkoušky se používá příčných ultrazukových vln. Při zkoušení svarů se používá těchto způsobů: *zkoušení přímé, zkoušení prvním echem a zkoušení druhým echem*. Při přímém zkoušení ultrazuk vysílaný sondou prochází svarem přímo. Při zkoušení prvním echem se ultrazuková příčná vlna nejprve odráží od protilehlé stěny a teprve pak prochází svarem. U zkoušení druhým echem prochází ultrazuk svarem až po dvojnásobném odrazu od obou povrchů,

12.7.7. Magnetické a elektromagnetické metody



Používají se pro zkoušení výrobků vyráběných ve velkých sériích.

Princip magnetických a elektromagnetických metod spočívá v detekci a měření magnetických polí vzniklých ve zkoušených předmětech. K detekci se používají: rotující cívky, oscilační cívky, Försterovy sondy nebo Hallův generátor.

Obr. 12.54 Princip zkoušení trubek elektromagnetickou metodou
 1 – vodič, 2 - zkoušená trubka, 3 – sonda.

Speciální přístroje a zařízení využívající některého ze způsobu detekce magnetických polí jsou konstruovány tak, že zjišťují

1. *rozptylové magnetické pole vyvolané vadou v materiálu,*
2. *zbytkové magnetické pole ve zkoušeném předmětu, závislé na jakosti materiálu, tj. chemickém složení, pevnosti apod.*

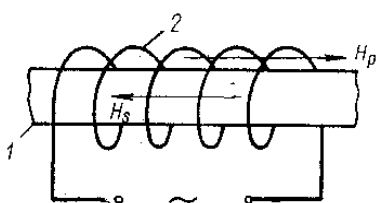
Do první skupiny patří například automatické **zařízení na zjišťování trhlin v ocelových trubkách** o průměrech 22 až 90 mm. Zkoušenou trubkou prochází vodič **1**, jímž protéká stejnosměrný proud (obr. 12.54). V trubce **2** tak vzniká kruhová magnetizace. Kolem trubky obíhá současně sonda **3**, která snímá rozptylové magnetické pole. Vzniklé napětí, vlastně napětíový impulz, se zesiluje a přivádí ke katodovému oscilografu. Obsahuje-li trubka podélnou trhlínu, vzniká v tom místě rozptylový magnetický tok, který sonda zaregistruje.

Försterovy sondy používají jádra z materiálu o vysoké magnetické permeabilitě, takže se nasatí již při poměrně nízkém magnetickém toku. Další částí zařízení je tyčový permanentní magnet a měřicí přístroj. Měřicí hlava se přiloží na zkoušený předmět a permanentní magnet se stlačí tak, až se dotkne zkoušeného předmětu. Zařízení se výhodně používá k třídění různých výrobků z oceli podle chemického složení nebo tepelného zpracování.

12.7.8. Metody vířivých proudů

Zkoušení metodou vířivých proudů se nejčastěji používá ve velkosériové výrobě. Zařízení automaticky zkouší a třídí výrobky, takže může být zabudováno přímo do výrobní linky.

Princip zkoušení metodou vířivých proudů spočívá v tom, že se zkoušený kus umístí do proměnného magnetického pole cívky nebo soustavy vodičů, kterými protéká střídavý proud. Střídavé magnetické pole cívky indukuje ve zkoušeném předmětu vířivé proudy, které pak vyvolávají další střídavé magnetické pole v okolí zkoušeného předmětu. Cívka má tvar buď ploché *cívky solenoidu*, nebo *vidlicové cívky*. Na obr. 12.55 je princip zkoušení tyčí a trubek, kde zkušební cívka má tvar solenoidu a obklopuje zkoušený předmět. Vektory H_p a H_s představují primární střídavé magnetické pole cívky a sekundární střídavé magnetické pole od vířivých proudů ve zkoušeném předmětu. Magnetická pole se vektorově skládají a poblíž zkušební cívky se mění vlivem vlastností zkoušeného předmětu.



Obr. 12.55 Princip zkoušení tyčí a trubek metodou vířivých proudů se solenoidovou cívkou

1 - tyčový předmět, 2 - cívka ve tvaru solenoidu, H_p - primární střídavé magnetické pole cívky, H_s - sekundární střídavé magnetické pole kolem zkoušeného předmětu.

Změna magnetického pole zkoušeným předmětem je ovlivněna těmito vlastnostmi materiálu:

- elektrická vodivost,
- rozměry,
- magnetická permeabilita,
- přítomnost vad.

Vhodnou frekvencí střídavého magnetického pole zkušební cívky, její velikostí, tvarem a vzdáleností cívky od předmětu lze dosáhnout, že přístroj indikuje jen jednu z uvedených vlastností předmětu nezávisle na ostatních.

Přístroje a zařízení pracující na principu vířivých proudů lze zásadně rozdělit na ty, které

- třídí materiály (výrobky) na základě změny elektrické vodivosti,
- provádějí rozměrovou kontrolu výrobků,
- třídí výrobky na základě toho, zda obsahují nebo neobsahují vady, např. trhliny.

Metody vířivých proudů se používá v široké míře ke zkoušení tyčí, trubek, plechů a nejrůznějších dalších výrobků, např. kuliček a válečků do ložisek, čepů a šroubů ze železných kovů i z neželezných kovů.

12.7.9. Metody infračerveného záření

Použití infračerveného záření ke zkoušení materiálu bez porušení se značně rozšířilo. Souvisí to se zdokonalením detektorů infračerveného záření a s velkým pokrokem elektroniky. Díky tomu lze dnes infračerveného záření použít nejen ke zjišťování ustálených tepelných stavů, ale i k zjišťování rychle probíhajících teplotních změn.

Infračervené záření je elektromagnetické vlnění *vysílané všemi tělesy s teplotou povrchu vyšší než absolutní nula*. Proto je každé těleso zdrojem infračerveného záření. V porovnání s viditelným světelným zářením zaujímá infračervené záření značně širší oblast spektra. Na straně kratších vlnových délek navazuje infračervené záření na spektrum viditelného světelného záření, na straně delších vlnových délek hraničí s rádiovými mikrovlnami. Infračervené záření se šíří od zdroje přímočaře rychlostí světla v plynech, kapalinách i v pevných látkách. Prostupuje některými látkami pro světlo neprostupnými a naopak některými látkami, jimiž světlo prostupuje, je pohlcováno. Může být opticky fokuzováno a usměrňováno čočkami nebo zrcadly a rozkládáno hranoly. Pro odraz, lom, absorpci a propustnost infračerveného záření platí stejné zákony jako pro světelné záření. **Spektrum infračerveného záření**, vysílané tělesem, závisí na teplotě jeho povrchu. Platí zde *Stefan - Boltzmannův zákon*. Tepelná energie není vyzařována souvisle, nýbrž v kvantech (fotonech). Vyzařování tepelné energie probíhá podle *Planckova kvantového zákona*.

Detektory infračerveného záření je nutno volit podle jeho spektra. Mohou být rozděleny do tří základních skupin:

- tepelné detektory, reagující na tepelné účinky,
- fotografické detektory, reagující na chemické účinky,
- fotoelektrické detektory, založené na fotoelektrickém účinku infračerveného záření.

12.8 CHEMICKÉ METODY ZKOUŠENÍ VLASTNOSTÍ KOVŮ A SLITIN

12.8.1 Analytické metody

Metody analytické chemie zaujímají důležité místo při kontrole čistoty a kvality kovů, slitin a sloučenin. Hlavním úkolem při analýze čistých látek je **kvalitativní a kvantitativní určení obsahu přítomných příměsí a doprovodných prvků** s maximální přesností. Analytické metody se staly tak nejen účinným prostředkem kontroly, ale též nedílnou součástí každé výzkumné nebo průmyslové výrobní praxe vůbec, a to i v jiných oblastech než v ryze chemické výrobě.

Analytické stanovení obsahů prvků ve vzorcích můžeme rozdělit na tyto etapy:

- odběr, úprava a rozklad vzorků,
- dělicí operace na chemické cestě nebo na základě různých fyzikálních principů,
- vlastní stanovení obsahu příměsí, měření určité vybrané fyzikální nebo chemické vlastnosti.

V následující tabulce uvádíme přehled základních analytických metod včetně nejnížší stanovitelné koncentrace prvků v základní matici.

Přehled chemických analytických metod a jejich citlivost

Metoda	Mez použitelnosti [at. %]
Gravimetrie, titrace	až 10^{-2}
Polarografie	až 10^{-5}
Emisní spektroskopie	až 10^{-6}
Plamenná spektrofotometrie	až 10^{-8}
Absorpční spektrofotometrie	až 10^{-6}
Atomová absorpční fotometrie	až 10^{-8}
Fluorimetrie	až 10^{-8}
Hmotnostní spektrometrie	10^{-3} až 10^{-10}
Aktivační analýza	10^{-3} až 10^{-12}

Poznámka: Detailnější popis výše uvedených metod viz Kuchař, L. a Drápala, J. *Metalurgie čistých kovů*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, s. 114-124.

Detailní rozdělení analytických metod:

Emisní spektrální analýza (ES)

Emisní atomová spektrometrie (EAS)

Emisní molekulová spektrometrie (EMS)

Absorpční spektrofotometrie (AS)

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Fluorescenční spektroskopie

rentgenová fluorescenční spektrometrie

atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) – pracuje se ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra.

fluorimetrie

Lokální mikroanalýza

elektronová mikroanalýza

rtg. mikroanalýza

Augerova elektronová spektrometrie (AES) – analýza elektronů emitovaných při vzájemné interakci ionizujícího záření nejčastěji elektronů se vzorkem.

hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) – vznik volných iontů z tuhých látek bombardovaných primárními ionty.

hmotnostní spektrometrie iontového pole – rozdělení jednotlivých součástí vzorku ve formě ionizovaných částic, schopných samostatné existence v plynné fázi.

Princip metody:

– spontánní emise částic (atomů) přijetím nezářivé energie.

– emise záření elektroneutrálních atomů nebo iontů.

– emise záření molekul nebo radikálů.

– absorpce elektromagnetického záření ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra.

– absorpce atomových spekter volnými atomy v plynném stavu, nejčastěji v plameni.

– měření fluorescenčního záření vysílaného analyzovanou látkou.

– vybuzení charakteristického záření pomocí rentgenové lampy nebo svazku elektronů urychlovaných napětím řádově 10 kV.

– pracuje se ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra.

– analyzovanou částicí je molekula, zdrojem ultrafialového záření bývá obvykle rtuťová vysokotlaková výbojka.

– studium chemického složení v mikroobjemu materiálu.

– vakuový rentgenový spektrometr s energetickou disperzí, doplněný rastrovacím elektronovým mikroskopem.

– fokuzovaný svazek elektronů dopadá na určené místo vzorku a vyvolává v něm charakteristické rtg. záření.

– analýza elektronů emitovaných při vzájemné interakci ionizujícího záření nejčastěji elektronů se vzorkem.

– vznik volných iontů z tuhých látek bombardovaných primárními ionty.

– rozdělení jednotlivých součástí vzorku ve formě ionizovaných částic, schopných samostatné existence v plynné fázi.

Radiometrické metody

metody založené na rozptylu a absorpci záření,
radionuklidová rentgenofluorescenční analýza,
metody založené na měření přirozené aktivity,
radioaktivační analýza,
neutronová aktivační analýza (NAA).

Stanovení plynů v kovech

absorpční metody - volumetrie, elektrochemie, fotometrie, termochemie,
spalovací metody - určení objemových změn vzniklých spálením analyzované látky nebo určení tepelného zbarvení chemické reakce probíhající na pevném katalyzátoru (termometrie),
plynová chromatografie - dělicí proces probíhající mezi dvěma nemísitelnými fázemi na základě adsorpce nebo rozdělování,
destilační metody - frakční kondenzace v analytických kolonách,
difuzní metody - dělení izotopů,
měření hustoty - použití plynových vah a efuziometrů nebo měření rychlosti zvuku a interference světla,
magnetometrické metody - zjišťování koncentrace kyslíku v plynech,
měření tepelné vodivosti plynů,
optické metody - absorpční metody pro analýzy neželezných kovů, emisní metody pro analýzu inertních plynů,
hmotová spektrometrie plyných látek,
aktivační neutronová analýza - používá se především ke stanovení kyslíku a dusíku v kovech.

12.8.2 Zhodnocení analytických metod

Nejuniverzálnější metodou analýzy kovů je jiskrová hmotnostní spektrometrie. Během jediné analýzy lze komplexně určit 70 až 75 prvků (příměsí) při mezí citlivosti 10^{-6} až 10^{-8} hm. % a při spotřebě několika miligramů analyzované látky. Pro kvantitativní určení jsou však zapotřebí standardy, které často nebývají k dispozici.

Obvykle se pro analytickou kontrolu kvality čistých kovů používají spektrální a chemické metody. Předností těchto metod je možnost současného určení poměrně velkého počtu 15 až 20 prvků s vysokou citlivostí a jednoduchost provedení analýzy. Jednou z nejcitlivějších metod je aktivační neutronová analýza. Pro stanovení prvků ve střední části periodické soustavy se využívá tepelných neutronů.

Hlavním předpokladem použitelnosti té které analytické metody je především dobrá reprodukovatelnost výsledků. Záleží vždy na tom, k jakému účelu chceme určité metody používat. Důležitá je otázka standardů, kalibrace, přístrojové vybavenosti a možnosti vzniku chyb při přípravě, analýze či vyhodnocování analyzovaných vzorků.

12.9 JINÉ METODY ZKOUŠENÍ VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ

12.9.1 Rezistivita kovů a polovodičů

Elektrický odpor a rezistivita (dříve měrný odpor) jsou důležitými charakteristikami čistoty materiálů, které závisí na složení, fyzikálních vlastnostech a strukturní dokonalosti kovů, slitin, elementárních polovodičů nebo jejich sloučenin. Určení rezistivity nám dává důležité informace o dané látce, o její elektronové struktuře, o fázových změnách, případně i o typu magnetického uspořádání. Předností je poměrně snadná měřitelnost rezistivity a vysoká relativní přesnost měření, která dosahuje řádově až 10^{-6} . Stanovuje se však vždy pouze sumární vliv přítomných příměsí na elektrické vlastnosti materiálu.

U polovodičových materiálů, kde požadavky na čistotu jsou enormně vysoké a sumární obsah přítomných nečistot bývá nižší než 10 ppm, nelze již použít přímých analytických metod k jejich určení. Kromě toho záměrným mikrolegováním polovodičů získáváme elektronový nebo děrový typ vodivosti, přičemž nás v první řadě zajímá koncentrace a rozložení nositelů náboje (homogenita krystalu), jejich pohyblivost a doba života minoritních nosičů. Pro tyto účely se osvědčily metody **měření rezistivity** (nebo konduktivity) polovodičů, **měření Hallova napětí**, resp. Hallovy konstanty pro určení typu a koncentrace nositelů proudu v polovodičích.

Pro měření rezistivity polovodičů se používá nejčastěji kompenzační čtyřbodová nebo dvoubodová metoda. Z velikosti proudu protékajícího polovodičem, geometrických rozměrů vzorku a z úbytku napětí mezi měřicími elektrodami, vzdálenými od sebe o definovanou délku, se určí rezistivita. Takto naměřená hodnota slouží pro přímý výpočet koncentrace majoritních nositelů proudu.

Při hodnocení stupně čistoty a dokonalosti struktury kovových krystalů se používá metoda měření reziduální (zbytkové) rezistivity při teplotě 0 K, resp. poměr rezistivity při pokojové teplotě 295 K a teplotě kapalného helia

4,2 K. Zbytková rezistivita, která se objevuje u všech látek, je způsobena poruchami krystalové mřížky (vakance, dislokace ...) a přítomností příměsových a nežádoucích prvků – viz kap. 1.5. Na hodnotu zbytkové rezistivity má také vliv strukturní nehomogenita vzorku, vnitřní pnutí apod.

Měření rezistivity kovů se dnes většinou provádí pomocí kontaktní potenciometrické nebo bezkontaktní metody. K nedostatkům kontaktní čtyřbodové metody patří vysoká citlivost na podmínky experimentu, kvalita pájených kontaktů, tvar a vnější defekty vzorku. Negativně se projevuje i vliv supravodivých příměsí a sloučenin v základním kovu. Přesto však tato metoda našla rychlé uplatnění při komplexním a expresním určení kvality krystalů a monokrystalů a jejich poměrné čistoty vzhledem k etalonům. U bezkontaktních metod jsou kladeny vysoké nároky na použité přístroje a zařízení. Metoda střídavé magnetizace je založena na změně impedance cívky při zasouvání kovového jádra. Měřený vzorek se vloží do magnetického pole vytvořeného cívkou napájenou proudem určité frekvence. Ve vzorku se indukují vířivé proudy, které ovlivňují hlavní budící tok cívky, což se projeví změnou impedance cívky proti naměřeným hodnotám bez vzorku. Velikost této změny je závislá na rezistivitě a geometrických rozměrech vzorku.

12.9.2 Metody studia struktury a dokonalosti krystalů

Ke studiu struktury, krystalografické orientace a dokonalosti kovových krystalů se používá řada metod:

- metalografické studium makro- a mikrostruktury krystalů pomocí světelných optických mikroskopů,
- elektronová mikroskopie pomocí emisních a rastrovacích elektronových mikroskopů,
- rentgenová difraktografie pro stanovení orientace krystalů, typů fází a mřížkových parametrů,
- rentgenová topografie ke studiu struktury a dokonalosti krystalů.

Pomocí **optických metalografických mikroskopů** (rozlišovací schopnost do 0,2 μm) lze pozorovat tyto základní detaily struktury krystalů: tvar a rozměry zrn, jejich dendritickou či jinou nehomogenitu, tvar a charakter rozložení leptacích obrazců, vměstků, dvojčat; lze provádět zkoušky mikrotvrdosti. Ve speciálních tepelných komůrkách je možno přímo sledovat procesy rekrystalizace a fázové transformace, procesy krystalizace, růst zrn apod. Existuje celá řada leptacích postupů, pomocí nichž lze odhalit hranice zrn a subzrn, dendritickou, buněčnou či jinou mikrostrukturu či substrukturu, růstové dislokace i dislokace vzniklé při plastické deformaci. Metoda "barevného leptání", která spočívá v elektrolytické oxidaci povrchu výbrusu ve speciálních roztocích nebo pomocí iontového leptání, se využívá k identifikaci orientace zrn a textur nebo nekovových vměstků v krystalech.

U elektronových mikroskopů je světelné záření nahrazeno svazkem elektronů, který dopadá na preparát a zčásti jím proniká, přičemž nastává rozptyl a difrakce elektronů nebo může dojít k odrazu elektronů. **Transmisní elektronové mikroskopy** mají při urychlovacím napětí od 100 kV do 1 MV rozlišovací schopnost až 0,35 nm. Jako preparátu se používá replik (otisků nebo tenkých fólií). Tyto přístroje se uplatňují při studiu různých defektů, dislokací, vměstků a precipitátů. U **rastrovacích elektronových mikroskopů** se úzký svazek elektronů posouvá v řádcích po preparátu. Po dopadu elektronů na vzorek dochází jednak k jejich odrazu, jednak ke vzniku sekundárního elektronového nebo rtg. záření. Hlavní výhodou řádkovacích elektronových mikroskopů je, že nepotřebují téměř žádnou přípravu preparátů a umožňují dosáhnout velké hloubky ostrosti obrazu povrchu studovaných objektů. Mohou být doplněny **rentgenovým spektrografem** ke zjištění rozložení jednotlivých prvků ve vzorku, příp. **elektronovým mikroanalyzátorem**.

Rentgenová difraktografie se zakládá na ohybu neboli difrakci rtg. záření při jeho dopadu na zkoušený kov a umožňuje zjišťovat uspořádání atomů v mřížce kovu a stanovit velikosti parametrů mřížky s poměrně velkou přesností. Podle použité metody se pracuje buď s monochromatickým nebo polychromatickým rentgenovým zářením. Nejpoužívanější metody elektronové difraktografie:

- **Laueho metoda** - určení krystalových os v kovových krystalech,
- **metoda zpětného odrazu** - zjišťování parametrů mřížky z Braggovy rovnice, vnitřního pnutí, deformace mřížky kovu, orientace krystalu,
- **metoda Debye - Scherrerova** - zjišťování typu mřížky u práškových materiálů a polykrystalických kovů, rozlišování krystalické a amorfni struktury, identifikace různých druhů krystalů, kvalitativní a kvantitativní analýza.

K přímým metodám sledování defektů v krystalech patří **rentgenová difrakční topografie**, která se využívá ke studiu dislokační struktury polovodičových krystalů s nízkou hustotou dislokací. **Metoda Bergova - Barrettova** na odraz umožňuje určit rozměry subzrn monokrystalů a jejich úhlovou desorientaci, zkoumat plastickou deformaci a stabilitu struktury krystalů. **Langova metoda** na průchod se používá k určení průměrné hustoty dislokací (např. u křemíku).



Shrnutí pojmů – kap. 12

Konstrukční materiál.

Železo – vlastnosti, slitiny, aplikace. Ferit, austenit, cementit, ocel, litina, fázový diagram Fe – C, rozdělení ocelí do tříd.

Kobalt – vlastnosti, slitiny, aplikace.

Nikl – vlastnosti, slitiny, aplikace.

Chrom – vlastnosti, slitiny, aplikace.

Mangan – vlastnosti, slitiny, aplikace.

Konstrukční (technická) keramika – silikátová, oxidická, neoxidická.

Kompozitní materiály (kompozity) – matrice, výztuž, vláknové (whiskery) a částicové kompozity, mikro- a nanokompozity, strukturní pěny, metamateriály, uhlíkové kompozity.

Materiály s tvarovou pamětí – adaptronika, optosenzor, SMA, NITINOL. Martenzitická transformace, superelastická, pseudoplastická, jednocestná a dvoucestná paměť, aplikace.

Zkoušky mechanických vlastností kovů – pevnost, tvárnost, houževnatost, křehkost, žáropevnost, tvrdost, odolnost proti únavě. Z

koušky – statické, dynamické, cyklické, tahem, tlakem, ohybem, krutem, střihem.

Zkouška tahem – zkušební tyč, pracovní diagram zkoušky tahem, Hookův zákon, mez úměrnosti, mez pružnosti, mez kluzu, mez pevnosti, tažnost, kontrakce.

Zkouška tečení – creep.

Zkouška vrubové houževnatosti – Charpyho kladivo, U vrub, V vrub, Vidalova křivka, lom - křehký, houževnatý, transkrystalický, mezikrystalický.

Zkouška únavy – cyklické namáhání, Wöhlerova křivka, únavový lom.

Zkoušky tvrdosti – podle Brinella, Vickerse, Rockwella, indentor.

Technologické zkoušky materiálu – zkoušky lámavosti, pěchování, hloubením plechu podle Erichsena, zkoušky drátu, trubek, pružin, kolejnic, tvářitelnost za tepla.

Nedestruktivní zkoušky materiálu – prozařování rentgenovým zářením, zářením gama, magnetické polévací nebo práškové metody, magneto-fluorescenční metody, kapilární metody, ultrazvukové metody, metody vířivých proudů, metody infračerveného záření.

Chemické analytické metody.

Fyzikální metody – měření rezistivity.

Strukturní analýza – optická mikroskopie, elektronová mikroskopie, rentgenová difrakografie.



Otázky – kap. 12

1. Které kovy se používají nejčastěji jako konstrukční materiál?
2. Jaké typy mřížek má železo?
3. Jaký je rozdíl mezi feritem, austenitem a cementitem?
4. Jaký je rozdíl mezi ocelí a litinou?
5. Popište rovnovážný fázový diagram železo – uhlík (obr. 12.1)
6. Které prvky jsou v železe škodlivé?
7. Které prvky se používají v železe jako legující?
8. Jaké slitiny železa znáte a kde se používají?
9. Jaký je rozdíl mezi invarem, kovarem a platinitem?
10. Kobalt – vlastnosti, slitiny, aplikace.
11. Nikl – vlastnosti, slitiny, aplikace.
12. Chrom – vlastnosti, slitiny, aplikace.
13. Mangan – vlastnosti, slitiny, aplikace.
14. Vyjmenujte nejznámější druhy keramických konstrukčních materiálů a kde se používají?
15. Definujte kompozitní materiál (kompozit) a z jakých fází se skládá?
16. Jaký je rozdíl mezi maticí a výztuží u kompozitních materiálů?
17. Jaké materiály se používají jako matrice u kompozitních materiálů?
18. Jakou morfologii má zpevňující fáze u kompozitních materiálů?
19. Uveďte příklady kompozitních materiálů a jejich aplikace.
20. Jaký je rozdíl mezi vláknovými, částicovými, mikro- a nanokompozity?
21. Co jsou to metamateriály a jaké mají významné vlastnosti?
22. Co jsou to uhlíkové kompozity a kde se používají v praxi?

23. Definujte jev tvarové paměti.
24. Co je to NITINOL, jeho vlastnosti a aplikace?
25. Jaká je fyzikální podstata jevu tvarové paměti?
26. Vysvětlete princip jednocestné a dvoucestné tvarové paměti.
27. Jaký je rozdíl mezi superelasticitou a pseudoplasticitou?
28. Základní rozdělení zkoušek mechanických vlastností kovů.
29. Popište zkoušku tahem, pracovní diagram zkoušky tahem, Hookův zákon.
30. Zakreslete do pracovního diagramu zkoušky tahem mez úměrnosti, pružnosti, kluzu a pevnosti.
31. Popište zkoušku tečení (creep).
32. Popište zkoušku vrubové houževnatosti, Charpyho kladivo, Vidalova křivka.
33. Popište zkoušku únavy, Wöhlerova křivka.
34. Popište zkoušky tvrdosti podle Brinella, Vickerse, Rockwella.
35. Vyjmenujte technologické zkoušky materiálu.
36. Vyjmenujte nedestruktivní zkoušky materiálu a popište princip tří z nich.
37. Vyjmenujte chemické analytické metody.
38. Popište princip metody měření rezistivity kovů a polovodičů.
39. Jaké znáte metody strukturní analýzy?
40. Jaké znáte metody stanovení orientace monokrystalů?
- 41.



Test znalostí – kap. 12

- T366. Mezi obecné (těžké) kovy se střední teplotou tání nepatří:
 a) Cr b) Mn c) Fe d) Ni e) Cu
- T367. Elektronovou konfiguraci $[\text{Ar}] 3d^6s^2$ má prvek:
 a) Cr b) Mn c) Fe d) Ni e) Cu
- T368. Tuhý roztok železa γ se označuje jako:
 a) ferit b) perlit c) cementit d) austenit e) martenzit
- T369. Tuhý roztok železa α se označuje jako:
 a) ferit b) perlit c) cementit d) austenit e) martenzit
- T370. Důležitá složka oceli – intersticiální sloučenina Fe_3C se nazývá:
 a) ferit b) perlit c) cementit d) austenit e) martenzit
- T371. Mezi škodlivé prvky v ocelích patří:
 a) Mn b) W c) Si d) S e) P
- T372. Mezi doprovodné prvky v ocelích patří:
 a) Mn b) W c) Si d) S e) P
- T373. Korozivzdorné (nerez) oceli obsahují prvky $\text{Fe} + \text{C} +$:
 a) Mn + Si b) Ni + Co c) Cr + Ni d) Mn + Ni e) Mn + Mo
- T374. Chemické složení slitiny platinit je:
 a) Fe-Ni6-Pt10 b) Fe-Mn48-Pt10 c) Fe-Ni48-Pt2 d) Fe-Mn48-Pt2 e) Fe-Ni48
- T375. Mezi keramické konstrukční materiály patří:
 a) korund Al_2O_3 b) křemenné sklo SiO_2 c) karbid křemíku SiC d) nitrid křemíku Si_3N_4 e) karbid boru B_4C
- T376. Matrice v kompozitních materiálech tvoří:
 a) spojitou fázi b) nespojitou fázi c) výztuž d) zpevňující fázi e) rozhraní fází
- T377. Podle materiálu matrice (základní spojitá fáze) existují kompozity:
 a) kovové b) polymerní c) keramické d) magnetické e) vláknové
- T378. Podle geometrické charakteristiky dispergované fáze v matrici mohou být kompozity:
 a) disperzní b) vláknové c) částicové d) polymerní e) keramické
- T379. Anglická zkratka SMA zahrnuje materiály:
 a) kompozitní b) s tvarovou pamětí c) nanomateriály d) tekuté krystaly e) supravodiče
- T380. U materiálů, které vykazují tvarovou paměť, dochází k fázové transformaci:
 a) ferit-perlit b) ferit-austenit c) martenzit-ferit d) martenzit-austenit e) martenzit-bainit
- T381. Při martenzitické transformaci dochází u materiálů s tvarovou pamětí ke vzniku:
 a) dislokací b) austenitu c) dvojčat d) bikrystalů e) nových zrn
- T382. Teplota počátku přeměny austenitu na martenzit při ochlazování má označení
 a) M_s b) M_f c) M_b d) A_s e) A_f
- T383. Nejznámější slitina, u které dochází k jevu tvarové paměti za pokojových teplot je:
 a) platina b) platinit c) nitinol d) silumin e) Fe-Mn-Si

- T384. Superplasticita se vyskytuje po mechanickém namáhání slitiny při teplotě:
a) nižší než A_f b) vyšší než A_f c) nižší než A_s d) vyšší než M_s e) nižší než M_s
- T385. Dvojcestná mechanická paměť se využívá ve spojení s R-fází ve slitině:
a) platinol b) platinit c) nitinol d) silumin e) Fe-Mn-Si
- T386. Mezi mechanické zkoušky materiálu podle stavu napjatosti patří zkouška:
a) jednoosým tahem b) tvrdosti c) krutem d) únavy e) ohybem
- T387. Mezi zkoušky mechanických vlastností kovů nepatří zkouška:
a) vrubové houževnatosti b) tahová c) obrobitelnosti d) creepová e) Erichsenova
- T388. Při zkoušce materiálu v tahu lze stanovit:
a) mez kluzu b) Hookovu konstantu c) Youngův modul pružnosti d) mez tečení e) kontrakci
- T389. Z Hookova zákona lze určit modul pružnosti:
a) v tahu b) v tlaku c) v krutu d) v střihu e) v ohybu
- T390. Zkouška vrubové houževnatosti umožňuje určit:
a) mez pevnosti a kluzu b) tvrdost materiálu c) creepové vlastnosti
d) teplotu přechodu houževnatý - křehký lom e) schopnost plastické deformace kovu
- T391. Vrubovou houževnatost vyjadřujeme v jednotkách:
a) $[MJ \cdot m^{-1}]$ b) $[MJ \cdot m^{-2}]$ c) $[MJ \cdot m^{-3}]$ d) $[MJ \cdot kg^{-1}]$ e) $[MJ \cdot s^{-1}]$
- T392. Zkouška deformace materiálu při vyšších teplotách se nazývá:
a) zkouška tečení (creep) b) zkouška vrubové houževnatosti c) zkouška únavy
d) zkouška hlubokotažnosti e) termická analýza
- T393. K zkoušení tvrdosti materiálů se používá metoda:
a) Sharpyho b) Vickersova c) Arrheniova d) Brinellova e) Bridgmanova
- T394. Mezi zkoušky tvrdosti materiálu nepatří metoda:
a) Brinellova b) Wöhlerova c) Vickersova d) Hookova e) Rockwellova
- T395. Při zkoušce tvrdosti podle Vickerse se jako indenter používá:
a) zakalená ocelová kulička b) diamantová kulička c) zakalený ocelový kužel
d) třiboký diamantový jehlan e) čtyřboký diamantový jehlan
- T396. Výsledkem zkoušky únavy se získá:
a) pracovní diagram b) Vidalova křivka c) Wöhlerova křivka
d) Sharpyho diagram e) Rockwellova křivka
- T397. Mezi technologické zkoušky materiálu nepatří:
a) zkouška hlubokotažnosti b) zkouška vrubové houževnatosti c) zkouška tvrdosti
d) zkouška lámavosti e) zkouška ultrazvukem
- T398. Mezi nedestruktivní zkoušky materiálu nepatří:
a) zkouška podle Erichsena b) kapilární metody c) ultrazvukové metody
d) prozařování rentgenovým zářením e) magnetické metody polévací nebo práškové
- T399. Pro chemickou analýzu prvků se používá metoda:
a) diferenciální termická analýza b) rezistometrie c) rtg. difraktografie
d) atomová absorpční fotometrie e) emisní spektrální analýza
- T400. Pro určení orientace monokrystalů se používá metoda:
a) transmisní elektronová mikroskopie b) Langova metoda na průchod c) Laueho metoda zpětného odrazu
d) metoda Bergova-Barrettova e) metoda Debye-Scherrerova



1.4. Klíč k řešení testů – otázky 1 až 200

	a	b	c	d	e
T1	X				
T2			X		
T3	X				
T4			X		
T5					X
T6		X			
T7			X		
T8			X		
T9					X
T10	X				
T11			X		
T12	X				
T13			X		
T14					X
T15			X		
T16			X		
T17	X				
T18		X			
T19			X		X
T20		X			
T21		X			
T22	X				
T23	X	X		X	
T24				X	
T25		X			
T26				X	
T27					X
T28		X			
T29				X	
T30				X	
T31			X		
T32			X		
T33			X		
T34	X				
T35	X	X			X
T36			X	X	
T37			X		
T38			X		
T39	X				
T40				X	
T41					X
T42			X		
T43				X	
T44				X	
T45			X		
T46		X			
T47			X		
T48	X				
T49				X	
T50					X

	a	b	c	d	e
T51					X
T52		X			
T53	X		X		
T54	X				
T55			X		
T56			X	X	X
T57	X				
T58			X		
T59			X		
T60	X				
T61		X			
T62	X				
T63		X			
T64	X				
T65	X	X	X		
T66	X		X		
T67		X			X
T68	X	X	X		
T69		X			
T70			X		
T71			X		X
T72				X	
T73					X
T74			X	X	
T75				X	
T76				X	
T77		X			
T78			X		
T79				X	
T80				X	
T81	X				
T82		X			
T83	X				
T84		X		X	
T85					X
T86			X		
T87		X			
T88			X	X	X
T89	X			X	
T90		X	X		
T91			X		
T92		X			
T93		X			
T94		X			X
T95	X				
T96				X	
T97				X	X
T98			X		
T99	X				
T100	X				

	a	b	c	d	e
T101		X			
T102	X				
T103		X			
T104					X
T105		X			
T106	X			X	
T107			X		
T108		X			
T109			X		
T110		X			
T111					X
T112		X		X	X
T113	X				X
T114		X	X		X
T115			X		X
T116		X			
T117			X		
T118	X				
T119			X		
T120		X			
T121					X
T122	X				
T123			X		
T124					X
T125			X		
T126	X				
T127				X	
T128	X			X	
T129	X				
T130			X		
T131					X
T132					X
T133			X	X	
T134					X
T135				X	
T136		X			X
T137					X
T138	X				
T139			X		
T140			X		
T141	X				
T142			X		
T143	X	X			X
T144					X
T145		X			
T146				X	
T147			X		
T148	X		X		
T149			X		
T150					X

	a	b	c	d	e
T151	X				
T152		X			
T153			X		
T154		X			
T155		X			X
T156					X
T157					X
T158			X		
T159		X	X	X	
T160	X			X	
T161	X				
T162			X		
T163			X		
T164	X				
T165			X		
T166	X				
T167				X	
T168			X		
T169	X				
T170				X	
T171				X	
T172			X		
T173		X			X
T174			X		
T175			X		X
T176				X	
T177					X
T178	X				X
T179					X
T180		X			
T181	X				
T182	X				
T183			X		
T184		X			
T185				X	
T186			X		
T187			X		
T188	X				
T189		X			
T190	X	X			X
T191		X		X	X
T192			X		X
T193					X
T194	X			X	X
T195		X			
T196				X	
T197			X		
T198		X			
T199			X	X	
T200					X



Klíč k řešení testů – otázky 201 až 400

	a	b	c	d	e
T201	X	X			
T202	X	X	X		
T203			X		
T204				X	
T205	X			X	X
T206			X		
T207	X				
T208				X	X
T209	X				
T210		X			
T211				X	
T212			X		X
T213	X				
T214					X
T215				X	
T216			X		
T217		X		X	X
T218					X
T219					X
T220	X				
T221					X
T222			X	X	
T223	X				X
T224			X		
T225	X				
T226		X			
T227			X		
T228				X	
T229					X
T230	X		X		X
T231		X		X	
T232		X			
T233			X	X	
T234			X		
T235		X			
T236		X			
T237			X		
T238					X
T239		X	X	X	X
T240		X	X		
T241				X	
T242	X				
T243				X	
T244				X	
T245					X
T246		X	X		
T247	X				
T248		X			
T249					X
T250					X

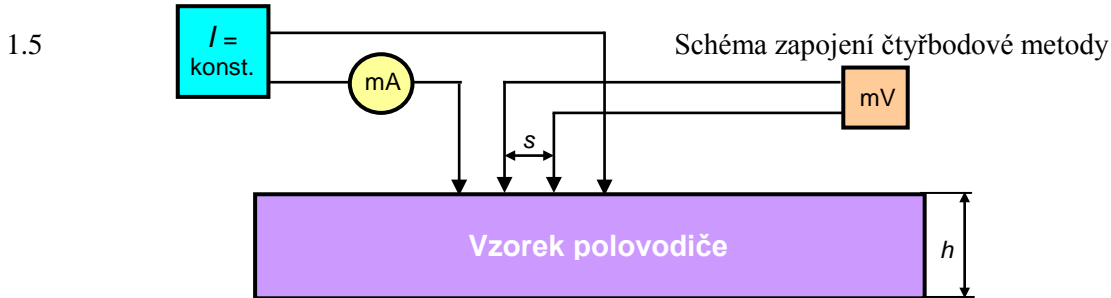
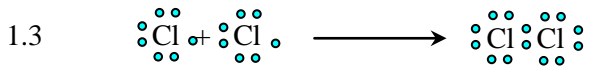
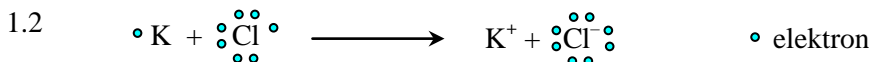
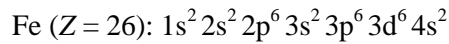
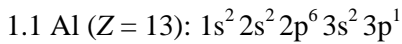
	a	b	c	d	e
T251		X			
T252			X		
T253					X
T254					X
T255					X
T256			X		
T257	X				
T258				X	
T259	X		X		
T260	X				X
T261				X	
T262					X
T263		X			
T264	X				
T265	X				
T266				X	
T267	X				
T268	X				
T269				X	
T270				X	
T271				X	
T272			X		
T273	X				
T274		X			
T275					X
T276				X	
T277			X		
T278	X				
T279				X	
T280				X	X
T281					X
T282			X		
T283	X				
T284			X		
T285			X		
T286		X			
T287	X		X		
T288					X
T289	X				
T290			X		
T291		X			
T292			X		
T293			X		
T294				X	
T295				X	
T296					X
T297					X
T298				X	
T299				X	
T300		X			

	a	b	c	d	e
T301	X				
T302			X		X
T303	Y				
T304	N				
T305	X				
T306					X
T307		X			
T308					X
T309		X			
T310			X		
T311					X
T312			X	X	
T313			X		
T314					X
T315				X	
T316	X				
T317		X			
T318	X				
T319			X		
T320	X	X	X		
T321	X			X	
T322			X		
T323	X	X	X		X
T324					X
T325		X			X
T326					X
T327	X	X			X
T328	X	X		X	X
T329			X		
T330	X	X			
T331				X	
T332	X				
T333	X				
T334		X			
T335			X		
T336	X				
T337					X
T338		X		X	
T339				X	
T340	X				X
T341		X			
T342	X				X
T343			X	X	X
T344				X	
T345	X				X
T346	X			X	
T347		X	X	X	X
T348			X	X	X
T349				X	X
T350	X			X	X

	a	b	c	d	e
T351		X			
T352	X				
T353	X				
T354			X		
T355	X				
T356		X		X	
T357					X
T358			X	X	
T359		X			
T360		X	X		
T361	X				
T362	X				
T363			X		
T364			X		
T365				X	
T366	X				
T367			X		
T368				X	
T369	X				
T370			X		
T371				X	X
T372	X	X	X		
T373			X		
T374					X
T375	X		X	X	X
T376	X				
T377	X	X	X		
T378	X	X	X		
T379		X			
T380				X	
T381			X		
T382	X				
T383			X		
T384		X			
T385			X		
T386	X		X	X	X
T387			X	X	X
T388	X		X	X	X
T389	X				
T390				X	
T391		X			
T392	X				
T393		X		X	
T394		X		X	
T395					X
T396			X		
T397		X	X		X
T398	X				
T399				X	X
T400		X	X		



KLÍČ K ŘEŠENÍ VÝPOČETNÍCH ÚLOH



2.1 $n_1 = 2$, mřížka KSC, modifikace α -Fe.

2.2 1) $d = 1,545 \cdot 10^{-10}$ m; 2) $r = 7,725 \cdot 10^{-11}$ m; 3) $n_1 = 8$; $n = 1,761 \cdot 10^{23}$ cm⁻³; 4) $\rho = 3,512$ kg·dm⁻³.

2.3
$$f = \frac{n_1 V_1}{V_o} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{3}}{4} a)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi$$

2.4 $a = 4,049 \cdot 10^{-10}$ m.

2.5 Úhel mezi rovinami (321) a (311) je 14,76°.

Úhel mezi směry <110> a <111> je 35,26°.

2.6 $n_{(100)} = 1,699 \cdot 10^{19}$ m⁻².

2.7 $a = 5,991 \cdot 10^{-10}$ m.

2.8 $\omega = 50^\circ 48' 18''$.

2.9 Al – KPC; $a = 4,050 \cdot 10^{-10}$ m.

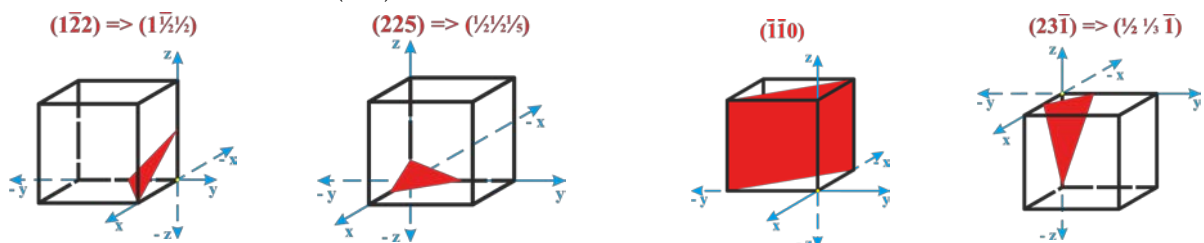
2.10 Au – KPC; nejhustěji obsazené směry jsou typu [110]; úhel mezi směry <110> a <101> je 60°.

2.11 Ag – KPC; nejhustěji obsazené roviny jsou typu {111}; úhel mezi rovinami typu {111} je 70,53°.

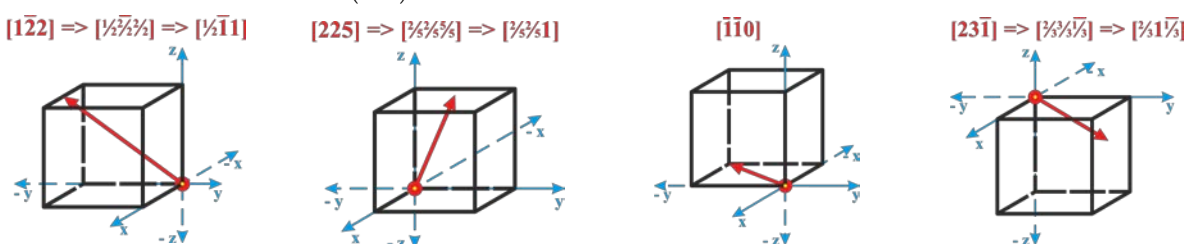
2.12 V kubické mřížce leží nejbližší atomy na prostorové úhlopříčce – viz obr. 2.2. Za použití Pythagorovy věty odvodíme, že $d = a \sqrt{3}/4 = 1,545 \cdot 10^{-10}$ m.

2.13 Použijeme rovnice z tab. 2.2. $d_{(KSC)} = 3,090 \cdot 10^{-10}$ m; $d_{(KPC)} = 2,523 \cdot 10^{-10}$ m; $d_{(diamant)} = 1,545 \cdot 10^{-10}$ m.

2.14 a) Krystalografické roviny: $(\bar{1}\bar{2}\bar{2})$, (225), $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(23\bar{1})$



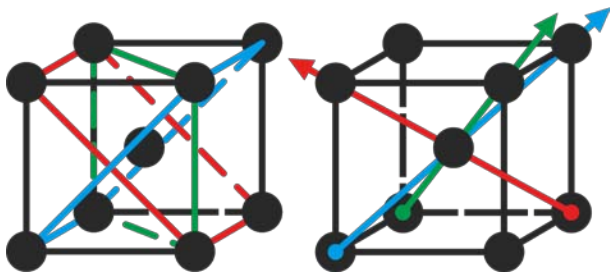
2.14 b) Krystalografické směry: $(\bar{1}\bar{2}\bar{2})$, (225), $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(23\bar{1})$.



2.15 Nej hustěji obsazené směry a roviny v KSC mřížce.

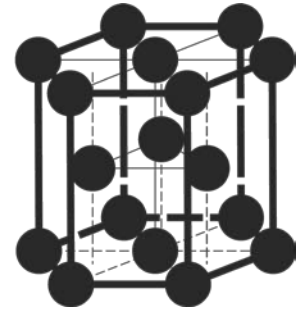
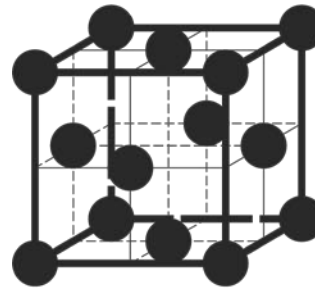
2.17 KPC mřížka

HTU mřížka



{110}

[111]



2.21 Objem jedné krychličky (elementární buňky) křemíku $V_o = a^3 = (5,43 \cdot 10^{-8})^3 = 1,601 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.

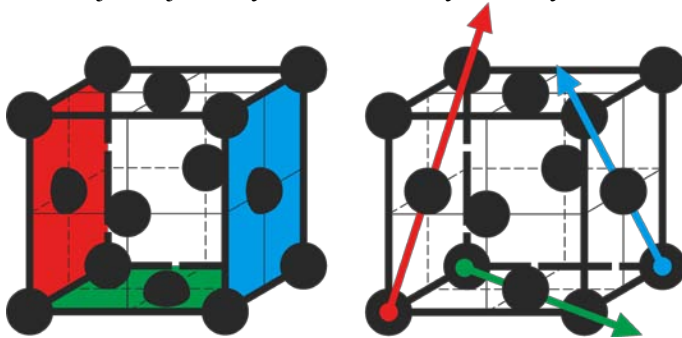
V 1 cm^3 se nachází $n_b = 1/V_o = 1/1,601 \cdot 10^{-22} = 6,246 \cdot 10^{21}$ krychliček Si.

1 krychlička Si je tvořena $n_1 = 8$ atomy.

Celkový počet atomů Si v 1 cm^3 bude $n = n_1 n_b = 8 \cdot 6,246 \cdot 10^{21} = 4,997 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

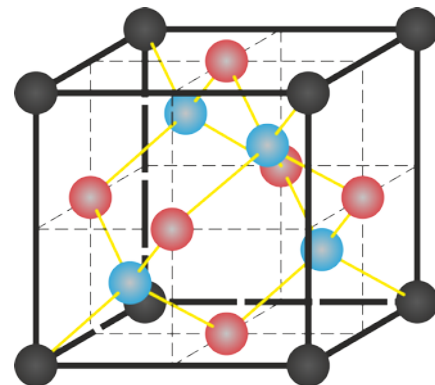
2.18 Nej hustěji atomy obsazené směry a roviny v Cu.

2.19 Mřížka Si.

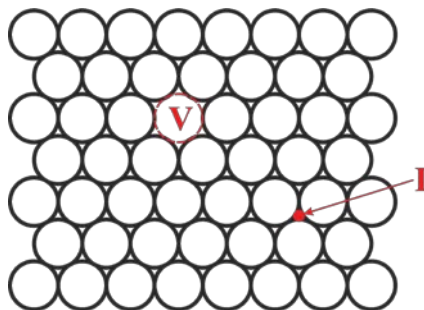


{100}

[110]



2.20 Vakantní místo a intersticiální atom v KPC mřížce.



3.1 SiO_2 – 33,3 at.% Si + 66,7 at.% O;

46,7 hm.% Si + 53,3 hm.% O.

MnO – 50 at.% Mn + 50 at.% O;

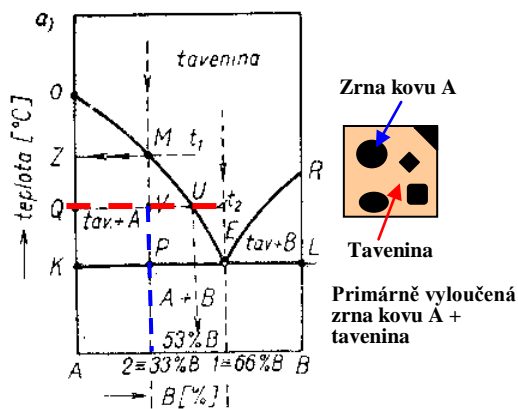
88,1 hm.% Mn + 11,9 hm.% O.

Cr_7C_3 – 70 at.% Cr + 30 at.% C;

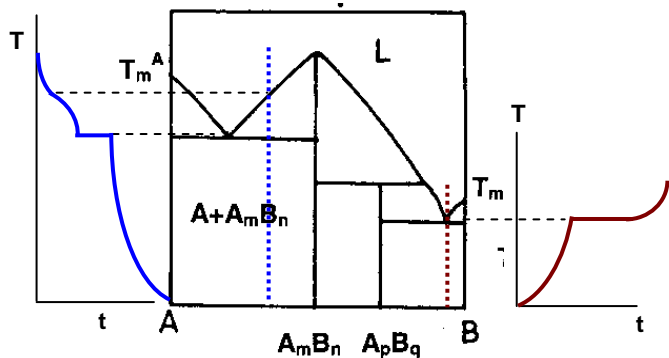
91 hm.% Cr + 9 hm.% C.

$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ – 42,86 at.% Fe + 42,86 at.% W + 14,28 at.% C; 63,6 at.% Fe + 31,9 at.% W + 4,5 at.% C.

3.2

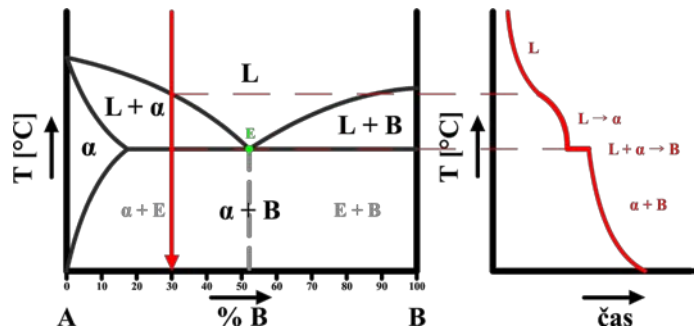
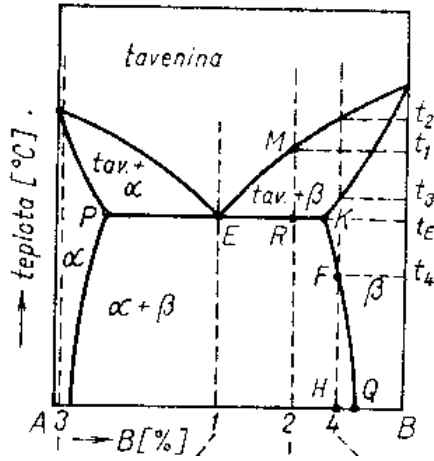


3.4

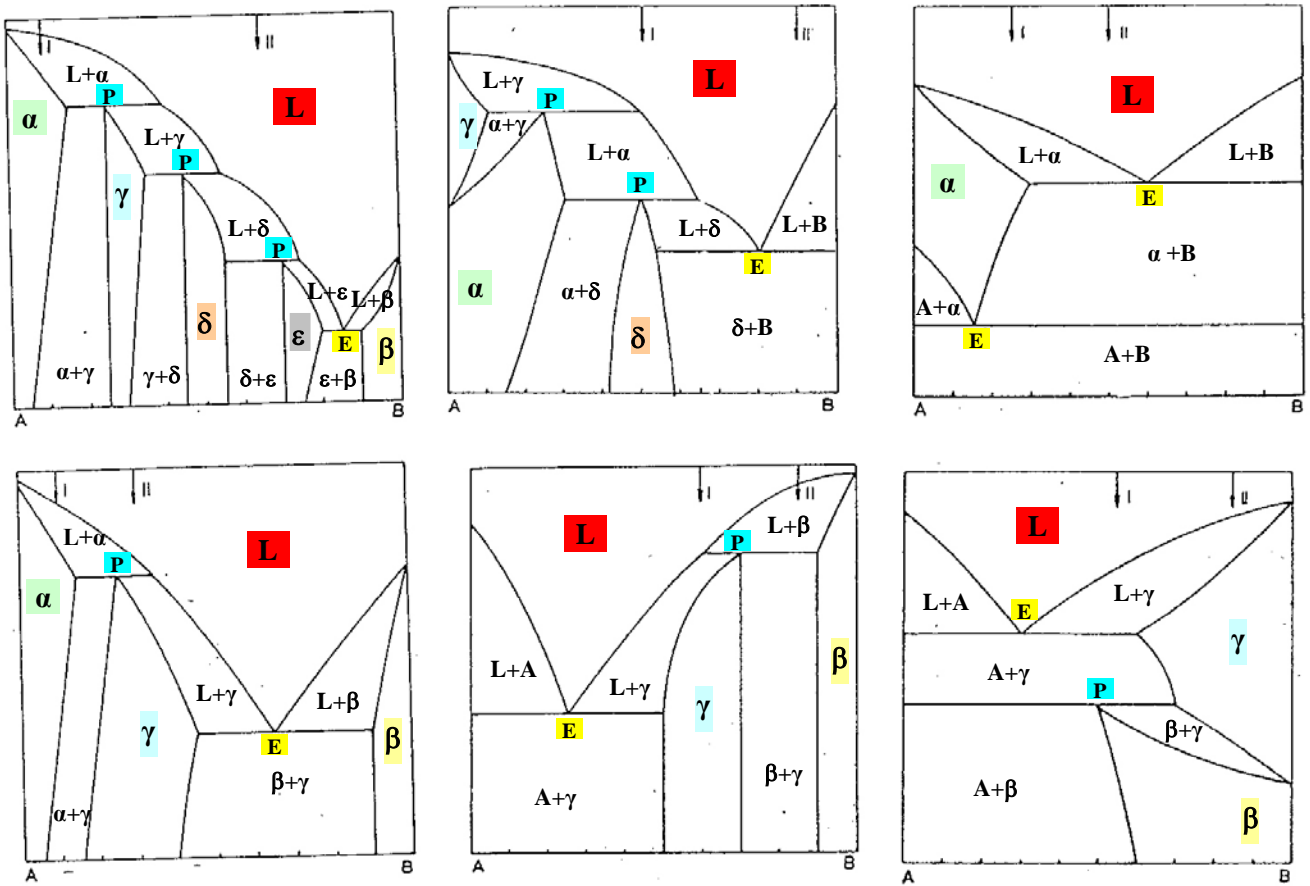


3.3 Množství eutektika je $100 \cdot RK/EK = 14,3 \%$.

3.5



3.6



7.1 $B = 0,402 \text{ T}; \quad J = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ Wb m}^{-2}$.

7.2 $B = 1,26 \text{ T}; \quad J = 3,63 \cdot 10^{-5} \text{ Wb m}^{-2}$.

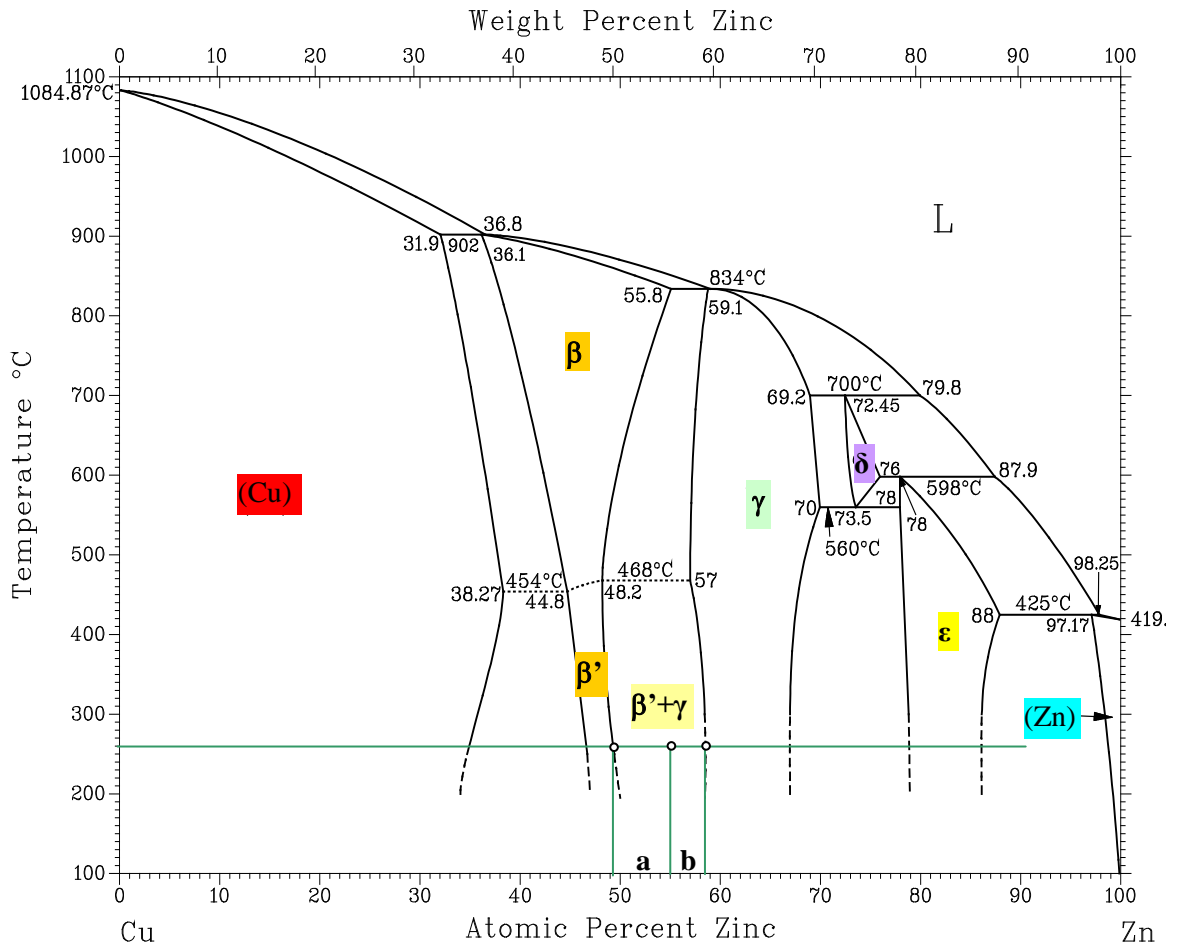
7.3 $N = 80$.

7.4 $A_L = 0,4 \text{ nH}; \quad a = 50000$.

7.5 $L = 0,605$.

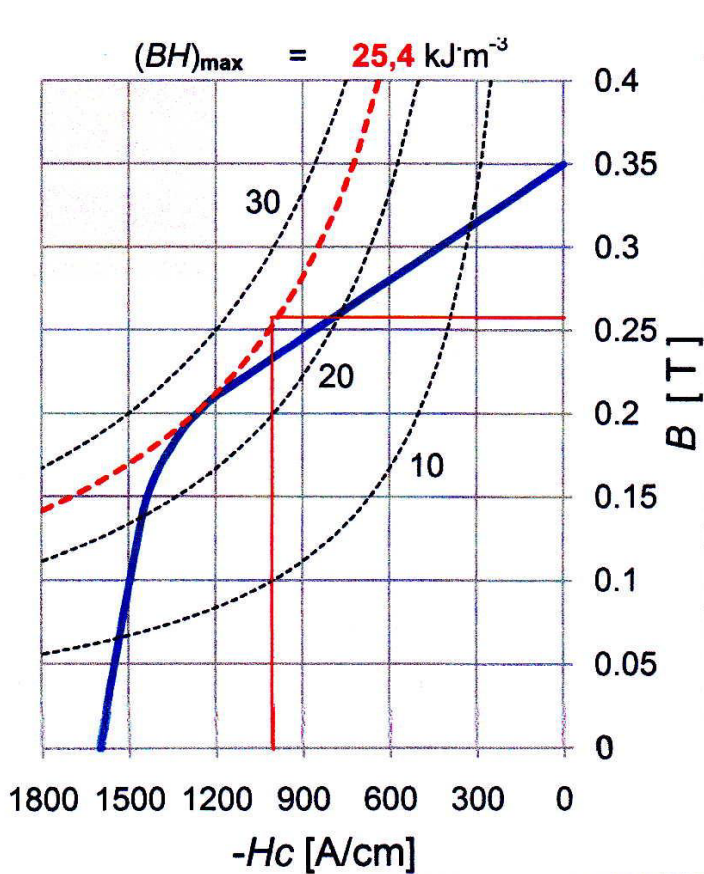
7.6 Plocha hysterezní smyčky je 10,337 (výpočet pomocí integrace obou rovnic).

3.7



$\beta' = 100 b / (a+b) = 100 \cdot 3,5 / 9,25 = 38 \%$ $\gamma = 100 a / (a+b) = 100 \cdot 5,75 / 9,25 = 62 \%$

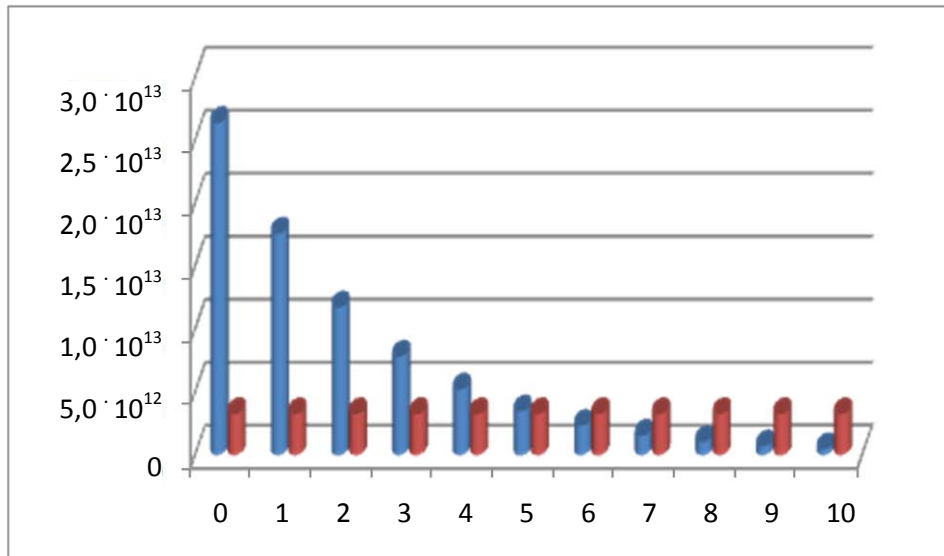
7.7 $(BH)_{\max} = 25,4 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.



9.1 Rovnici (8.3) upravíme do tvaru $\frac{1-k_{ef}}{k_{ef}} = \frac{1-k_o}{k_o} \exp(-v \frac{\delta}{D_L})$ a provedeme logaritmování. Po regresi získáme:

$$k_o = 0,39; \quad \delta / D_L = 38.$$

9.2 $n = 10$.



9.3 $N_{D1} = 1,54 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$; $N_{D2} = 8,72 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$; $N_A(0) = 8,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$; $N_D(0) = 2,76 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

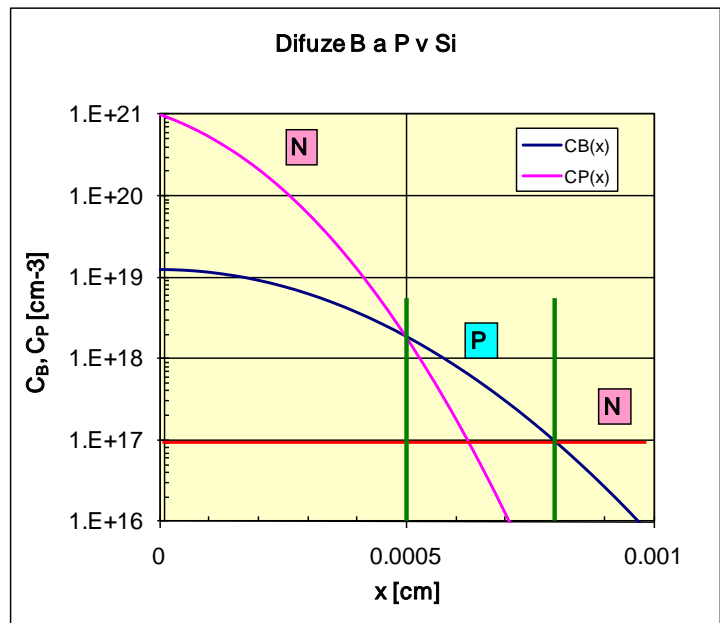
9.4 $g = 78,2 \%$.

9.5 $k_{ef} = 0,31$; $N_{D0} = C_o = 2,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

9.6 $\rho_P = 0,328 \Omega \text{ cm}$; $\rho_N = 0,16 \Omega \text{ cm}$.

9.7

Variablní:	Bor	Fosfor
Teplota [°C]	1250	1100
DT [cm ² /s]	1.47E-12	9.00E-13
t [s]	22500	14300
t [h]	6.25	3.97
c_o , resp. q_s	4.00E+15	1.00E+21
$q_s/\text{sqrt}(\pi D t)$	1.24E+19	



SEZNAM DOPORUČENÉ LITERATURY

- Hassdenteufel a kol.: *Elektrotechnické materiály*. ALFA-SNTL. Bratislava 1978.
- Matějka, Brzobohatý: *Technologie materiálů*. VUT. Brno 1984.
- Hahn, L.: *Werkstoffkunde für die Elektrotechnik und Elektronik*. Berlin 1983, 519 s.
- Rous, B.: *Materiály pro elektroniku a mikroelektroniku*. SNTL Praha 1991.
- Bouda, V., Mach, P., Petr, J., Štupl, K.: *Vlastnosti a technologie materiálů*. ČVUT Praha, 1996.
- Bouda, V., Hampl, J., Lipták, J., Sedláček, J.: *Materiály pro elektrotechniku*. ČVUT Praha, 2000.
- Bouda, V., Hampl, J., Lipták, J.: *Materials for Electronics*. Skripta ČVUT Praha, 2000.
- Drápal, S.: *Materiály a technologie I, II*. Skripta ČVUT Praha, 1983, 1986.
- Hadamovsky, H-F.: *Werkstoffe der Halbleitertechnik*. VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1984.
- Vavřina, K., Krejčířík, A.: *Elektronika materiálů*, cvičení. Skripta ČVUT Praha, 1986.
- Malý, Z., Simerský, M.: *Elektrotechnologie - Elektrotechnické materiály*. SNTL Praha, 1980.
- Silbernagel, A., Jech, J., Havrlík, A., Baimler, M.: *Nauka o kovech*. SNTL Praha, 1975.
- Harper, Ch.A.: *Electronic Materials and Processes Handbook*. McGraw-Hill, 2004.
- Klaauw Hagen: *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*. Wiley-VCH, 2006.
- Dorf, R.C.: *The Electrical Engineering Handbook Series*. Second Edition. CRC Press, 2005.
- Whitaker, J.C. *Microelectronics*. Second Edition. CRC Press, 2006.