

2. Obecné charakteristiky materiálů pro výrobu optických prvků 2019

2.1 Sklo - optická skla

Podle tradičního chápání je základní charakteristikou skla *průhlednost*, což je omyl. Skla nemusí být materiály průhledné, ale především jsou amorfní, homogenní a tuhé.

Z FYZIKÁLNÍHO HLEDISKA **SKLO** JE MATERIÁL ,

- AMORFNÍ
- HOMOGENNÍ
- TUHÝ

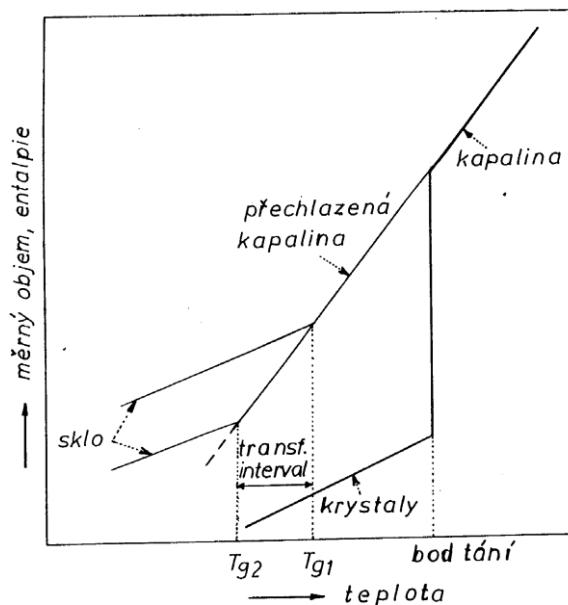
Látka ve **SKELNÉM STAVU** - je-li kapalina ochlazena pod bod tuhnutí, bez toho, že by došlo ke krystalizaci, tuhne postupně a přechází do skelného stavu - vzniká sklo - amorfní (beztvarý) stav látky.

- neexistuje přesná teplota tuhnutí, ale látka zvolna tuhne a její viskozita roste!
- neexistuje trojrozměrná mřížka ani jednosměrné uspořádání, které lze najít některých polymerů.

Obecně lze v různých procesech tuhnutí stejné taveniny najít dvě význačné teplotní oblasti

a. diskrétní hodnota teploty pro TEPLITU KRYSTALIZACE (teplota tání/tavení) v diagramu je skokový zlom v průběhu křivky popisující změny objemu. Nicméně ve stejném bodě se u krystalických látek prudce mění entalpie H a řada jiných veličin, příkladem takového materiálu je křemen.

b. interval teplot pro TEPLITU SKELNÉHO PŘECHODU T_g - střední hodnota intervalu / T_{g1} až T_{g2} / - teplota přechodu, zesklennění, která silně závisí na rychlosti ochlazování, tlaku, etc. – skelný přechod NENÍ MATERIÁLOVÁ KONSTANTA. Přechlazená kapalina v podstatě z kinetických důvodů (nárůst viskozity znemožní upořádání



Teplotní závislost měrného objemu a entalpie látek v kapalném, krystalickém a skelném stavu

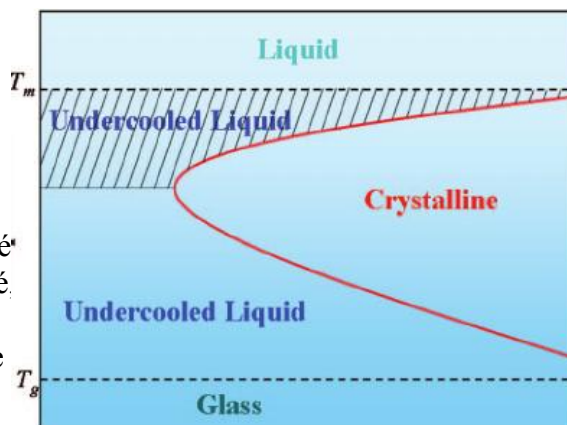
mřížky) ztuhne. Nedojde ke skokové změně objemu, naproti tomu může hodnota modulu pružnosti E narůst o několik řádů. Čím je ochlazování rychlejší, tím větší může být podchlazení a nižší bude teplota skelného přechodu T_g . Zde se objevuje otázka, jak zabránit krystalizaci při pomalém ochlazování.

V kapalině odpovídá každé určité teplotě a tlaku nějaký ROVNOVÁŽNÝ stav, molekulární struktura o konkrétní střední vzdálenosti, rozložení a střední rychlosti molekul – (statistické hodnoty v dynamickém systému). V intervalu skelného přechodu je materiál v nerovnovážném stavu.

Při ochlazování se výrazně mění kinetika molekul zmenšují se vzdálenosti pohyb se zpomaluje.

Další ochlazování materiálu omezuje pohyblivost atomů, které se mohou posunovat jen o velmi malé vzdálenosti a v určitém stádiu se již neseskupí do pravidelných krystalů. Sklo nevzniká krystalizací, ale nárůstem viskozity.

Sklo lze v principu připravit z každé kapaliny (taveniny), když ji dokážeme dostatečně rychle podchládit. Pro schopnost tvořit kovová skla je v literatuře používán termín „Glass Forming Ability“ – GFA, předpokladem je rychlost ochlazování v rozsahu $10^4 - 10^{12}$ K/s.



TTT diagram (čas-teplota-transformace); na svislé ose je teplota a na vodorovné ose je čas. Je zřejmé, že skelného přechodu při ochlazování taveniny bude dosaženo, když ochlazovací křivka neprotne červeně ohraničenou plochu značící existenci krystalů.

Moderní technologie umožňují vstoupit do prostoru, který je skryt za významem věty: „Sklo vznikne rychlým ochlazením taveniny a to minimálně takovou rychlostí, při které se již nestačí vytvořit uspořádaná, pravidelně se opakující struktura materiálu – krystalová mřížka.“

Zvládnutím technologií rychlého případně extrémně rychlého ochlazování materiálů na teplotu skelného přechodu získáváme schopnost vyrobit sklo z materiálů, u kterých jsme tuto možnost ještě nedávno neočekávali. Extrémně rychle ochlazené materiály se chovají jako sklo, „zamrznutá“ struktura uchová chaotický amorfni stav KAPALINY, je zajímavé si všimnout této teploty pro některé známé materiály

Transformační teploty některých látek

Organických i anorganických

Látka transformační
teplota [°C]

Křemenné sklo 1 330

Křemičitá skla 400 – 550

Oxid hlinitý Al_2O_3 160

Plexisklo (PMMA) 105

Polystyren 105

Polykarbonáty 150 – 200

Izotaktický polypropylen -10

Přírodní kaučuk -70

Glycerol (glycerin) -90

Polyetylen -120

Voda -140

křemenné není křemičité

abrazivo k leštění skla

typický přírodní polymer

skelný stav vody – je třeba chladit rychlostí 10^{12} K/s

Pokud je cílem připravit skelný materiál z roztaveného kovu, je nutné taveninu chladit podstatně větší rychlostí než plasty nebo křemen, příčina je v tom, že velké molekuly (ve skle a v plastech) jsou pomalé oproti tomu malé atomy (kovy) jsou rychlé. Stříbro je třeba chladit rychlostí 10^{10} K/s.

Jedno z prvních kovových skel bylo připraveno z tavenina Au 94% + Si 6% (teplota tavení 370°C)

Zatuhnutí sklovitého stavu taveniny závisí na:

- 1) chemickém složení
- 2) rychlosti ochlazování a tlaku
- 3) tloušťce vrstvy – proč? souvislost s tepelnou vodivostí materiálu

Pro různé látky se mohou tyto hodnoty výrazně lišit.

ZESKLOVATĚNÍ

- a. ve statických polích - např. změna tlaku a teploty – to je klasická představa
- b. v periodicky proměnných vnějších polích za dynamických podmínek
působení magnetického, elektrického, mechanického, zvukového etc. polí
dojde k utlumení pohyblivosti jiným mechanismem

STRUKTURNÍ ZESKELNĚNÍ vznik skla při změně tlaku a teploty

příklady postupů

1. chlazením taveniny, které ***není*** doprovázeno

KRYSTALIZACÍ

rychlost chlazení musí být větší než krystalizační rychlost a je potlačena krystalizační schopnost ***IZOBARICKÉ OCHLAZOVÁNÍ***

2. Jiná cesta je získání materiálu ve sklovitém stavu stlačením určité kapaliny /např. taveniny selenu /. Zatlumení pohybu v materiálu ***IZOTERMÍ KOMPRESÉ***

3. Další možnost je aplikace technologie **sol-gel**, variant přípravy je řada, jejich jednotícím znakem je homogenizace složek v roztoku za nízkých teplot (obvykle po 1000°C). Technologie sol-gel umožňuje výrobu skla z materiálů, pro které je běžná technologie tavením nepoužitelná (anorganické oxidické materiály, organicko-anorganické kompozity).

SOL – polymerní koloidně disperzní soustava pevných částic v tekutém disperzním médiu s velmi vysokou homogenitou (aerosol, hydrosol, organosol)

GEL – disperzní soustava v tuhém stavu, kde dispergované částice (atomy) tvoří homogenní spojitou strukturu v rovněž spojitém prostředí např. želatina – voda tj. koloidní dispergovaný roztok v tuhém stavu.

Nejčastěji uváděným příkladem této technologie je výroba křemenného skla z roztoku (jen ve vodných roztocích existující) kyseliny tetrahydrogenkřemičité H_4SiO_4 . Nejprve je vytvořen polymerní SOL. Dalším zahřátím a nebo změnou PH /okyselením/ vznikne GEL a ten se vysuší (xerogel) a následně roztaví (za podstatně nižší teploty než křemen). Jinou metodou odstranění rozpouštědla ze struktury gelu je superkritické sušení (aerogel).

U skel dochází po skelném přechodu ke změnám snad všech fyzikálních vlastností
objem
tepelná kapacita a vodivost
elektrické vlastnosti
mechanické vlastnosti
index lomu etc.

V užším slova smyslu, když se řekne sklo myslíme něco z křemenného nebo křemičitého písku - produkt tavení, který byl ochlazen bez krystalizace.

A -- přírodní sklo obsidián sopečné sklo podle příměsí je černé, šedé, červené někdy se barvy mísí, již ve starší době kamenné se používaly střepy jako nástroj škrabky a hroty později ozdoby (lasturovitý lom)

vltavín / moldavit /

Před 15 miliony let dopadl v Bavorsku velký meteorit pod šikmým úhlem a velkou rychlostí, při nárazu se změnila kinetická energie v tepelnou a meteorit explodoval a roztavená hornina pokropila jižní Čechy a část Moravy. (příklady skel vytvořených bleskem, jaderným výbuchem)

(Existuje teorie, která byla uveřejněná v Scientific American, podle které pochází moldavity ze sopek na Měsíci.)

smolek

vypadá jako dehet, má mdlý lesk a je hnědý, červený, zelený nebo žlutohnědý. Pod mikroskopem vypadá jako perlit

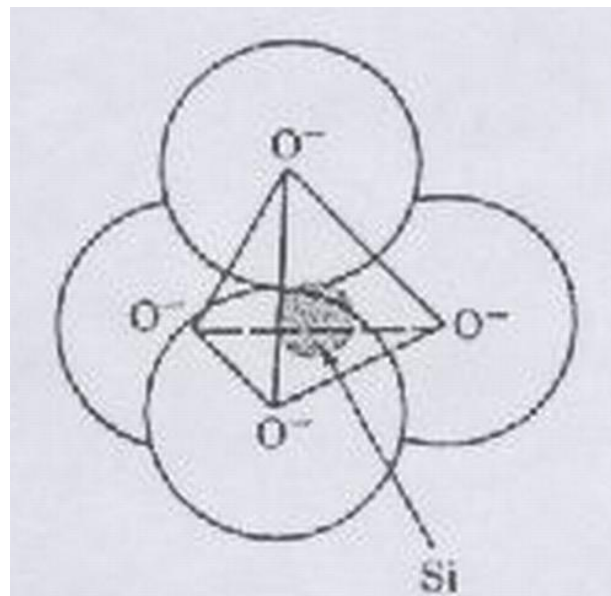
B -- umělé sklo

O historii sklářské výroby je zmínka v předcházejícím textu.

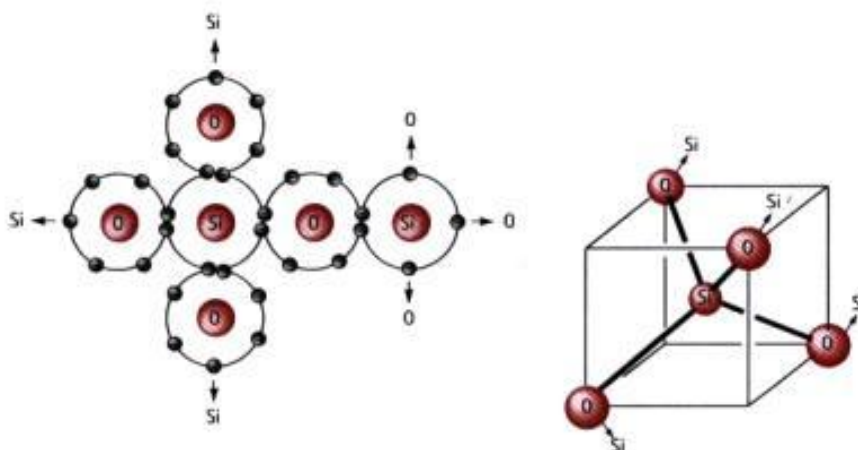
JAK SE DĚLÁ SKLO ??

Nejdřív z čeho ??

Základní jednotkou struktury křemičitanů je tetraedr – čtyřstěn SiO_4 v rozích je kyslík a v těžišti jeden křemík.



Obrázek 2 : Základní stavební jednotka silikátů



Tetraedr oxidu křemičitého je jedna z nejtálejších struktur na zemi, odolává chemicky téměř všemu vyjma HF (kyselina fluorovodíková – pozor napadá nervová zakončení)
Mechanická odolnost je také velice vysoká.

Oxid křemičitý má tři základní modifikace

křemen

tridymit mezi teplotami 870 až 1470°C

cristobalit

v přírodě má křemen řadu forem - podle legur ametyst

záhněda

citrín

růženín etc.

PÍSEK

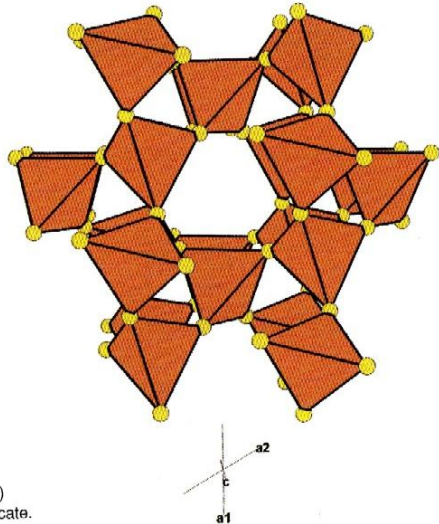


Figure 1.
α-Quartz (SiO₂)
Framework Silicate.

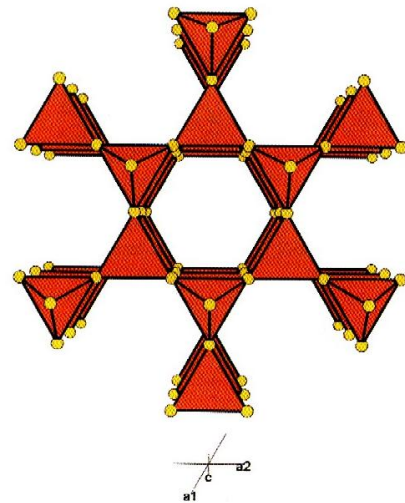


Figure 4.
Tridymite (SiO₂)
Framework Silicate

Obrázek 3 : Ukázka prostorového tetraedrů uspořádání oxidu křemičitého

Prof. Ing. Josef Matoušek DrSc.: Anorganické nekovové materiály 1992

Roztavením křemičitého písku dostáváme taveninu se skelnými vlastnostmi, která si svoje vlastnosti udrží i při ochlazení.

NEPLEŤTE sklo KŘEMENNÉ a KŘEMIČITÉ

KŘEMENNÉ sklo je vynikající, i když drahý materiál

vzniká tavením křemenného písku při 1720°C nebo lépe při 2000°C

výroba je technologicky složitá a energeticky drahá

KŘEMIČITÉ je obvyčejné, které denně potkáváte na každém kroku

běžné křemičité sklo se vyrábí ve dvou základních druzích

SODNÉ

DRASELNÉ

využívá - snad **NEJVĚTŠÍ OBJEV** starověkých sklářů **použití tavidel**

podstatně zjednodušují technologii výroby - snižují teplotu tavení

sodné sklo - obsahuje 25% Na₂O tavení při 850 °C / o 1000°C /

!POZOR! to není teplota při které se taví křemenný písek, teplotu

tavení snižuje rozpouštědlo, které se přidává do sklářského kmene

SODA - Na₂CO₃

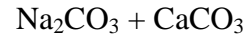
draselné sklo - tady je rozpouštědlem

POTAŠ - K₂CO₃

Přidání rozpouštědel - **tavidel** vede nejen k žádoucímu *snížení teploty tavení*, ale i ke *ztrátě tvrdosti a chemické odolnosti* skla a to je nežádoucí → přidáme zas něco jiného a to je vápenec CaCO_3 . Sklo bude tvrdší a bude chemicky odolné. Teprve v takovém složení je sklo *technicky použitelné*, dá se obrábět, je stabilní a odolné.

sodnovápenaté sklo - používá se na obaly a tabule

křemenný písek + uhličitan sodný + vápenec



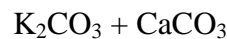
Po zahřátí se začne vypařovat voda, následně TAVIDLO bez toho že by se samo rozkládalo při zahřívání rozloží vápenec, obojí působí na písek a pomalu jej rozpouštějí.

sumární vzorec pro sodnovápenaté sklo



Sodnovápenaté sklo je vhodné na obaly a ploché výrobky, nejčastější typ průmyslově vyráběné skloviny

draselnovápenaté sklo - křemenný písek + uhličitan draselný + vápenec



sumární vzorec pro draselnovápenaté sklo



boritokřemičité sklo - složení ze 70-80 % B_2O_3 , 4-8 % Na_2O nebo K_2O a 2-7% Al_2O_3 (oxid hlinitý)

technické sklo s dobrou chemickou a mechanickou odolností

olovnatý křišťál - oxid olovnatý (PbO) může v sodnovápenatém skle nahradit CaO

OPTICKÉ SKLO

není dlouho v seznamu vyráběných materiálů, přesto je to jeden z předělů v dějinách vědy.

Optik má základní požadavky dva

homogenita

izotropie

při obecně pochopitelné snaze o maximální čirost - minimální ztráta světla

Konstrukce optických soustav je založena na cílevědomém využívání optických skel s různým indexem lomu.

Spektrum vzájemně odlišných optických skel je dnes velice široké a neustále se objevují nová, umožňující neustále vylepšovat zobrazovací vlastnosti optických soustav.

Odlišnost optických skel je dána různým chemickým složením a je obvykle posuzována na základě tří parametrů

1. index lomu
2. disperze
3. spektrální propustnost.

Samozřejmě jsou velice důležité i ostatní fyzikální vlastnosti optických skel

Tvrdość, pevnost, pružnost, tepelná vodivost, tepelná roztažnost etc.

VODNÍ SKLO

Roztavený sklářský písek je prudce ochlazen, sklovina tak rozpraská na velmi jemné úlomky.

V autoklávu je za přítomnosti hydroxidu (NaOH , KOH) za vysokého tlaku a teploty rozpuštěna. Takto získané vodní sklo je používáno do penetračních roztoků, omítkových směsí, lepidlo

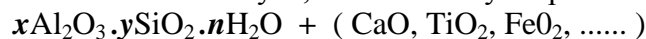
2.2 Keramické materiály

2.3 Keramika

Od skla je to ke keramice jen kousek, resp. ono to bylo asi obráceně. Má se za to, že člověk používá keramiku asi 12 až 20 tisíc let. V mladší době kamenné – neolitu na Blízkém východě lidé vedle srpu a tkalcovského stavu používali keramické nádoby. Vynález to byl asi náhodný. Z jílu se něco uplácalo a nechalo uschnout na sluníčku s následným využitím pro stavební účely (vepřovice), případně jako nádoba na uchování sypkých materiálů. Takto získané výrobky se za nějakou dobu znovu rozpadaly, až přišel nápad urychlit sušení ohněm anebo náhodou spadl kus sušeného jílu do ohně a při dalším kontaktu s vodou nedošlo k opětné ztrátě tvaru. Nový objev byl na světě, název keramika souvisí se slovem *keramos*, což je hrnčířská hlína řecky. Podle typu zdobení lze odlišit stáří a původ keramického díla.

Podobného původu jsou obyčejné cihly a nebo porcelán. Odlišnosti jsou ve výchozím materiálu a v technologii výroby.

Tradiční definice keramiky říká, že je to výrobek z pálené hlíny (jílu) s příměsí křemene a živce. Jíl je materiál obecně definovaný především mechanickými vlastnostmi. Po stránce chemické má materiál označovaný jako jíl velice proměnné složení, jedná se o různorodou směs hydratovaných křemičitanů hlinitých, která může být doplněna některými z řady oxidů.



Tato definice počítá s takzvaným **mokřím způsobem výroby**. Kdy je výchozí surovina homogenizována v kašovitém stavu, vysušena a vypálena. Surovina může obsahovat *plastickou* a *neplastickou* složku případně *organické materiály* plastifikátory a *lehčiva* (vypálením zmizí – pórovitost).

Keramika - pevný, polykrystalický, ve vodě prakticky nerozpustný materiál vzniklý vypálením anebo působením vysokého tlaku z dispergovaných směsí anorganických, nekovových surovin. Keramika typicky obsahuje více než 1/3 objemu ve formě krystalů a množství skelné fáze může být velmi proměnlivé. Keramika může mít chemicky jednoduché složení nebo může jít o velice komplikovanou sloučeninu komplexních fází.

Epochální převrat přináší nová výrobní technologie LISOVÁNÍ PRÁŠKU za vysoké teploty

SINTROVÁNÍ - SPÉKÁNÍ - SLINOVÁNÍ

Jemné prášky – získání a úprava vstupních materiálů je samostatná problematika - jednotlivých substancí se DOKONALE smísí a pak za VYSOKÉHO TLAKU A TEPLoty spojí. Zní to jednoduše, ale technologicky je to složitý a na dodržení podmínek náročný proces. Jednotlivé technologické kroky jsou prováděny v často v několika fázích a jsou neuvěřitelně náročné na preciznost, až fanaticky je dbáno na čistotu jednotlivých složek.

Materiály, které by často bylo nemyslitelné spojit ve slitině nebo klasickým mokřím keramickým postupem, drží po sitrování pohromadě vzájemným spojením submikronových zrn na hranicích styku protavených, kde dojde k vzájemné difuzi atomů.

Když budeme hledat zjednodušené přiblížení pro pochopení procesu je to, jako vytvoření sněhové koule tlakem v zahřátých dlaních.

Prášek může být také spojován se základním materiálem i jinak například pomocí plazmového hořáku nebo laserem.

SLINOVÁNÍ tři fáze technologického postupu

1. příprava primárních materiálů

2. tvarování

3. vlastní slinování

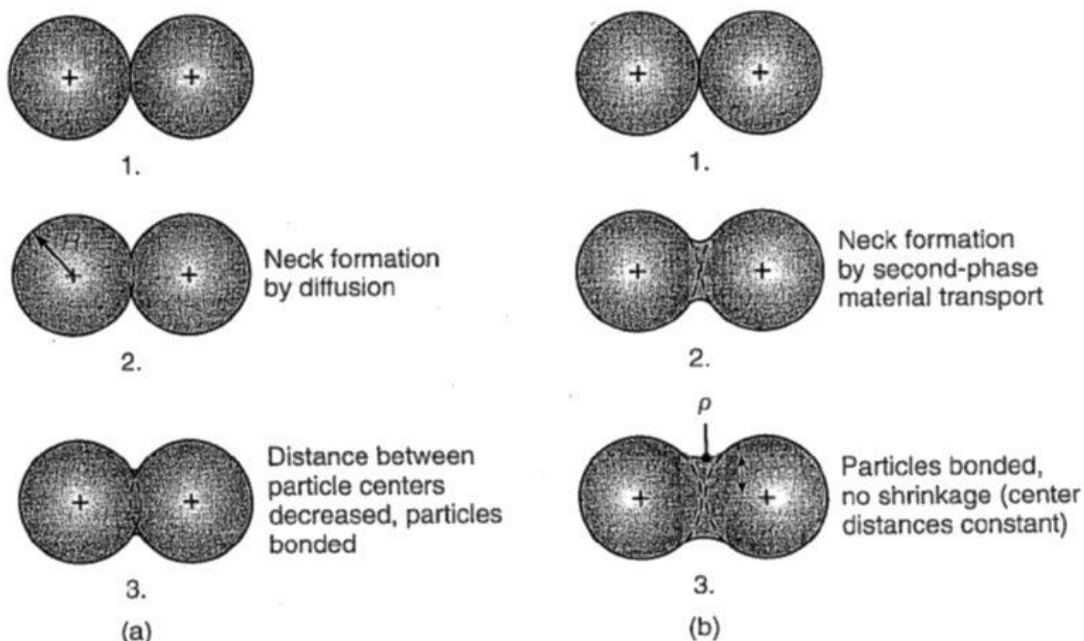
Slinování je komplikovaný proces, při kterém se za vysoké teploty pod bodem tání keramických komponent, ale za teploty dostačující ke spojení primárních materiálů do pevné hmoty. Slinovací teplota je obvykle v rozmezí 70 až 90 % teploty tavení komponent. Čas potřebný pro vznik keramiky slinováním se velmi liší v závislosti na vstupních složkách, délka prodlevy na stanovené teplotě se pohybuje v řádu minut až hodin. Slinovat lze kovové materiály i materiály pro keramiku klasické, proces je podobný.

Energii získává proces z veliké povrchové energie jednotlivých částic. V systému dochází ke snižování Gibbsovy energie, surovina dispergovaná do jemných přibližně kulových částic má vzhledem k objemu obrovský povrch, systém se snaží dostat do rovnovážného stavu snížením povrchové energie. Proces startuje z dodaného tepla a pak pokračuje na úkor povrchové energie slinovaných částic. Nejprve drží prášek tvar díky silám adheze, následně dochází k difúzi na površích a potom v celém objemu. Difúzní děj končí homogenizací materiálu. Výrobek se oproti polotovaru smrští a zmizí póry mezi částicemi. Přeměna struktury keramického materiálu je zakončena růstem původních částic, jejich velikost je typická pro jednotlivé materiály a je podstatným faktorem pro mechanické vlastnosti keramického výrobku.

SSS – solid-state sintering – slinování pevných fází - a

SSS je typicky difúzní děj, kdy na rozhraní sousedních zrn za určitých předpokladů s rostoucím napětím vznikají krčky a v prostoru mezi zrny zůstávají póry určitého tvaru. Materiál se smršťuje (zmenšování měrného povrchu) dochází k difúzi v nejrůznějších formách (povrchová, hraniční, objemová). Vlivem komplexního působení řady vlivů - tlaku, hustoty, plasticity, elektrické a tepelné vodivosti etc. na úkor malých částic rostou větší a zvyšuje se kompaktnost materiálu.

Můžeme rozlišit tři základní fáze - růst krčků, zhutňování a růst zrn.



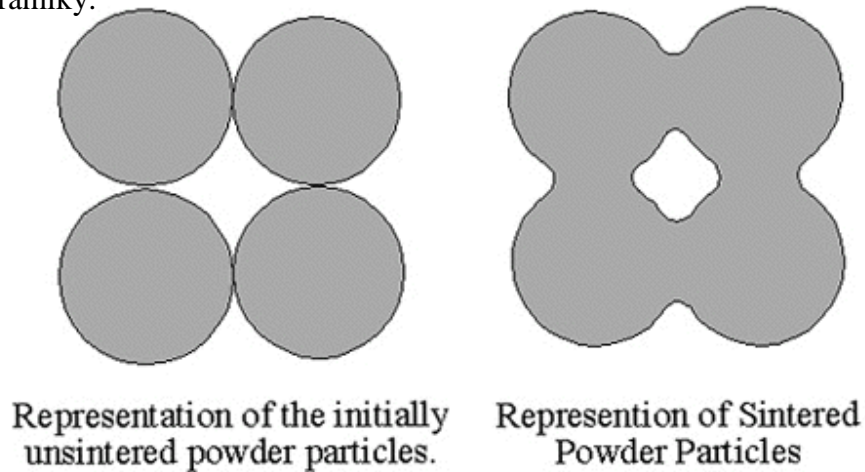
Obrázek 4 : Schématické znázornění dvou základních mechanismů sintrování SSS – a, LPS – b

Kalpakjian S., Schmid S.R.: Manufacturing Processes for Engineering Materiály , Pearson Education, Prentice Hall, 2008

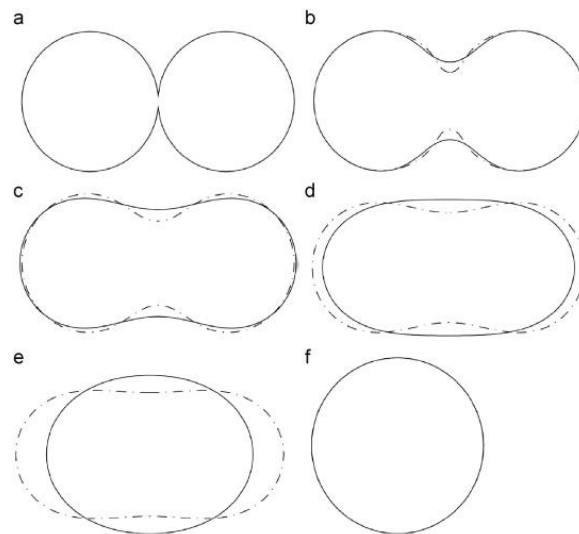
LPS – liquid-phase sintering – slinování s kapalnou fází - b

Tento mechanismus vzniku keramických materiálů je typický pro situaci, kdy je výrazný rozdíl v teplotě tavení složek. Ve fázi počátečního ohřevu dochází k aktivaci jednoho materiálu s nižší teplotou tavení a změně uspořádání částic.

Pokračující ohřev vede k rozpouštění kontaktů, může docházet k odpařování jedné složky (**vapour-phase transport**), která znovu přechází do pevné fáze (kondenzuje na jiném místě), zrna se tvarově přizpůsobují a kontaktní místa zvětšují plochu. Slinováním vzniká skelet a hrubnou zrna. Tavenina je typicky 15% objemu. Pokud je objem taveniny větší než 25 % v extrémních případech až 80 % dochází k **vitrifikaci**, která je potom 4. fází technologického procesu vzniku keramiky.



Obrázek 5 : Schematické znázornění materiálu na počátku a po ukončení procesu sintrování
<http://www.sv.vt.ed>



Obrázek 6 : Schematické znázornění zvětšování částic v dlouhotrvajícím sintrovacím procesu. Po vytvoření krčku vidíme prodloužení podélného rozměru částice v procesu sintrování. Při dalším průběhu dojde ke vzniku kulaté částice s větším průměrem, dochází k významné homogenizaci materiálu (středů původních částic se výrazně přiblížily)
 Hadrian Djohari, Jorge I. Martínez-Herrera, Jeffrey J. Derby: Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion, Chemical Engineering Science, Volume 64, Issue 17, 1 September 2009, Pages 3799–3809

Vitrifikace je typická například pro porcelán nebo sklokeramiku, je charakteristická vznikem póry vyplňující skelné matrice. Skelná fáze vzniká za nižší teploty než je teplota tavení materiálu a jejím prostřednictvím dochází k difúzi za nižší teploty než v tuhém keramickém materiálu.

SLINOVÁNÍ ZA VNĚJŠÍHO TLAKU

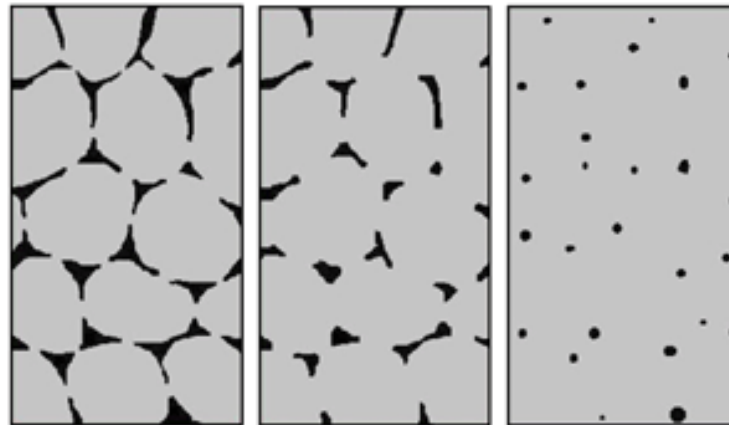
Vnější tlak je faktorem zrychlujícím vznik keramického materiálu, který omezí růst zrn.

2.4 Sklokeramika

Sklokeramické materiály lze v principu vyrábět dvojím způsobem. Buď *řízenou krystalizací* skla, kdy ke krystalizaci dochází v celém objemu nebo slinováním práškových komponent klasickým *sinrovacím postupem*. (výše zmíněná vitrifikace keramiky).

Materiál připravený řízenou krystalizací skla v přesně naprogramovaném teplotním režimu s případným přidáním nukleačních jader (nukleátory ve formě čistých kovů Pt, Au, etc. A nebo jejich oxidů) má velmi jemnozrnnou a homogenní strukturou při velikosti krystalů v řádu 1000 až 100 nm. Z původní skelné fáze zůstane v materiálu jen velmi malá část na úrovni jednotek procent. Materiál, který byl vyroben klasickým postupem, tavením velmi čistých materiálů v elektrické sklářské peci pod vakuem, získá krystalizací při následném na přesnost náročném tepelném zpracování zcela novou pevnostní charakteristiku, jeho teplotní roztažnost se dostane na minimální hodnoty. Tepelné zpracování má dvě odlišné fáze. V první fázi proběhne tvorba krystalizačních jader, ve druhé fázi je sklovina přeměněna v homogenní krystalický materiál, který má charakter keramiky s eliminací výskytu pórů. Keramický materiál bez pórů a nehomogenit může mít vyšší pevnost než vysokopevnostní ocel (v řádech GPa).

Strnad Z.: Skelně krystalické hmoty. SNTL, Praha 1983.

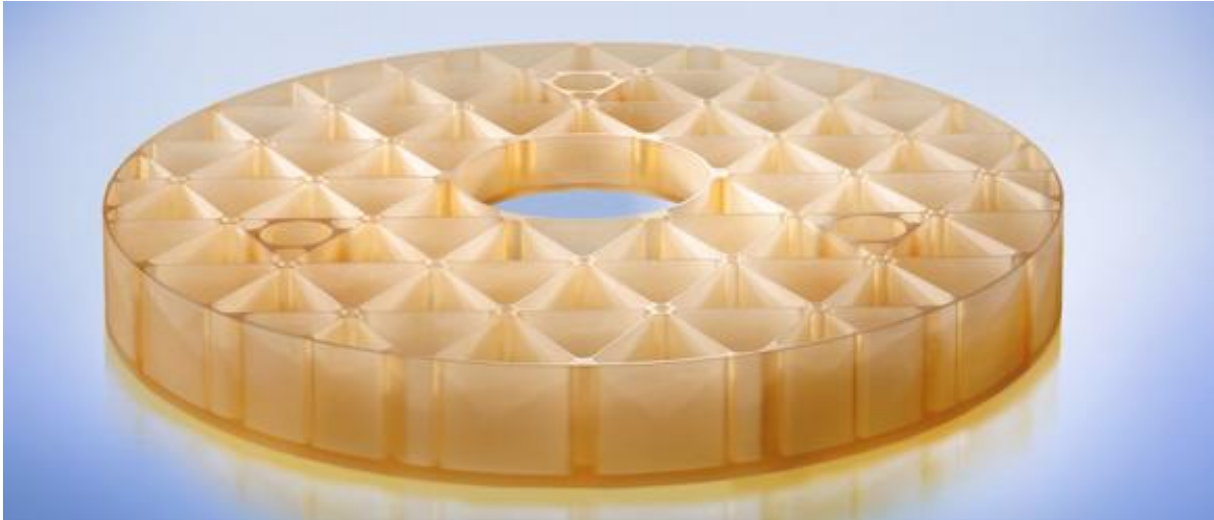


Obrázek 7 : Schematické znázornění zhutnění sklokeramického materiálu http://www.ipmd.net/Introduction_to_powder_metallurgy/Sinterin

Mechanická pevnost sklokeramických materiálů se zvyšuje s klesající velikostí zrn. Průhlednost některých sklokeramických materiálů je založena na velikosti jednotlivých zrn. V případě, že je stavba atomů materiálu ve vhodném poměru k vlnové délce dopadajícího světla, světlo na tato zrna nereaguje a pokud v keramickém materiálu nedochází ani k rozptylu a ohybu světla a proto ani souvisejícím fyzikálním jevům, je materiál průhledný. V případě neprůsvitných (nepřehledných) materiálů je vnitřní struktura jejich atomů taková, že dopadající fotony o vlnové délce, na kterou je shodou okolností lidské oko citlivé, nesou

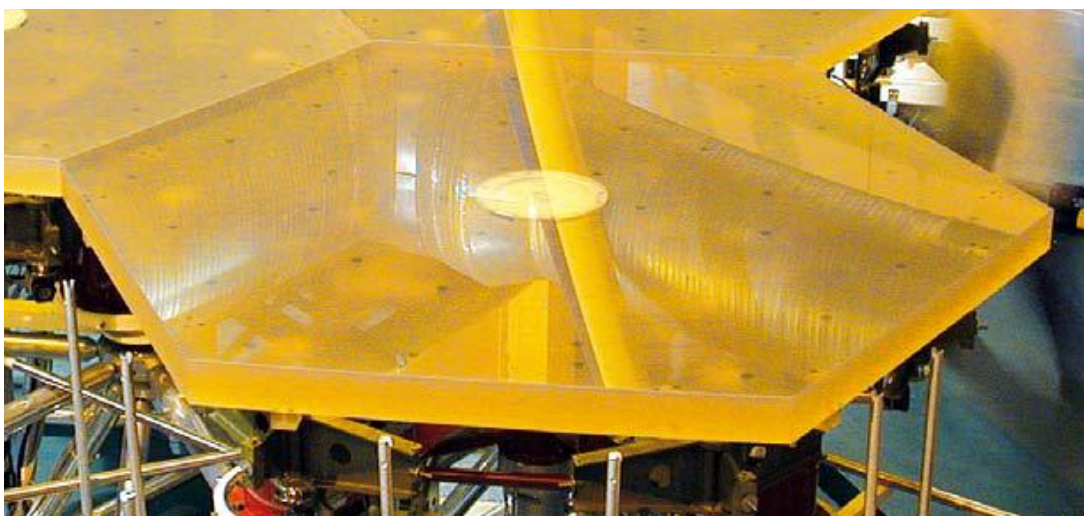
právě taková kvanta energie, která jsou elektrony materiálu schopny absorbovat, a tudíž materiál světlo nepropustí. Materiály obecně můžeme dělit podle toho, pro jaké vlnové délky elektromagnetického záření jsou propustné. (Neméně fotony jsou při průchodu sklem zpomaleny.)

Principy technologie výroby sklokeramických materiálů jsou jednoduché, ale jejich zvládnutí je natolik složité, že existuje jen několik firem, které dokáží tento typ materiálů vyrábět průmyslovým způsobem (Corning Glass, Schott, Hereaus Amersil, ...).



Obrázek 8 : Pohled na zadní stranu substrátu zrcadla z materiálu ZERODUR SCHOTT AG http://www.schott.com/advanced_optics/english/products

Sklokeramika má v poslední době řadu aplikací v různých oblastech například moderní, kuchyňská linka je téměř nemyslitelná bez sklokeramické vařidlové desky, sklokeramické pájky se využívají v elektronice a optoelektronice na spojení jinak velmi těžko spojitelných materiálů. Velmi odolná skla displejů moderních elektronických přístrojů jsou opět vyrobena ze sklokeramiky a optické prvky největších astroteleskopů jsou bez těchto materiálů vůbec nevyrobitelné.



Obrázek 9 : Segment zrcadlo moderního teleskopu <http://www.schott.com>

/ Pozn. FRITY jsou granuláty na bázi skla vzniklé prudkým ochlazením taveniny. Spečením granulí vzniká relativně pevný materiál, který se využívá pro filtrování kapalin. /



Obrázek 10: Největší monolitická zrcadla astroteleskopů o průměru 8,2 m jsou základem dalekohledových čtyřčat přístroje Very Large Telescope, který postavila ESO v Chile, tato zrcadla byla vyrobena ze sklokeramiky ZERODUR s hodnotou koeficientu roztažnosti $\alpha = 0 \pm 0,02 \cdot 10^{-6}/K$ <http://www.futura-sciences.com>

2.5 Monokrystaly

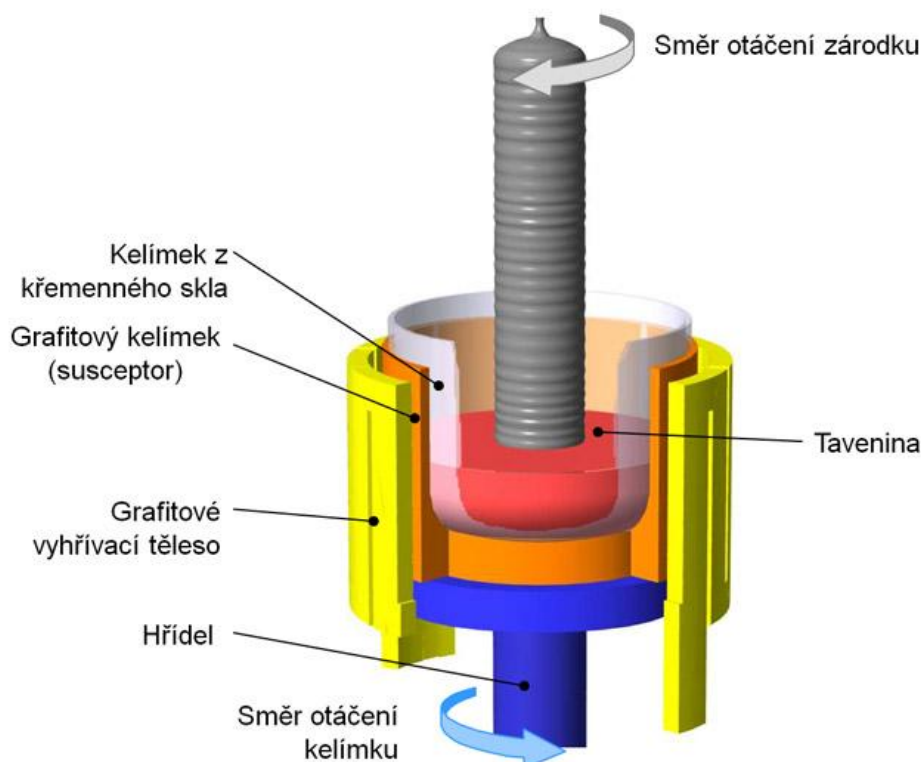
Krystal je pevná část hmoty, jejíž atomy, molekuly případně ionty jsou uspořádány do pravidelné objemové struktury nazývané *krystalová mřížka* podle opakujícího se vzoru. Stavební jednotkou takového vzoru je *elementární buňka*. Základní charakteristikou struktury je *mřížková konstanta*. Mřížková konstanta má v různých směrech různou velikost což znamená, že krystaly jsou obecně anizotropní. Tato definice byla platná do roku 1992, kdy byly objeveny neperiodické krystaly, moderní definice říká, „*krystal* je pevná látka vytvářející bodovou difrakci“. (Difrakční obrazec lze získat pomocí elektronové TEM nebo RTG difrakoskopie krystalové struktury.)

Hlavní faktory ovlivňující uspořádání stavebních částic v krystalu jsou: *princip minimálního objemu, maximální souměrnosti a nejkratších spojnic*. Cílem je, co nejehospodárněji vyplnit prostor a současně docílit co nejpravidelnější struktury. Pro vytvoření představy o vnitřním upořádání je zavedeno modelování pomocí koulí reprezentujících jednotlivé stavební prvky. Tento model navrhl Dán Niels Bohr v roce 1913. Jde o poslední představu o atomu, která je realizovatelná s použitím geometrických těles, jednoduché geometrie a klasické fyziky. Současná fyzika používá kvantově-mechanický model atomu, kde částice nelze prezentovat jako koule a jejich poloha je určena pouze statisticky. Bohrovův model je tedy značně zjednodušený a nepřesný, ale pro náš účel je přesto dostatečný.

Krystalové mřížky jsou vytvořeny prostorovým opakováním elementárních buněk. V roce 1850 Francouz A. Bravais. vytvořil přehled možných uspořádání elementárních buněk a pojmenoval 14 krystalografických soustav s udáním jejich parametrů a ukázkou příslušných elementárních buněk. Vzhledem k tomu, že některé elementární buňky jsou vzájemně podobné, krystality obecně dělíme do menšího počtu sedmi typů krystalografických soustav trojklonná (triklinická), jednoklonná (monoklinická), kosočtverečná (ortorhombická), čtverečná (tetragonální), krychlová (kubická), klencová (trigonální), šesterečná (hexagonální).

Pokud je ideální krystal - struktura homogenního anizotropního prostředí bez poruch vytvořená prostorovým opakováním elementární buňky, která není rozměrově omezena, pak je jeho existence v reálném světě prakticky nemožná, jedná se pouze o fyzikální pojem důležitý z teoretického hlediska. Skutečné krystaly se liší zejména konečnými rozměry a přítomností poruch.

Reálný monokrystal představuje makroskopický příklad uspořádání hmoty na základě periodického uspořádání elementární buňky s minimálním výskytem poruch. Monokrystaly jsou buď přírodního původu anebo připravené uměle. Pro vznik monokrystalu je důležitá existence jediného krystalizačního jádra. Krystalizace musí probíhat z velmi čisté taveniny v co nejvíce homogenních fyzikálních podmínkách. Důraz je kladen zejména na dodržení teploty taveniny, rychlost tažení monokrystalu (v milimetrech za hodinu), rychlost otáčení, tlak a koncentrace ochranné plynové atmosféry v autoklávu. Doba tažení monokrystalu je několik desítek hodin. Monokrystaly jsou vyráběny o průměru 300 a někdy až 450 mm, délka monokrystalů dosahuje jednoho metru.



Obrázek 11 : tažení monokrystalu křemíku <http://pctuning.tyden.cz>

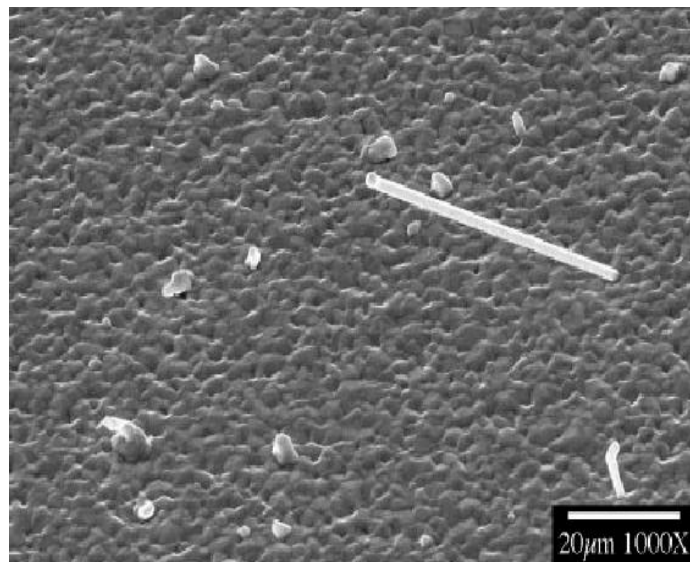
Monokrystalické materiály jsou velmi důležité pro moderní fyzikálně orientované průmyslové obory jako je elektronika nebo optika. Výroba monokrystalického křemíku umožňuje



Obrázek : Syntetické monokrystaly křemíku – materiál pro výrobu elektronických čipů

produkcí elektronických čipů nebo fotovoltaických článků. Kmitající destičky monokrystalů slouží jako frekvenční normály. Optické přístroje využívají speciálních fyzikálních vlastností monokrystalů jako například polarizačních schopností, dvojlomu etc.

Velmi moderní formou monokrystalů jsou bezdefektní vláknové (nitkové) whiskery, které vykazují až neuvěřitelné hodnoty pevnosti v tahu. Zejména předpokládané aplikace v kompozitních materiálech nabídnou zcela nové konstrukční možnosti.

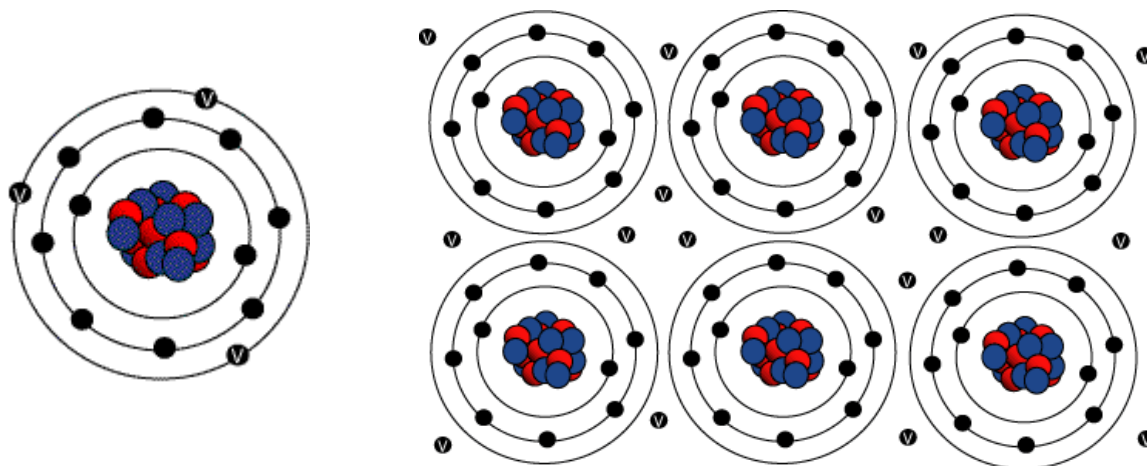


Obrázek 12 : Nitkový krystal whisker

2.5 Kovy

Kovy a slitiny kovů jsou velmi často využívané technické materiály. V zemské kůře je kovů poměrně málo 7 % Fe a 8,2 % Al, nicméně v periodické tabulce prvků patří tři čtvrtiny zápisů kovům. Charakteristická je kovová vazba, která udržuje atomy kovů pohromadě prostřednictvím sdílení valenčních elektronů, které jsou u kovů maximálně tři. Kovy krystalizují v mřížkách s bcc, fcc, hcp uspořádáním.

Typické vlastnosti kovů (u slitin ovlivnitelné), jsou houževnatost, pevnost, tvrdost, vodivost. Nejlepšími vodiči jsou kovy s jedním elektronem ve valenční sféře (měď, stříbro, zlato). Kovové materiály se dají dobře tvářet, slévat svařovat etc. Významným společným znakem kovů je tvorba kationtů (schopnost odštěpit valenční elektron)



Obrázek 13 : Schematické znázornění kovové vazby prostřednictvím valenčních elektronů

Při opracování povrchů některých kovových materiálů lze dosáhnout velmi nízké drsnosti povrchu (souvinnost s obrobitelností materiálu), což je vzhled k vynikající tepelné vodivosti důležité pro aplikace kovových materiálů při výrobě zrcadel pro přenos záření s vysokou hustotou energie. Pro transport vysokoenergetických laserových svazků jsou vyráběna zrcadla na základě kombinace několika kovů v sendvičovém uspořádání. Vysoceleštěný kovový substrát zrcadla umožňující efektivní vodní chlazení, povrstvený reflexní zlatou vrstvou snáší energetické zatížení koncentrovaným svazkem CO₂ laserů.

Kovy a jejich oxidy jsou často materiálem pro výrobu různých typů tenkých vrstev. Do kovové vrstvy je možno buď rytím nebo jinou ablační technologií vytvořit plošný vzor (mřížku). Jiným typem vrstev jsou optické tenké vrstvy, jejich smyslem je buď minimalizovat ztráty odrazem (antireflexní vrstvy), nebo zvýšit reflexi na maximum (zrcadlo), případně vyrobí hranové filtry anebo pásmové propusti. V této souvislosti je velmi důležitou charakteristikou kovových materiálů index lomu. Pokud se budeme zabývat problematikou adheze tenkých vrstev na substrátech optických prvků jsou důležité další fyzikální vlastnosti, jako je tepelná vodivost, roztažnost, pružnost, pevnost, homogenita, poróznost a podobně.

Kovové materiály jsou velmi důležité pro výrobu takzvané *technologické přípravy*, což jsou veškeré přípravy a nástroje potřebné v procesu výroby optických prvků. Spektrum vyráběných optických prvků je natolik široké, že nelze předložit kompletní seznam položek, které patří do této kategorie. Pro příklad uvedeme:

- nalepovací a upínací přípravy
- nástroje frézovací, brousící a leštící
- nástroje pro tvarování tekuté nebo plastické skloviny

2.6 Umělé hmoty - plasty

Umělé hmoty se jako technické materiály ještě nevyužívají ani sto let. Přesto je jejich použití v současnosti velice široké a ještě zdaleka nevyčerpaly všechny možnosti ve vývoji ani v aplikacích. Jsou to materiály organického původu, vytvořené umělou technologií. Podstatná část je tvořena na bázi organických makromolekulárních sloučenin, vlastnosti plastů jsou ovlivňovány aditivy nepolymerního charakteru.

Co je organická látka? Organické sloučeniny jsou všechny sloučeniny uhlíku vyjma oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, kyseliny uhličitě a jejich solí, kyanidů, karboxylů a karbidů kovů.

Umělé hmoty jsou makromolekulární organické sloučeniny, složené z různě složitých obřích molekul – **makromolekuly**. Základem jsou atomy uhlíku a vodíku, na které jsou vázány další prvky (chlór, fluor, kyslík, dusík).

Významnou skupinu umělých hmot tvoří *makromolekulární (polymerní)* látky, a to anorganické i organické. Makromolekulární látky jsou tvořeny dlouhými řetězci sestavenými z pravidelně se opakujících stavebních jednotek, délka řetězce je tak velká, že se většina vlastností polymeru nezmění na základě malé změny počtu stavebních jednotek. Příkladem může být *polyetylén*. Schéma přípravy polyethylénu má zjednodušeně tři kroky:

- | | | |
|------------|---|---------------------------------------|
| 1. monomer | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | etylén |
| 2. mer | $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ | přechodná forma, konstituční jednotka |
| 3. polymer | $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ ¹ | práškový polyetylén |

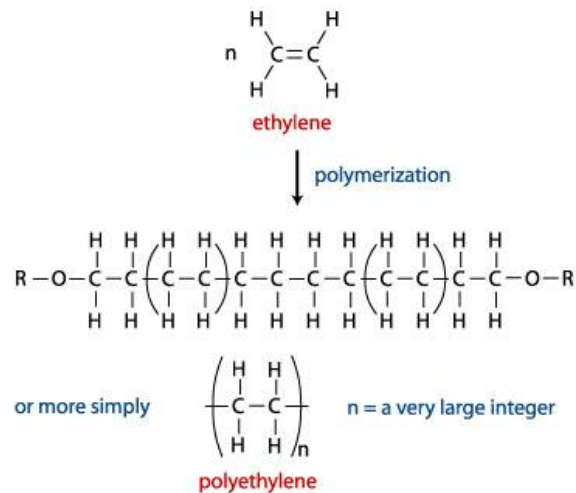
Monomer, strukturální jednotka – nízkomolekulární organická sloučenina, ze které při polyreakcích vznikají polymery, získávána z primární suroviny (ropa, uhlí atd.) krakováním. V uvedeném příkladu je prvním stupněm etylén. Etylén je nenasycený uhlovodík², bezbarvá kapalina s nízkým bodem varu (10,4 °C), nasládlou vůní a hustotou menší než je hustota vody. Odpařený etylén je ve směsi se vzduchem explozivní a má narkotizační účinky.

Mer, monomerní jednotka - největší konstituční (základní) opakující se jednotka, kterou jedna molekula *monomeru* přispívá ke struktuře makromolekuly. Je to přechodná forma vznikající během polyreakce. Mer je jednotka skutečně nebo koncepčně odvozená z molekul o nízké základní mol. hmotnosti.

Monomer a mer jsou vzájemně ve velmi úzkém vztahu. Za mer však není vždy považována největší strukturální chemická jednotka. V případě polyethylénu je mer $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, nicméně za strukturální jednotku bývá označováno $-\text{CH}_2-$ s tím, že nerespektujeme původní definici, ale za konstituční jednotku považujeme naopak nejmenší opakující se jednotku (CRU – constitutional repeating unit). První varianta zápisu je výhodnější pro znázornění původu látky v polymeraci.

¹ n – polymerační stupeň, který vyjadřuje počet jednotek v molekule a určuje délku polymerního řetězce.

² Nenasycené uhlovodíky obsahují alespoň jednu dvojnou vazbu.



Obecně polymerní látky mají malou hustotu, jsou měkké, lehce zpracovatelné (lisování, vstřikování do forem), jsou elektrickými i tepelnými izolanty, při hoření se často rozkládají na jedovaté zplodiny. Polymerní látky je možné dělit podle několika kritérií:

1. Podle původu

přírodní – původní, modifikované

syntetické – podle typu *polyreakce*, při které vznikají, je dále dělíme na:

polymery (polyetylén, polypropylén, polyvinylchlorid)

- polymerace - násobná *adice* činidla na dvojnou vazbu – vznikne vazba jednoduchá

polykondenzáty (polyestery, polyamidy)

- polykondenzace - *adice* + *eliminace* - základní molekuly mají aspoň dvě funkční skupiny anebo aktivní vodík, odštěpením vznikne jednodušší vedlejší sloučenina, například voda

polyadukty (polyuretany)

- polyadice - nedochází k odštěpování vedlejší sloučeniny, ale k přesmykům

2. Podle typu řetězení molekul

lineární – stavební jednotky uspořádány za sebou

rozvětvené – minimálně tři místa v molekule schopná vázat vedlejší molekulu

plošně zesíťované – příčným spojením lineárních řetězců

prostorově zesíťované – stavební jednotky se váží do trojrozměrné sítě

3. Podle chování za vyšších teplot (klasické dělení z 50.let 20.stol.)

- | | | |
|--------------|--------------|--|
| termoplasty | - | po zahřátí měknou a jsou tvárné, po následném ochlazení opět tvrdnou, tyto změny jsou opakovatelné, cyklováním teplot dochází k postupné degradaci původních vlastností |
| | - | složeny z vzájemně nepropojených řetězců |
| | - | při změnách teplot se nemění chemické složení, ale zkracují se molekulární řetězce |
| | - | polyetylén, nylon, polystyren |
| reaktoplasty | - termosety | - vytvrzovány pomocí záření, zvýšené teploty a tlaku, po vytvrzení je nelze převést zpět do plastického stavu, dalším zvyšováním teploty křehnou a rozpadají se (oxidace, karbonizace) |
| | | - zesíťovaná struktura, prostorové sítě jsou podobné krystalové mřížce nebo síťování ve skle |
| | | - první umělé hmoty - bakelit |
| | - elastomery | - do jisté míry podobné termosetům, mají zesíťovanou strukturu |
| | | - ohřevem se také nestávají plastickými, ale jejich vytvrzování probíhá chemickou cestou pomocí síry - <i>vulkanizaci</i> |
| | | - kaučuk (typický příklad přírodního polymeru) |

4. Podle technických vlastností

konstrukční plasty
vstřikovací hmoty
fólie

VLASTNOSTI PLASTŮ

Mechanické vlastnosti

Obecně závisí na struktuře, okolní teplotě a jejich stáří.

- Neexistuje obecné pravidlo, že čím složitější síťování a případně prostorová struktura, tím větší pevnost. Pevnost a tuhost výrobků z plastů je obvykle 5 – 10 krát nižší než u ocelových. Obvykle si konstruktér pomůže snadno vyrobitelným žebrováním.

- Modul pružnosti je 20 – 100 krát nižší než u kovů. Dynamicky namáhané součásti jsou konstruovány v co nejjednodušších tvarech, bez vnitřního pnutí. Je třeba se vyhybat nízkým teplotám a volit pokud možno měkčí materiál.

- O teplotním namáhání lze říci, že podstatně mění modul pružnosti – zahříváním se snižuje, lineární polymery se taví. Snižování teploty snižuje vrubovou a rázovou houževnatost – polymery křehnou. Dlouhodobým působením teplot se trhají řetězce v místech s nejslabší vazbou, v extrémních případech může dojít k depolymerizaci.

Tepelná vodivost je ve většině případů tak špatná, že část polymerů se používá jako tepelně izolační materiály. S tepelnou vodivostí jde obvykle i elektrická vodivost, takže plasty se využívají jako izolanty.

- Rozměrová stabilita je výrazně horší než u kovových materiálů. Některé technologie tvarování plastů zanášejí vnitřní pnutí, které se časem uvolňuje a součásti se deformují.

- Teplotní roztažnost je přibližně o řád větší než u kovů.

Chemické vlastnosti

Odolnost proti chem. látkám je relativní v porovnání se sklem je špatná, ale v porovnání s kovy je dobrá.

Častým jevem při styku s chemikáliemi je u polymerů *bobtnání*, kdy difundují do materiálu polymeru, což je až na výjimky nežádoucí. Mechanické namáhání snižuje chemickou odolnost (i jiné parametry – umělé stárnutí).

- Plasty obecně stárnou a mění svoje vlastnosti.

Rychlost stárnutí ovlivňuje - střídaní teplot

- vlhko

- UV záření

Pro optické aplikace je užitečná celá řada umělých hmot ať už jako materiál optických prvků anebo technologický materiál při jejich výrobě.

Příklady:

POLYMETYLMETAKRYLÁT – PMMT

PLEXISKLO, PLEXIGLAS, AKRYLON, UMAPLEX, PERSPEX

POLYETYLÉN - PE

POLYETTYLÉN, MARLEX, ALKATHENE, POLYTHEN.

Vlastnosti umělých hmot důležité pro výrobu optických prvků

Plasty jsou velmi důležité pro hromadnou výrobu zejména jednoduchých kusových prvků a to z důvodu minimalizace ekonomických nákladů. Technologie lisování a vstřikování snižují výrobní náklady na optické prvky na minimum při udržení kvalitativních parametrů vyhovujících řadě aplikací (složitě nebo asférické tvary).

Měrná hustota plastů používaných v optice se pohybuje v závislosti na druhu mezi 0,9 až 2 kg dm⁻³ což je v porovnání s hustotou optických skel pohybující se přibližně v rozsahu od 2,5 kg dm⁻³ do 4 kg dm⁻³ značná výhoda. Tato přednost se uplatní zejména u brýlí anebo optiky pro přístroje, které nosíme často s sebou, a skleněná optika by představovala nadměrnou zátěž.

Plastové optické prvky jsou pružné a ve srovnání se sklem mnohem lépe odolávají nárazům, je možné je snadno barvit a dopovat tak, aby vykazovaly fototropní efekt, což jsou výhodné vlastnosti uplatňované například u dětských, ochranných anebo sportovních brýlí.

Plasty jsou vhodné také pro výrobu laciných světlovodů nebo optických elementů na jednorázové použití.

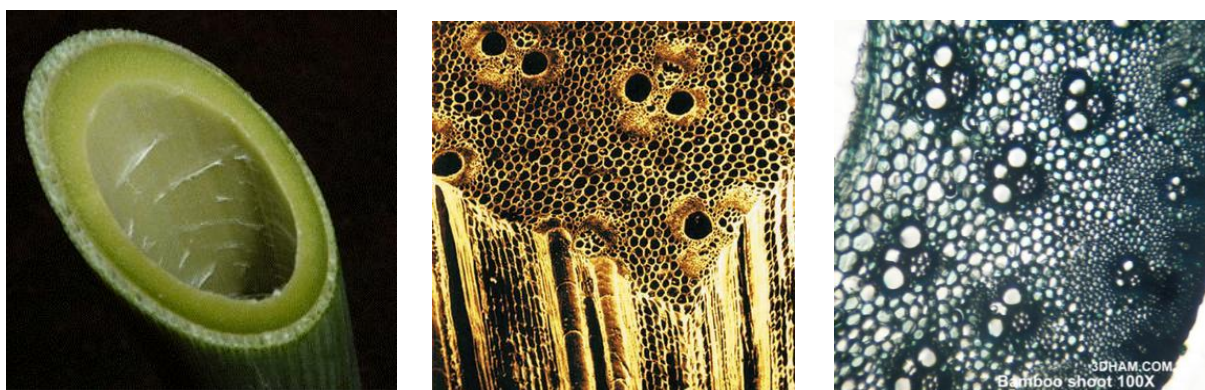
Index lomu plastů se pohybuje přibližně mezi hodnotami 1,5 až 1,75 i když škála indexů je mnohem menší než u optických skel, přesto jsou některé kombinace materiálů potřebné z hlediska optické konstrukce možné.

Aplikace plastů je výhodná u optických prvků, kde je technologie výroby ze skla nepřiměřeně drahá anebo jen velmi obtížně tvarovatelná, jedná se například o různě tvarované průhledy nebo kokpity (letadla, F 1), Fresnelovy čočky

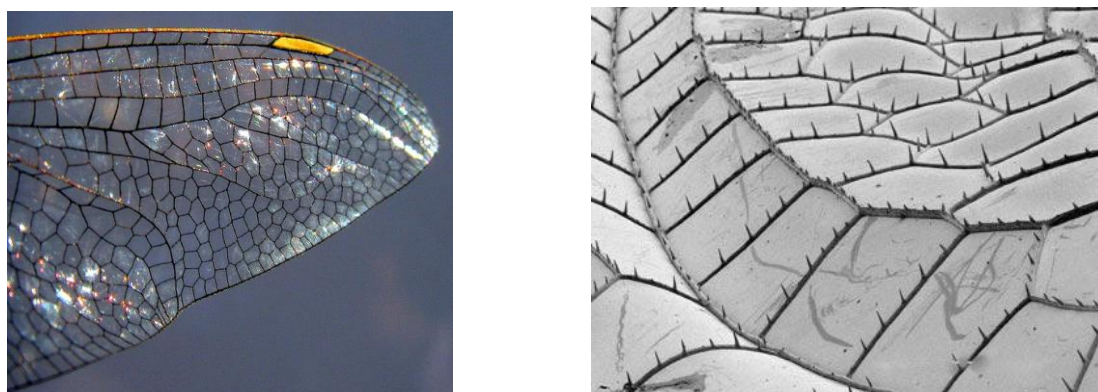
Výroba kontaktních čoček je také založena na umělých hmotách. Patent pánů Otty Wichterleho a Drahoslava Líma vychází z použití hydrofilního poly-hydroxyethyl-methakrylátového gelu (HEMA). Dnes je materiálů na výrobu kontaktních čoček celá řada např. Betafilcon A, Silikon-hydrogelové

2.7 Kompozity

Kompozity jsou materiálové systémy složené z více (nejméně dvou) složek nebo fází (konstituentů), z nichž alespoň jedna je pevná, a tyto fáze mají makroskopicky rozeznatelné rozhraní (přechodové oblasti – mezivrstvy, mezifáze). Cílem při vývoji a výrobě kompozitního materiálu je získat materiál se synergickým účinkem jednotlivých složek, jehož výsledné vlastnosti jsou lepší, než mají jednotlivé složky samostatně anebo ve směsi. Výroba prvních moderních kompozitů byla technologicky zvládnuta od 30. let 20. století (sklolaminát, pertinax) a zhruba posledních třicet let jsou kompozity používány pro moderní konstrukce (rakety, letecký a automobilový průmysl, sportovní vybavení, stavebnictví atd.). Kompozitní materiál může být vytvořen na bázi organických i neorganických složek. Například z polymerů se vytváří řada kompozitů přidáním jiných materiálů. Velká většina konstrukčních materiálů v živé přírodě jsou právě materiály kompozitní (bambusový stvol, křídlo vážky, skořápka kokosového ořechu a další).



Obr. 15 : Řez stvolem bambusu [www.sword-buyers-guide.com, www.spinnerschoice.com, www.3dham.com].



Obr. 16: Křídlo vážky [www.flickr.com, www.scienceblogs.com].

Význam kompozitních materiálů pro konstrukci optických prvků je založen na několika typických vlastnostech.

- a) Měrná hmotnost kompozitů na bázi uhlíkových nebo skelných vláken a epoxidů je nízká a při aplikaci vhodného typu separátoru je pomocí kompozitního materiálu možné kopírovat negativní matici optického prvku. Tento postup umožňuje sériovou výrobu například zrcadel na nepřehledných křížovatkách anebo zrcadel pro kolektory slunečního záření.
- b) Velmi dobrých pevnostních charakteristik kompozitních materiálů lze využít při výrobě zobrazovacích zrcadel například speciálních teleskopů, jejichž konstrukce nebo použití vyžaduje minimalizovat hmotnost zrcadla anebo v případě, že je zrcadlová plocha umístěna například v dráze svazku na urychlovači částic (ekvivalentní hmotnost).
- c) Vysokopevnostní kompozity jsou používány například v oknech pancéřovaných vozidel (sklokeramika s prokládaným plastem)