

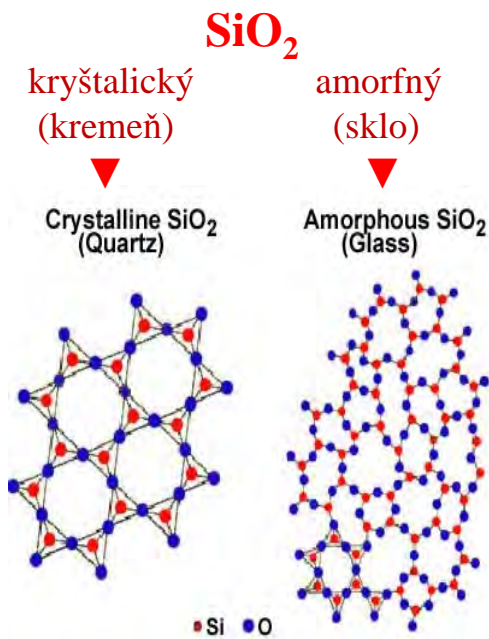
Štruktúra a vlastnosti pevných látok

Obsah:

- kryštalické pevné látky, kryštalová mriežka, mono- a polykryštály, rast kryštálov (príklady), pevné látky amorfné, tuhé roztoky
- druhy väzieb v pevných látkach, charakteristické príklady
- mechanické vlastnosti pevných látok, pojmy mechanického napätia a deformácie, tenzor deformácie
- ideálne pružné látky, Hookov zákon, plasticita, zvyšková deformácia (diagram napätie – deformácia, jednoosý prípad)
- mechanické vlastnosti ideálnych a reálnych látok, defekty v kryštáloch
- problémy merania mechan.vlastností hornín „in situ“ a v laboratóriu

Štruktúra a vlastnosti látok pevných:

- **látky kryštalické:** jednotlivé stavebné častice (*molekuly, ióny, ...*) sú rozmiestnené v *uzloch* pravidelnej štruktúry („*kryštálovej mriežky*“), respektíve v blízkosti uzlov (tepelný pohyb!). Vyskytujú sa ako:



- **monokryštalické:** javia usporiadanú štruktúru aj navonok (makroskopicky) - napr. niektoré **minerály**. Typickou vlastnosťou je **anizotropia** – **odlišné fyzikálne vlastnosti v rôznych smeroch**

- **polykryštalické:** tvoria ich drobné ($10^{-2} - 10^{-3} \text{ mm}$) zrnká, ktoré sú samé o sebe monokryštály, ale ich priestorové usporiadanie je chaotické – **typické pre kovy**

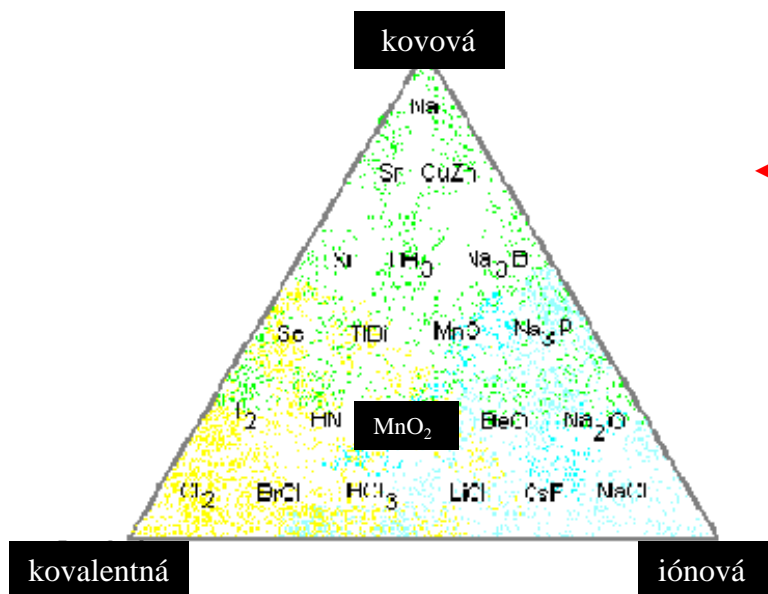
- **látky amorfne:** nevykazujú ani v mikroskopickej mierke usporiadanú štruktúru. Z anorganických látok napr.: *tuhé roztoky* ako **sklo, keramika**, čiastočne **polyméry (plasty)**, v istom zmysle **zliatiny kovov**. Z látok organických: **biopolyméry, tkanivá, drevo** apod.

Väzby v pevných látkach:

Existencia pevného skupenstva je daná tým, že – za určitých podmienok! – *usporiadaná sústava častíc* má – ako celok – **nižšiu energiu** ako ich *chaotický zhluk*. Aby sa tak stalo, musia medzi stavebnými časticami látky pôsobiť **väzbové sily**.

Sú **4 základné typy** väzieb v pevných látkach (hoci v nijakej látke nevystupujú „v čistom stave“, vždy sa uplatňujú – v rôznom stupni - všetky):

- ▶ **iónová**
- ▶ **kovalentná**
- ▶ **kovová**
- ▶ **väzba disperznými silami** (van der Waalsove sily, vodíkové mostíky)



◀ obrázok ukazuje **prechodové typy** väzieb pre rôzne chemické prvky (vľavo) a zlúčeniny. „Čisté“ typy väzieb zodpovedajú vrcholom trojuholníka (pre prvky *Cl* a *I* prirodzene máme na mysli skupenstvo pevné).

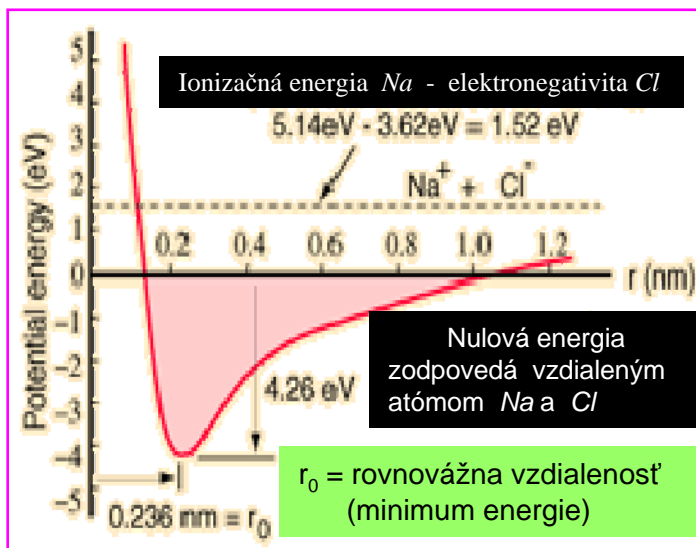
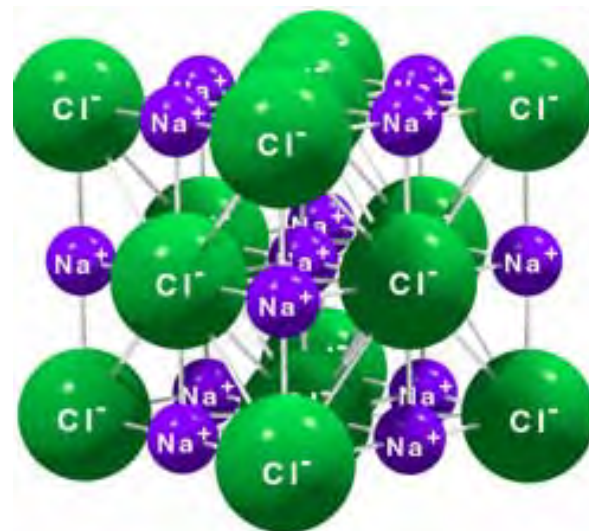
Iónová väzba:

uplatňuje sa **iba** u zlúčenín, najčastejšie prvkov „z opačných koncov periodickej tabuľky“. „školským“ príkladom je NaCl .

Vpravo ► je veľmi schematický „rez“ kryštálom NaCl . Každý ión je obkolesený v najbližšom susedstve **šiestimi** (pozor, treba uvažovať priestorovo!) **iónmi opačnej polarítity**, preto NaCl tvorí kubické kryštály.

Látky s väzbami tohto typu sú charakterizované **tvrdosťou**, **vysokým bodom topenia**, **veľmi nízkou tepelnou a takmer nulovou elektrickou vodivosťou** (izolanty).

„Rez“ kryštálom NaCl :



◀ energetický diagram pre dva samostatné atómy sodíka a chlóru. Na **vodorovnej osi** je **vzdialenosť ich jadier**, na osi **zvislej** – ich **vzájomná potenciálna energia** (oproti prípadu ich veľkej vzájomnej vzdialenosti).

Ak **potenciálna energia so vzdialenosťou rastie** – ide o **príťažlivé sily**, ak so vzdialenosťou **klesá** – **odpudivé**.

Prvý prípad vidíme pre $r > r_0$ (**coulombovské sily**), druhý pre $r < r_0$ (**jadrové odpudivé sily**).

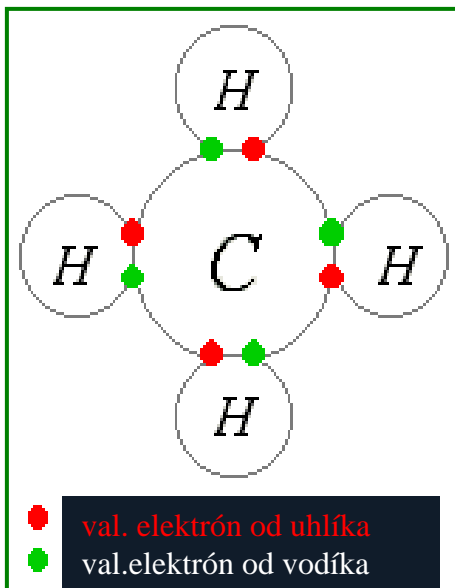
Pre $r = r_0$ sú tieto sily v rovnováhe.

Kovalentná väzba:

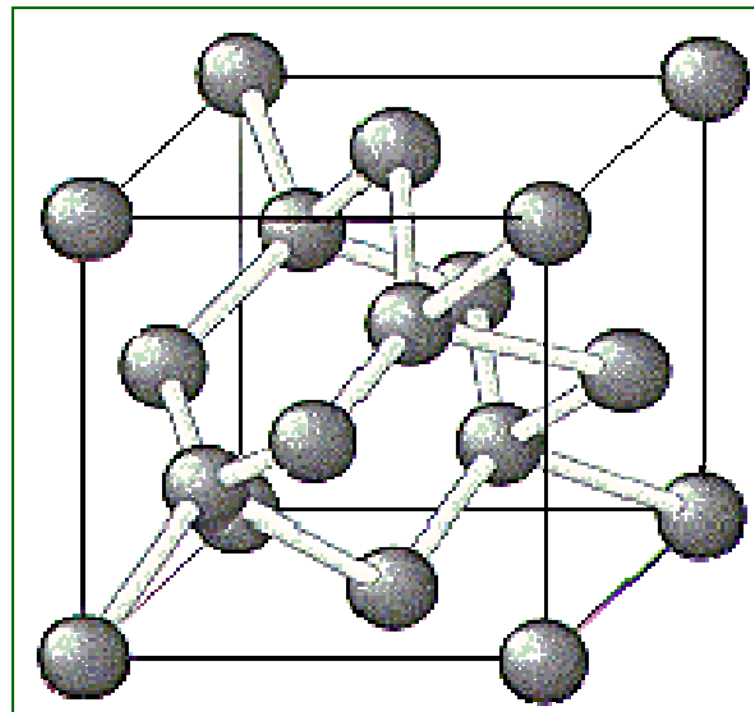
Nastáva u prvkov „zo stredu“ periodickej tabuľky, resp. u zlúčenín prvkov z jej „blízkyh“ skupín. Príklady prvkov: *C* (*diamantová štruktúra*), *Si*, *Ge* – u zlúčenín: *oxidy*, *sulfidy*, napr. *SiO₂*, *ZnS* a podobné. **Vždy je prítomná väčšia či menšia „prímes“ iónovej väzby.**

Tetraedrická („elementárna bunka“ tvorí štvorsten) ► štruktúra - napr. *diamant*, *kremík*, *α - cín* (sivý) a iné - každý atóm má práve **štyroch** najbližších „susedov“.

▼ Kovalentná väzba môže byť vysvetlená iba pomocou **kvantovej teórie**. Názorne (ale iba približne) si možno predstaviť *zdieľanie elektrónového páru dvomi atómami* (ako keby obaja „obiehali“ okolo dvoch jadier).



◀ Príklad molekuly metánu (*CH₄*). Kovalentnou väzbou sú viazané aj dvojatómové molekuly plynov (*N₂*, *O₂*, *Cl₂* aj vodík *H₂*).



Kovalentne viazané **pevné látky** sa vyznačujú **podobnými vlastnosťami** ako látky viazané iónovo – **tvrdosť**, **vysoký bod topenia**, z elektrického hľadiska sú **izolanty**.

Kvantovo - mechanickú teóriu *kovalentnej väzby* (ktorá aj kvantitatívne vysvetlila vlastnosti príslušných látok) vypracoval *dvojnásobný nositeľ Nobelovej ceny Linus Pauling (1901 – 1994)*. Predchodcami v tejto oblasti fyziky aj chémie boli: *Gilbert Newton Lewis (1875 – 1946) a Irvin Langmuir (1881 – 1957)*.



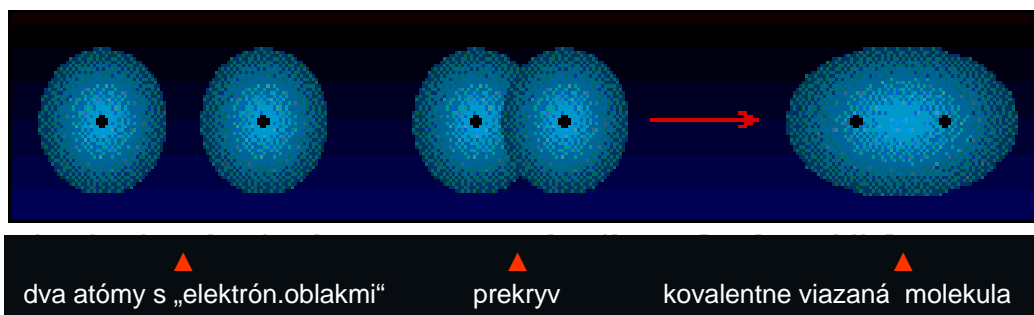
Linus Pauling získal Nobelovu cenu za chémiu (1954) a za mier (1962).

Počas II.svetovej vojny kategoricky odmietol účastniť sa na vývoji jadrových zbraní, hoci mu to bolo ponúknuté.

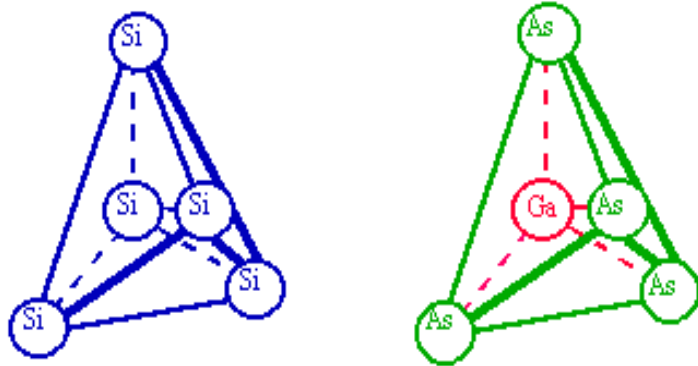
Po vojne verejne vystupoval proti militarizmu, skúškam jadrových zbraní a za ich úplný zákaz.

Počas jednej verejnej prednášky o jadrovej fyzike (roku 1946) uviedol správnu (približnú) hodnotu hmotnosti plutónia potrebnej pre jadrovú bombu (tzv. „kritické množstvo“ $\sim 7 \div 10$ kg). Ihneď po prednáške bol predvedený na FBI a agent sa ho prísne opýtal: „kto Vám povedal, aké je toto množstvo?“ (údaj bol v tých časoch „prísne tajný“). Pauling sa usmial a odpovedal: „Nikto. Približne som si to spočítal“.

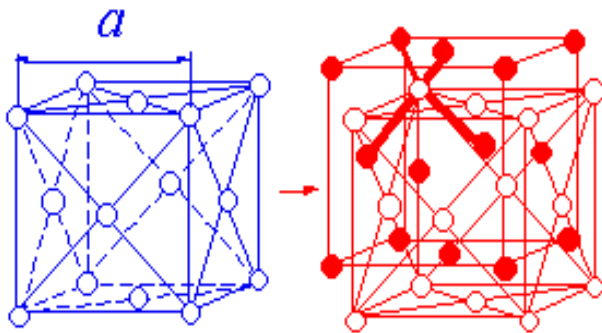
V kvantovej chémii sa hovorí o „prekryve vlnových funkcií“, v dôsledku čoho bude energia molekuly \rightarrow (na obrázku vpravo \blacktriangleright) nižšia – vznikne stabilný útvar. Na základe Paulingových výpočtov boli vysvetlené vlastnosti veľkého počtu látok a ich štruktúra.



Tetraedrická elementárna bunka *Si* a *GaAs*:



„Plošne centrovaná“ elementárna bunka *Cu* (kovy) a kryštálovo príbuzných látok - akoby dve bunky uhlopriečne posunuté a „vložené do seba“.



Pevný kremík (*Si*) má elementárnu bunku v tvare **štvorstena (vľavo)**, kde v ťažisku sa nachádza jeden atóm, ktorý je viazaný **štyrmi kovalentnými väzbami** na najbližších susedov.

Podobne elementárna bunka zlúčeniny *GaAs* (vpravo – významný materiál pre **elektroniku**) obsahuje jeden atóm gália, obkolesený štyrmi atómami arzénu, čo sa periodicky opakuje, takže celkovo je počet atómov *Ga* a *As* rovnaký. Ich väzby sú tiež **kovalentné**.

◀ veľa kovov (*Al, Ag, Au, Cu, Pb*, aj iné) majú elementárnu bunku ako tzv. **plošne centrovanú kubickú** – jednotlivé atómy sú vo vrcholoch kocky (8) + v stredoch jej stien (6). V prípade zlúčenín je štruktúra často vytváraná dvomi takýmito bunkami navzájom uhlopriečne posunutými.

Tým prichádzame ku **kovovej väzbe** ▶

Kovová väzba:

Je veľmi príbuzná *kovalentnej*, s tým rozdielom, že valenčné elektróny „nezostávajú“ pri svojich katiónoch, ale vytvoria tzv. „**elektrónové more**“ a pohybujú sa v kryštálovej mriežke *takmer voľne*.

To sprostredkuje **vysokú elektrickú aj tepelnú vodivosť kovov**.

Sila kovových väzieb sa veľmi líši podľa druhu kovu. Preto aj mechanické a termické vlastnosti kovov sú **veľmi rozdielne**:

na jednom „póle“ napríklad **ortuť (Hg)**:

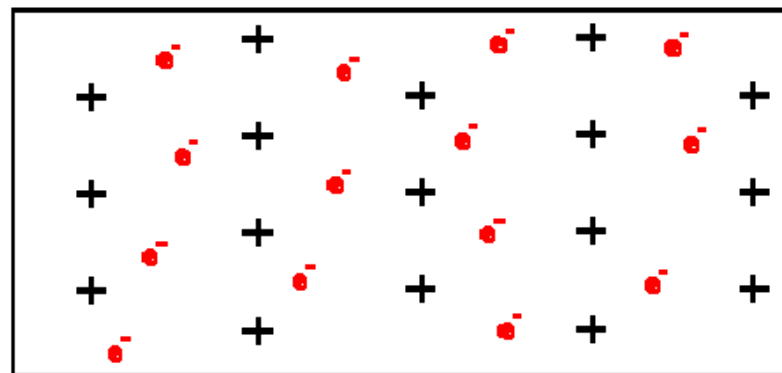
bod topenia **mínus 38,8 °C**
(pri izbovej teplote kvapalná) ►
bod varu + **629 °C**

na „druhom póle“ **wolfrám (W)**:

bod topenia + **3422 °C**
bod varu + **5560 °C**

Práve tak mechanické vlastnosti – porovnajme napr. **mäkký hliník** alebo **olovo** s **tvrdým titánom**.

Aj hustoty sú veľmi odlišné – napr. **lítium (Li)** – kov s najnižšou hustotou **0,53 g.cm⁻³** (polovica vodnej) oproti **osmiu (Os)** s najvyššou známou hustotou **22,61 g.cm⁻³**.



e^- = delokalizovaný (voľný) elektrón

+ = katión kovu



Väzba disperznými silami:

Tieto väzby sú **podstatne slabšie** ako predchádzajúce. Napriek tomu **majú mimoriadnu dôležitosť v biochémii** – a pre existenciu života všeobecne. Navyše veľmi rýchlo klesajú so vzdialenosťou – „**krátkodosahové**“ sily (oproti povedzme elektrostatickým – coulombovským).

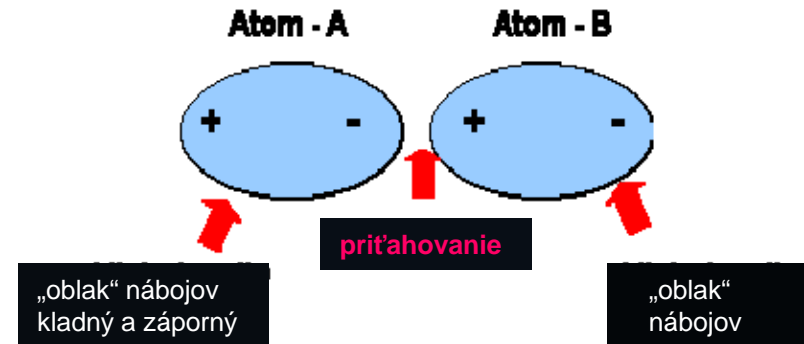
Ich podstatou sú **dipól – dipólové interakcie medzi molekulami**. Atómy, resp. molekuly sú navonok **elektroneutrálne**, ale „**ťažiská**“ kladného a záporného náboja v nich nemusia byť totožné – **vznikajú elektrické dipóly** (dva rovnaké náboje opačnej polariry v istej vzdialenosti). ▼

Elektrické dipóly môžu byť **indukované** (vybudené prítomnosťou ďalšej blízkej molekuly alebo atómu) alebo **permanentné** (trvale v molekule prítomné).

Prvý prípad – **indukované dipóly - van der Waalove sily** (označenie **disperzné**, pretože sú zodpovedné za **disperziu svetla** v látkach, čiže zmenu optických vlastností, napr. indexu lomu, s vlnovou dĺžkou svetelného – elektromagnet. žiarenia).

Typické prípady – **inertné plyny v pevnom skupenstve** (veľmi nízke body topenia), **uhlíkovdoky** (napr. **parafín**), iné molekulárne kryštály. Často viažu zložité **molekuly (organických zlúčenín)**. Sú rozhodujúce pre vlastnosti a štruktúru **termoplastov**.

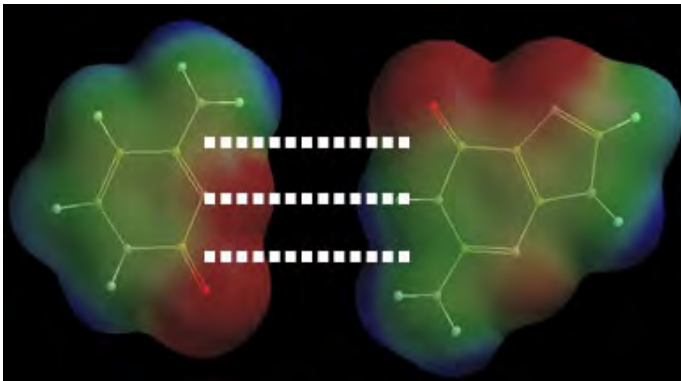
Druhý prípad (**permanentné dipóly**) – **vodíkové mostíky** (ďalšia str.)



Vodíkové mostíky:

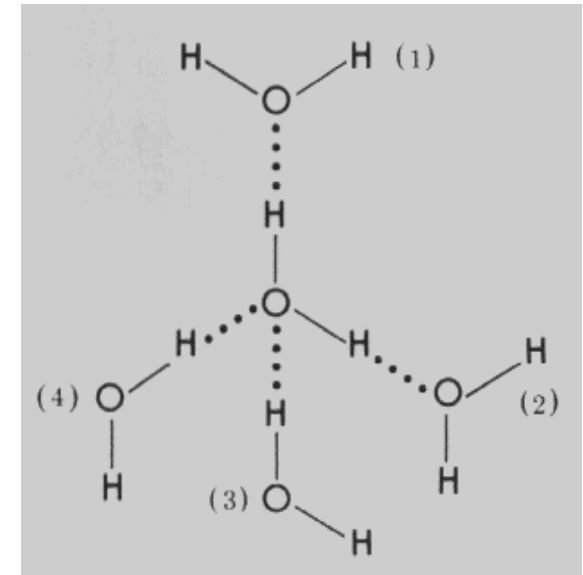
Vodík (máme na mysli ľahký izotop ${}^1\text{H}^1$) je formálne *jednomocný*, ale môže okrem „hlavnej“ väzby byť navyše slabo viazaný na atóm výrazne elektronegatívneho prvku (napr. **O**, **N**, **F**, niekedy **S**). Je teda v istom zmysle „*jeden a pol*“ *mocný*, ako to znázorňuje obrázok napravo ►

Väzby tohto druhu („vodíkové mostíky“) spoluurčujú vlastnosti a štruktúru vody v pevnom aj kvapalnom skupenstve („anomália vody“ - str.54). Sú mimoriadne dôležité v zložitých bioorganických molekulárnych systémoch (napr. **DNA**, **RNA** ..)



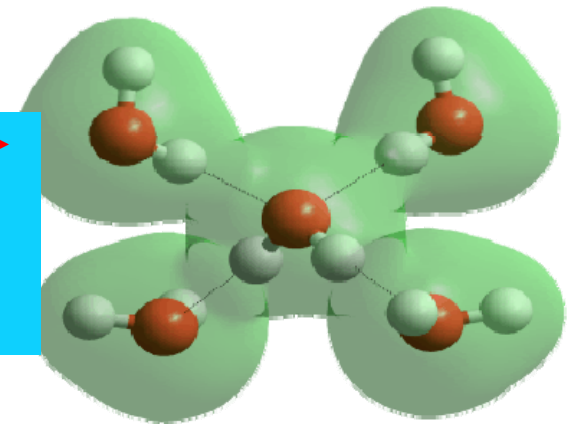
◀ znázornenie väzieb medzi molekulami *aminokyselín* vodíkovými mostíkmi.

To má **zásadný význam** pre štruktúry **enzýmov**, **DNA** a veľa biologicky aktívnych molekúl a ich agregátov.



▲
Väzby cez vodíkové mostíky sú *slabé* – preto **biomolekuly a biopolyméry** strácajú svoje vlastnosti už pri pomerne nízkych teplotách – u **bielkovín** už okolo + 50 °C dochádza k **nevratnej degradácii** a strate **biologickej aktivity**.

Fragment štruktúry vody (H_2O) ►
červene – atómy kyslíka
svetlé – atómy vodíka
bodkované – „vodíkové mostíky“



Mechanické vlastnosti pevných látok:

Sily, pôsobiace na pevné telesá, vyvolávajú ich deformácie, prípadne aj porušenia. V najjednoduchšom prípade tzv. jednoosového namáhania je vzťah medzi **mechanickým napätím** (sila na jednotku plochy, najčastejšie **ťah** alebo **tlak**) a **deformáciou** daný jednoduchou formou Hookovho zákona:

$$\sigma = E \varepsilon \quad \text{pre prípad osového ťahu (dlhá tyč):} \quad \Delta L = \frac{F}{EA} L = \frac{\sigma}{E} L$$

▲ σ predstavuje mechanické napätie, ε je relatívna deformácia. Veličina E je tzv. **Youngov modul** (v ťahu), ktorý charakterizuje *vlastnosti materiálu* (udáva sa v Pa). Existuje aj **modul pružnosti v šmyku**.

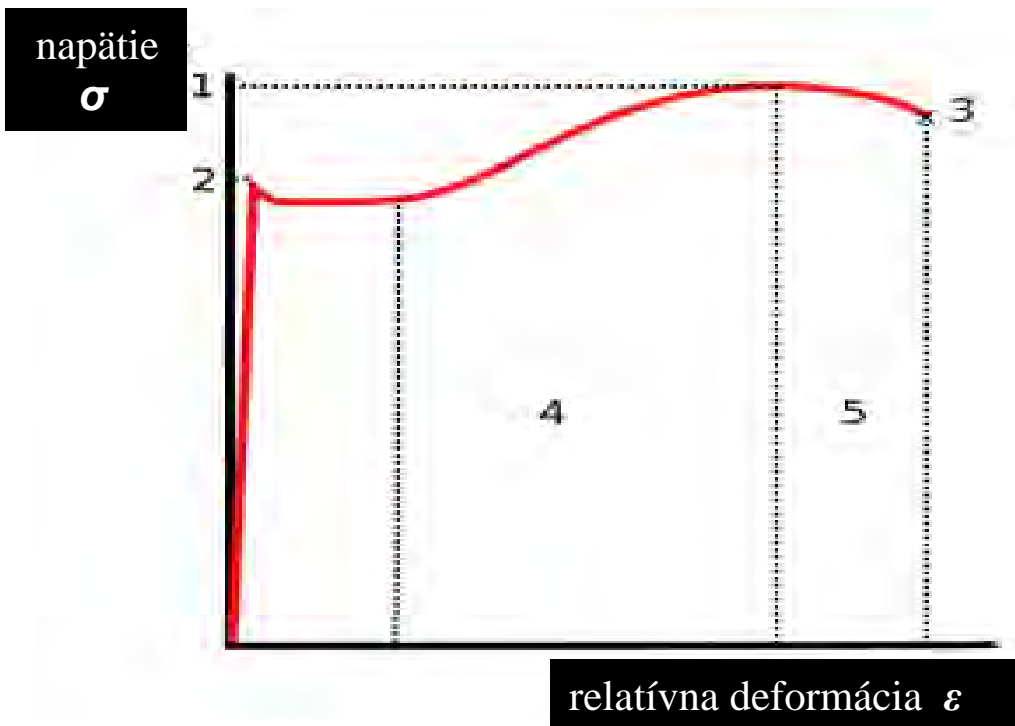
▲ tenká tyč dĺžky L a prierezu A je naťahovaná silou F . Predĺži sa o ΔL , čiže **relatívna deformácia** (relatívne predĺženie) je $(\Delta L / L)$.

V obecnom prípade sú **mechanické napätie** a **deformácia** veličiny nielen **vektorové**, ale dokonca **tenzorové** (závislé na dvojici indexov). Sila určujúca napätie môže byť rozložená na komponenty **kolmé na plochu** (**normálová – ťah alebo tlak**) a **rovnobežný s ňou** (**tangenciálna – šmyk**). **Napätie a deformácia nemusia byť** (a väčšinou ani nie sú) **rovnobežné**. Preto je vzťah medzi nimi podstatne zložitejší – charakterizovaný nie iba skalárnou veličinou E , ale tzv. **tenzorom elasticity**:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

Lineárny Hookov zákon platí iba do istej hranice, závislej od materiálu, o ktorý ide (porovnajme povedzme **sklo** a **gumu**) ▶

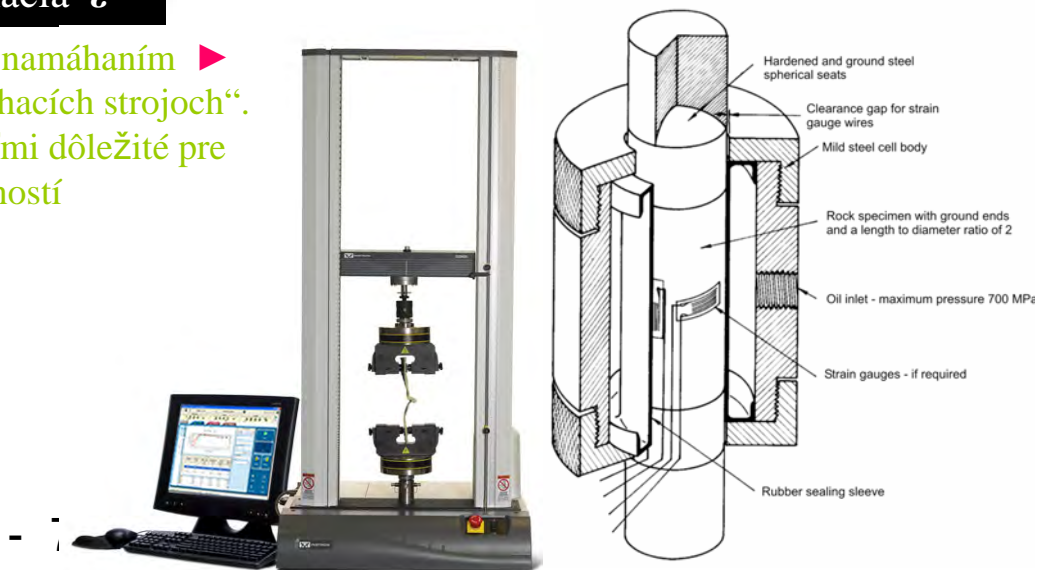
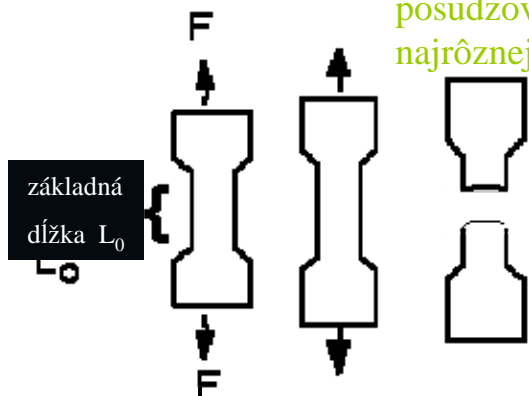
Pôsobenie jednoosového namáhania na materiál („trhacie skúšky“):



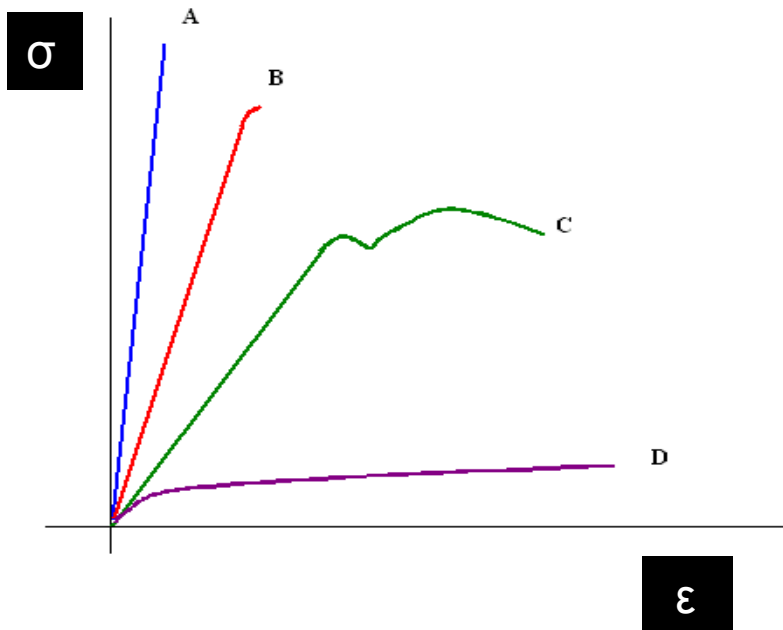
◀ Typický priebeh závislosti ϵ na σ :

- 1 - max. napätie pre daný materiál
- 2 - medza úmernosti
- 3 - porušenie materiálu
- 4 - oblasť nevratných deformácií a „plastického spevnenia“
- 5 - oblasť „plastického tečenia“
(deformácia pokračuje aj po odstránení napätia)

Skúšky materiálov jednoosovým namáhaním ► sa vykonávajú na špeciálnych „trhacích strojoch“.
Záznamy z týchto skúšok sú veľmi dôležité pre posudzovanie a hodnotenie vlastností najrôznejších materiálov.



Ukážka obrovského testovacieho stroja, ktorý môže predmety o **dĺžke až 14 m** zaťažovať silami do **2500 ton (25 MN)** pre priemyselné skúšky. Prirodzene na výrobkoch takýchto rozmerov sa skúšky nerobia „až do porušenia“, iba sa sníma (**tenzometrami**) závislosť deformácií na priložených silách.



◀ Pre rôzne materiály majú grafy závislosti ε na σ veľmi odlišné priebehy:

A – materiál pevný, ale veľmi krehký

B - pevný materiál, viac deformovateľný ako **A**

C - typické pre bežné konštrukčné materiály

D - materiál mäkký, poddajný

Príčiny mechanického porušenia pevných látok ? – dva základné problémy:

- ak by príčinou porušenia bolo „pretrhnutie“ väzieb v makroskopickom objeme kryštálovej mriežky – musela by byť pevnosť tuhých látok ~ **100 – krát vyššia** ako v skutočnosti (teda o **2 rády**) – čo ukáže jednoduchý výpočet (*kiež by tomu tak bolo!*);
- poznáme veľa príkladov, keď **vcelku nepatrná prísada** iného prvku (kovu) do základného kovu **drasticky zmení jeho pevnosť** a mechanické vlastnosti všeobecne.

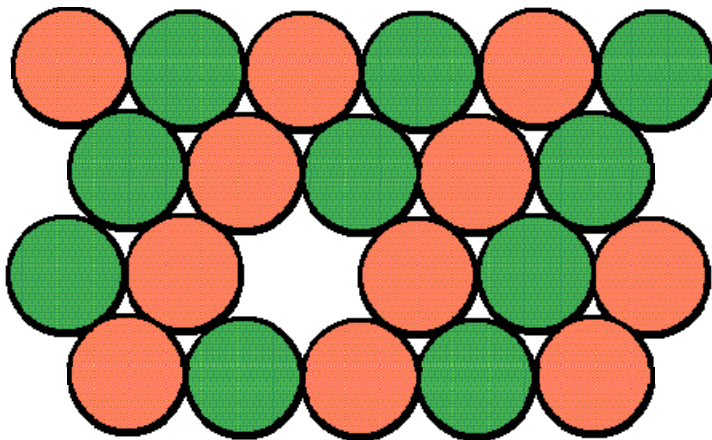
Porovnajme *mäkký čistý hliník* a *dural* (prísada **3 – 4 % Cu** a okolo **1 % Mg**),

alebo *hliník* a *silumin* (hlavná prísada **4 – 6 % Si**),

alebo *mäkké čisté železo* a *ocel'* (prísada **0,2 – 1,6 % C**).

Ako môže malé množstvo prímеси – navyše rozptýlenej náhodne v kryštálovej mriežke základného kovu – tak markantne zmeniť jeho vlastnosti ?

Príčina – *defekty* kryštálovej mriežky:



„neobsadený“ uzol v mriežke – tzv. **vakancia**

Defekty vznikajú zákonite – lebo znižujú celkovú energiu mriežky = nie je možné ich odstrániť úplne.

◀ Príklad defektu typu „*vakancia*“ je na obrázku.

Mechanické napätie sa koncentruje v blízkosti defektov – tie sa môžu v mriežke pohybovať - „preskakovať“ – pri určitom kritickom napätí vznikajú mikrotrhliny, zväčšujú sa, až dôjde k makroskopickému porušeniu.

Porušenie je teda kumulatívny proces (veľmi rýchly).

Práve „**cudzie**“ atómy v kovovej mriežke môžu – za istých okolností – „**zachycovať**“, resp. **brzdiť**“ pohyb defektov. Tým je **vznik a kumulácia mikrotrhlín sťažená** = materiál bude pevnejší.

Pre informáciu: rýchlosť šírenia mikrotrhlín v kovoch je značná – **2 až 10 km . s⁻¹**!

Defekty ovplyvňujú nielen mechanické, ale aj **elektrické** vlastnosti materiálov. Vypestovať **bezdefektové** kryštály nie je možné, ale špeciálnymi postupmi sa dajú získať kryštály s **veľmi malým počtom defektov**.

V polovodičovom priemysle sa – ako **polotovary pre výrobu integrovaných obvodov, optoelektronických prvkov a solárnych článkov** – pripravujú **monokryštály kremíka (Si)** o priemere až 300 mm s veľmi malou koncentráciou defektov.

Časť (okraj) kremíkoveho monokryštálu
- vidíme stopy po otáčaní v rotačnej peci.

Proces prípravy (“**ťahanie**“) z roztaveného kremíka (**bod topenia Si je + 1414°C**) je veľmi pomalý – trvá 30 až 40 hodín.

Bez takýchto monokryštálov – a hlavne bez ľudí, ktorí vymysleli a pripravili ich výrobu – by sme nemali osobné počítače, mobily a veľa iného.

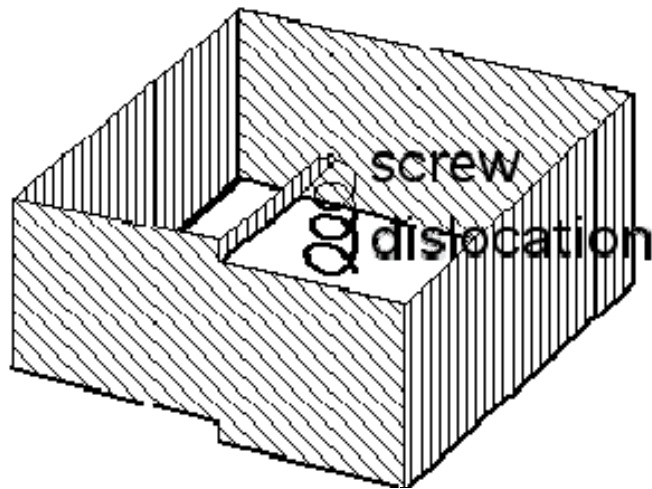


Na obrázku je stroj (piecka) pre výrobu monokryštálov Si



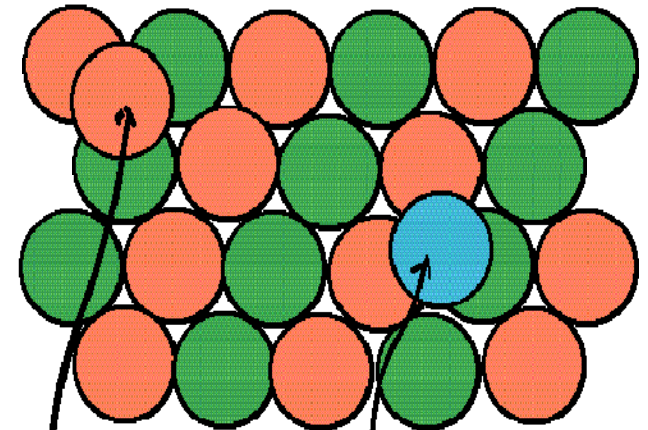
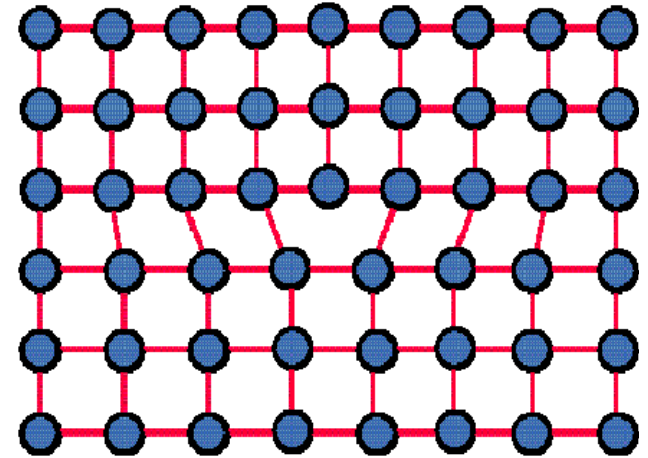
Ďalšie príklady a niektoré typy defektov v kryštáloch:

lineárna dislokácia – akoby „dodatočná“ ►
retiazka atómov bola „vklinená“ do mriežky
na určitom mieste. Takáto dislokácia môže
byť aj **plošná**.



◄ „špirálová dislokácia“ –
akoby sa v istom mieste
vytvárali „schodíky“ pri
postupe z jednej mriežkovej
roviny na ďalšiu

„intersticiálny defekt“ – je defekt **bodový** ►
atóm v „mimouzlovej polohe“ môže byť buď
„domáci“ alebo „host“, čiže iného prvku
ako je základný materiál. Práve takéto
defekty slúžia ako „pasce“ pre defekty iného
typu
(napr. **lineárne**).



Intersticiálny atóm môže byť buď
„domáci“ alebo „host“, podľa
druhu

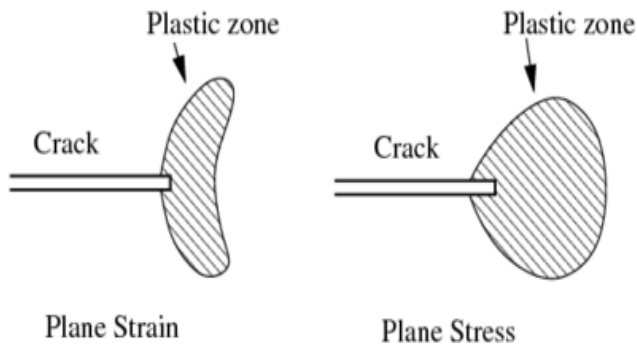
Celá problematika defektov v kryštáloch je podstatne zložitejšia.

Tvorí základ pre dôležité technické odvetvie – **lomovú a únavovú mechaniku**, ktoré skúmajú vplyvy **značných** alebo **dľhotrvajúcich**, prípadne **cyklických** mechanických napätí na materiály (hlavne *kovy a zliatiny*, ale aj stavebné hmoty, plasty a iné).

Priekopníkom a zakladateľom týchto disciplín bol anglický letecký inžinier **Alan Arnold Griffith (1893 – 1963)** ▼



Alan Arnold Griffith
1893-1963



Únavový lom a následné oddelenie stabilizačnej plochy po štarte spôsobilo v Japonsku 12.8.1985 haváriu dopravného lietadla a 520 obetí na životoch ▶



Pracoval v prvých povojnových rokoch na vývoji prvých prúdových motorov a snažil sa objasniť príčiny ich mimoriadne nízkej životnosti (10 – 15 hodín sa vtedy považovalo za veľký úspech). Časté lomy turbínových lopatiek počas letu spôsobovali fatálne havárie.

◀ Rozhodujúci bol jeho objav a zdôvodnenie vzniku **plastických zón** na čele vznikajúcej trhliny. Venoval sa tejto problematike do hĺbky a na jeho práce nadviazali neskôr ďalší.