

IVAN ANŽEL
MIHAEL BRUNČKO

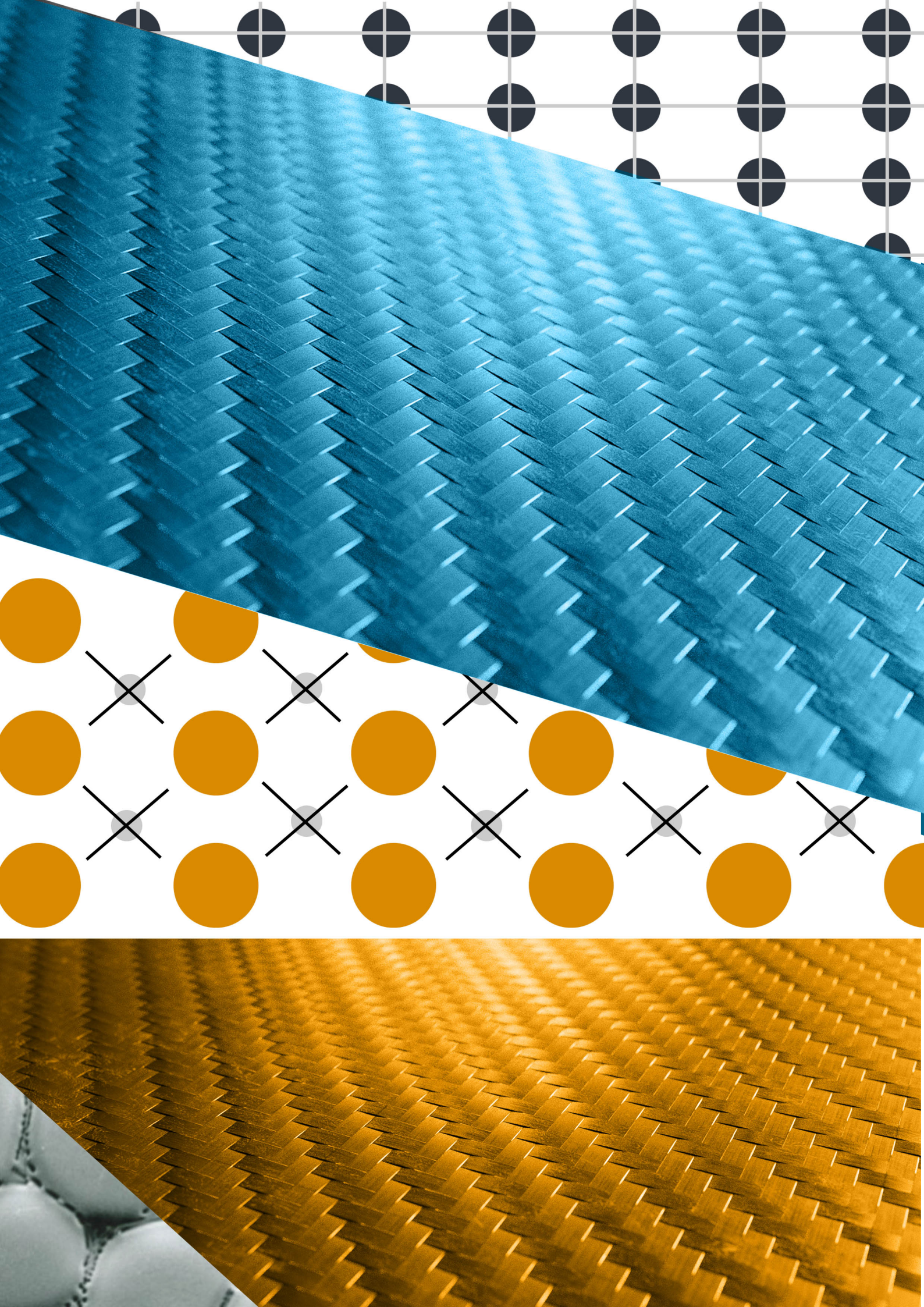
KONSTRUKCIJSKI MATERIALI

Učbenik

Struktura • Mikrostruktura • Lastnosti



Univerzitetna založba
Univerze v Mariboru





Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Konstrukcijski materiali

Učbenik

Avtorja

Ivan Anžel

Mihael Brunčko

Februar 2022

Naslov <i>Title</i>	Konstruktivski materiali <i>Engineering Materials</i>	Podnaslov <i>Subtitle</i>	Učbenik <i>Textbook</i>
Avtorja <i>Authors</i>	Ivan Anžel (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo)		
	Mihael Brunčko (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo)		
Recenzija <i>Review</i>	Franc Zupanič (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo)		
	Milan Bizjak (Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta)		
Jezikovni pregled <i>Language editing</i>	Danica Gotlih		
Tehnični urednik <i>Technical editor</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)		
Oblikovanje ovitka <i>Cover designer</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)		
Grafike na ovitku <i>Cover graphics</i>	Pattern, avtor: StruffelProductions, Pixabay.com CC0, 2022 Vzorec 2, avtorja: Anžel in Brunčko, izris: Perša, 2022		
Grafične priloge <i>Graphic material</i>	Avtorja		
Založnik <i>Published by</i>	Univerza v Mariboru Univerzitetna založba Slomškovo trg 15, 2000 Maribor, Slovenija https://press.um.si , zalozba@um.si		
Izdajatelj <i>Issued by</i>	Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija https://www.fs.um.si , fs@um.si		
Izdaja <i>Edition</i>	Prva izdaja	Izdano <i>Published at</i>	Maribor, februar 2022
Vrsta publikacije <i>Publication type</i>	E-knjiga	Dostopno na <i>Available at</i>	https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/651

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

621.1/.2(075.8) (0.034.2)

ANŽEL, Ivan, inženir metalurgije in materialov
Konstruktivski materiali [Elektronski vir] :
učbenik / avtorja Ivan Anžel, Mihael Brunčko. - 1.
izd. - E-knjiga. - Maribor : Univerza v Mariboru,
Univerzitetna založba, 2022

Način dostopa (URL) :
<https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/651>
ISBN 978-961-286-453-8 (PDF)
doi: 10.18690/um.fs.1.2022
COBISS.SI-ID 96237059



© Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba
/ University of Maribor, University Press
Besedilo / Text © Anžel in Brunčko, 2022

To delo je objavljeno pod licenco Creative Commons
Priznanje avtorstva 4.0 Mednarodna. / *This work is licensed under
the Creative Commons Attribution 4.0 International License.*

Uporabnikom je dovoljeno tako nekomercialno kot tudi
komercialno reproduciranje, distribuiranje, dajanje v najem,
javna priobčitev in predelava avtorskega dela, pod pogojem, da
navedejo avtorja izvirnega dela.

Vsa gradiva tretjih oseb v tej knjigi so objavljena pod licenco
Creative Commons, razen če to ni navedeno drugače. Če želite
ponovno uporabiti gradivo tretjih oseb, ki ni zajeto v licenci
Creative Commons, boste morali pridobiti dovoljenje
neposredno od imetnika avtorskih pravic.

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

ISBN 978-961-286-453-8 (pdf)

DOI <https://doi.org/10.18690/um.fs.1.2022>

Cena
Price Brezplačni izvod

Odgovorna oseba založnika
For publisher prof. dr. Zdravko Kačič,
rektor Univerze v Mariboru

Citiranje
Attribution Anžel, I. in Brunčko, M. (2022). *Konstruktivski materiali: učbenik*. Maribor: Univerzitetna založba. doi: 10.18690/um.fs.1.2022

Kazalo

Predgovor	1
Poglavje I: Razdelitev in zgradba konstrukcijskih materialov	3
1 Razdelitev konstrukcijskih materialov	5
2 Atomi in kemijske vezi v konstrukcijskih materialih	13
2.1 Zgradba atomov.....	14
2.2 Kemijske vezi med atomi	16
3 Zgradba konstrukcijskih materialov	27
3.1 Kovinski materiali.....	29
3.2 Keramični materiali	32
3.3 Polimerni materiali.....	40
Poglavje II: Lastnosti konstrukcijskih materialov	47
1 Togost konstrukcijskih materialov	49
1.1 Definicija in fizikalne osnove togosti.....	49
1.2 Izračun modula elastičnosti.....	54
1.2 Vplivne veličine na modul elastičnosti	56
2 Trdnost konstrukcijskih materialov	61
2.1 Plastičnost kovin in zlitin.....	62
2.1.1 Kritična strižna napetost za plastično deformacijo.....	62
2.1.2 Plastična deformacija kovinskih kristalov s kubično ploskovno centrirano strukturo.....	64
2.1.3 Plastična deformacija kovinskih kristalov s kubično telesno centrirano strukturo in s heksagonalnim gostim zlogom	66
1.2.4 Deformacijsko staranje materialov.....	67
1.2.5 Bauschingerjev efekt pri kovinskih materialih.....	68
2.2 Žarjenje hladno deformiranih kovin in zlitin.....	69
2.2.1 Poprava	69
2.2.2 Rekristalizacija	72
3 Lezenje kovinskih konstrukcijskih materialov	75
3.1 Vrste lezenja	76
3.2 Mehanizmi lezenja in materiali, odporni na lezenje.....	79
4 Utrujanje in lom kovinskih materialov	85
4.1 Morfologija utrujenostnega preloma.....	86
4.2 Mikrostrukturalne spremembe pri utrujanju	87
4.3 Parametri, ki vplivajo na trajno dinamično trdnost	88
4.4 Lom.....	89
4.4.1 Griffitova teorija krhkega loma	91
4.4.2 Mehanizmi nastanka mikrorazpok	91
4.4.3 Prehod iz žilavega v krhki lom	92
5 Krhkost keramike	95
6 Termične lastnosti keramike	105
7 Mehanizmi izboljšanja mehanskih lastnosti keramike	109

8	Viskoelastične lastnosti polimernih materialov.....	115
9	Načrtovanje lastnosti kompozitov	127
Poglavje III: Izbrani primeri konstrukcijskih materialov		
1	Posebna jekla v strojništvu	139
1.1	Martempering jekla.....	139
1.2	Austempering jekla.....	140
1.3	Maraging jekla	141
1.4	Borova jekla.....	142
1.5	Ausforming jekla.....	144
1.6	Izofforming jekla.....	146
1.7	Dvofazna malolegirana jekla	147
1.8	Visokotrdnostna mikrolegirana jekla	149
2	Lahke zlitine	153
2.1	Aluminij in aluminijeve zlitine	154
2.2	Titan in titanove zlitine.....	157
2.3	Magnezij in magnezijeve zlitine	165
3	Konstrukcijska keramika	171
3.1	Korundna keramika – Al_2O_3	173
3.2	Keramika ZrO_2	174
3.3	Keramika MgO	175
3.4	Keramika SiC	176
3.5	Keramika Si_3N_4	176
3.6	Keramika B_4C	177
3.7	Kompozitna keramika.....	177
4	Keramična stekla.....	183
4.1	Zgradba stekel.....	183
4.2	Premena $L \rightarrow S_{(amorfno)}$	185
4.3	Devitrifikacija	187
4.4	Sestava stekel.....	188
4.5	Toplotna obdelava stekel.....	188
5	Polimerni materiali	191
5.1	Termoplasti.....	191
5.2	Elastomeri.....	197
5.3	Duroplasti	202
Literatura		207
Stvarno kazalo.....		209

Predgovor

Poznavanje inženirskih materialov in razumevanje njihovih lastnosti v odvisnosti od realne zgradbe na mikroskopskem nivoju je ključno za kompetentno izbiro materialov pri konstruiranju na področju strojništva. Navdih za predstavitev inženirskih materialov na fizikalnih temeljih sva avtorja črpala v okviru predavanj in vaj pri izbirnem predmetu “Konstrukcijski materiali“ na dodiplomskem univerzitetnem študijskem programu Strojništvo, kjer študentje/ke z velikim zanimanjem in radovednostjo iščejo odgovore na osnovna vprašanja povezana z odnosom med realno zgradbo, tehnologijo izdelave in lastnostmi.

Učbenik je kot osnovna literatura namenjen študentom 1. stopnje študijskih programov Strojništvo, Gospodarsko inženirstvo in Mehatronika. Učbenik sestavljajo tri samostojna poglavja, ki kot celota prinašajo znanja s področja materialov in tehnologij in so potrebna pri razvoju, raziskavah in uporabi materialov na področju strojništva, elektrotehnike, avtomatike, energetike ... Prvo poglavje obravnava značilne skupine konstrukcijskih materialov in njihovo zgradbo. Opisani so osnovni pojmi in predstave o materialih, ki so potrebne za razumevanje njihovih lastnosti. V drugem poglavju so obravnavane ključne lastnosti konstrukcijskih materialov, ki omogočajo uspešno izbiro materialov za določeno aplikacijo. Tretje poglavje vsebuje izbrane primere konstrukcijskih materialov. Opisuje posebna jekla za uporabo v strojništvu, lahke zlitine, konstrukcijsko keramiko, keramična stekla in polimerne materiale.

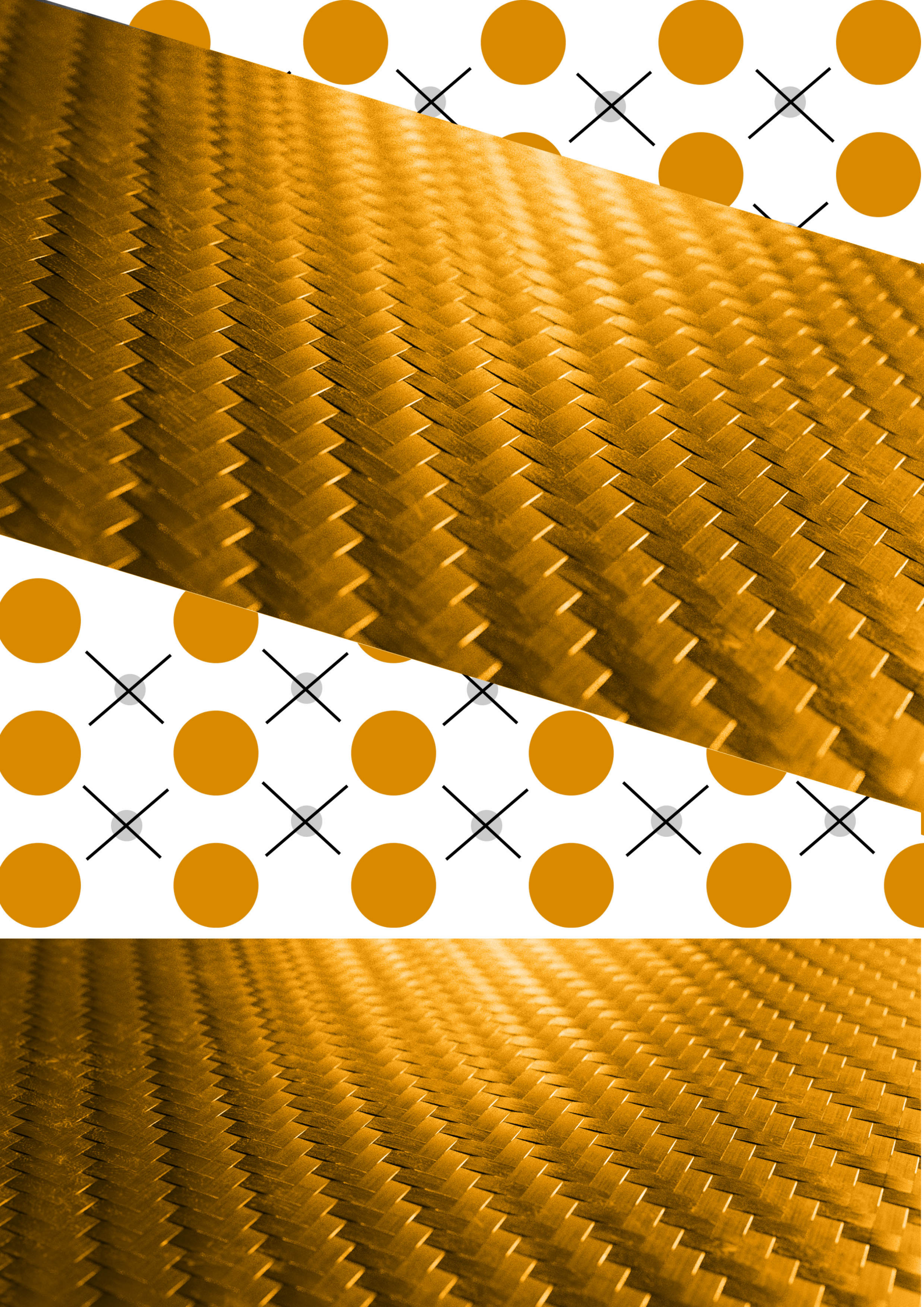
Avtorja se zahvaljujeva recenzentoma red. prof. dr. Francu Zupaniču iz Fakultete za strojništvo Univerze v Mariboru in red. prof. dr. Milanu Bizjaku iz Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, za strokovno opravljeno recenzijo, podane pripombe in zelo koristne nasvete, ki so pripomogli k dvigu kakovosti učbenika. Prav tako se zahvaljujeva jezikovni lektorici Danici Gotlih, prof. slov. jezika, za skrben pregled in slovnične popravke učbenika.



Poglavje I RAZDELITEV IN ZGRADBA KONSTRUKCIJSKIH MATERIALOV

Vsebina

- 1 Razdelitev konstrukcijskih materialov
- 2 Atomi in kemijske vezi v konstrukcijskih materialih
- 3 Zgradba konstrukcijskih materialov



1 Razdelitev konstrukcijskih materialov

Konstrukcijske oziroma inženirske materiale lahko razdelimo v tri osnovne skupine – družine:

- *Kovinski materiali;*
- *Inženirska keramika;*
- *Polimerni materiali.*

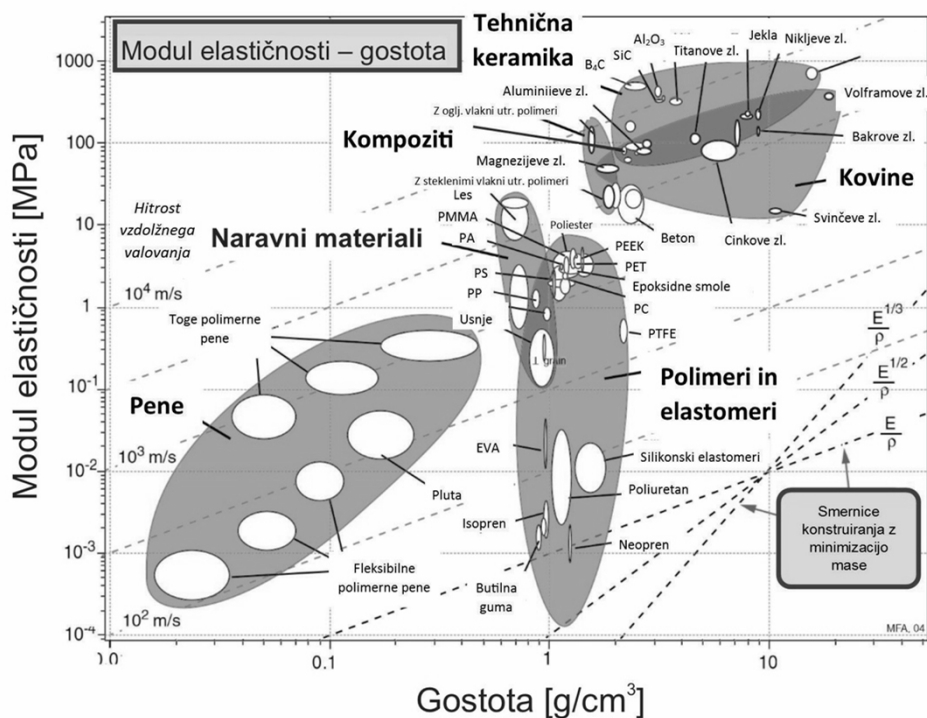
S kombinacijo dveh ali več materialov iz teh osnovnih skupin pa nastaneta novi, prav tako zelo pomembni skupini konstrukcijskih materialov:

- *Kompozitni materiali* (*izvorne lastnosti sestavin se v kompozitu ohranijo*);
- *Hibridni materiali* (*z mešanjem dveh ali več sestavin se pojavijo nove lastnosti*).

Vsi ti materiali, ki se danes uporabljajo v industrijski praksi, posedujejo lastnosti, katerih vrednosti se močno razlikujejo in ležijo v izjemno širokem velikostnem območju. Nazorno lahko to prikažemo s konstrukcijo **mehurčnih diagramov**, v katerih je položaj posameznega materiala določen z velikostjo dveh izbranih lastnosti. Takšni diagrami so danes v veliko pomoč pri izbiri najustrežnejšega materiala za posamezno aplikacijo. Območje, ki ga v teh diagramih pokriva posamezna družina materialov, je odvisno od velikosti območja, v katerem se gibljejo vrednosti dveh izbranih lastnosti.

Na sliki 1.1 je prikazan diagram, v katerem je položaj materiala odvisen od vrednosti elastičnega modula E in gostote ρ . Modul elastičnosti je ena izmed najbolj karakterističnih lastnosti, ki kaže togost materiala in odseva jakost kemijskih vezi med atomi – gradniki materiala. Zaradi izjemno širokega območja, v katerem ležijo njegove vrednosti pri inženirskih materialih (kar kaže na zelo različen značaj kemijskih vezi pri posamezni skupini materialov), so vrednosti na ordinati in abscisi podane logaritmčno. Vidimo, da so materiali posamezne družine bolj ali manj združeni v “mehurčke“, katerih obseg je odvisen od raznolikosti ter pestrosti kristalnih struktur in mikrostruktur materialov, ki so člani te družine. Da bi razumeli položaj materialov oziroma njihovih družin v mehurčnem diagramu, se je treba spomniti, od česa so posamezne veličine odvisne.

Kot primer analizirajmo mehurčni diagram $E - \rho$. **Gostota** materialov je odvisna od mase in volumna atomov ter od njihove prostorske razporeditve – kristalne strukture. Ker se atomi po svoji velikosti ne razlikujejo mnogo (volumen vseh je v območju dvakratnika vrednosti $2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$) in ker so razlike v gostoti njihovih razporeditev v kristalnih strukturah prav tako majhne (tudi tukaj se razlikujejo vrednosti za največ faktor 2, saj ima najgostejši zlog zapolnitev 0,74, odprte kristalne strukture pa 0,34), ima največji vpliv na gostoto materialov masa atomov, kjer so lahko razlike tudi za dva reda velikosti (atom vodika ima relativno atomsko maso 1, atom urana pa 238). Kovinski materiali imajo zato običajno veliko gostoto, saj so zgrajeni iz težjih atomov, ki so gosto razporejeni v kristalnih strukturah. Nasprotno imajo polimerni materiali mnogo nižjo gostoto, saj so v glavnem zgrajeni iz atomov C (atomska masa 12) in vodika (atomska masa 1) ter je razporeditev polimernih verig amorfn ali pa le delno kristalna z redkim zlogom. Med obema družinama so po gostoti uvrščeni keramični materiali, ki so običajno zgrajeni iz atomov kovin in lahkih nekovinskih atomov (O, N, H), med katerimi delujejo kemijske vezi mešanega značaja (ionsko-kovalentni; kovinsko-kovalentni), zaradi česar so kristalne strukture bolj odprte oziroma manj goste kot pri večini kovinskih materialov.



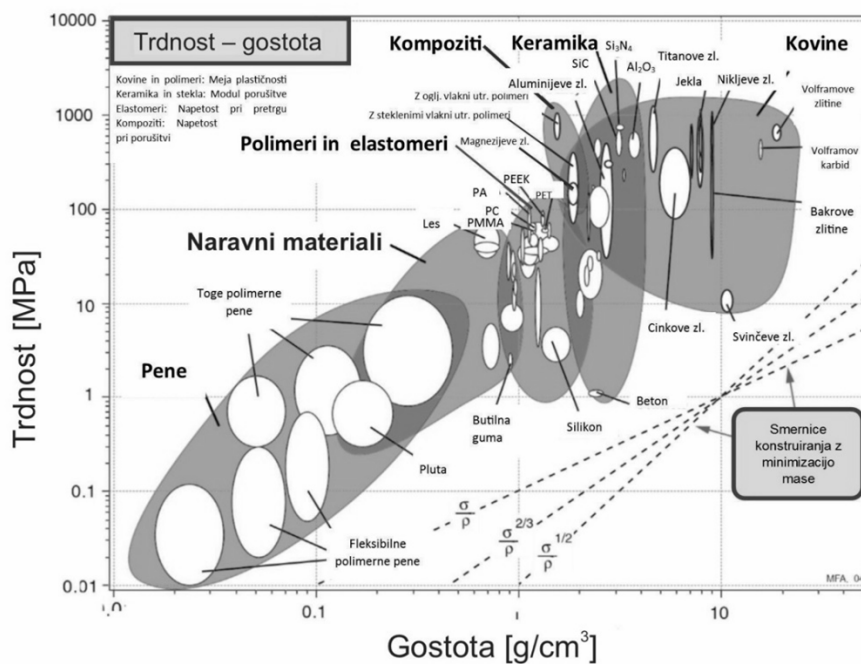
Slika 1.1: Porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med modulom elastičnosti in gostoto pri posameznem materialu

Vir: lasten

Drugi parameter v diagramu $E - \rho$ na sliki 1.1 je **modul elastičnosti**. Ta je odvisen od dveh faktorjev: moči kemijske vezi – S ($E = S/r_0$, r_0 – velikost atoma) in gostote kemijskih vezi ρ_v ($\rho_v = n_v/V_e$ – število kemijskih vezi na enoto volumna). Ker je moč kovalentne kemijske vezi (20 – 200 N/m) nekoliko večja od moči ionske in kovinske vezi (15 – 100 N/m), imajo materiali, ki so zgrajeni iz majhnih atomov, med katerimi delujejo kovalentne vezi, visok modul elastičnosti (diamant – 1000 GPa; majhna velikost ogljikovih atomov daje veliko gostoto kemijske vezi, ki je kovalentne narave). Polimerni materiali, v katerih so makromolekule (polimeri) prav tako zgrajene iz ogljikovih atomov, med katerimi deluje močna kovalentna vez, pa imajo zelo nizek modul elastičnosti. Ta je v termoplastih posledica šibkih Van der Waalsovih kemijskih vezi ($S = 0,5 - 2$ N/m), ki povezujejo makromolekule. Duroplasti imajo sicer nekoliko višjo vrednost modula elastičnosti, saj so makromolekule povezane s primarno kovalentno kemijsko vezjo, ker pa je gostota kemijskih vezi zaradi amorfnosti in narave zamreženosti v teh materialih mnogo nižja kot pri kovinskih in keramičnih materialih, je tudi modul elastičnosti duroplastov v primerjavi s kovinskimi materiali in keramiko nižji. Čeprav so kovinski materiali zgrajeni iz relativno velikih atomov, je njihov modul elastičnosti prav tako zelo visok, saj omogoča gosti zlog kristalne strukture veliko gostoto kemijskih vezi, ki so prav tako zelo močne. Najnižje vrednosti modulov elastičnosti (okoli 1 GPa) se dosegajo pri konstrukcijskih

materialih, v katerih so veliki atomi ($r_0 = 3 \times 10^{-10}$ m) povezani s šibkimi kemijskimi vezmi ($S \approx 0,5$ N/m). Kot lahko razberemo iz diagrama na sliki 1.1 pa imajo moduli lahko še nižje vrednosti, vendar so to primeri, ko nimamo več opravka s “pravimi” trdnimi materiali. Tako imajo na primer pri elastomerih moduli elastičnosti nižje vrednosti od 1 GPa. To pa je posledica dejstva, da se ti materiali v praksi uporabljajo nad temperaturo steklastega prehoda – T_g (pri večini elastomerov je T_g pod sobno temperaturo), torej razmerah, ko je togost materiala s šibko zamreženimi in v klopčič zavrtimi makromolekulami odvisna le še od odpornosti proti razklopčičenju – entropijska elastičnost.

Podobno analizo parametrov koordinatnih osi bi lahko naredili tudi za druge mehurčne diagrame. Nekaj primerov takšnih diagramov je prikazanih na slikah od 1.2 do 1.4. Na sliki 1.2 je podana porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med trdnostjo in gostoto pri posameznem materialu.



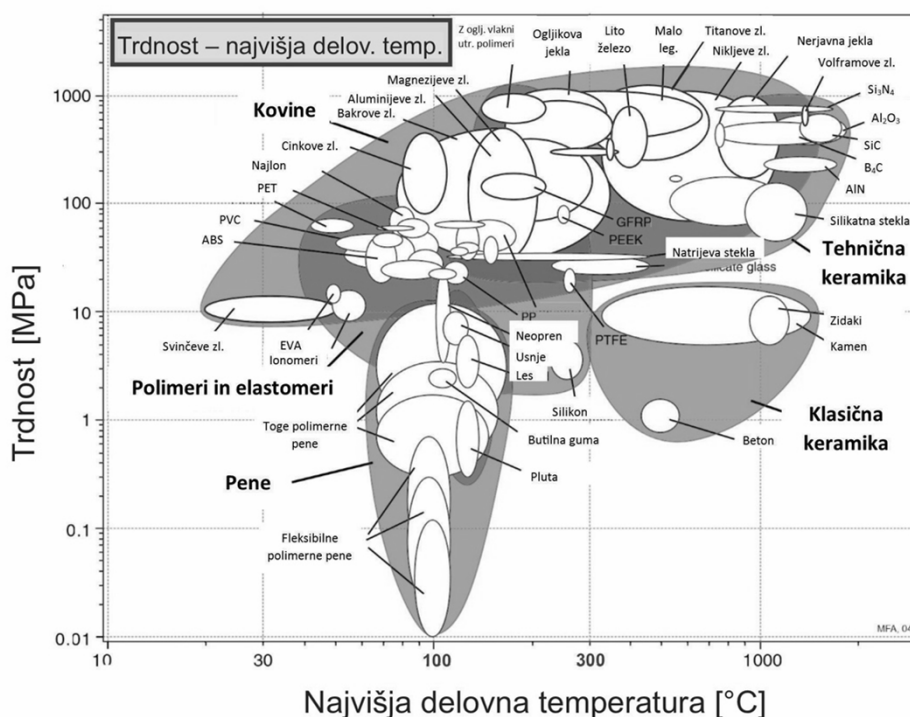
Slika 1.2: Porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med trdnostjo in gostoto pri posameznem materialu

Vir: [1]

Gostota materialov se giblje v območju med $0,1 \text{ g/cm}^3$ za polimerne pene in pluto, do $22,5 \text{ g/cm}^3$ za osmij. Glede na zahteve pri inženirskih izračunih je trdnost podana kot napetost tečenja za kovine in polimere, kot tlačna trdnost za keramiko, kot raztržna trdnost za elastomere in kot natezna trdnost za kompozitne materiale. Tako definirana

trdnost se pri inženirskih materialih giblje v območju med 0,1 MPa za polimerne pene do 10^4 MPa za diamant. Keramični materiali izkazujejo najvišjo trdnost, medtem ko je ta za kovine in kompozite manjša za 10–100-krat. Podobno imajo za velikostni razred nižjo trdnost kot kovine polimerni materiali, les in njuni izdelki. Trdnost porozne keramike pa je podobna trdnosti zlitin.

Na sliki 1.3 vidimo, da dosega inženirska keramika tudi pri zelo visokih temperaturah (nad 1600 °C) najvišje trdnosti. Porozna keramika in zlitine vzdržijo visoke trdnosti do temperature okrog 1100 °C, drugi materiali (inženirski polimeri in polimerni kompoziti) pa se lahko uporabljajo le do temperature okrog 300 °C. Pri tem pa velja, da dosegajo kompoziti bistveno višje trdnosti.



Slika 1.3: Porazdelitev inženirskih materialov glede na trdnostne lastnosti pri povišanih temperaturah

Vir: [1]

Če primerjamo trdnost in lomno žilavost različnih skupin materialov (njihovo odpornost na krhki lom definirano s faktorjem intenzitete napetosti K_{IC}), pa ugotovimo (Slika 1.4), da izkazujejo največjo žilavost ob zelo veliki trdnosti zlitine. V tem območju najdemo tudi kompozite, ki po svoji zmogljivosti ne presežejo najboljših zlitin. Inženirska keramika ima za velikostni razred nižjo lomno žilavost kot zlitine.

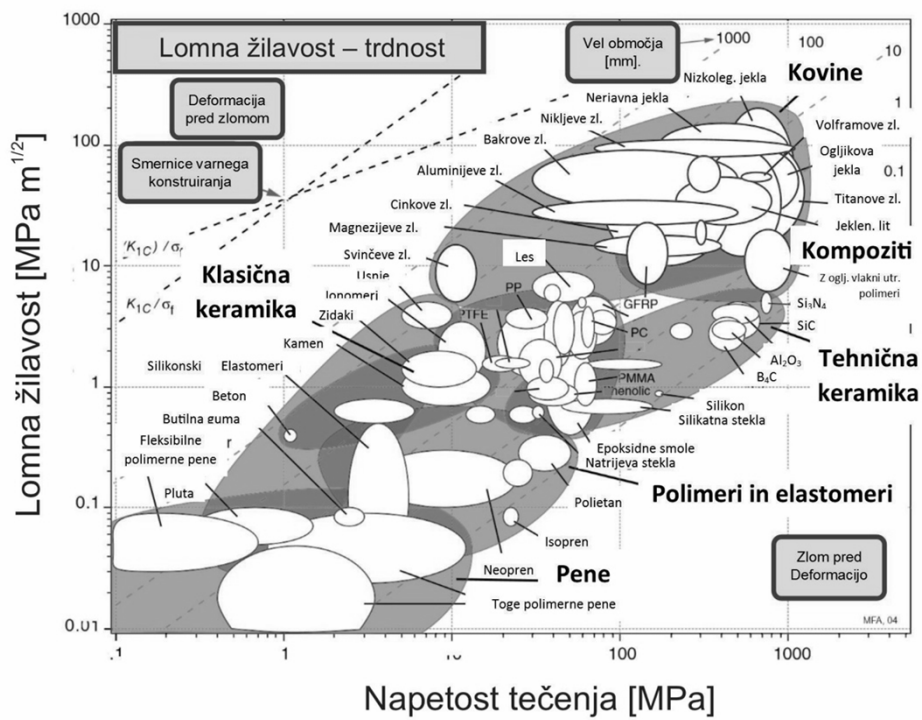
Do sedaj predstavljena analiza mehurčnih diagramov kaže veliko pestrost in obsežnost informacij, ki jih lahko dobimo iz analize položaja materiala v teh diagramih. Dodatno pa lahko z obravnavanjem funkcijskega odnosa med parametroma na koordinatnih oseh dobimo t. i. ***karakteristične indekse***, ki omogočajo optimiranje izbire materiala. Oglejmo si primer na že analiziranem diagramu $E - \rho$. Hitrost zvoka v trdnih snoveh je odvisna od modula elastičnosti – E in gostote materiala – ρ . Za hitrost zvoka (v) kot longitudinalnega valovanja v trdnih snoveh velja odnos:

$$v = (E/\rho)^{1/2}. \quad (1.1)$$

V logaritemski obliki lahko ta odnos zapišemo kot:

$$\log E = \log \rho + 2\log v. \quad (1.2)$$

Ker so v mehurčnih diagramih parametri na oseh podani v logaritemski skali, je grafična slika enačbe (1.2) v mehurčnem diagramu $\log E - \log \rho$, premica s smernim koeficientom 1 in s presečiščem z ordinatno osjo pri vrednosti $2\log v$. To pomeni, da se v vseh materialih, ki ležijo na tej premici, zvok širi z enako hitrostjo. Z izbiro drugačnega odnosa med parametroma na koordinatnih oseh dobimo premice z drugim naklonom. Na ta način lahko pri izbiri materialov spreminjamo “moč” lastnosti, ki so podane na koordinatnih oseh in tako ***optimiramo izbiro materialov***.

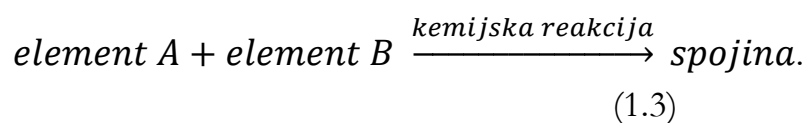


Slika 1.4: Porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med trdnostjo in lomno žilavostjo pri posameznem materialu

Vir: [1]

2 Atomi in kemijske vezi v konstrukcijskih materialih

Pojavni obliki *materije* sta *snov* in *polje*. Polje je kontinuirno (elektromagnetno, gravitacijsko), snov pa je sestavljena iz delcev in ima korpuskularno zgradbo. Pri snoveh razlikujemo *čiste snovi* in *zmesi*, pri čemer je zmes sestavina dveh ali več čistih snovi. Čiste snovi so tiste, ki jih s fizikalnimi postopki ne moremo dalje razstaviti v druge snovi in jim spremeniti značilnih lastnosti, kot so tališče, vrelišče in gostota. Pri čistih snoveh ločimo *elemente* in *spojine*. Spojine so sestavljene iz elementov in nastanejo ter razpadejo s kemijskimi reakcijami:

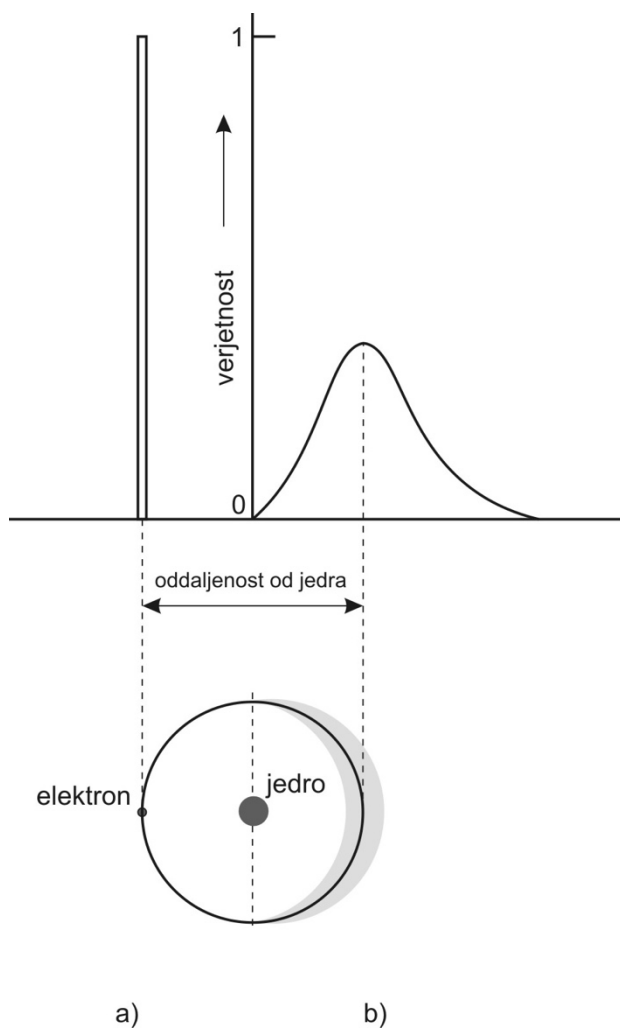


Elementi so snovi, ki jih s kemijskimi reakcijami ne moremo spremeniti v druge snovi. Kemijske elemente, ki so razvrščeni v periodnem sistemu, lahko razdelimo v kovine in nekovine. Ta delitev temelji na razlikah v fizikalnih in kemijskih lastnostih. Tako so na primer za kovine značilni velika toplotna in električna prevodnost, trdota, trdnost, kovinski sijaj površine in sposobnost za preoblikovanje. V tej razdelitvi med kovine in nekovine predstavljajo *metaloidi* izjeme. Primer je *arzen*, ki ga njegove fizikalne lastnosti uvrščajo med kovine, medtem ko ga kemijske lastnosti uvrščajo med nekovine. Osnovni gradnik kemijskih elementov je *atom*.

2.1 Zgradba atomov

Atomi so definirani kot najmanjši delci snovi, ki izkazujejo vse lastnosti te snovi (kemijsko jih ne moremo več dalje deliti). Navzven so atomi električno nevtralni, saj vsebujejo enako število negativno nabitih elektronov in pozitivno nabitih protonov. Zgrajeni so iz jedra in ovoja. Jedro, katerega premer je okrog 10^{-15} m, je sestavljeno iz dveh vrst delcev – protonov in nevtronov, ki jih s skupnim imenom imenujemo tudi nukleoni. Število protonov v jedru določa vrstno število kemijskega elementa (Z), skupno število protonov in nevtronov pa masno število (A). Številni elementi imajo pri enakem številu protonov lahko različno število nevtronov – to so *izotopi* elementa. Protoni so pozitivno nabiti delci z nabojem $1,602 \cdot 10^{-19}$ As in z maso $1,6729 \cdot 10^{-27}$ kg, nevtroni pa navzven ne izkazujejo rezultirajočega naboja (naboji po volumnu nevtrona so različnega predznaka in se med seboj izničijo – delec je navzven elektronevtralen) in imajo približno enako maso kot protoni ($1,675 \cdot 10^{-27}$ kg). Elektroni, ki imajo maso $9,109 \cdot 10^{-28}$ in negativen naboj velikosti $1,602 \cdot 10^{-19}$ As, se gibljejo okrog jedra v prostoru, ki ga imenujemo elektronski plašč. Ta prostor, katerega velikost znaša okrog 10^{-10} m, ni togo omejen, kot ga pogosto prikažemo na slikah (Bohrov model), karakterizira in določa ga verjetnost nahajanja elektronov v posameznem delu prostora okrog jedra (Slika 1.5). Namreč, za elektron je podobno kot za druge majhne delce na atomskem nivoju značilna *dualnost – dvojnost* v obnašanju (elektron se vede kot delec in kot valovanje). Število elektronov pri atomu je enako številu protonov oziroma vrstnemu številu Z izbranega kemijskega elementa.

Kemijske lastnosti elementov so odvisne od zgradbe jedra in elektronskega ovoja. Predvsem elektroni na zunanji obli – valenčni elektroni – določajo električne, mehanske in kemijske lastnosti atoma (vplivajo na primer na elektronegativnost – zmožnost atoma, da v molekuli veže tuje elektrone, kar določa vrsto kemijske vezi med atomi).



Slika 1.5: Prikaz Bohrovega (a) in valovno mehanskega modela (b) zgradbe atoma

Vir: lasten

Energija elektronov

Z energijskimi stanji elektronov v atomih, molekulah in snoveh se ukvarja **kvantna mehanika**. Energija elektronov v atomu, ki je sestavljena iz kinetičnega in potencialnega dela, se lahko spreminja od nekaj eV v zunanji lupini do okrog 100 000 eV v najbolj notranji lupini K. Elektroni v atomu ne morejo zasedati poljubnih energijskih stanj, ampak točno določene vrednosti. Pravimo, da so njihova energijska stanja kvantizirana. Energijsko stanje elektrona se lahko spremeni s preskokom iz ene na drugo orbitalo. Energijo elektrona natančno določimo s štirimi **kvantnimi števili** (n, l, m, s). V največji meri je energija elektrona odvisna od vrednosti **glavnega kvantnega števila** n . Velja odnos $E = -k/n$, kjer je k konstanta, odvisna od jakosti elektrostatične sile med atomskim jedrom in elektroni. Vrednosti glavnega kvantnega števila n so naravna števila (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), ki jih pogosto označujemo tudi z velikimi črkami (1 = K; 2 = L; 3 = M; 4 = N; 5 = O; 6 = P; 7 = Q). **Stransko** ali **orbitalno kvantno število** l nam določa vrtilno količino elektrona zaradi

gibanja okrog jedra oziroma nam določa obliko orbital. Zavzema lahko vrednosti $0 \leq l < n$. *Magnetno kvantno število* m določa komponento vrtilne količine elektrona vzdolž magnetnega polja oziroma določa prostorsko orientacijo orbital. Pri danem orbitalnem številu l lahko zavzame magnetno kvantno število m vrednosti: $-l \leq m \leq l$. *Spinsko kvantno število* s pa določa vrtilno količino elektrona, ki je enaka $1/2$. Spin v Newtonovi mehaniki nima analogije. Pogosto si napačno predstavljamo, da je spin posledica vrtenja elektrona okoli lastne osi. Ko se elektron nahaja v magnetnem polju, je lahko njegov spin paralelen ($s = 1/2$) ali antiparalelen ($s = -1/2$) magnetnemu polju. Po Paulijevem izključitvenem načelu se morata dva elektrona v istem atomu razlikovati vsaj v enem kvantnem številu. Ob poznavanju energije elektrona pa ne moreno hkrati enako dobro poznati tudi njegovega položaja. Večja kot je natančnost poznavanja ene količine, manjša je natančnost poznavanja druge količine. To dejstvo imenujemo *Heisenbergovo načelo nedoločenosti*.

Z naraščanjem vrednosti glavnega kvantnega števila n energija elektrona narašča. Se pravi, da se z oddaljevanjem elektrona od jedra njegova energija večja in znaša v neskončnosti 0 (to je položaj mirovanja). S približevanjem elektrona k jedru se njegova potencialna energija manjša in postaja vse bolj negativna ter ima svojo minimalno vrednost v ravnotežnem položaju – ravnotežna oddaljenost r_0 . Ob nadaljnjem zmanjšanju oddaljenosti pa se potencialna energija močno poveča. Pri prehodu elektronov z zunanje orbitale na notranjo pride torej do zmanjšanja celotne energije elektrona. Višek se emitira v obliki elektromagnetnega valovanja z energijo $E = h\nu$. Prav tako lahko elektron preide iz orbitale z nižjo energijo na orbitalo z višjo energijo le, če absorbira diskretne količine energije (čisto določene količine).

Za primer si oglejmo vodikov atom, kjer kroži okoli jedra en elektron. Energija vodikovega elektrona znaša pri $n = 1$ približno $-13,6$ eV. Če želimo, da elektron preide na naslednjo orbitalo z višjo energijo, mora absorbirati določeno količino energije. Da bi ga spravili v položaj mirovanja v neskončnosti, pa bi bilo treba dovesti $13,6$ eV energije. V bistvu je to ionizacijska energija za vodikov atom.

2.2 Kemijske vezi med atomi

Poznavanje kemijskih vezi med atomi v konstrukcijskih materialih je s stališča razumevanja zgradbe in lastnosti teh materialov zelo pomembno. V nadaljevanju tega poglavja se bomo zato nekoliko poglobljeje spoznali z modeli in fizikalno interpretacijo kemijske vezi med atomi v konstrukcijskih materialih. "Lepilo", ki drži atome v kristalnih strukturah skupaj, imenujemo kemijska vez. Ta se tvori takrat, ko se zaradi sprememb v razporeditvi

elektronov med atomi (spremembe v elektronski gostoti) zmanjša potencialna energija sistema (sistem sestavljata v najbolj preprostem primeru dva atoma na ravnotežni razdalji r_0). Atome "držijo skupaj" privlačne sile, odbojne sile pa skrbijo, da se atomi ne zlijejo skupaj in da so v kristalnih sistemih na ravnotežni oddaljenosti r_0 .

Ravnotežni položaj atomov v kristalni mreži najlažje razumemo z obravnavanjem spreminjanja potencialne energije sistema dveh atomov v odvisnosti od medsebojne razdalje r . Z naraščanjem odbojne sile med atomoma narašča potencialna energija sistema v pozitivno smer, saj je potrebno sistemu energijo dovesti oziroma opraviti delo, da bi atoma približali na razdaljo r , ki je manjša od ravnotežne razdalje r_0 . Naraščanje vrednosti potencialne energije v pozitivno smer pri zmanjševanju medatomske razdalje lahko podamo z izrazom A/r^n . Nasprotno pa delovanje privlačne sile med atomoma znižuje vrednost potencialne energije (potencialna energija narašča v negativno smer) in spreminjanje njene vrednosti v odvisnost od razdalje r podaja izraz $-B/r^m$. Pri velikih razdaljah r , kadar je privlačna sila majhna, se potencialna energija sistema približuje vrednosti 0. S približevanjem atomov privlačna sila narašča, potencialna energija pa pada oziroma narašča v negativno smer. Celotna energija sistema je podana z izrazom $E_c = A/r^n - B/r^m$ in v realnih sistemih, kjer je $n > m$ obstaja ravnotežna razdalja r_0 , pri kateri ima sistem minimalno potencialno energijo. Kadar bi bil $m > n$, se ravnotežno stanje ne bi moglo vzpostaviti in atomi bi se zlili skupaj.

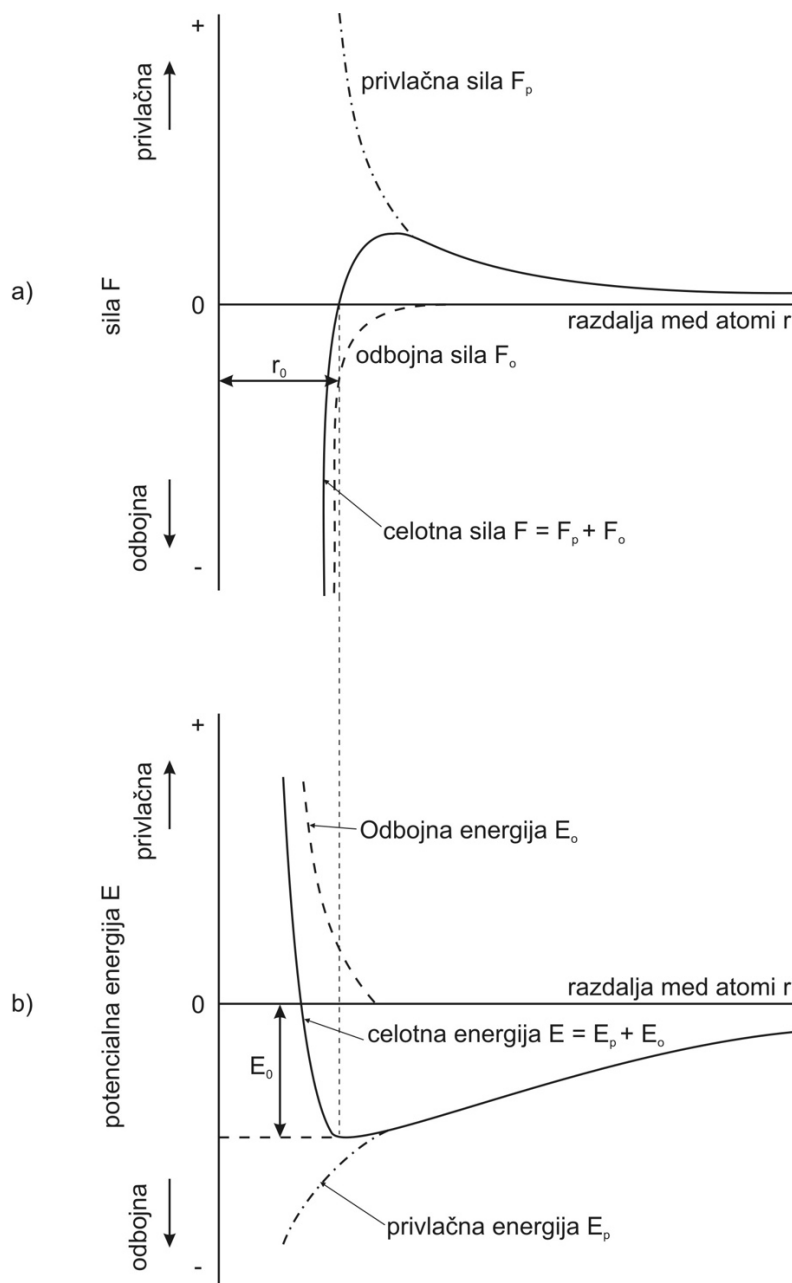
V najpreprostejšem modelu, ki ga je moč tudi matematično dobro opisati, lahko kemijske vezi razumemo kot privlačne sile, elektrostatične narave, ki se pojavljajo med nasprotno nabitimi delci (kationi, anioni, ionski kemijski vezi). Jakost takšnih sil je odvisna od velikosti nabojev in od medsebojne razdalje med delcema z različnima nabojema. Pri velikih razdaljah je interakcija med atomoma zanemarljiva. S približevanjem se atoma na dovolj majhnih razdaljah "čutita" in interagirata (tvorba kemijske vezi – sprememba elektronske gostote v okolici jeder obeh atomov ima za posledico nastanek območij z različnim nabojem; kation – pozitivno nabit delec; anion – negativno nabit delec). Pojavi se privlačna sila, ki vleče nastala iona skupaj. Njena velikost narašča z zmanjševanjem razdalje med atomoma (Slika 1.6a). Ko pa se iona tako močno približata, da se pričnejo njuni elektronski oblaki prekrivati, se pojavi močna odbojna sila, katere velikost je prav tako odvisna od medsebojne razdalje. Celotno silo med nabitima delcema lahko zapišemo kot vsoto privlačne in odbojne sile $F_c = F_p + F_o$. Ker sta sili nasprotnega predznaka in ker narašča odbojna sila z zmanjšanjem razdalje med atomoma hitreje kot privlačna sila, dosežemo na določeni razdalji r_0 izenačenje absolutnih vrednosti velikosti obeh sil ($F_p + F_o = 0$). Ta razdalja predstavlja ravnotežni razmik med ioni v ionski kristalni mreži.

Za večino konstrukcijskih materialov z ionsko kristalno mrežo (keramični materiali) znaša njena velikost okrog 0,3 nm. Če razdalja med ionoma zaradi delovanja zunanjih sil naraste ($r > r_0$), preide F_c v pozitivno privlačno silo, ki zavira nadaljnje povečevanje razdalje med ionoma, in nasprotno, če se razdalja med ionoma zaradi delovanja zunanjih sil zmanjša ($r < r_0$), preide F_c v negativno odbojno silo, ki zavira nadaljnje zmanjšanje razdalje med ionoma. Pri majhnih odmikih ionov iz ravnovesne lege ($r - r_0$) je rezultirajoča sila za vse materiale tako pri nategu kot tlaku proporcionalna odmiku. Definiramo lahko togost vezi med ionoma S kot $S = dF/dr$. Ker se pri majhnih odmikih od ravnotežne lege S ne spreminja, lahko za te primere zapišemo: $F = S_0(r - r_0)$. Torej vez med ionoma se obnaša linearno elastično. Kot bomo videli kasneje, je to fizikalna osnova Hookovega zakona.

Z interakcijo med ioni se spreminja potencialna energija sistema. Matematično sta energija in sila povezani z odnosom: $E = \int F \cdot dr$. Torej lahko spreminjanje potencialne energije med približevanjem dveh ionov zapišemo kot:

$$E_C = \int F_p dr + \int F_0 f r = E_p + E_0 \quad (1.4)$$

Podobno kot pri sili je celotna potencialna energija vsota privlačne in odbojne komponente, ravnotežna razdalja r_0 pa ustreza njeni minimalni vrednosti (Slika 1.6b). Torej ustreza energija E_0 v točki minimuma vezalni energiji med ionoma. Čeprav je to precej poenostavljen model interakcije in ravnotežja med ioni v kristalni mreži, saj ne upošteva sil zaradi prisotnosti drugih ionov, pa daje dobro osnovo za kvalitativno oceno nekaterih lastnosti inženirskih materialov. Na primer, materiali, ki imajo močne vezalne energije med gradniki kristalne mreže, imajo tudi visoko temperaturo tališča. Trdni materiali nastanejo v primerih, ko se tvorijo močne kemijske vezi med atomi, in nasprotno imamo v primeru šibkih vezi med atomi plinsko agregatno stanje snovi. Dodatno smo že ugotovili, da je mehanska togost materiala (modul elastičnosti) pri standardnih pogojih (25 °C, 10⁵ Pa) odvisna od oblike krivulje $F - r$ v okolici ravnotežne razdalje r_0 . Podobno pa je linearni koeficient termičnega raztezka povezan z obliko krivulje $E - r$ v okolici točke r_0 , torej nam kaže oblika te krivulje, kako se material razteza oziroma krči pri segrevanju oziroma ohlajanju. Strma oblika krivulje, ki je značilna za materiale z močno vezalno energijo, daje majhen koeficient termičnega raztezka oziroma majhne dimenzijske spremembe materiala s temperaturo.



Slika 1.6: Odvisnost sile (a) in energije (b) med atomoma od medsebojne razdalje

Vir: lasten

Na vprašanje zakaj atomi interagirajo med seboj, ko so dovolj blizu, smo odgovorili že v uvodnem delu tega poglavja (prehod v stabilnejše stanje z manjšo vrednostjo potencialne energije). Kako reagirajo atomi med seboj, ko so na dovolj majhnih razdaljah, pa je določeno z "naravo" (značajem) atomov, ki je podana s parametrom, imenovanim elektronegativnost (χ). To ni lastnost izoliranega atoma, saj podaja silo, s katero atom v molekuli privlači tuje elektrone. Elektronegativnost je podana z izrazom: $\chi = E_i + E_a$. Pri tem je E_i energija ionizacije oziroma energija, ki je potrebna, da atomu odstranimo zunanji, najšibkeje vezan elektron in da atom postane **kation**; E_a pa je energija elektronske

privlačnosti, ki nam pove, koliko energije se sprostí, ko atom sprejme dodatni elektron in postane *anion*. V inženirski praksi nas toliko ne zanima absolutna vrednost elektronegativnosti, ampak relativna. Definirana je kot razmerje med absolutno vrednostjo elektronegativnosti obravnavanega atoma vrste i in absolutno vrednostjo elektronegativnosti atoma litija (Li): $\overline{\chi}_i = \chi_i / \chi_{Li}$. V periodnem sistemu elektronegativnost elementov v periodi narašča od leve proti desni, v skupini pa pojema od zgoraj navzdol. Litij ima relativno elektronegativnost enako 1, najbolj elektronegativen element pa je fluor z vrednostjo 4,9.

Način, s katerim nastane razlika v naboju med posameznimi atomi pri tvorbi kemijske vezi, je odvisen od razlike v elektronegativnosti. Glede na to ločimo različne tipe osnovnih kemijskih vezi:

- *ionsko vez*
- *kovalentno vez*
- *kovinsko vez*

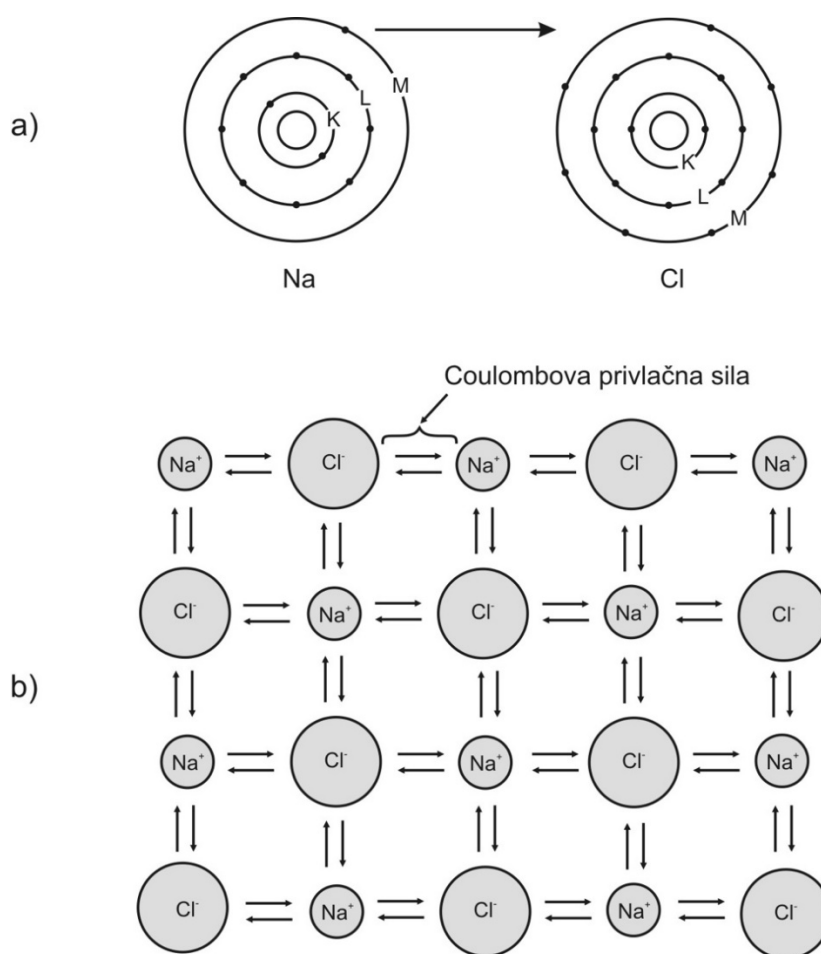
Ionska kemijska vez se tvori takrat, ko je razlika v elektronegativnosti med dvema elementoma večja od 1,9. Pri tej vezi elektropozitivnejši elementi (kovine) oddajo zunanje, valenčne elektrone (enega ali več) in postanejo zaradi viška pozitivnega naboja pozitivno nabiti ioni – kationi; elektronegativnejši elementi (nekovine), ki pa elektron sprejmejo, imajo sedaj v atomski zgradbi višek negativnega naboja in postanejo elektronegativno nabiti delci – anioni. Tak primer je prikazan na sliki 1.7a, kjer elektropozitivnejši atom natrija odda elektron elektronegativnejšemu kloru. Med nasprotno nabitimi ioni deluje zaradi različnih nabojev privlačna Coulombova sila, ki jo lahko za primer dveh izoliranih ionov zapišemo z izrazom:

$$F = \frac{Z_1 e^+ \cdot Z_2 e^-}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.5)$$

kjer sta Z_1 in Z_2 valenci obeh ionov, r razdalja med ioni in ϵ_0 influenčna (dielektrična) konstanta ($8,85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm). V snoveh z ionsko vezjo ni posameznih molekul, temveč nastopajo osnovni delci snovi v ionski obliki in tvorijo ionsko kristalno mrežo (Slika 1.7b). Pri izračunu vezavne energije v ionskih kristalih je poleg vpliva sosednjih ionov treba upoštevati tudi privlačno-odbojne učinke ostalih, bolj oddaljenih ionov v kristalni mreži. Običajno se ta vpliv upošteva z geometrijskim korekcijskim faktorjem – **Madelungova konstanta**, katere vrednost se običajno giblje med 1,6 in 1,8.

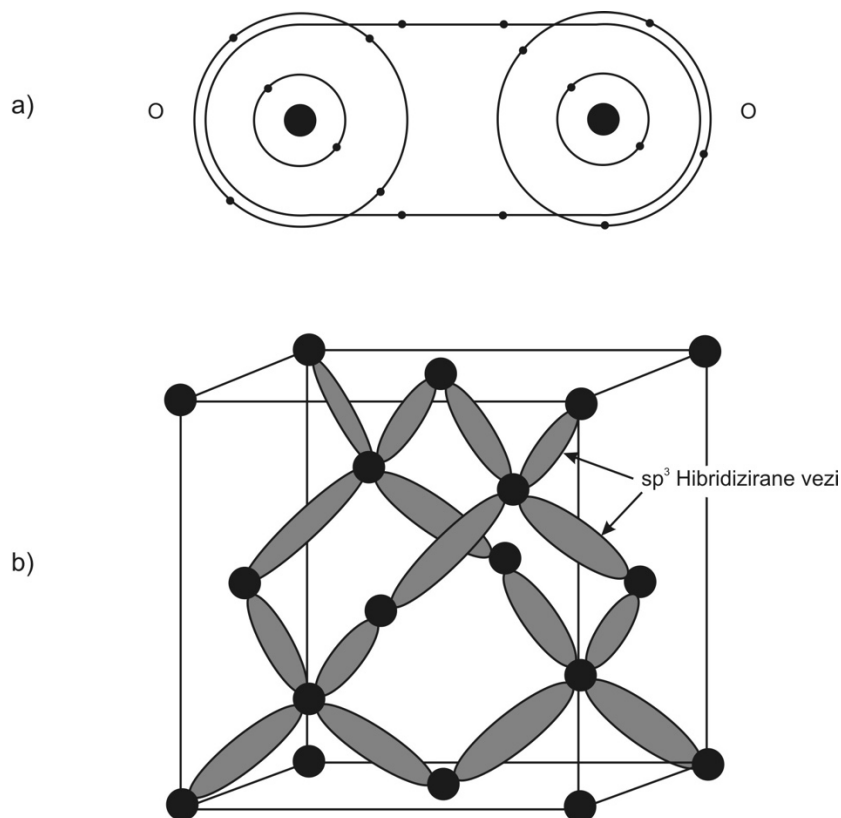
Kovalentna (atomska) vez se lahko tvori med atomi istega elementa ($\Delta\chi = 0$) ali pa med raznovrstnimi atomi, kjer je $\Delta\chi < 1,9$. V prvem primeru nastanejo nepolarne molekule (homeopolarna kovalentna vez), v drugem primeru pa se tvorijo polarne molekule (heteropolarna kovalentna vez). Zaradi majhne (pri atomih iste vrste celo nične) razlike v sili, s katero atoma, ki sodelujeta pri tej vrsti kemijske vezi, privlačita tuje elektrone, se tvorijo skupni elektronski pari, ki krožijo okrog obeh jeder in tako vežejo atoma v skupno celoto – molekulo (Slika 1.8). Snovi s kovalentno vezjo tvorijo posamezne molekule, kovalentne kristale ali molekulske kristale.

Kovalentni tip kemijske vezi se lahko vzpostavi pri atomih, v katerih je geometrija elektronskega plašča dovolj popačena, da se lahko pri majhnih razdaljah med sosednjimi atomi valenčni elektroni gibljejo okoli obeh jeder. Na ta način dosežejo atomi stabilno zgradbo elektronskega oblaka (zunanja elektronska lupina je izpolnjena in vsebuje osem elektronov – oktet).



Slika 1.7: Tvorba ionske kemijske vezi med Na in Cl (a) in zgradba ionske kristalne mreže (b)

Vir: lasten



Slika 1.8: Tvorba kovalentne vezi med atomoma (a) in razporeditev atomov ogljika v osnovni celici diamanta (b)

Vir: lasten

Izračun vezavnih energij in sil v sistemih s kovalentno vezjo je mnogo bolj kompleksen kot v primeru ionski vezi, saj je potrebno pri tem določiti obseg prekrivanja elektronskih oblakov sosednjih atomov (izračun vsebuje izmenjalni integral). Kljub temu pa dejstvo, da se obseg prekrivanja elektronskih oblakov in s tem povezano zmanjšanjem potencialne energije hitro spreminja s spremembo medatomske razdalje, nakazuje, da so vezavne sile kovalentno vezanih atomov zelo močne.

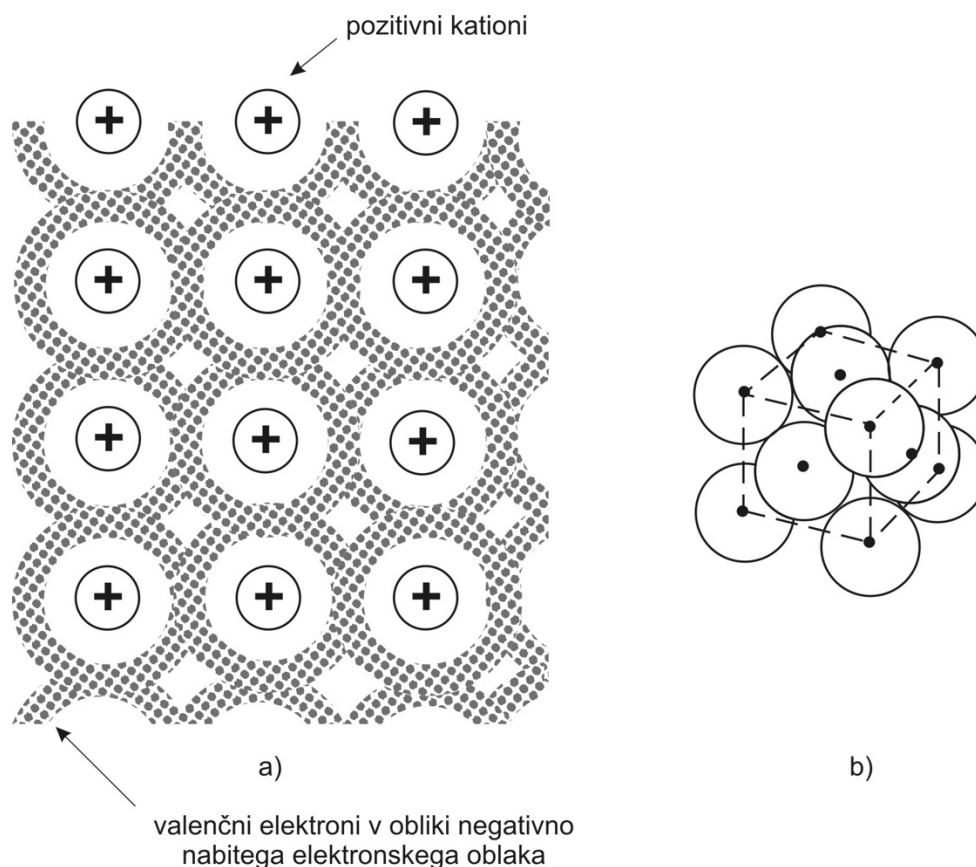
V primeru polarne kovalentne kemijske vezi ($\Delta\chi > 0$) bolj elektronegativen atom močnejše privlači elektrone iz valenčnega območja. To pomeni, da se elektroni, ki se gibljejo okoli obeh jeder, dalj časa zadržijo ob bolj elektronegativnem atomu. Sistem lahko razumemo kot delno ioniziran, saj se med atomoma pojavijo elektrostatične sile. Kemijska vez ni več čisto kovalentna, ampak ima delno ionski značaj – *mešana kemijska vez*. Skupni elektronski par daje vezi kovalenten značaj, neenakomerna porazdelitev para pa ionski značaj.

Primer diamantne strukture ogljika

V diamantu, ki je ena izmed dveh osnovnih alotropskih modifikacij ogljika, so ogljikovi atomi med seboj povezani s kovalentnimi vezmi. V osnovnem stanju, kjer ima ogljikov atom elektronsko konfiguracijo: $1s^2 2s^2 2p^2$, bi lahko le-ta tvoril dve kovalentni vezi z dvema polovično zapolnjenima $2p$ orbitalama, vendar je v diamantni obliki vsak ogljikov atom vezan z ostalimi atomi s štirimi kovalentnimi vezmi. Da bi lahko vsak ogljikov atom tvoril štiri kovalentne vezi, morajo biti v vsakem ogljikovem atomu na voljo štirje elektroni za tvorbo skupnih elektronskih parov. Tako potrebno elektronsko konfiguracijo dobi ogljikov atom s hibridizacijo s in p orbital. Pri tem preide en elektron iz $2s$ orbitale v prazno $2p$ orbitalo – energijsko se $2s$ in $2p$ orbitali prekrijeta, in tako dobimo štiri sp^3 hibridizirane na pol polne orbitale, ki so usmerjene simetrično navzven v oglišča pravilnega tetraedra (Slika 8.1b). V diamantni strukturi so tako ogljikovi atomi povezani s sp^3 tetraedrsko razvrščenimi kovalentnimi vezmi – to je usmerjen tip povezave. Ta struktura omogoča diamantu veliko trdoto in zaradi močne vezave ima diamant visoko ter ostro definirano temperaturo tališča ($3550\text{ }^\circ\text{C}$). Energija kemijske vezi v diamantu znaša 711 kJ/mol . Ker pa v diamantni strukturi nimamo kemijske vezi med vsemi sosednjimi atomi (vezava je usmerjena), povzroči mehanska deformacija ireverzibilnen prelom kovalentne vezi in zato so ti kristali krhki.

Kovinska vez je značilna za kovinske materiale. Ker so kovinski atomi močno elektropozitivni, nimajo izražene želje po jemanju tujih elektronov. Pri spremembi zunanjih deljavnikov (znižanje temperature) se lahko zato močno približajo drug drugemu. Posledično se pri ohlajanju v tekočem, še izraziteje pa pri strjevanju, kovinski atomi tako močno približajo, da vplivajo na valenčne elektrone posameznega atoma tudi privlačne sile vseh sosednjih atomov. Zato valenčni elektroni ne pripadajo več določenim jedrom, ampak se med njimi “kvazi” prosto gibljejo in formirajo t. i. elektronski oblak. Nastane gosto zložena kovinska kristalna struktura (Slika 1.9).

V preprostih modelih kovinske vezi se privzame, da so vezavne sile rezultat delovanja elektrostatičnih privlačnih sil med pozitivno nabitimi kationi na mrežnih mestih in negativno nabitega elektronskega oblaka. Takšna poenostavitev pa v večini primerov ni preveč uporabna za razlago lastnosti kovinskih materialov.



Slika 1.9: Oblak valenčnih elektronov med kovinskimi atomi (a) in model kristalne strukture s kovinsko vezjo med gradniki (b)

Vir: lasten

Kovinsko vez ustvarjajo prosto se gibajoči valenčni elektroni – negativni elektronski oblak – ki vežejo pozitivne ione v celoto. Takšna kemijska vez ima za posledico specifične kovinske lastnosti, ki se kažejo kot dobra električna in toplotna prevodnost, možnost plastičnega preoblikovanja zaradi možnosti drsenja določenih kristalnih ravnin itd. Vežalna energija in temperatura taljenja sta pri kovinski vezi odvisni od števila valenčnih elektronov, ki formirajo elektronski oblak. Z naraščanjem števila teh elektronov na atom v kovinski kristalni mreži naraščata tudi vežalna energija in temperatura taljenja, gibljivost elektronov v kristalni mreži pa pada.

Kot smo videli že pri obravnavi kovalentne kemijske vezi, pa med atomi v številnih inženirskih materialih ne delujejo "čiste" kemijske vezi, ampak so le-te po svojih lastnostih mešanega značaja – **mešane kemijske vezi**. Pri anorganskih materialih so t. i. nečiste ali mešane kemijske vezi zelo pogoste. Po svojem značaju so lahko te vezi ionsko-kovalentne (oksidna keramika), kovinsko-kovalentne (prehodne kovine, neoksidna keramika) oziroma kovinsko-ionske. Kemijska vez med dvema atomoma po svojih lastnostih ni enolična,

ampak kaže značilnosti obeh vrst vezi. Vezi ne moremo opisati kot čiste - ionske, kovalentne ali kovinske.

Tabela 1.1: Primerjava med različnimi vrstami vezi

	Kovinska vez	Ionska vez	Kovalentna (atomska) vez
Predstavnik	kovine in zlitine	sol	vodik, klor, dušik, kisik, organske spojine
Privlačne sile	elektron – kovinski ion	Coulombove sile (anion – kation)	vezni elektronski par
Prevladujoče oblike nastopanja	kovinska mreža	ionska kristalna mreža	posamezne molekule
Hlapnost	majhna	majhna	velika
Električna prevodnost	dobra (nosilci e ⁻) (boljša v trdnem)	dobra (nosilci ioni) (boljša v tekočem)	slaba
Usmerjenost vezi	neusmerjena	neusmerjena	usmerjena

Poleg doslej obravnavanih kemijskih vezi, ki jih s skupnim imenom imenujemo *primarne kemijske vezi*, se lahko v konstrukcijskih materialih pojavijo tudi precej šibkejše sekundarne kemijske vezi, med katere spadata *Vodikova* in *Van der Waalova vez*. Ti vezi sta po svoji moči za en do dva razreda šibkejši od primarnih vezi in se pojavljata predvsem pri polimernih konstrukcijskih materialih in tudi v nekaterih keramičnih materialih (glina).

Vodikov atom, ki ima samo en elektron, je z drugimi atomi vezan s kovalentno kemijsko vezjo. Če je atom, ki sodeluje z vodikom v kemijski vezi močno elektronegativen (F, O), se vodikov elektron večino časa zadržuje ob tem atomu in vodik ostane posledično pozitivno nabit. Ker ima takšna molekula na mestu vodika pozitivnim naboj, na mestu elektronegativnega elementa pa negativen naboj, lahko elektropozitivno področje ene molekule privlači elektronegativno nabito področje druge molekule – vodikova vez.

Če bi bil elektronski oblak v atomih statičen in sferično simetričen glede na jedro, v okolici atoma ne bi imeli električnega polja, saj bi bil učinek jedra nevtraliziran z elektroni. Ker pa elektronski oblak okoli jedra v atomu oziroma okoli jeder v molekuli dejansko vibrira in zavzema časovno spreminjajočo obliko, se v atomu oziroma molekuli pojavi električni dipol, ki se posledično prav tako kontinuirno spreminja. Med atomi in molekulami s spreminjajočim električnim dipolom deluje privlačna Van der Waalova sila, ki omogoča tvorbo kemijske vezi, ki je prav tako precej šibkejša od primarnih kemijskih vezi.

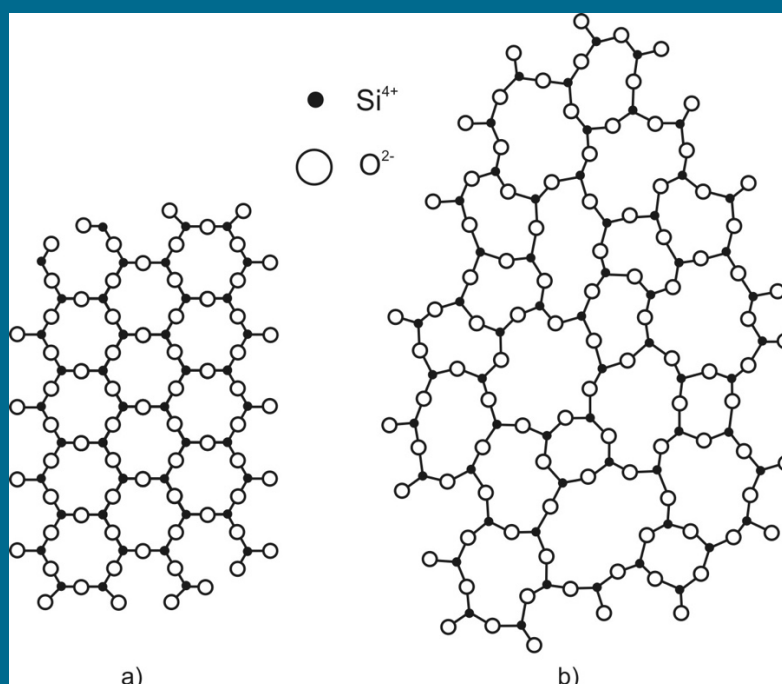
3 Zgradba konstrukcijskih materialov

Večina konstrukcijskih materialov ima kristalno zgradbo (kovine in keramika). Polimerni materiali pa so v splošnem amorfni. Le pri nekaterih termoplastih so lahko posamezna področja kristalna – delno kristalizirani polimeri.

Kristalne snovi imajo *red dolgega dosega*. Atomi oziroma gradniki snovi (ioni, molekule) so pravilno periodično razporejeni v prostoru. Tak red se razteza čez območja, ki so zelo velika v primerjavi z medatomskimi razdaljami. Nasprotno imajo amorfne snovi *red kratkega dosega*, kjer je red omejen le na najbližje sosede.

Primer kristalnega in amornega SiO₂

Primer kristalnega in amornega SiO₂ lepo kaže razliko med razporeditvijo atomov v kristalnem oziroma amornem materialu. V obeh je osnovna strukturna enota SiO₄⁴⁻ tetraeder, v katerem je atom silicija obdan s 4 atomi kisika, ki se nahajajo v ogliščih tetraedra. Si in O sta povezana z mešano kemijsko vezjo, ki je po svoji naravi 50-% kovalentna in 50-% ionska. V kremenovem kristalu tvorijo ti tetraedri pravilne šesterokotne obroče, razdalja med dvema Si atomoma in dvema O atomoma je enaka po celotni strukturi in ima red dolgega dosega. V kremenovem steklu so tetraedri povsem poljubno orientirani med seboj in tvorijo nepravilne obroče. Vzorec se pri amorfni snovi ne ponavlja, je neurejen – ima red kratkega dosega (Slika 1.10).



Slika 1.10: Red dolgega (a) in kratkega dosega (b)

Vir: lasten

Za vse materiale, tudi za konstrukcijske, velja, da so v trdnem agregatnem stanju vse do 0 kelvina termodinamsko najbolj stabilni v kristalni obliki. Zaradi majhne razlike v prosti energiji med kristalnim in amorfno stanjem pa nekateri materiali tudi pri zelo počasnem ohlajanju ne kristalizirajo – dobimo materiale z amorfno strukturo in te materiale imenujemo stekla. Materiale, ki pri normalnih hitrostih ohlajanja kristalizirajo, lahko pod posebnimi pogoji prav tako strdimo v amorfno stanje, vendar le, če je prehod tekočetravno dovolj hiter, da se atomi ne morejo razporediti na termodinamsko najbolj stabilno mesto (amorfne kovine). Glede na zapisano lahko povzamemo, da so vsa stekla amorfna, nasprotno pa vsi amorfni materiali niso stekla.

Pri številnih teoretičnih analizah običajno privzamemo, da so materiali **homogeni, izotropni** in se obnašajo kot **kontinuum**. To pa za večino konstrukcijskih materialov v praksi ne drži. Material je kontinuum, če ne vsebuje praznin, klasterjev praznin, por ali kakršnih koli drugih oblik praznega prostora. Homogeni material ima v vseh točkah telesa enake lastnosti. Izotropen material ne spreminja lastnosti s spremembo smeri opazovanja oziroma s spremembo orientacije. Večina konstrukcijskih materialov izpolnjuje te pogoje le, če jih opazujemo na makroskopskem nivoju. Na mikroskopskem nivoju ta predpostavka ne velja, saj imamo v konstrukcijskih materialih zaradi prisotnosti različnih faz, neenake kemijske sestave ali drugih mikrostrukturnih nehomogenosti različne

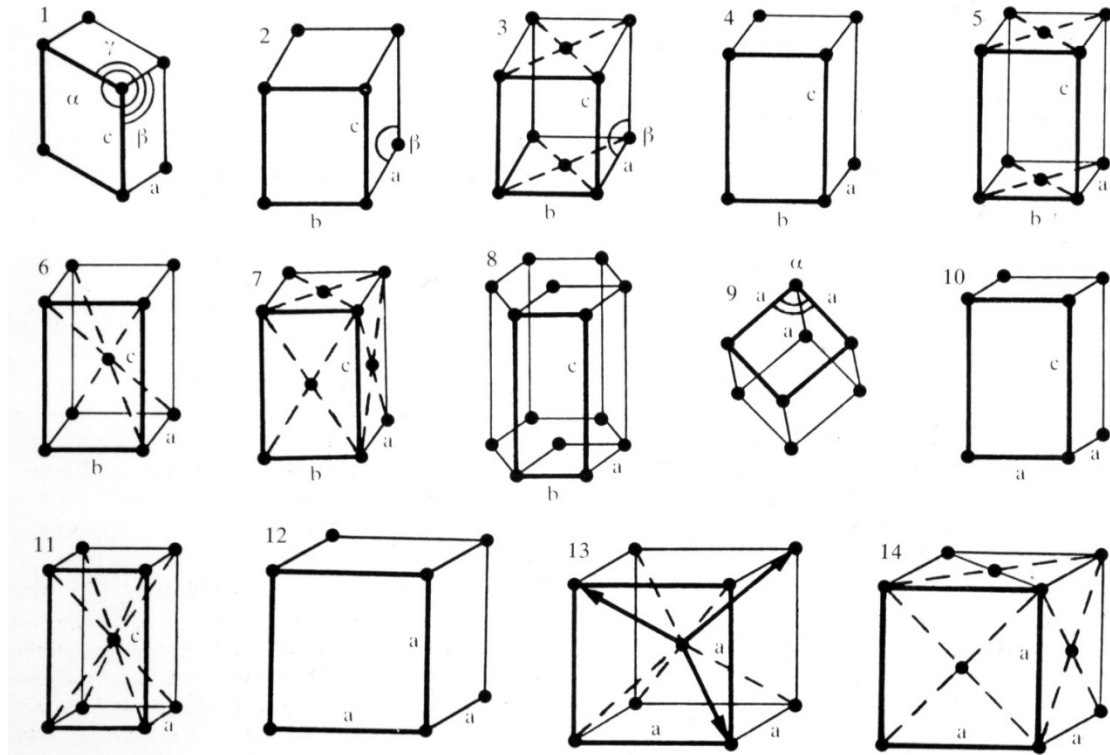
mehanske lastnosti v posameznih delih volumna – heterogenost lastnosti. Tudi lastnosti kristalnega zrna v različnih smereh niso enake – anizotropnost. Ker pa so zrna običajno zelo majhna, se na makroskopskem nivoju v številnih manj zahtevnih aplikacijah konstrukcijski material lahko obravnava kot homogen in izotropen in se kljub omenjenim problemom trdnostne enačbe v analizah obnašanja materialov in izračunih lahko približajo realnemu stanju.

Pri določenih konstrukcijskih materialih se zaradi specifične mikrostrukture anizotropnost lastnosti močneje izrazi in jo je treba pri analizi upoštevati (kompoziti, materiali z deformacijsko teksturo, monokristali ...). Materiali, ki se ne obnašajo kot kontinuum, so: porozni materiali – pene, sintrani materiali in na atomskem nivoju materiali z veliko koncentracijo defektov.

3.1 Kovinski materiali

Kovinska zgradba je značilna za kovine in njihove zlitine. Prikažemo jo lahko kot periodično razporeditev pozitivnih ionov, med katerimi se relativno prosto gibljejo delokalizirani elektroni, za katere pravimo, da so skupna last kristalne mreže. Kovinska vez ni usmerjena, kot velja npr. za kovalentno vez v diamantu, kar ima pomembne posledice za lastnosti kovinskih materialov. Tako na primer omogoča neusmerjenost kovinske vezi dobro preoblikovalnost kovin in njihovih zlitin. Prosti elektroni dajejo dobro električno in toplotno prevodnost ter odbojnost svetlobe. Električna prevodnost je posledica usmerjenega toka elektronov skozi kristalno mrežo, ko priključimo na konca kovine vir električne napetosti.

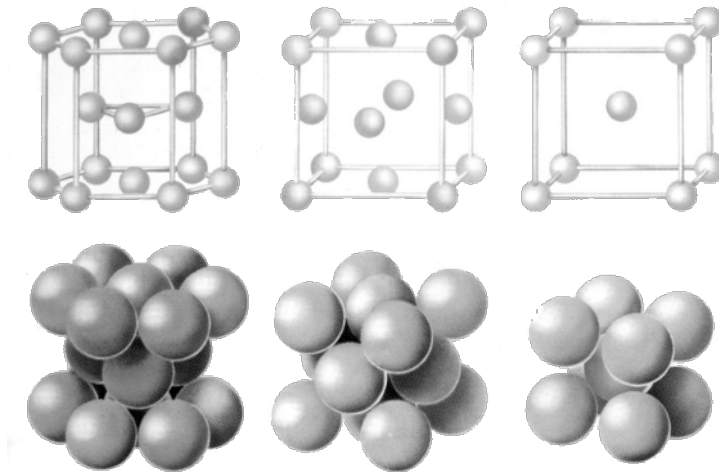
Kristalno zgradbo kovinskih materialov lahko opišemo z eno od 14 različnih osnovnih celic, ki spadajo v sedem osnovnih kristalnih sistemov (Slika 1.11): triklinski, monoklinski, ortorombski, tetragonalni, romboedrični, heksagonalni, kubični.



Slika 1.11: 14 Bravaisovih osnovnih celic

Vir: lasten

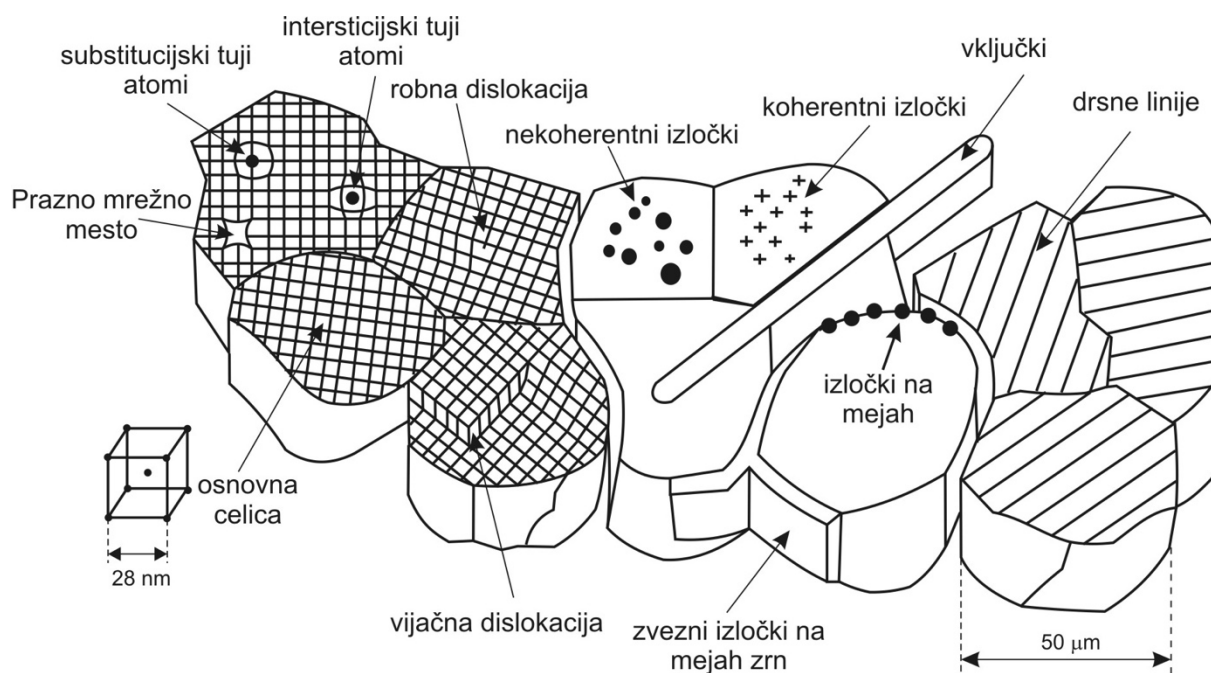
Večina kovinskih materialov kristalizira v heksagonalnem (Zn) sistemu, v kubičnem ploskovno centriranem (Cu) sistemu ali pa v kubičnem telesno centriranem (Li) sistemu (Slika 1.12).



Slika 1.12: Osnovne celice heksagonalne, kubične ploskovno centrirane in kubične telesno centrirane celice

Vir: lasten

Kristalna struktura predstavlja idealno zgradbo kovinskih materialov. Dejansko imajo kovine in zlitine v osnovni strukturi številne napake (Slika 1.13): prazna mrežna mesta, tuje atome na mrežnem mestu, tuje ali lastne atome v medmrežnem prostoru, linijske napake – dislokacije, meje med zrni oziroma fazami ... Kristalna zgradba z napakami se na mikroskopskem nivoju pri opazovanju z svetlobnim in elektronskim mikroskopom odkriva kot mikrostruktura, ki z vrsto, velikostjo in porazdelitvijo mikrostrukturnih elementov v glavni meri določa lastnosti konstrukcijskih materialov.



Slika 1.13: Realna mikrostruktura polikristalnega materiala

Vir: lasten

Glede na mikrostrukturo in kemijsko sestavo so lahko konstrukcijski materiali homogeni ali heterogeni. Homogeni imajo po celotnem volumnu enake fizikalne in kemijske lastnosti – sestavljeni so iz zrn, ki pripadajo samo eni fazi – enofazni konstrukcijski materiali. Heterogeni konstrukcijski materiali so sestavljeni iz območij z različnimi fizikalnimi in kemijskimi lastnostmi – vsebujejo zrna različnih faz. Prisotne faze v konstrukcijskem materialu so lahko med seboj v termodinamskem ravnotežju ali pa ne. V slednjem primeru potekajo (če so zato dane možnosti – T , p ...) v materialu fizikalno- kemijski procesi v smeri doseganja termodinamsko bolj ravnotežnega stanja.

3.2 Keramični materiali

Keramični materiali so večinoma kristalne snovi z urejeno razporeditvijo ionov oziroma molekul v prostoru, kar daje kristalno zgradbo z redom dolgega dosega. V teh materialih ima kemijska vez med atomi običajno mešan ionsko-kovalentni značaj. Delež ionskega oziroma kovalentnega karakterja dobimo z upoštevanjem razlike v elektronegativnosti ($\Delta\chi$) med različnima tipoma atomov v sestavini – *Paulingovo pravilo* (delež kovalentne vezi (C) lahko ocenimo iz enačbe $C = e^{0,25\Delta\chi}$). Značaj oziroma karakter vezi je pomemben, saj v veliki meri določa tip kristalne strukture v posameznem keramičnem kristalu in s tem tudi lastnosti. Kot je prikazano v **tabeli 1.2**, narašča z naraščanjem razlike v elektronegativnosti delež ionskega karakterja vezi.

Tabela 1.2: Karakter kemijske vezi glede na razliko v elektronegativnosti med atomoma, ki tvorita vez.

MATERIAL	$\Delta\chi$	% DELEŽ IONSKE VEZI	% DELEŽ KOVALENTNE VEZI
MgO	2,3	73	27
Al ₂ O ₃	2,0	63	37
SiO ₂	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	1,2	30	70
SiC	0,7	11	89

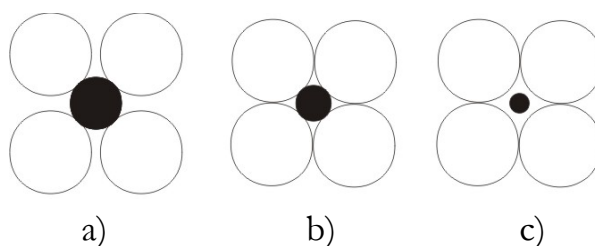
Pri keramičnih materialih z večinskim ionskim značajem kemijske vezi imamo dva različna tipa gradnikov kristalne mreže: pozitivno nabite delce – katione in negativno nabite delce – anione. Pri tvorbi ionske vezi izgubijo namreč elektropozitivnejši atomi svoj(e) zunanji(e) elektron(e) in postanejo elektropozitivno nabiti delci – kationi. Atomi druge vrste, ki so bolj elektronegativni, pa te elektrone sprejmejo in postanejo negativno nabiti delci – anioni. Število anionov, ki obdajajo kation v ionski zgradbi se imenuje *koordinacijsko število (KŠ)* in ustreza številu najbližjih anionskih sosedov, ki obkrožajo centralni kation.

Kristalno zgradbo oziroma prostorsko razporeditev ionov v keramičnih snoveh z ionsko oziroma večinsko ionsko vezjo določajo trije glavni kriteriji:

- *zahteva po električni nevtralnosti oziroma kristalna stehiometrija;*
- *razmerje polmerov kationov in anionov – r_k/r_a ;*
- *vpliv kovalentnega značaja kemijske vezi in nagnjenost k tetraedrski koordinaciji.*

Ob dejstvu, da je keramika tako kot vsi drugi materiali električno nevtralna, nam kriterij elektronevtralnosti daje razmerje kationov in anionov, pri katerem je doseženo električno ravnotežje naboja – električna nevtralnost (kemijska formula snovi). V takšnem razmerju so kationi in anioni zastopani tudi v osnovni celici oziroma v kristalni mreži.

Drugi kriterij določa prostorsko razporeditev ionov oziroma daje tisto koordinacijsko število, pri katerem doseže kristalna struktura najbolj stabilno stanje. Da bi bila kristalna zgradba v najbolj stabilnem stanju, to je stanju z najmanjšo prosto energijo, težijo kationi in anioni k doseganju največje privlačne in najmanjše odbojne sile. Privlačna sila doseže največjo vrednost pri takšni razporeditvi oz. KŠ, ko je vsak kation obdan z največjim možnim številom anionov (največ kemijskih vezi kation-anion) ob pogoju, da se niti kationi niti anioni med seboj ne dotikajo (zmanjšanje odbojnih sil). To pomeni, da je pri določeni velikosti kationov in anionov najbolj stabilna tista razporeditev oz. KŠ, pri kateri se anioni dotikajo centralnega kationa, ne dotikajo pa se med seboj. Če pa se anioni ne dotikajo centralnega kationa (intersticijsko mesto med anioni je večje od polmera kationa), postane zgradba nestabilna, saj lahko centralni kation vibrira v prostoru, ki ga obkrožajo sosednji anioni (**Slika 1.14**). Ker se anioni med seboj dotikajo, delujejo pri takšni zgradbi močne odbojne sile, privlačne sile pa so majhne, saj se centralni kation anionov ne dotika.



Slika 1.14: Stabilna in nestabilna konfiguracija ionskih snovi

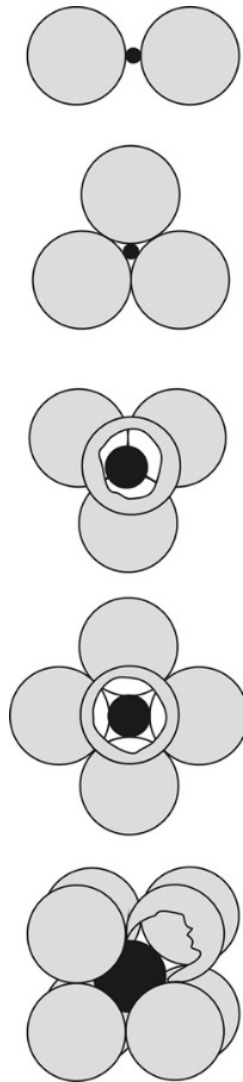
Vir: lasten

Razporeditev, pri kateri se anioni dotikajo centralnega kationa ter med seboj, daje mejno stabilnost in se uporablja za izračun kritičnega polmera kationov, pri kateri postane zgradba nestabilna. Tako dobimo mejna razmerja polmerov za posamezne razporeditve anionov in kationov v prostoru (**Slika 1.15**):

- **Trikotna** razporeditev (KŠ = 3) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,115 < \frac{r_k}{r_a} < 0,225$;
- **Tetraedrska** razporeditev (KŠ = 4) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,225 < \frac{r_k}{r_a} < 0,414$;

- **Oktaedrska** razporeditev ($K\check{S} = 6$) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,414 < \frac{r_k}{r_a} < 0,732$;
- **Kubična** razporeditev ($K\check{S} = 8$) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,732 < \frac{r_k}{r_a}$

Naraščanje deleža kovalentnega značaja v naravi kemijske vezi med gradniki kristalne mreže keramičnega materiala poveča nagnjenost k tetraedrski koordinaciji. Prav tako določa kovalentni značaj kemijske vezi s svojo usmerjenostjo tista intersticijska mesta v anionski kristalni podmreži, ki so najbolj ugodna mesta nahajanja kationov. Posledično označujemo pri keramiki kristalno zgradbo določene keramične snovi z najbolj tipičnimi predstavniki za to kristalno razporeditev.

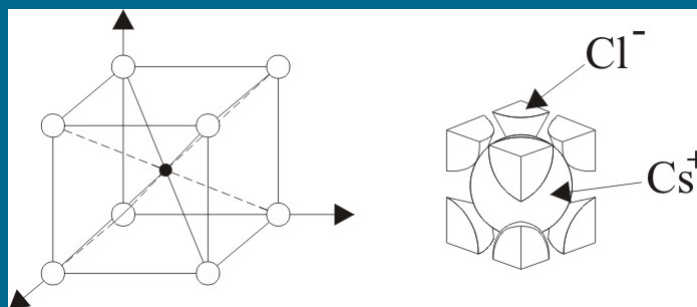


Slika 1.15: Kritično razmerje polmerov za $K\check{S}$ 8, 6, 4 in 3 v ionski keramiki

Vir: lasten

Primeri kristalne zgradbe nekaterih tipičnih predstavnikov ionske keramike

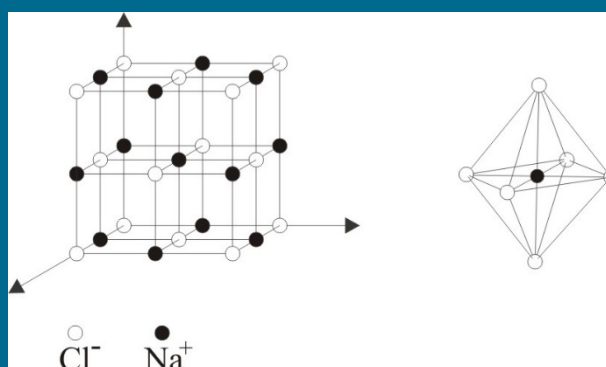
Tip zgradbe cezijevega klorida – CsCl (Slika 1.16): Ta zgradba ima 100-% ionsko vez. Tukaj imamo enako število ionov Cs^{+} in Cl^{-} . Ker je $r_K/r_A = 0,94$, imamo stabilno koordinacijsko število 8. CsCl ima zato kubično kristalno zgradbo, v kateri zasedajo oglišča kocke anioni Cl^{-} , kation Cs^{+} pa leži v središču kocke.



Slika 1.16: Kristalna zgradba CsCl (KŠ = 8)

Vir: lasten

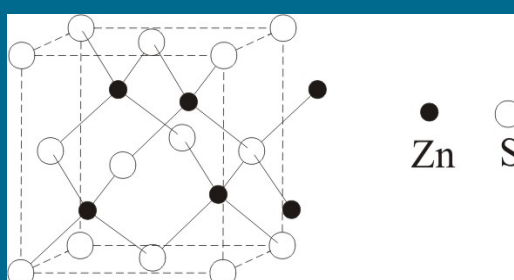
Tip zgradbe natrijevega klorida – NaCl (Slika 1.17): Tudi tukaj je kemijska vez med gradniki kristalne mreže 100-% ionske narave. V kristalni strukturi se nahajajo anioni Cl^{-} na mrežnih mestih ploskovno centrirane mreže, kationi Na^{+} pa zasedajo vsa oktaedrska intersticijska mesta (pl. c. k. vsebuje 4 mrežna mesta ter 4 oktaedrske in 8 tetraedrskih intersticij). Da se ohrani nabojna nevtralnost, mora osnovna celica vsebovati enako število ionov Na^{+} in Cl^{-} . Ker je vsak ion Na^{+} obdan s šestimi ioni Cl^{-} , ima zgradba NaCl KŠ = 6. Ta tip koordinacije je posledica razmerja polmerov ($r_{Na}/r_{Cl} = 0,56$), ki je večje kot 0,414 toda manjše kot 0,732. Enako zgradbo imajo: MgO, MnO, FeO, CoO, CaO, NiO, BaO, CdO in SrO (pri MgO, MnO, FeO, CoO in NiO je pogoj $0,414 < r_K/r_A < 0,732$ izpolnjen, pri CaO, SrO, BaO in CdO pa je razmerje večje, zato so kisikove plasti bolj razmaknjene).



Slika 1.17: Kristalna zgradba NaCl

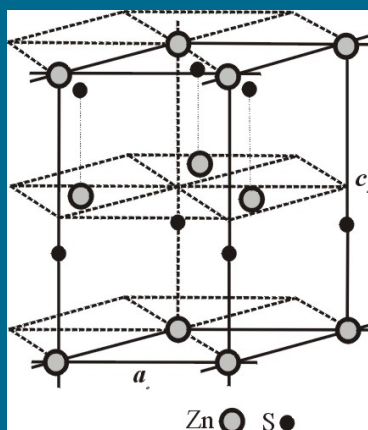
Vir: lasten

Tip zgradbe sfalerita (cinkova svetlica) – α -ZnS (Slika 1.18): Zgradba ZnS ima 87 % kovalentnega značaja kemijske vezi in koordinacijsko število 4. Osnovni celici pripadajo 4 atomi Zn in 4 atomi S. En tip atomov (S ali Zn) zaseda mrežna mesta pl. c. k. mreže, drugi tip atomov pa polovico tetraedrijskih intersticijskih mest v pl. c. k. mreži. Na sliki 2.5 zasedajo atomi S mrežna mesta pl. c. k. in atomi Zn polovico tetraedrijskih intersticijskih mest. Kristalno zgradbo ZnS ima veliko polprevodniških sestavin: CdS, InAs, InSb, ZnSe ter BeO ($r_K/r_A \approx 0,25$). Enako zgradbo imata tudi C – diamant in SiC. V obeh primerih pa je kemijska vez praktično 100-% kovalentna, tako da mrežna mesta ne zasedajo ioni, ampak atomi.



Slika 1.18: Kristalna struktura α ZnS

Vir: lasten

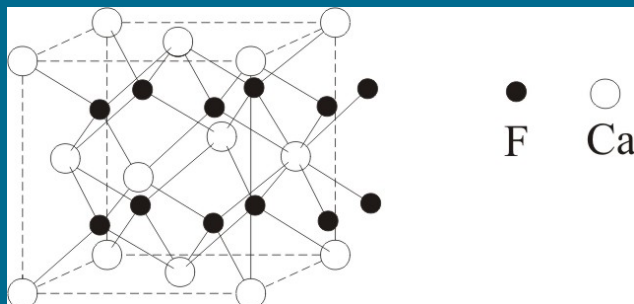


Slika 1.19: Kristalna zgradba β ZnS

Vir: lasten

Tip zgradbe wurtzita – β -ZnS (Slika 1.19): V tej zgradbi tvorijo anioni (S^{2-}) heksagonalni najgostejši zlog, kationi (Zn^{2+}) pa se nahajajo v tetraedrijskih intersticijah. V tej zgradbi kristalizira tudi BeO (BeO lahko kristalizira kot α ZnS ali pa kot β ZnS – polimorfizem spojine BeO). (Polimorfizem – spojina lahko kristalizira v več kristalnih modifikacijah. Enak pojav pri elementih se imenuje alotropija.)

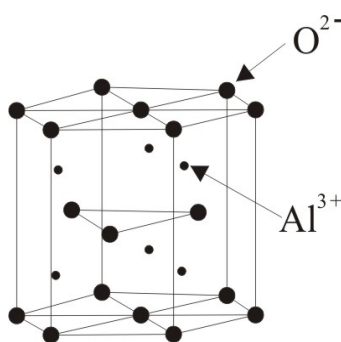
Tip zgradbe kalcijevega fluorida – CaF_2 (Slika 1.20): V osnovni celici CaF_2 zasedajo ioni Ca^{2+} mrežna mesta pl. c. k. mreže, anioni F^- pa 8 tetraedrijskih intersticijskih mest. Osnovna celica vsebuje tako 4 ione Ca^{2+} in 8 ionov F^- . Sestavine s takšno zgradbo so UO_2 , BaF_2 , PbMg_2 .



Slika 1.20: Kristalna zgradba CaF_2

Vir: lasten

Tip zgradbe korunda – Al_2O_3 (Slika 1.21) – V tej zgradbi ima kemijska vez 63 % ionskega in 37 % kovalentnega značaja. Kisikovi anioni so na mrežnih mestih heksagonalne gosto zložene mreže (HGZ), aluminijevi kationi pa se nahajajo v oktaedrijskih intersticijah ($r_K/r_A \cong 0,5$). V HGZ je lahko oktaedrijskih intersticij toliko, kolikor je atomov v osnovni celici (6). Ker ima Al valenco 3+ in O 2-, moramo imeti v kristalni mreži razmerje med kationi Al in anioni O 2:3, da se tako vzdržuje električno nevtralni naboj. Posledično zasedajo v osnovni celici Al_2O_3 ioni Al^{3+} le 2/3 oktaedrijskih mest.



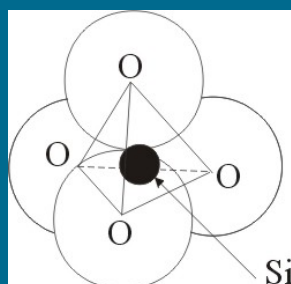
Slika 1.21: Kristalna zgradba Al_2O_3

Vir: lasten

Pri keramičnih materialih s čisto kovalentno vezjo je kristalna zgradba oziroma prostorska razporeditev atomov odvisna od usmerjenosti (prostorske orientacije) kovalentne vezi. Ker so pri večini keramičnih materialov kemijske vezi med gradniki mešanega značaja, je kristalna zgradba v odvisnosti od deleža kovalentnega karakterja bolj ali manj odprta.

Ionska narava vezi v takšni zgradbi povečuje težnjo po zgradbi gostega zloga in s povečanjem deleža te vezi v naravi mešane vezi postaja kristalna zgradba vse bolj gosta – zaprta. Po drugi strani pa postaja z rastočim deležem kovalentne vezi v naravi mešane vezi kristalna zgradba keramičnega materiala vse bolj odprta. Takšen mešan tip kemijske vezi ima veliko oksidov, karbidov in nitridov.

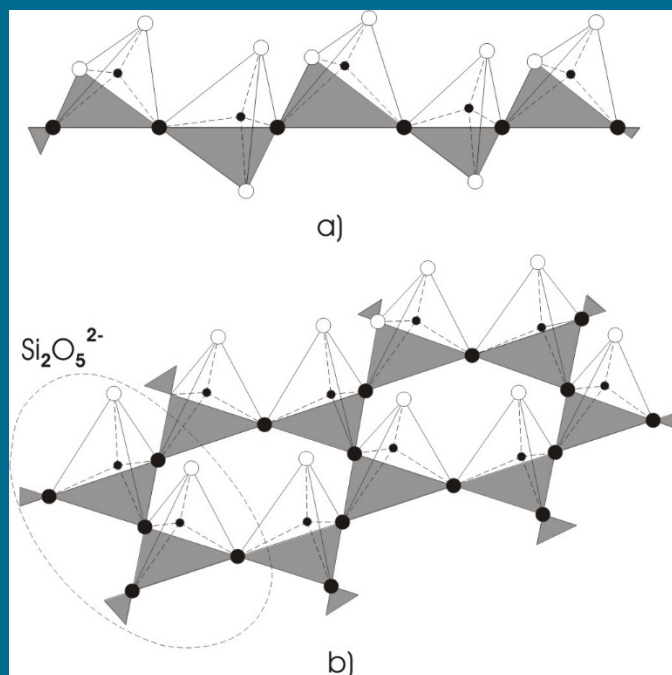
Zgradba silikatne keramike: Veliko keramičnih materialov vsebuje silikatno zgradbo. Ta je sestavljena iz atomov Si in O, ki so med seboj lahko zvezani v različnih razporeditvah. Osnovna enota silikatne keramike je tetraeder SiO_4^{4-} ($\text{Si}^{4+} + 4\text{O}^{2-} = \text{SiO}_4^{4-}$), v katerem je kemijska vez med atomoma Si in O po svoji naravi 50-% kovalentna in 50-% ionska (Slika 1.22). Tetraedrska koordinacija strukture SiO_4^{4-} ustreza zahtevi po usmerjenosti kovalentne vezi, razmerje polmerov ($r_k/r_a = 0,29$) pa omogoča stabilen ionski gosto zloženi zlog. Zaradi majhnega močno nabitega iona Si^{4+} delujejo močne vezalne sile znotraj tetraedrov SiO_4^{4-} , ki so med seboj običajno zvezani z oglišči in le redkokdaj po robovih.



Slika 1.22: Tetraedrska koordinacija SiO_4^{4-}

Vir: lasten

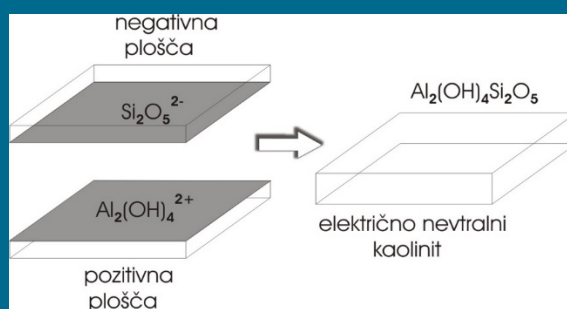
V tetraedru SiO_4^{4-} ima vsak kisikov ion na voljo še po en elektron za tvorbo kemijskih vezi, kar omogoča nastanek različnih tipov silikatnih struktur (Slika 1.23). Nastanejo lahko t. i. **silikatni otočki**, če se kationi iz okolice vežejo s kisikom iz tetraedra. Kombinacija železovih (Fe^{2+}) in magnezijevih (Mg^{2+}) ionov, ki se vežejo na tetraedre SiO_4^{4-} , daje silikatne otočke **olivinskih mineralov** z osnovno kemijsko formulo $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$. Ko imamo dve oglišči tetraedra vezani z oglišči drugih tetraedrov, dobimo **silikatno verigo** ali pa **silikatni obroč** s kemijsko formulo SiO_3^{2-} . Če se na silikatne verige ali obroče vežejo kationi iz okolice, dobimo minerale, kot sta **enstatit** MgSiO_3 in **beril** $(\text{Be}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6)$.



Slika 1.23: Silikatna veriga (a) in silikatna plošča (b)

Vir: lasten

Lahko pa so tetraedri vezani v treh ogliščih z drugimi tetraedri in takrat nastane struktura *silikatne plošče* – $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Te plošče se lahko vežejo z drugimi tipi strukturnih plošč, npr. s ploščo $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, in tako dobimo sestavljeno ploščo *kaolinita* (Slika 1.24). Če pa so vsa oglišča tetraedra povezana z drugimi tetraedri, dobimo kristalno zgradbo *kremena* (SiO_2). Ta obstaja v več polimorfnih oblikah – modifikacijah (pri čistih elementih govorimo o alotropiji): pod $573\text{ }^\circ\text{C}$ imamo nizkotemperaturno modifikacijo *kremen*; med $573\text{ }^\circ\text{C}$ in $867\text{ }^\circ\text{C}$ pa imamo *visokotemperaturni kremen*; od $867\text{ }^\circ\text{C}$ do $1473\text{ }^\circ\text{C}$ je stabilna oblika *tridimita*; od $1473\text{ }^\circ\text{C}$ do $1710\text{ }^\circ\text{C}$ pa struktura *kristobalita*. Nad $1710\text{ }^\circ\text{C}$ se SiO_2 stali. Silicijev dioksid je pomembna sestavina velikega števila keramičnih izdelkov in stekel.



Slika 1.24: Sestavljena plošča kaolinita

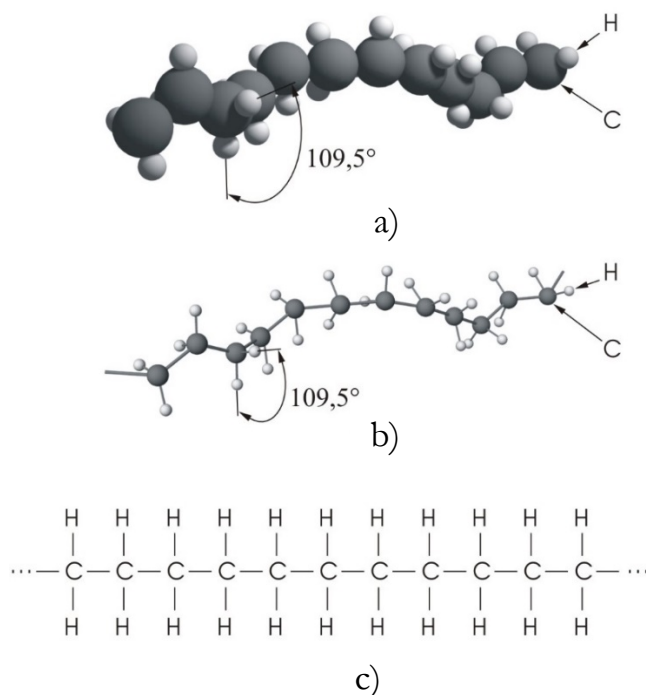
Vir: lasten

Zgradba neoksidne keramike (karbidi, nitridi, boridi in silicidi): Ogrodje pri teh materialih je iz gosto zloženih kovinskih atomov, med katere so v intersticijah vloženi majhni atomi bora, ogljika, dušika in silicija. Kemijske vezi med kovinskimi in nekovinskimi atomi so po značaju delno kovalentne in delno kovinske. V večini prevladuje kovalentna vez (več kot 50 %). Tisti atomi, ki imajo zelo podobno elektronegativnost (Si in C), pa so med seboj povezani praktično s čisto kovalentno vezjo. Na drugi strani imamo tudi izjeme pri karbidih prehodnih kovin (TiC), pri katerih prevladuje kovinska vez. Vezi v nitridih so v splošnem bolj kovalentne in manj kovinske.

3.3 Polimerni materiali

Polimerni materiali so organske snovi zgrajene iz polimerov, ki so verigam podobne makromolekule. S pojmom **polimer** označimo kemijsko spojino – molekulo z velikim številom atomov. Polimer nastane z reakcijo molekul, ki imajo dvojne vezi – **monomeri**. V tako nastali polimerni verigi so osnovni gradniki **meri**. Mer ni več molekula sama po sebi, ampak le še sestavni del nove molekule – **makromolekule** (polimera). V praksi pa s pojmom **polimer** pogosto imenujemo tudi snov, ki vsebuje veliko število makromolekul in je reakcijski produkt **polimerizacije**. Tako dobljeni **polimerizati** pa se redko uporabljajo kot materiali za tehnične namene. Za doseganje želenih lastnosti namreč dodajamo polimerizatom že v fazi izdelave razne nizkomolekulske dodatke (polnila, barvila, mehčala) in šele tako dobimo **polimerni material**. Osnovo za polimerne materiale predstavlja (razen v redkih izjemah) sposobnost ogljikovih atomov, da tvorijo kovalentne vezi. V molekulah so lahko ogljikovi atomi med seboj povezani z enojno, dvojno ali trojno kovalentno vezjo. Spojine z enojno vezjo imenujemo **nasičene**, spojine z dvojno ali trojno vezjo pa **nenasičene**. Mesta vodikovih atomov v monomeru oziroma polimeru lahko zasedajo tudi drugi atomi ali atomske skupine (kisik, dušik, klor, fluor in drugi). Tak atom ali atomsko skupino, ki je v makromolekulski verigi zamenjal atom H, ki je bil vezan na C, imenujemo **substituent** (substitucija = zamenjava).

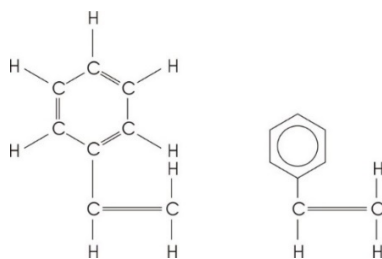
Vsi polimeri imajo kompleksno tridimenzionalno zgradbo, ki jo je težko slikovno predstaviti. Slika 1.25 kaže tri načine, na katere lahko predstavimo segment polietilena.



Slika 1.25: Trije načini ponazoritve zgradbe polietilena (a) model z dejanskimi velikostmi atomov in njihove povezave, (b) shematičen – prostorski model in (c) preprost dvodimenzionalen model

Vir: lasten

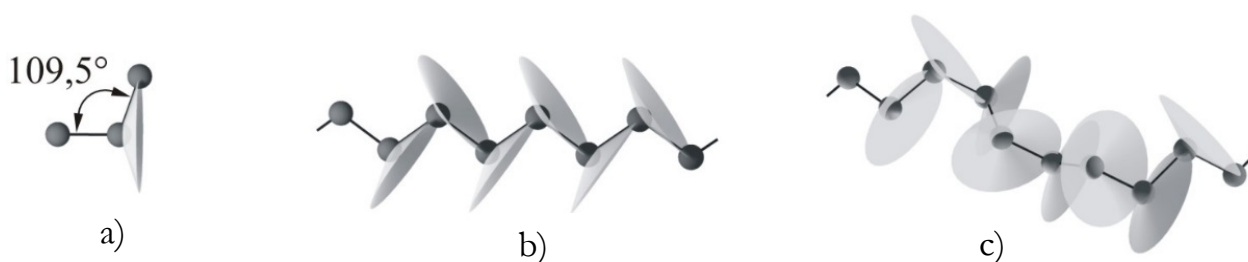
Nekateri polimeri imajo v verigi tudi obroče, kot je npr. benzenov obroč v stirenskih in fenolnih molekulah (Slika 1.26). Ti *aromatski* obroči, so sestavljeni iz šestih ogljikovih atomov, ki so povezani z izmeničnimi enojnimi in dvojnimi kovalentnimi vezmi. Za krajšo označbo take zgradbe uporabljamo šestkotnik s krogom v notranjosti.



Slika 1.26: Dva načina prikaza benzenovega obroča. V tem primeru je benzenov obroč pripet na par ogljikovih atomov in tvori stiren.

Vir: lasten

Polimerne verige se lahko zaradi tetraedrske narave kovalentne vezi ogljika zvijajo v klobčič in vrtijo. Potreben kot med kemijskimi vezmi v ogljikovi verigi je namreč pri naslednjem ogljikovem atomu, ki se veže na verigo, dosežen v poljubnem položaju na obodu stožca, ki ga opisuje kovalentna vez. Posledično obstajata dva možna osnovna načina rasti verige: ravna (Slika 1.27b) in zavita (Slika 1.27c).



Slika 1.27: Položaji tretjega ogljikovega atoma v verigi (a), ravna (b) in zavita (c) rast verige

Vir: lasten

Verige se zvijajo in obračajo (rotirajo okoli enojnih kovalentnih vezi med C-atomi) kot odgovor na zunanje faktorje (sprememba temperature, napetost ...). Na zavitost verig pa vpliva tudi mesto, na katero se veže naslednji monomer med polimerizacijo. Na koncu so vse verige prepletene med seboj in so podobne klobčiču črvov ali špagetov.

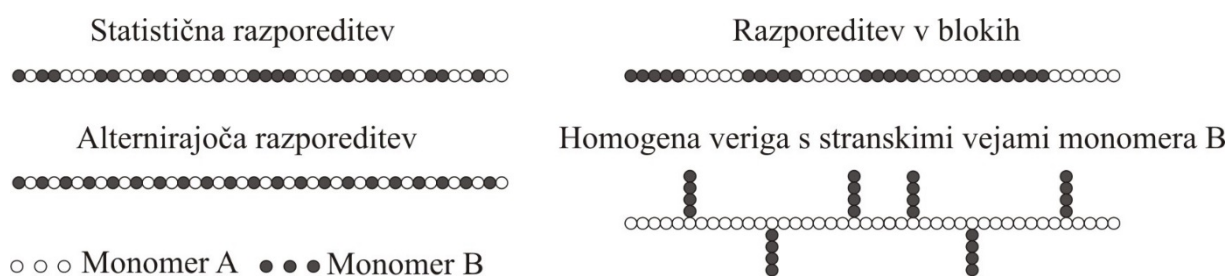
Prepletenost polimernih verig je pomembna lastnost, ki zagotavlja polimerom njihovo natezno trdnost. Podobno je, ko zgrabimo klobčič špagetov na krožniku. Opazimo, da celotni klobčič teži k temu, da ostane skupaj zaradi prepletenosti. Čeprav se dotikamo le nekaterih špagetov, ostane zaradi prepletenosti celoten klobčič skupaj. Prepletenost verig in Van der Waalsove vezi med njimi zagotavljajo (natezno) trdnost tudi linearnim polimerom (v primerjavi z mrežami 3D, ki so že same po sebi toge). Na lastnosti polimernih materialov pa močno vpliva tudi stranska razvejanost verig. Stranske veje preprečujejo gosto razporeditev polimernih verig, kar povzroči manjšo gostoto materiala in zaradi šibkejših vezi med verigami (večje razdalje) manjšo trdnost in togost. Nasprotno pa razteznost z ohlapnostjo povezave med verigami narašča.

Podobno kot pri kovinskih materialih, kjer so lastnosti v veliki meri določene z realno mikrostrukturo, so lastnosti polimernega materiala močno odvisne od:

- kemijske sestave, oblike in dolžine polimernih verig;
- medsebojne lege in prostorske razporeditve verig;
- lege in porazdelitve substituentov vzdolž verig;
- narave organskih ostankov zaradi zamreženja (členi povezovalnih mostičkov).

Te strukturne značilnosti polimernih verig opišemo s **konstitucijo**, **konfiguracijo** in **konformacijo** polimerov.

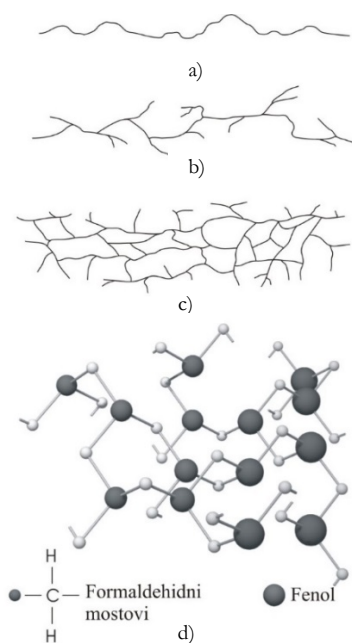
Konstitucija (sestava, razporeditev) nam daje podatke o kemijski sestavi, razporeditvi in povezavi atomov in atomskih skupin v makromolekulah. Določa zaporedje merov, vrsto in dolžino vej, molske mase in njihovo porazdelitev. Glede na sestavo polimerne verige ločimo homo- in kopolimere. Homopolimeri vsebujejo le eno vrsto merov, v drugem primeru pa je veriga sestavljena iz dveh ali več različnih vrst merov. Glede na razporeditev različnih merov v verigi delimo kopolimere na statistične (naključne), izmenične, blok-kopolimere in kopolimere s cepljenimi stranskimi verigami (Slika 1.28). Narava kopolimerizatorov je odvisna predvsem od poteka postopka izdelave.



Slika 1.28: Razporeditev monomerov v kopolimerni makromolekuli

Vir: lasten

Glede na razporeditve polimernih verig v prostoru poznamo *linearne*, *razvejane* in *zamrežene* razporeditve makromolekulskih verig ter *tridimenzionalno zgradbo* (Slika 1.29).



Slika 1.29: Linearna (a), razvejana (b), zamrežena (c) razporeditev in tridimenzionalna zgradba (d)

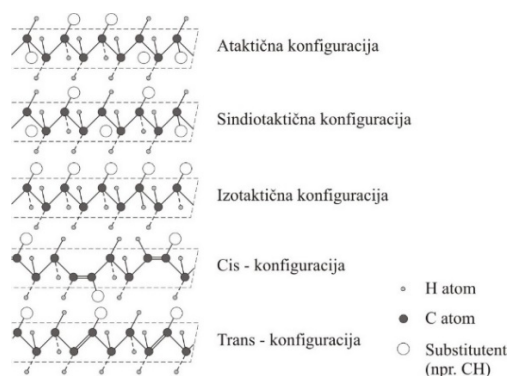
Vir: lasten

Linearni polimeri so značilni za termoplaste in nastajajo s povezovanjem bifunkcionalnih monomerov. Verige so med seboj povezane s šibkimi vezmi, zato se pri povišanih temperaturah zmeščajo. Razvejane verige so značilne za amorfne termoplaste in ti nastajajo s cepljenjem verige, pripajanjem monomerov ali z razvejanjem glavne verige. Kot smo že omenili, razvejanost poslabša trdnostne lastnosti in zmanjša gostoto materiala. Zamreženi polimeri so značilni za elastomere. Pri teh se med izdelavo cepijo dvojne vezi v linearnih makromolekulah, kar vodi do naknadnega zamreženja. To ustvari primarne kemijske vezi med makromolekulami, ki so bile pred tem povezane le s sekundarnimi vezmi. Tridimenzionalne zgradbe nastanejo s povezovanjem polifunkcionalnih merov in so značilne za duroplaste. Pri teh zgradbah ni kristaliničnosti, imajo pa relativno veliko trdnost zaradi goste tridimenzionalne mreže primarnih kemijskih vezi med meri.

Konfiguracija (oblika) nam pri dani konstituciji opisuje medsebojno lego posameznih atomskih skupin ter njihovo razporeditev vzdolž makromolekulskih verig. Kaže se v dveh oblikah: kot **taktičnost** (tj. prostorska razporeditev substituentov vzdolž verige) in kot **izomerija** (medsebojna orientacija substituentov na določenem mestu v makromolekulski verigi). Pri taktičnosti ločimo tri različne konfiguracije (Slika 1.30a):

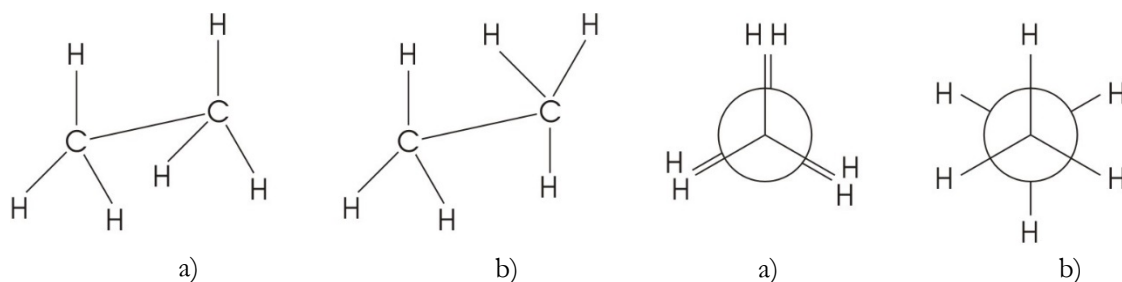
- ataktična konfiguracija – substituenti so razporejeni brez pravila;
- sindiotaktična konfiguracija – izmenjujoča se, vendar pravilno ponavljajoča se konfiguracija;
- izotaktična konfiguracija – vsi substituenti so obrnjeni v isto smer.

Pri izomeriji, kjer ločimo cis- in transkonfiguracijo, dobimo informacijo o medsebojni orientaciji substituentov na določenem mestu verige (izomerija je pojav, da nastopajo spojine z enako empirično formulo v več strukturno različnih oblikah, ki imajo zato različne kemijske in fizikalne lastnosti).



Slika 1.30: Shematični prikaz različnih konfiguracij

Vir: lasten



Slika 1.31: Prekrita (a) in stopničasta (b) konformacija

Vir: lasten

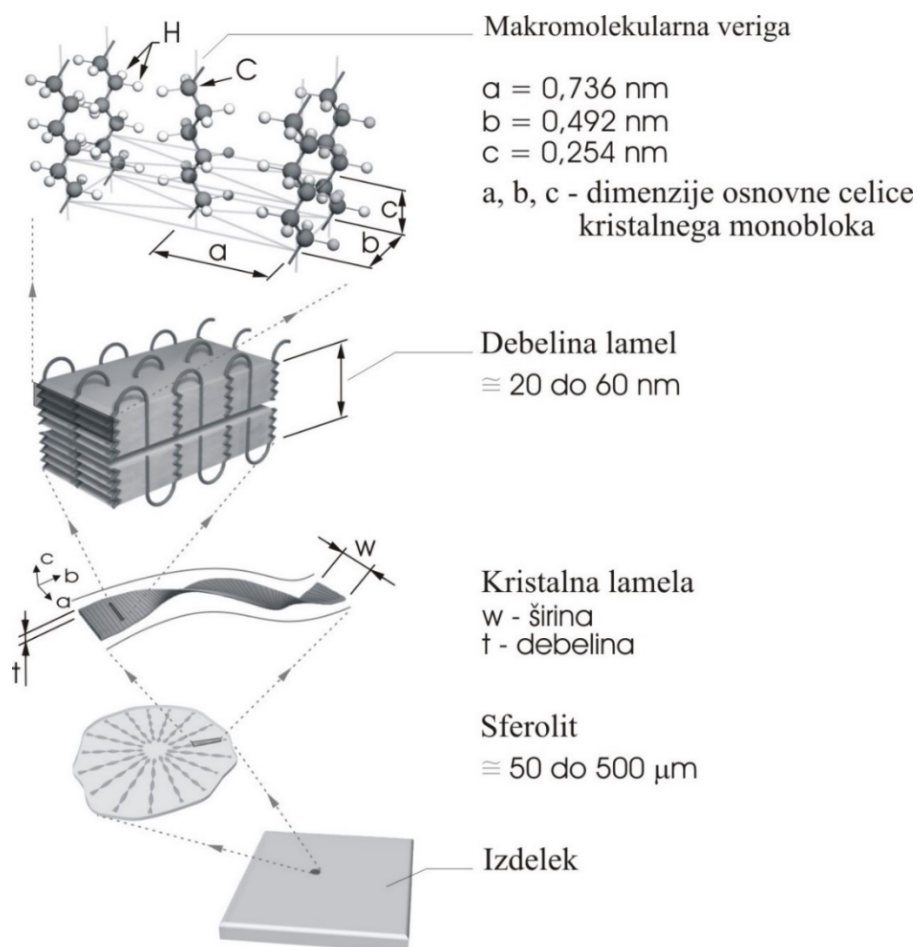
Konformacija (prilagajanje) nam pri dani konstituciji in konfiguraciji opisuje prostorsko orientacijo določenih atomskih skupin v makromolekulski verigi. Imamo več različnih konformacijskih oblik oziroma izomer. Konformacijske izomere nastanejo z vrtenjem atomskih skupin okoli enojne vezi. Pojav je reverzibilen in potrebno energijo za prehod iz ene v drugo izomero dobimo z energijo toplotnega gibanja. Ko se substituenti v smeri C-C vezi prekrivajo, govorimo o **prekriti konformaciji**, sicer imamo opravka s **stopničasto konformacijo** (Slika 1.31).

Kristaliničnost polimerov zahteva urejenost v vseh treh smereh prostora. Zato morajo kristalinična območja v polimerih imeti pravilno konstitucijo, konfiguracijo in konformacijo. Verige morajo biti med seboj vzporedne (linearne), imeti morajo enako zaporedje substituentov (makromolekule ne smejo imeti ataktične konfiguracije) ter enako prostorsko orientacijo atomskih skupin. Pri tako urejeni razporeditvi makromolekulskih verig lahko definiramo osnovno celico kristala, za katero pa veljajo enake značilnosti, kot smo jih spoznali pri kristalih kovin in keramike. Od polimerov so sposobni tvoriti kristalinična področja le termoplasti. Kristalna področja so pogosto zložena lamelasto (Slika 1.32). Dolžina posamezne lamele je 50–100-kratnik dimenzije osnovne celice kristala. Med kristalizacijo se lamele razporejajo različno, odvisno od temperature in tlaka. Tako nastanejo nadstrukture z velikostjo do 1 mm. Poznamo dva mejna primera razporeditve lamel:

- FIBRILE (vzporedna in zaporedna razporeditev lamel) in
- SFEROLITI (radialna razporeditev lamel iz enega centra – kristalna kal).

V novejšem času so zelo aktualne tudi **polimerne zlitine**. Pri tem spreminjamo osnovne polimere v heterogene zmesi tako, da mešamo več homopolimerov oz. kopolimerov in s tem vplivamo na kemijsko sestavo in lastnosti polimernega materiala ali pa mešamo polimerne verige z določeno konfiguracijo in konformacijo (ali pa z izbrano kombinacijo

konfiguracijskih in konformacijskih izomer) in dobimo tako polimerni material s posebnimi fizikalno kemijskimi ter mehanskimi lastnostmi.



Slika 1.32: Strukturna zgradba delno kristaliničnega polietilena s sferolitno nadstrukturo

Vir: lasten

Dodatna literatura k temu poglavju

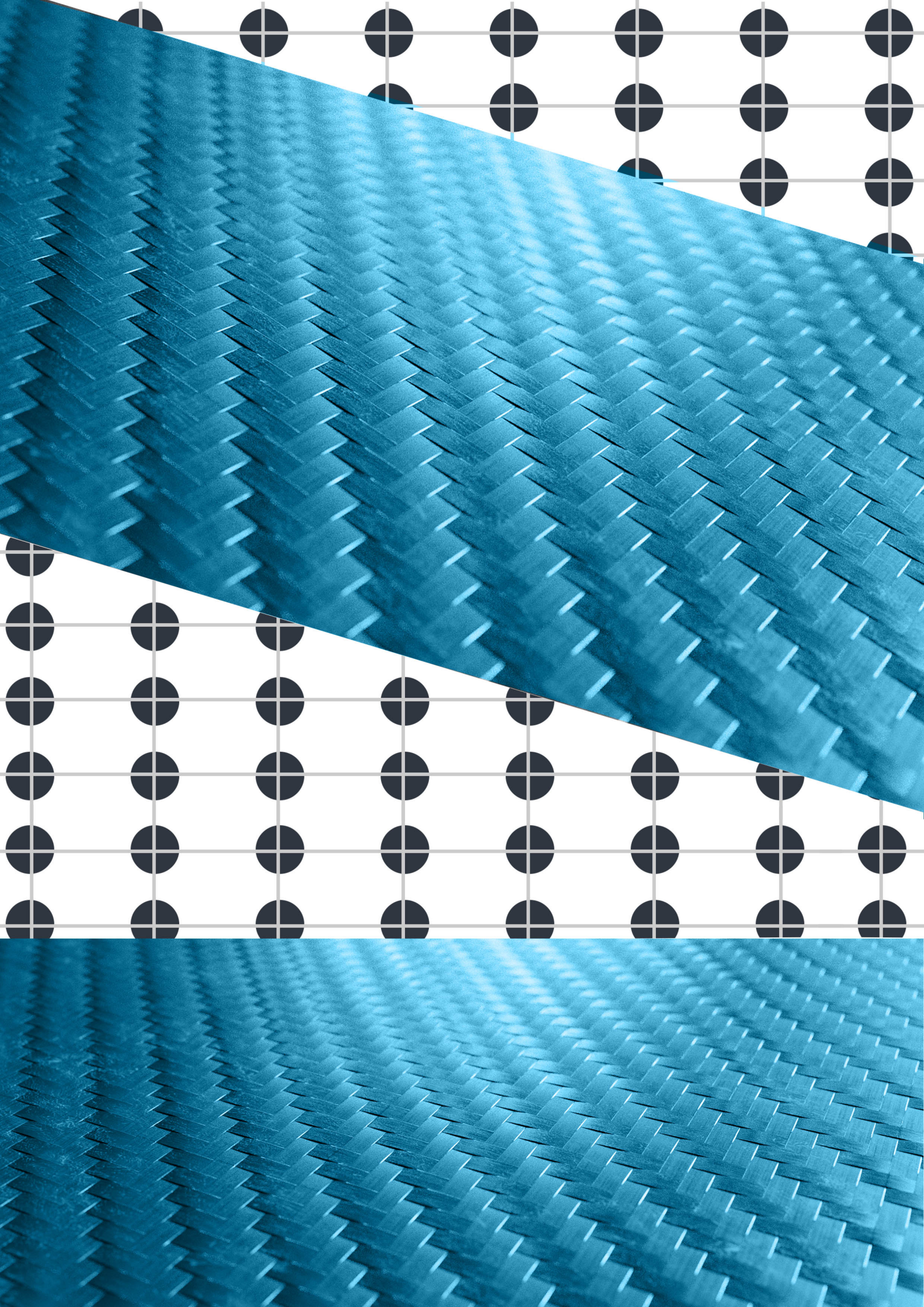
- [1] Ashby M. F., Jones D. R.: Engineering Materials – An Introduction to their Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [2] Ashby M. F.: Materials Selection in Mechanical Design, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- [3] Askaland D. R., The Science and Engineering of Materials, Springer US, New York, 1996.
- [4] Atkins P.W., Frazer M. J., Clugston M. J., Jones R. A. Y., Kemija: zakonitosti in uporaba, Tehnična založba Slovenije, Ljubljana, 1997.
- [5] Barsoum M. W.: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, Singapore, 1997.
- [6] Borg R. J., Dienes G. D.: The Physical Chemistry of solid, Academic Press, New York, 1992.
- [7] Callister W. D.: Materials Science and Engineering – an Introduction, 5th editon, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [8] Smith W. F.: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York, 1986.

Poglavje II

LASTNOSTI KONSTRUKCIJSKIH MATERIALOV

Vsebina

- 1 Togost konstrukcijskih materialov
- 2 Trdnost konstrukcijskih materialov
- 3 Lezenje kovinskih konstrukcijskih materialov
- 4 Utrujenje in lom konstrukcijskih materialov
- 5 Krhkost keramike
- 6 Termične lastnosti keramike
- 7 Mehanizmi izboljšanja mehanskih lastnosti keramike
- 8 Viskoelastične lastnosti polimernih materialov
- 9 Načrtovanje lastnosti kompozitov



1 Togost konstrukcijskih materialov

Mehanske lastnosti konstrukcijskih materialov so odvisne od kristalne zgradbe (strukturna zgradba materialov) in od mikrostrukture, dosežene v postopku izdelave (na primer velikost in oblika kristalnih zrn). Med najpomembnejše štejemo togost in trdnost. V fazi tehnološkega postopka izdelave konstrukcijskih elementov pa je pomembna lastnost predvsem preoblikovalnost. Trdnost in preoblikovalnost materiala sta lastnosti, ki sta povezani v žilavosti materiala. Od trdnosti in preoblikovalnosti je odvisen tudi prelom konstrukcijskega materiala (vrsta preloma).

1.1 Definicija in fizikalne osnove togosti

Ko je material obremenjen, se lahko odzove z:

- **reverzibilno** deformacijo (telo po razbremenitvi zavzame dimenzije, ki jih je imelo pred obremenitvijo);
- **ireverzibilno** deformacijo (trajna deformacija, plastično obnašanje materiala);
- **poružitvijo**.

Togost je sposobnosti materiala, da zadrži prvotno obliko pri obremenjevanju. Merilo togosti predstavljajo elastični modul E , strižni modul G in modul stisljivosti K .

Pri večini kovinskih materialov je krivulja v diagramu $\sigma - \varepsilon$, ki jo dobimo z nateznim preizkusom, v elastičnem delu linearna. Modul elastičnosti je v tem primeru podan s Hookovim zakonom:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.1)$$

oziroma s smernim koeficientom premice v diagramu $\sigma - \varepsilon$ ($E = d\sigma / d\varepsilon$). Strižni modul G kaže odpor plasti v materialu proti zdrsni pri strižni obremenitvi. Podan je kot proporcionalna konstanta med strižno napetostjo τ in strižno deformacijo γ :

$$\tau = G \cdot \gamma. \quad (2.2)$$

Oba modula sta povezana z izrazom:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (2.3)$$

kjer je ν Poissonovo število, ki je definirano kot razmerje med prečno ε_p in vzdolžno ε_v relativno deformacijo ($\nu = -\varepsilon_p / \varepsilon_v$).

Modul stisljivosti K je povezan z delovanjem hidrostatičnega tlaka, ki lahko povzroči volumsko dilatacijo materiala. Negativna vrednost volumske dilatacije (povečanje volumna – $\Delta V > 0$) je pri tem proporcionalna tlaku p , tako da velja:

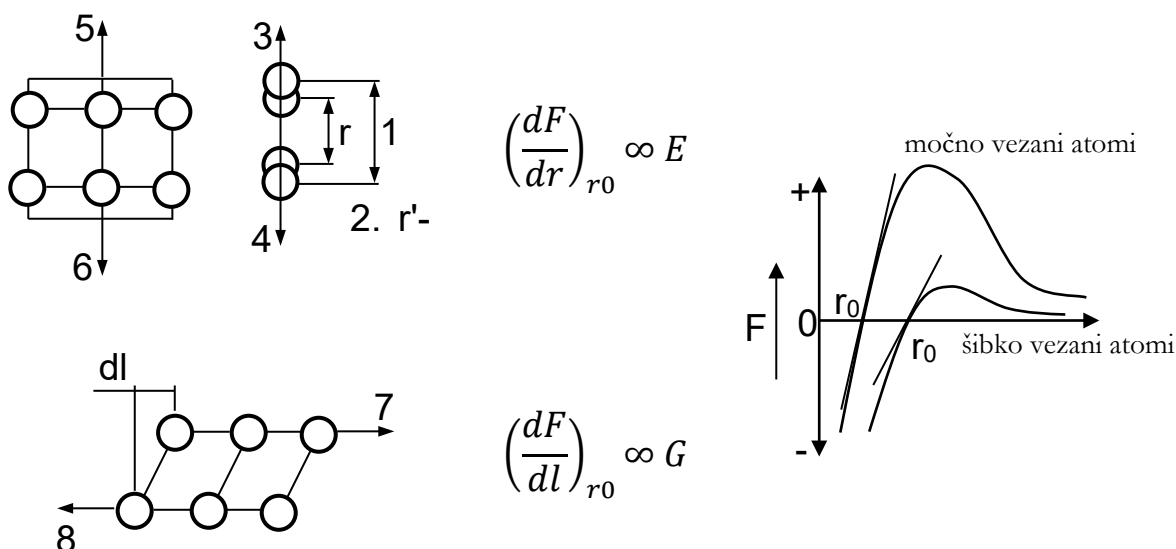
$$p = -K \frac{\Delta V}{V}. \quad (2.4)$$

Po definiciji povzroči pozitiven tlak skrčitev – zmanjšanje volumna. Togost je pomembna lastnost materialov, saj določa:

- odklon strojnih elementov iz mirovne lege pri obremenitvi zaradi (elastične spremembe oblike);
- količino začasno absorbirane energije med obremenitvijo;
- propad materiala zaradi elastične nestabilnosti.

Moduli E, G, K imajo enako dimenzijo kot napetost [N/m^2]. V praksi se pogosto uporablja enota $\text{GPa} = 10^9 \text{N}/\text{m}^2$. Za večino kovinskih materialov velja: $K \sim E$, $G \sim 3/8E$ in $\nu \sim 0,33$.

Na atomskem nivoju se makroskopska elastična deformacija manifestira kot majhen odmik atomov od njihove ravnovesne lege, kar povzroči spremembo v delovanju medatomskih sil. Elastični modul zato predstavlja mero odpornosti za razmik sosednjih atomov oziroma nam podaja silo (dF), ki je potrebna, da razmaknemo atome v kristalu za majhno razdaljo (dr). To pomeni, da je modul elastičnosti proporcionalen naklonu krivulje v diagramu $F - r$ (*medatomska sila – razdalja med atomi*) pri majhnih odmikih od ravnotežnega položaja atomov (linearen del krivulje na sliki 2.1).



Slika 2.1: Definicija modulov na atomskem nivoju

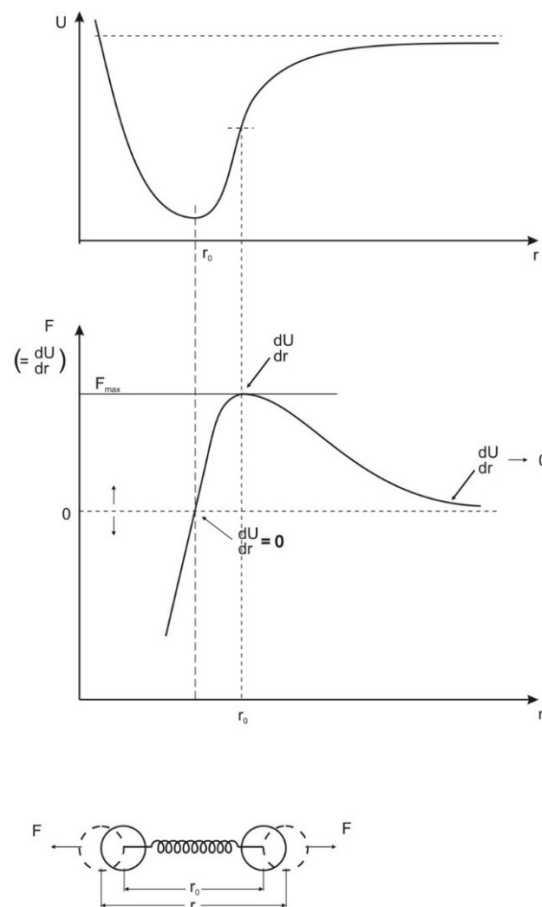
Vir: lasten

Pri majhnih strižnih premikih atomskih plasti je podobno sprememba strižne deformacije sorazmerna spremembi strižne napetosti. Sorazmerni faktor je G , za katerega velja: $d\tau/d\gamma = G$.

Ker je elastična deformacija povezana z majhnimi odmiki atomov iz mirovne lege, lahko modul elastičnosti izrazimo tudi v odvisnosti od sile, ki deluje med atomi, oziroma z jakostjo kemijske vezi. Na sliki 2.2 sta podana diagrama, ki kažeta, kako se spreminja sila med atomoma F_n oziroma energija kemijske vezi U v odvisnosti od medsebojne razdalje r . Vidimo, da je $F_n = 0$ pri ravnotežni oddaljenosti r_0 . Zaradi delovanja zunanje sile F_τ pa se lahko v primeru, ko je ta pozitivna (natezna napetost σ_n), razdalja med atomi poveča na

$r = r_0 + x$. Medatomske privlačne sile postanejo zato večje od odbojnih ($F_n > 0$). Ob prenehanju delovanja zunanje obremenitve se atomi zaradi teh privlačnih sil vrnejo v svoje ravnotežne položaje – reverzibilna elastična deformacija.

Nasprotno se pri negativni vrednosti σ_n (tlačna napetost) razdalja med atomi zmanjša na $r = r_0 - x$ in kot rezultanta se pojavi negativna odbojna medatomska sila, ki po prenehanju delovanja zunanje obremenitve znova povrne atome na ravnotežno razdaljo – ponovno reverzibilna elastična deformacija. Dokler so odmiki pri natezni obremenitvi mnogo manjši od r^* , se atomi po prenehanju delovanja zunanje obremenitve vedno povrnejo v prvotno lego. Za te primere velja, da je odmik atoma iz ravnotežne lege premo sorazmeren sili F . Za večje odmike iz ravnotežnih leg zveza med odmikom in silo ni več linearna. Medatomske sile, ki se upirajo raztezanju, naraščajo z rastočim odmikom atomov iz ravnotežne lege le do neke maksimalne vrednosti. Od maksimuma krivulje dalje ($r > r^*$) poteka nadaljnje raztezanje pri pojemajoči sili, kar pomeni, da se "pretrgajo" kemijske vezi med atomi in nastopi zlom materiala, ko dosežemo F_{\max} . Dosegli smo **teoretično kohezijsko trdnost materiala**.



Slika 2.2: Spreminjanje energije kemijske vezi U in sile F v odvisnosti od razdalje med atomi

Vir: lasten

Ker predstavlja privlačna sila med atomoma vezavno silo, ki drži atome skupaj ("moč" kemijske vezi), lahko s parametrom S , ki je enak $S = dF/dr = d^2U/dr^2$, definiramo togost kemijske vezi. Ker velja, da je pri majhnih odmikih S konstanten ($dF = S_0 dr$), lahko izraz za silo med atomoma v teh primerih zapišemo kot:

$$F = S_0 \cdot \int_{r_0}^r dr = S_0 \cdot (r - r_0). \quad (2.5)$$

Celotno silo, ki deluje med pari atomov na enoto prereza, ko sta ravnini atomov razmaknjeni za razdaljo $dr = (r - r_0)$ (Slika 2.3), lahko definiramo kot napetost σ in jo zapišemo z izrazom:

$$\sigma = N \cdot S_0(r - r_0), \quad (2.6)$$

v katerem parameter N podaja število kemijskih vezi na enoto površine. Ker v prerezu A deluje n kemijskih vezi, lahko parameter N zapišemo kot $N = \frac{n}{A}$. Enemu atomu pripada površina r_0^2 , zato lahko površino A zapišemo kot $A = n \cdot r_0^2$ in posledično lahko parameter N izrazimo kot $N = \frac{1}{r_0^2}$. Izraz za celotno silo, ki deluje med pari atomov na enoto prereza (napetost σ), lahko sedaj zapišemo kot:

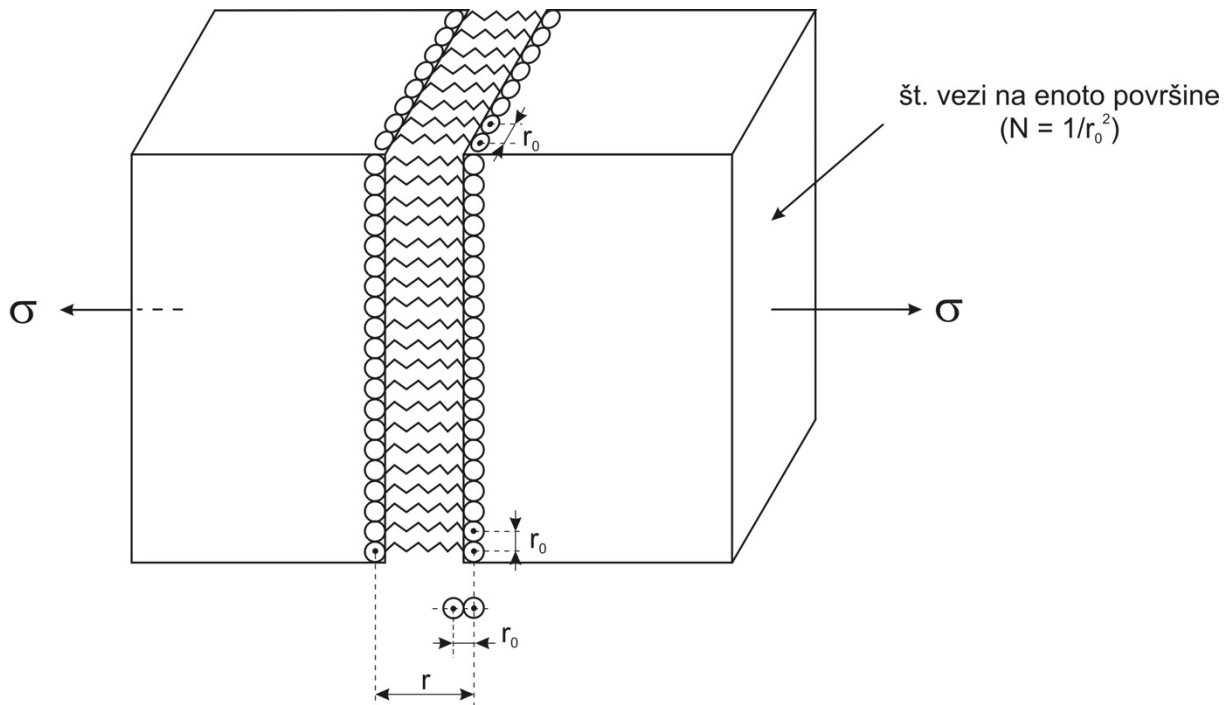
$$\sigma = N \cdot F = \frac{1}{r_0^2} \cdot S_0 \cdot (r - r_0) = \frac{S_0}{r_0} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0} \quad (2.7)$$

in ker imamo opravka z majhnimi odmiki atomov iz mirovne lege, je deformacija telesa na sliki 2.2 elastična, tako da ob upoštevanju Hookovega zakona sledi:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = \frac{S_0}{r_0} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0}. \quad (2.8)$$

Iz izraza sledi pomembno fizikalno dejstvo, da je modul elastičnosti E v materialih sorazmeren s togostjo kemijske vezi:

$$E = \frac{S_0}{r_0} \quad (2.9)$$



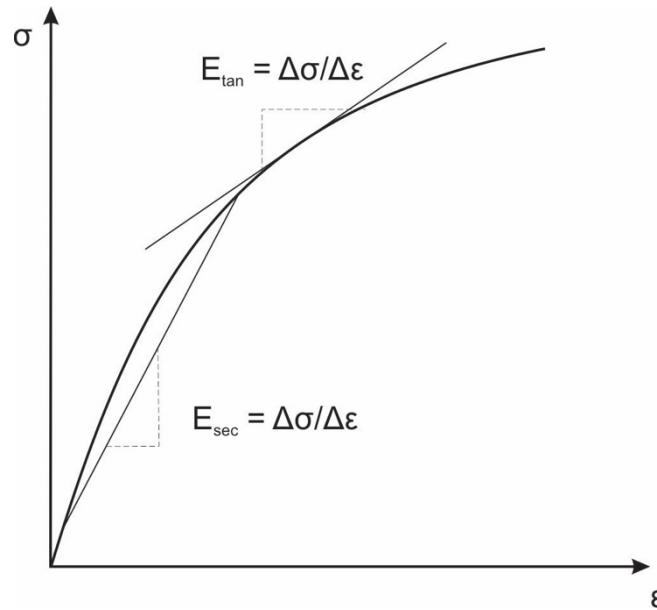
Slika 2.3: Model za izračun modula elastičnosti na osnovi jakosti kemijske vezi med atomi

Vir: lasten

Modul elastičnosti daje informacijo o naravi kemijskih vezi med atomi oziroma gradniki v materialih. Konstrukcijski materiali, v katerih so atomi povezani z močnimi kemijskimi vezmi, imajo visoke vrednosti modulov elastičnosti, tisti konstrukcijski materiali, v katerih pa delujejo med atomi šibke kemijske vezi, imajo precej nižje vrednosti modula elastičnosti.

1.2 Izračun modula elastičnosti

Za meritev modula elastičnosti lahko uporabimo mehanske preizkuse. Pri kovinskih materialih, kjer je krivulja v diagramu $\sigma - \varepsilon$ v elastičnem delu dokaj linearna, lahko modul elastičnosti določimo z naklonom premice ($E = \delta\sigma/\delta\varepsilon$). Pri številnih drugih materialih pa imamo večja ali manjša odstopanja od linearnosti. V takšnih primerih lahko določimo modul elastičnosti s tangentno (a_{tang}) ali s sekantno (a_{sek}) metodo (Slika 2.4)

Slika 2.4: Izračun tangentnega in sekantnega modula v diagramu $\sigma - \varepsilon$

Vir: lasten

Iz nateznega oziroma tlačnega preizkusa lahko torej dobimo le grobo oceno oziroma približek prave vrednosti modula elastičnosti. Še posebej če je modul visok, je običajno raztezek v elastičnem področju premajhen, da bi lahko izvedli natančno meritev. Prav tako nastanejo problemi takrat, kadar deformacija materiala pri nateznem ali tlačnem preizkusu ni le elastična, ampak je dodana še deformacija zaradi lezenja.

Natančnejšo meritev modula elastičnosti lahko izvedemo z merjenjem lastnih frekvenc nihanja palic iz preiskovanega materiala. Za palico debeline d , ki je na dveh koncih vpeta (merilna dolžina L) in ki jo na $L/2$ obremenimo z obremenitvijo M , lahko s stroboskopsko tehniko izmerimo frekvence nihanja. Modul elastičnosti nato izračunamo s pomočjo enačbe:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3\pi E d^4}{4L^3 M}}, \quad (2.10)$$

iz katere sledi:

$$E = \frac{16\pi M L^3 f^2}{3d^4}. \quad (2.11)$$

Najbolj natančno lahko določimo modul elastičnosti s pomočjo meritve hitrosti zvoka v materialu. Hitrost longitudinalnega valovanja v_l je odvisna od modula E in gostote ρ materiala:

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (2.12)$$

Hitrost zvoka merimo z vzbujanjem enega konca palice preiskovanega materiala s pritiskom in aktiviranjem piezoelektričnega kristala ter z merjenjem časa potovanja zvoka po palici (na drug konec palic prav tako priključimo piezoelektrični kristal) ali merjenjem čas odboja zvoka (sprejemnik in oddajnik sta nameščena samo na enem koncu palice).

1.2 Vplivne veličine na modul elastičnosti

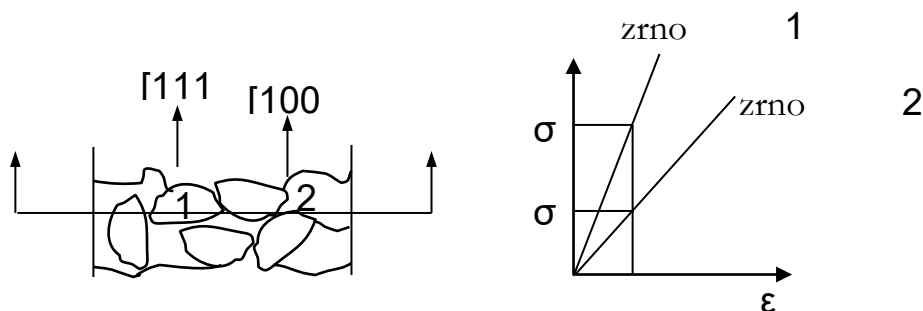
Elastični moduli konstrukcijskih materialov so odvisni od:

- strukture (medatomske razdalje),
- orientacije kristalov,
- raztopljenih primesnih kristalov in
- temperature.

Strukturni vpliv – Pri istem tipu vezi elastični modul pada z naraščanjem medatomske razdalje.

Vpliv orientacije kristalov – Elastični moduli so v različnih smereh kristala različni. Na primer, jeklo brez teksture ima $E = 210$ GPa, jeklo s teksturo (valjana pločevina, vlečena žica) pa $E = 240$ GPa.

Kristalna zrna bakra imajo v odvisnosti od orientacije različne vrednosti modula elastičnosti. V smeri [111] ima modul vrednost $E \approx 190$ GPa in v smeri [100] $E \approx 70$ GPa. Pri obremenitvi polikristalnega vzorca Cu so v elastičnem področju napetosti v zrnih, ki so poljubno orientirana, po preseku različne. Ker je raztezek vseh zrn enak, so zrna, ki so orientirana tako, da imajo v smeri obremenitve večji modul elastičnosti, obremenjena z višjimi napetostmi od povprečne zunanje obremenitve oziroma od zrn, ki imajo v smeri obremenitve manjši modul elastičnosti (Slika 2.5).

Slika 2.5: Spreminjanje modula E v odvisnosti od orientacije kristalnega zrna

Vir: lasten

Vpliv primesnih atomov na modul elastičnosti – Elastični modul se spreminja linearno z množinskim deležem topljenca v kristalni mreži. Pri neurejenih trdnih raztopinah, kjer so atomi topljenca statistično porazdeljeni po kristalni mreži topila in običajno privzamemo model idealnih raztopin, velja, da z dodatkom topljenca modul elastičnosti pada. Za idealne trdne raztopine $[B]_A$ (A – topilo; B – topljenec), pri katerih je $\Delta H_{mix} = 0$ in je $\Delta G = -T\Delta S$, namreč velja, da so energije kemijskih vezi enake ($E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$), zaradi različnih radijev atomov topila in topljenca pa pride s tvorbo trdne raztopine do znižanja modula elastičnosti. V praksi se to običajno ne upošteva.

Pri realnih trdnih raztopinah, kjer velja, da energije kemijskih vezi niso enake ($E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB}$), pa imamo dve možnosti. V prvem primeru, ko je $E_{AA} > E_{AB}$ in $E_{BB} > E_{AB}$, imamo izraženo težnjo po omejeni topnosti atomov B v kristalni mreži atomov A . Vsak atom B , ki se raztopi v kristalni mreži topila, zmanjša jakost kemijskih vezi v raztopini in modul elastičnosti pada. V drugem primeru, ko je $E_{AA} < E_{AB}$ in $E_{BB} < E_{AB}$, pa modul elastičnosti narašča z dodatkom atomov legirnega elementa. Pri takšnih raztopinah imamo pri znižanju temperature pogosto prisotno transformacijo red-nered. Visokotemperaturna trdna raztopina, ki ima popolnoma statistično porazdeljene atome B , se preuredi tako, da imajo atomi B v raztopini maksimalno število vezi $A-B$. Posledično se modul elastičnosti zviša. Kadar je $E_{AA} < E_{AB}$ in $E_{BB} < E_{AB}$, se lahko tvorijo intermetalne faze (A_xB_y), ki pa imajo bistveno višjo vrednost modula elastičnosti kot trdne raztopine.

Vpliv temperature – Elastičnostni modul E pada z dvigom temperature. Z naraščanjem temperature je namreč amplituda nihanja atomov večja, poveča se povprečna razdalja med atomi in posledično se zmanjšata jakost medatomskih vezi in modul elastičnosti. Pri konstrukcijskih materialih z močnimi kemijskimi vezmi med atomi majhne spremembe v temperaturi praktično ne spremenijo vrednosti modula elastičnosti in za večino primerov v praksi lahko pri takšnih materialih privzamemo konstantno vrednost modula elastičnosti vse tja do $0,4T_l$ (T_l – temperatura tališča). Nasprotno velja za materiale s šibkimi kemijskimi

vezmi med atomi, da že majhne spremembe v temperaturi močno spremenijo vrednost modula elastičnosti.

Pri sobni temperaturi modul elastičnosti kovinskih konstrukcijskih materialov ni odvisen od časa in posledično ni odvisen od hitrosti deformacije. Drugače je pri povišanih in visokih temperaturah, kjer poteka lezenje. Takrat postane modul elastičnosti kovin odvisen od hitrosti deformacije.

Vrednosti modula elastičnosti pri materialih obsegajo zelo široko področje od vrednosti za diamant, ki je material z najvišjo togostjo 1000 GPa, do gume in termoplastov z $E \sim 0,01$ GPa. Nekaj primerov je podanih v tabeli 2.1.

Tabela 2.1: Vrednosti modulov elastičnosti izbranih materialov

Material	Kemijska vez	E
Diamant	Kovalentna	1000 GPa
Jeklo	Mešana kovinsko-kovalentna	200 GPa
Al	Kovinska	70 GPa
NaCl	Ionska	30–70 GPa
Cu	Kovinska vez	30–150 GPa
H ₂ O	Vodikova vez	8 GPa
Termoplasti	Van der Waalsova vez	26 Pa

Togost polimernih materialov je precej drugačna od togosti kovinskih materialov. Glavne razlike so:

- Vrednosti modula elastičnosti pri polimerih so mnogo nižje od tistih pri kovinah (vpliv zgradbe in kemijskih vezi).
- Modul elastičnosti pri polimerih je časovno odvisna funkcija, saj je potek diagrama σ - ϵ odvisen tudi od hitrosti deformacije ($\sigma - \epsilon = f(\dot{\epsilon}) \Rightarrow E_{pol} = f(t)$). Torej s časom obremenitve togost polimerov pada in, nasprotno, z naraščanjem hitrosti deformacije togost polimerov narašča.
- Modul elastičnosti polimerov se hitreje spreminja s temperaturo kot modul elastičnosti kovinskih materialov. Polimerni materiali lezejo že pri sobni temperaturi.
- Pri polimernih materialih je modul elastičnosti močno odvisen od mikrostrukture (modul elastičnosti delno kristaliničnih termoplastov narašča s stopnjo kristaliničnosti).

- Pri kovinskih materialih je modul elastičnosti monokristalov anizotropna veličina, pri enakoosnih polikristalih pa izotropna veličina. Pri polimerih, ki so lahko amorfni ali delno kristalinični, je modul elastičnosti odvisen od orientacije makromolekulskih verig.
- Pri temperaturah pod temperaturo steklastega prehoda ($T < T_g$) je modul elastičnosti polimernih materialov reda velikosti, ki je značilen za trdnine (nekaj deset GPa), pri temperaturah nad T_g pa zaradi pretrganih Van der Waalsovih vezi vrednost E pade na nekaj stotink GPa.

Ker je togost polimernih konstrukcijskih materialov zelo majhna, se v praksi kot rešitev pogosto uporabljajo polimerni kompoziti. To so sestavljeni materiali, zgrajeni običajno iz dveh osnovnih sestavin: matice in utrjevalne faze. Posebnost teh materialov je v dejstvu, da lahko številne njihove lastnosti načrtujemo in jih že vnaprej izračunamo. Enako je tudi pri polimernih kompozitih s kontinuirnimi vlakni, kjer lahko module elastičnosti načrtujemo in jih določamo v odvisnosti od orientacije vlaken oziroma glede na zunanjo silo. Preprosti primeri načrtovanja modula elastičnosti pri kompozitnih materialih so predstavljeni v poglavju 9 (Načrtovanje lastnosti kompozitov).

2 Trdnost konstrukcijskih materialov

Konstrukcijski materiali se pri napetostih, ki so jim med uporabo podvrženi, ne smejo plastično deformirati ali pa se lahko deformirajo le do neke vnaprej določene dopustne vrednosti. Napetost tečenja ostaja zato še vedno ena od bistvenih značilnosti konstrukcijskih materialov. Pri tem so kovinski konstrukcijski materiali specifični, saj lahko pri njih dosežemo bistveno izboljšanje napetosti tečenja s predhodno plastično deformacijo – deformacijsko utrjanje. Pri keramičnih konstrukcijskih materialih deformacijskega utrjanja ni, saj je plastična deformacija pri keramiki zavrta zaradi številnih dejavnikov, med katerimi so najpomembnejši:

- narava kemijskih vezi;
- pomanjkanje drsnih sistemov;
- kompleksna zgradba dislokacij;
- realna mikrostruktura. Tridimenzionalne napake (predvsem pore, so mesta velikih koncentracij napetosti, ki povzročajo nastanek razpok in krhek zlom.

Pri polimernih konstrukcijskih materialih je plastična deformacija prisotna le pri termoplastih, kjer pa se zaradi mehanizmov tečenja material ne utrjuje (potrebna napetost za vzdrževanje plastičnega tečenja ne narašča oziroma je to naraščanje zanemarljivo). Kot smo že omenili, so kovinski materiali v tem pogledu izjema. Med plastičnim tečenjem se lahko močno utrjujejo.

2.1 Plastičnost kovin in zlitin

Pri obravnavi in razumevanju kovinskih konstrukcijskih materialov je zelo pomembno, da poznamo mehanizme, ki vplivajo na mejo tečenja in ki omogočajo njeno povečanje zaradi utrjanja med samo plastično deformacijo. Da bi lahko ocenili "potencial" določenega kovinskega konstrukcijskega materiala (torej možnosti maksimalnega povečanja napetosti tečenja – pri natezno obremenjenih materialih je to natezna trdnost – R_m), je še posebej pomembno, da razumemo "dislokacijske mehanizme", ki pri plastičnem tečenju sodelujejo. Že sedaj lahko omenimo, da je skupen cilj utrjevalnih mehanizmov, ki pravzaprav kažejo smernice načrtovanja sodobnih konstrukcijskih materialov, zmanjšanje gibljivosti dislokacij oziroma povečanje koncentracije negibljivih – sesilnih dislokacij. Osnovne značilnosti plastične deformacije pri kovinskih konstrukcijskih materialih so naslednje:

- da bi prišlo do plastične deformacije, mora na telo delovati strižna napetost;
- pri plastični deformaciji se volumen kovine ne spremeni oziroma se spremeni le malo;
- parameter kristalne mreže se pri plastični deformaciji ne spremeni.

Z atomskega stališča lahko definiramo pet osnovnih mehanizmov plastične deformacije:

- drsenje,
- dvojčenje,
- plezanje – spuščanje dislokacij,
- drsenje po mejah zrn in
- difuzijsko plastično popuščanje.

2.1.1 Kritična strižna napetost za plastično deformacijo

Vemo, da poteka plastična deformacija z drsenjem dislokacij vzdolž definiranih drsnih ravnin in smeri, pod vplivom strižnih komponent napetosti v teh ravninah. Vsako rezultirajočo silo, ki deluje na neko kristalno ravnino monokristalnega vzorca, lahko razdelimo na normalno in strižno komponento. Iz tega sledi, da je potek deformacije takega vzorca odvisen od orientacije drsnih sistemov v kristalu glede na rezultirajočo zunanjo silo. Drsenje se začne takrat, ko dejanska strižna komponenta napetosti τ_d doseže kritično vrednost τ_{kr} . Kritična strižna napetost je odvisna od drsnega sistema, na katerem poteka drsenje dislokacij, in od realne mikrostrukture. V primeru idealizirane "čiste

kovine“, kjer ni dodatnih ovir za drsenje dislokacij, je τ_{kr} enaka τ_{PN} , to je strižni napetosti, ki je potrebna za začetek drsenja dislokacij – $\tau_{PN} = Ge^{\frac{d}{b}}$ oziroma napetosti, ki je potrebna za premagovanje trenja v kristalni mreži med drsenjem dislokacij. Pri tem je b Bürgersov vektor, d pa razdalja med drsnimi ravninami. Kot vidimo, sta oba parametra odvisna od drsnega sistema.

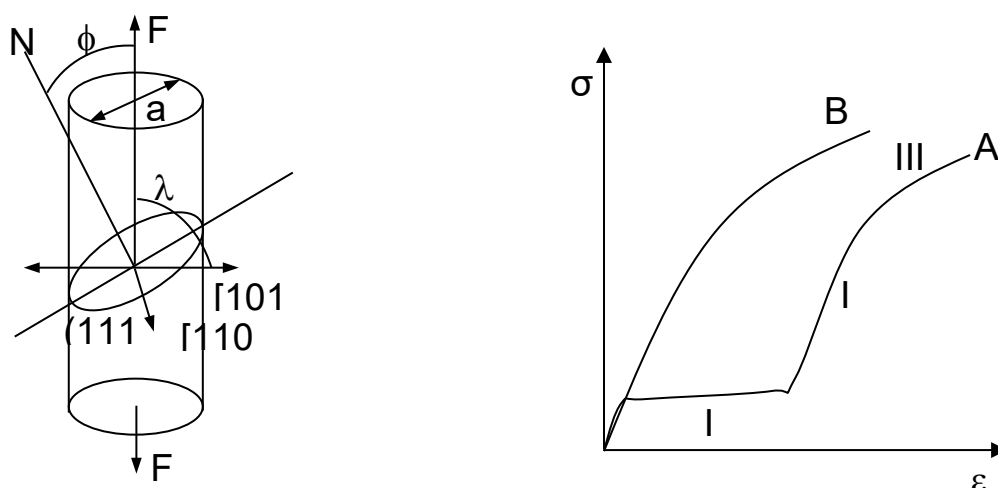
Analizirajmo odvisnost τ_{kr} od lege drsne ravnine glede na zunanjo silo. Na sliki 2.6 je prikazan monokristal ploskovno centrirane kubične kovine, ki je natezno obremenjen. Kristal je orientiran tako, da normala N na drsno ravnino (111) oklepa z zunanjo silo F kot ϕ . V drsni ravnini so vrisane vse tri možne drsne smeri. Za primer si izberimo drsno smer [101]. Komponenta strižne napetosti τ_d v drsni smeri je:

$$\tau_d = F_d / A_d. \quad (2.13)$$

F_d – sila v drsni ravnini, $F_d = F \times \cos\lambda$, A_d – ploščina drsne ploskve. Ker je $\phi \neq 0$, ima drsna ploskev obliko elipse s ploščino $A_d = (\pi/4) \times a^2 / \cos\phi$ in

$$\tau_d = (F/A) \times \cos\lambda \times \cos\phi \quad (2.14)$$

Produkt $\cos\lambda \times \cos\phi$ je Schmidov faktor, od katerega je odvisna velikost strižne napetosti, ki jo v opazovanem drsnem sistemu ustvari zunanja sila (v drsni smeri – $(\cos\lambda)$ določene drsne ravnine – $(\cos\phi)$). Očitno je tudi (Slika 2.6), da ima Schmidov faktor vrednost 0 za $\phi = 0^\circ$, ker je tedaj $\cos\lambda = 0$ ($\lambda = 90^\circ$). Pri poljubnem ϕ (poljubni orientaciji oziroma legi drsne ravnine) bo maksimalna vrednost Schmidovega faktorja pri maksimumu funkcije $S_f = \cos\phi \times \cos(90 - \phi)$, to je pri $\phi = 45^\circ$. S primerno izbiro smeri natezne sile na kristalu lahko dosežemo τ_{kr} na več drsnih sistemih sočasno ali pa se doseže τ_{kr} najprej na enem samem drsnem sistemu.



Slika 2.6: Povezava med zunanjo silo F in kritično strižno napetostjo v drsnem sistemu

Vir: lasten

2.1.2 Plastična deformacija kovinskih kristalov s kubično ploskovno centrirano strukturo

Kot smo že v uvodnem delu tega poglavja zapisali, je za oceno izboljšanja napetosti tečenja z različnimi postopki utrjanja bistveno razumevanje dislokacijskih mehanizmov, ki pri plastičnem tečenju potekajo po znotraj kristalnih zrn. V nadaljevanju bomo zato obravnavali plastično deformacijo oziroma krivulje tečenja pri monokristalih z različno kristalno strukturo. Meje kristalnih zrn v polikristalnih materialih namreč dodatno prispevajo k utrjanju in zabrišejo osnovne procese, ki jih moramo razumeti.

Oblika krivulje $\sigma - \varepsilon$ za monokristal s ploskovno centrirano kubično kristalno strukturo je močno odvisna od orientacije kristala na začetku poskusa. Če je orientacija takšna, da je ob začetku plastične deformacije aktiven le en drsni sistem, ima deformacijska krivulja od napetosti tečenja dalje tri izrazita območja (krivulja A na sliki 2.6), ko pa je orientacija kristala takšna, da se začne drsenje na več drsnih sistemih hkrati, ima krivulja $\sigma - \varepsilon$ parabolično obliko (krivulja B na sliki 2.6). Takšno krivuljo $\sigma - \varepsilon$ dobimo tudi pri nateznem preizkusu polikristalnih kovinskih materialov. Krivuljo lahko opišemo s potenčno funkcijo oblike $\sigma = K\varepsilon^n$ (Ludwik-Hollomonova enačba), v kateri je konstanta K trdnostni koeficient, parameter n pa eksponent deformacijskega utrjanja. Glavna razlika med krivuljama A in B je v tem, da se monokristal s krivuljo A v začetku deformira brez izrazitega utrjanja, medtem ko se pri monokristalu B začne deformacijsko utrjanje, takoj ko je prekoračena napetost tečenja.

Krivuljo A lahko v plastičnem delu razdelimo na tri območja:

- Območje lahkega drsenja (I. območje)
- Območje linearnega utrjanja (II. območje)
- Območje paraboličnega utrjanja (III. območje)

V območju lahkega drsenja že minimalno povečanje napetosti povzroča znatne raztezke. Koeficient utrjevanja ($\Theta = d\sigma/d\varepsilon$) v tem delu krivulje je velikostnega reda $10^{-4} G$. Pri pl. c. k. sega I. območje do približno $\varepsilon = 0.05\text{--}0.2$. Deformacijo kristala v tem območju opišemo z drsenjem dislokacij po velikem številu vzporednih drsnih ravnin (drsenje enega samega drsnega sistema). V območju lahkega drsenja ni večjih ovir za drsenje dislokacij; nekoliko se potrebna napetost za deformacijo poveča zaradi odbijanja vzporednih dislokacij – potrebna je namreč dodatna sila, da dve dislokaciji na vzporednih drsnih ravninah zdrsita druga mimo druge. Takšna dodatna sila pomeni utrjevanje kristala. Tako vidimo, da so glavni mehanizmi utrjanja v I. območju, elastične interakcije dolgega dosega med dislokacijami, ki drsijo po vzporednih drsnih ravninah. Drug mehanizem utrjanja predstavlja delovanje Frank-Readovih izvorov.

Drugo območje na krivulji $\sigma - \varepsilon$ imenujemo **območje linearnega utrjevanja**, kjer je koeficient utrjanja velikostnega reda $\Theta = 3 \times 10^{-3} G$. To območje sega približno do stopnje deformacije $\varepsilon = 0.3\text{--}0.5$, ko krivulja preide v zadnji, tj. tretji stadij. Strmina krivulje $\sigma - \varepsilon$ se v tem drugem območju poveča za približno 30-krat. Vzrok je sprožitev drsenja na več drsnih sistemih, ki so prečni na primarni drsni sistem. Posledica so interakcije med dislokacijami, ki v številnih primerih ustvarijo negibljive segmente (na primer pragovi na vijačni dislokaciji), zaradi česar se gibljivost dislokacij močno zmanjša. Še pomembnejši mehanizem utrjanja je nastanek negibljivih – sesilnih Cottrell-Lomerjevih dislokacij (z reakcijo dveh drsnih dislokacij nastane en negibljiv segment – zmanjša se število drsnih dislokacij). Zaradi teh novonastalih ovir je treba za nadaljnjo deformacijo povečati napetost, da lahko zdrsijo dislokacije iz manj ugodnih drsnih sistemov z višjo τ_{kr} . Analiza linearnega območja utrjanja razkrije tudi, zakaj na krivulji B na sliki 2.5 manjka prvo območje. Pri določeni orientaciji kristala se plastično tečenje prične takoj z drsenjem na več drsnih sistemih. Posledica je takojšnje močno utrjanje zaradi nastanka ovir za drsenje, ki se tvorijo zaradi prečnega drsenja.

Tretje območje je **območje parabolničnega utrjevanja** ali območje dinamične poprave in se konča z zlomom vzorca. Značilnost tega območja je, da se strmina krivulje $\sigma - \varepsilon$ zmanjša (glede na II. območje), kar pomeni, da se gibljivost dislokacij poveča. Ker je večina dislokacij v območju II disociralo in so postale negibljive, ko so naletele na oviro, je njihova ponovna gibljivost povezana z rekombinacijo disociranih dislokacij in s prečnim drsenjem. Rekombinirana dislokacija lahko prečno zdrsi in se tako umakne oviri. Rekombinacija je tem lažja, čim višja je temperatura in čim večja je zunanja napetost. Potrebna zunanja napetost za rekombinacijo pa je odvisna od energije napake zloga na enoto dolžine – snovna lastnost (γ_{N2}). Pri majhni γ_{N2} je zaradi majhnega potrebnega dela za nastanek parcialnih dislokacij dolžina napake zloga velika in zato je potrebna velika napetost za njeno rekombinacijo. Majhna γ_{N2} pomeni majhno potrebno delo za nastanek napake zloga, oziroma, ker je to privlačna sila med dislokacijama, bosta le-ti ob majhni γ_{N2} druga od druge zelo oddaljeni. Večja je medsebojna razdalja med dislokacijama, več dela je potrebnega za njihovo rekombinacijo – združitev. Pri majhnih γ_{N2} se pojavi III. območje šele pri velikih ε , nasprotno pa je pri materialih z visokim γ_{N2} velikost deformacije ε , pri kateri se pojavi III. območje, majhno. To ima lahko za posledico, da se II. območje močno zmanjša ali pa ga celo ni. V takih primerih I. območje prehaja kar v III. območje. Prečno drsenje je glavni mehanizem, ki določa obliko deformacijske krivulje v III. območju.

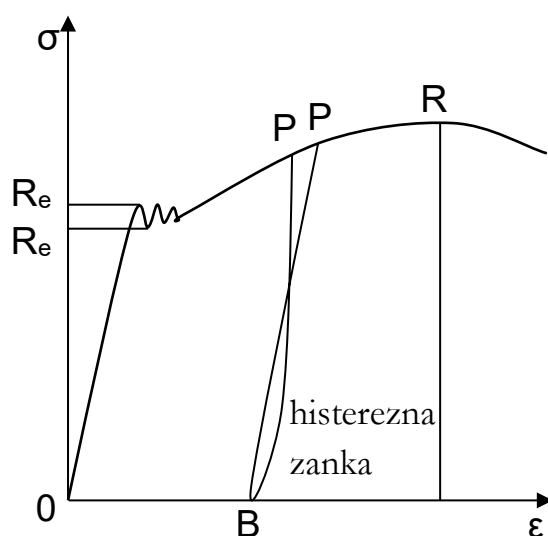
2.1.3 Plastična deformacija kovinskih kristalov s kubično telesno centrirano strukturo in s heksagonalnim gostim zlogom

Glede na do sedaj obravnavano krivuljo $\sigma - \varepsilon$ za kristale s PCK-strukturo, ni težko razumeti oblike krivulje v plastičnem območju za kristale s HGZ-strukturo. Krivulja ima namreč le linearno območje lahkega drsenja, ki se razteza do zloma. Vzrok da ni II. in III. območja, leži v dejstvu, da imamo pri kristalih s HGZ-strukturo zelo veliko razliko v vrednosti τ_{kr} za različne drsne sisteme. Medtem ko je potrebna kritična strižna napetost za pričetek drsenja v najgostejših ravninah v kristalih s HGZ-strukturo. (bazalne ravnine (0001)) zelo majhna, pa je potrebna τ_{kr} za pričetek drsenja v prečnih kristalnih ravninah mnogo višja. Posledično se kristali s HGZ-strukturo. pri plastičnem tečenju, ko poteka drsenje le na primarnem drsnem sistemu, ne utrdijo dovolj, da bi se dosegla τ_{kr} za aktiviranje prečnih drsni sistemov. Posledično pri plastičnem tečenju kristalov s HGZ-strukturo ni drsni ravnin, ki bi se med seboj sekale, ni interakcij med dislokacijami in območje lahkega drsenja se nadaljuje do zloma.

Oblika krivulje $\sigma - \varepsilon$ za monokristal s telesno centrirano kubično strukturo se kvalitativno ne razlikuje od krivulj za kristale s PCK-strukturo. Zato lahko pri ugodno orientiranih kristalih s TCK-strukturo pričakujemo vsa tri področja plastičnega tečenja.

1.2.4 Deformacijsko staranje materialov

Pojav je razširjen pri mehkih materialih, nelegiranih jeklih ter Al-Mg zlitinah (pri zlitinah, kjer imamo zgornjo in spodnjo napetost tečenja).

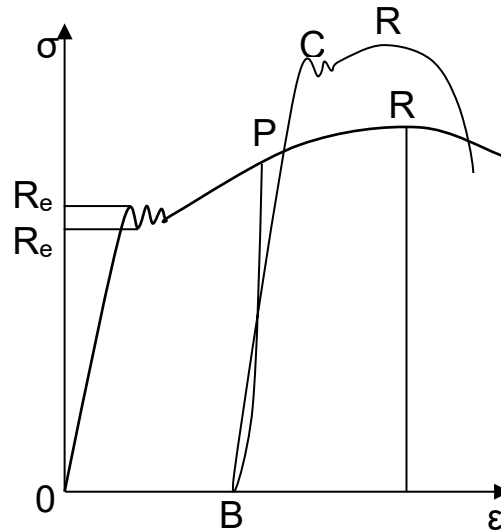


Slika 2.7: Potek krivulje v diagramu $\sigma - \varepsilon$ po razbremenitvi brez staranja

Vir: lasten

Če material obremenimo do točke P, ga nato razbremenimo in takoj spet obremenimo, dobimo krivuljo 0PBP' z značilno histerezno zanko. Točka P' leži nekoliko višje, vendar na isti krivulji, ki bi jo dobili, če bi material že prvič obremenili do konca (Slika 2.7). Natezna trdnost pri tem ostane enaka.

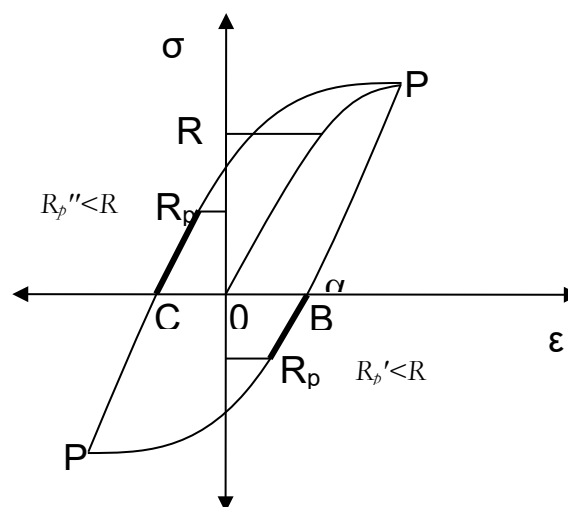
Če pa je med prvo obremenitvijo preteklo dalj časa, bo nova napetost tečenja (točka C) znatno višja. Material se poruši pri manjši celotni deformaciji. Natezna trdnost – R_m doseže višjo vrednost (Slika 2.8).



Slika 2.8: Potek krivulje v diagramu $\sigma - \varepsilon$ po razbremenitvi z deformacijskim staranjem
Vir: lasten

1.2.5 Bauschingerjev efekt pri kovinskih materialih

Če pri nateznem obremenjevanju, katerega potek je prikazan s krivuljo O – P v diagramu na sliki 2.9, v točki P spremenimo smer obremenitve (nateg \rightarrow tlak), ugotovimo, da se prične plastična deformacija že prej pri manjši napetosti ($R_p' < R_p$). Ta pojav zmeščanja je posledica elastičnih notranjih napetosti, ki so ostale v materialu po poprejšnji deformaciji z drugačnim predznakom. Ker je $R_p' < R_p$, je utrjevalno območje v tlačni coni večje. Če obremenitev v točki P' ponovno obrnemo, se vse skupaj ponovi, tako da je $R_p'' < R_p$. Ves cikel se zaključi ponovno v točki P – plastična histereza.



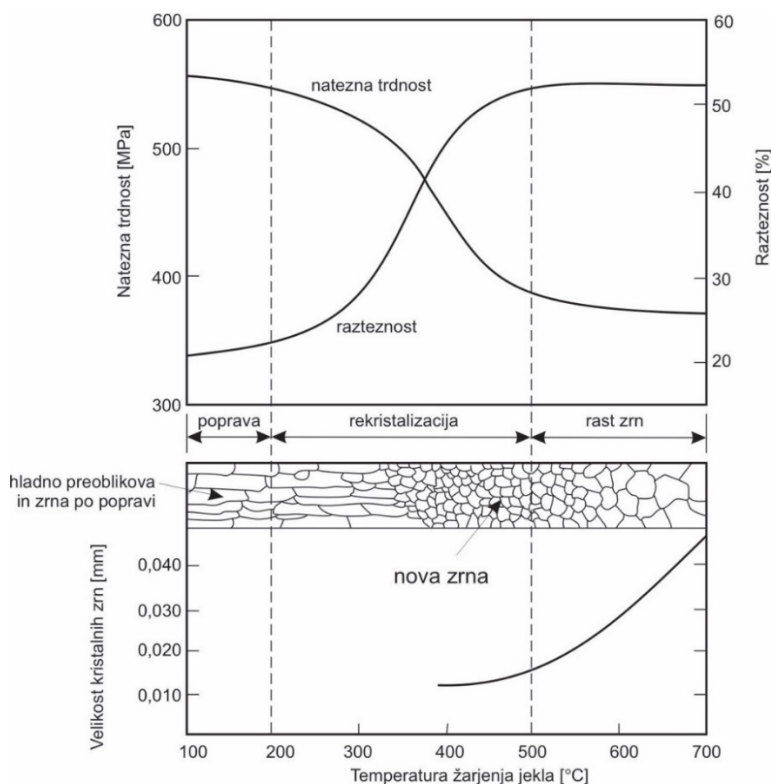
Slika 2.9: Plastična histereza v diagramu $\sigma - \varepsilon$ pri izmeničnem natezno-tlačnem obremenjevanju
Vir: lasten

2.2 Žarjenje hladno deformiranih kovin in zlitin

Zaradi povečane gostote dislokacij in drugih defektov se v plastično deformiranih kovinskih materialih močno spremenijo lastnosti. Kovine oziroma zlitine so po plastični deformaciji v metastabilnem stanju (velika koncentracija termodinamsko nestabilnih defektov – dislokacij). Vrnitev v stanje z manjšo energijo poteka spontano, vendar je pri nizkih temperaturah hitrost zelo majhna. Procesi, ki potekajo pri prehodu v stabilno stanje, so: poprava, rekristalizacija in rast zrn. S temi procesi se odpravljajo oziroma spreminjajo tudi lastnosti, ki so bile dosežene med deformacijo. Gonilno silo za te procese predstavlja energija, ki se je med deformacijo uskladiščila v kovinskem materialu. 80–90 % celotne nakopičene energije predstavlja elastična energija dislokacij, ostalo je energija drugih strukturnih defektov (praznin, intersticijskih atomov, napak zloga, dvojčičnih mej ...).

2.2.1 Poprava

Poprava obsega skup procesov, ki potekajo pred pojavom novih nedeformiranih zrn. Med popravo ni premikov velikokotnih mej, oblika zrn ostane torej nespremenjena, spremeni pa se gostota in porazdelitev točkastih defektov znotraj zrn. Spremembe v mikrostrukturi in lastnostih med rekristalizacijskim žarjenjem so shematično prikazane na sliki 2.10.



Slika 2.10: Spremembe v mikrostrukturi in lastnostih pri rekristalizacijskem žarjenju

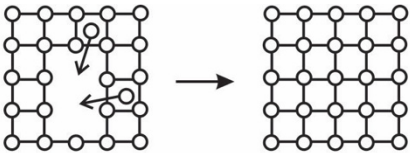
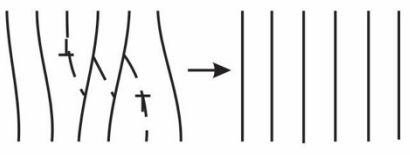
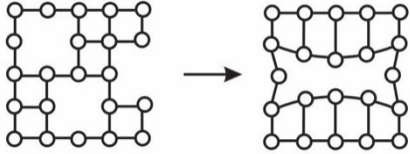
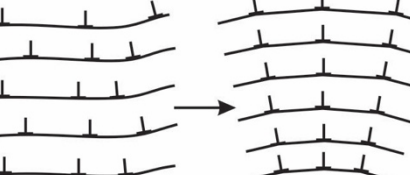
Vir: lasten

Anihilacija točkastih defektov poteka že pri nizkih temperaturah (praznine = 350 K), vendar se pri tem mehanske lastnosti ne spremenijo. Za to je potrebno zmanjšanje gostote dislokacij in sprememba njihove porazdelitve. To pa zahteva plezanje dislokacij, saj pri toplotni obdelavi ni zunanjih napetosti, ki bi omogočile prečno drsenje. Plezanje pa je temperaturno pogojeno in se odvija pri višjih temperaturah ter je tem lažje, čim večja je energija napake zloga.

Mehanizmi poprave so številni, podani so v tabeli 2.2 in so razdeljeni glede na temperaturo, pri kateri potekajo. Shematično so predstavljeni na sliki 2.11.

Tabela 2.2: Mehanizmi poprave v odvisnosti od temperature

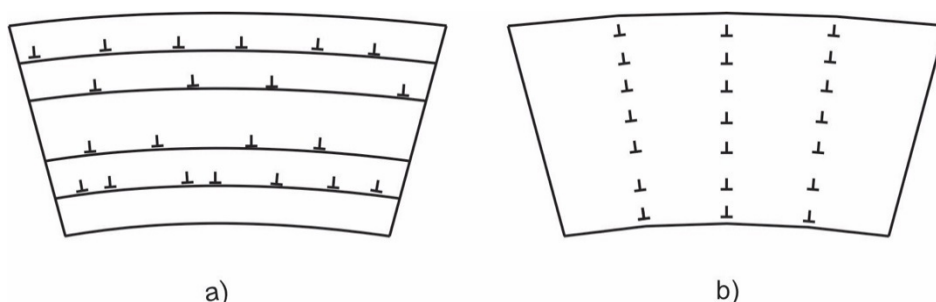
Nizke temperature	Srednje temperature	Visoke temperature
<ul style="list-style-type: none"> – Migracija točkastih defektov k ponoram – Združevanje točkastih defektov 	<ul style="list-style-type: none"> – Prerazporeditev dislokacij v gručinah – Anihilacija dislokacij – Rast podzrn 	<ul style="list-style-type: none"> – Plezanje dislokacij – Koalescenca podzrn – Poligonizacija

Anihilacija		Difuzija atomov z intersticijskih mest
		Prerazporeditev pozitivnih in negativnih dislokacij tako, da se anihilirajo.
Prerazporeditev defektov		Kondenzacija praznin
		Tvorba malokotnih mej. Dislokacije se razporedijo v pravilnem nizu – zmanjšanje energije dislokacij.

Slika 2.11: Shematičen prikaz mehanizmov, ki potekajo med popravo.

Vir: lasten

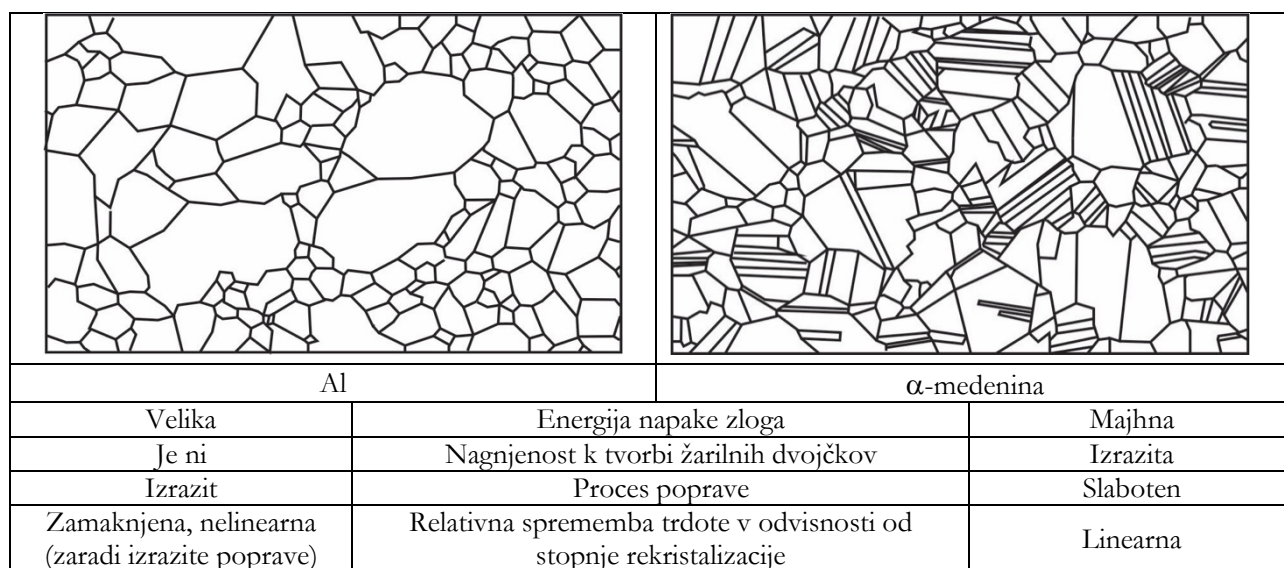
Po plastični deformaciji so celice ločene s skupinami dislokacij. Razlika v orientaciji celic je nekaj stopinj, njihova velikost pa je med $0,1-1 \mu\text{m}$. Med popravo se dislokacije na mejah preuredijo v ostre dvodimenzionalne meje, gostota dislokacij pa v celicah posledično pada. Pri procesu poligonizacije, ki je očitna predvsem pri kristalih deformiranih na upogib, se zaradi prebitka pozitivnih dislokacij le-te razvrstijo tako, da tvorijo meje podzrn (Slika 2.12). Posledično se v notranjosti podzrn močno zmanjša koncentracija dislokacij, zmanjša se ukrivljenost kristalne mreže in zaradi zmanjšanja elastičnih napetosti se zniža celotna energija kristala. Za ta proces je potrebno drsenje in plezanje dislokacij, zato je poligonizacija temperaturno odvisen proces.



Slika 2.12: Prerazporeditev dislokacij pri procesu poligonizacije

Vir: lasten

Pri polikristalnih vzorcih je zaradi kompleksnih deformacij proces poligonizacije manj izrazit. V splošnem pa velja, da je za poligonizacijo potreben prebitek robnih dislokacijskih segmentov enega predznaka in dovolj visoka temperatura za njihovo plezanje. Pri poligonizaciji se tvorijo podzrna, ki so veliko večja od podzrn, ki nastanejo z drugimi mehanizmi. Pri poligonizaciji se izboljša električna prevodnost, medtem ko se mehanske lastnosti bistveno ne spremenijo. Pri kovinah z majhno γ_{N2} je prerazporejanje dislokacij z mehanizmom plezanja močno oteženo, zato prevladuje pri teh kovinah (Ag, Cu ...) med popravo mehanizem anihilacije praznin, zaradi česar se izboljša predvsem električna prevodnost. Pri kovinah z veliko γ_{N2} (Al, Fe ...) pa je pri poligonizaciji bistven proces plezanja dislokacij, zato se ti kovinski materiali že med popravo močno zmečajo. Kljub temu pa je treba dodati, da predstavlja tudi v teh primerih zmečanje med popravo le majhen del celotnega zmečanja, ki je potrebno, da bi se dosegla duktilnost, ki so jo imele kovine pred hladno deformacijo (Slika 2.13).



Slika 2.13: Značilnosti aluminija in α medenine pri rekristalizacijskem žarjenju

Vir: lasten

2.2.2 Rekristalizacija

Med procesom rekristalizacije se v celoti odpravijo mikrostrukturne spremembe, ki so nastale pri hladni deformaciji, saj se med rekristalizacijo deformirana zrna zamenjajo z nedeformiranimi preko nukleacije in ravnega procesa.

V deformiranih kovinah in zlitinah prevladujeta dve vrsti mejnih površin: meje prvotnih zrn in podmeje, ki so nastale med deformacijo. Nukleacija rekristaliziranih zrn poteka z naglim širjenjem oz. rastjo ene ali druge vrste obstoječih mej.

- Rast velikokotnih mej* – meja med zrnji z veliko razliko gostote dislokacij se nenadoma razširi v zrno z večjo gostoto dislokacij. Nukleacija je v tem primeru rastni pojav.
- Rast podmej* – pri tem rastejo podzrna s koalescenco ali z migracijo podmej. Rezultat tega procesa je nastanek meje z veliko gibljivostjo, ki se nato naglo izloči v drugo zrno (enako kot v prvem primeru).

Gonilna sila za rekristalizacijo je dvojnega izvora:

- Nakopičena energija strukturnih defektov v deformiranih kovinah – predvsem v dislokacijah uskladiščena elastična energija E_v , ki je podana z izrazom: $E_v = \frac{1}{2} G \cdot b^2$. Ob upoštevanju razlike v gostoti dislokacij pred hladno deformacijo (žarjeno

stanje – $\rho_0 \approx 10^6 \text{ cm}^{-2}$) in po njej ($\rho_1 \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) lahko prispevek uskladiščene elastične energije v dislokacijah h gonilni sili izrazimo kot:

2.

$$R_e = (\rho_1 - \rho_0)E_v = \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_0)G \cdot b^2. \quad (2.15)$$

3. Drugi vir gonilne sile za rekristalizacijo oz. migracijo mej predstavlja njihova ukrivljenost.

Proces rekristalizacije je podobno kot večina drugih procesov in transformacij v trdnem stanju sestavljen iz nukleacije in rasti. Krivulja kinetike rekristalizacijskega procesa ima zato tipično S-obliko (Slika 2.14) in je podana z Avrami-Johnson-Mehlovo enačbo:

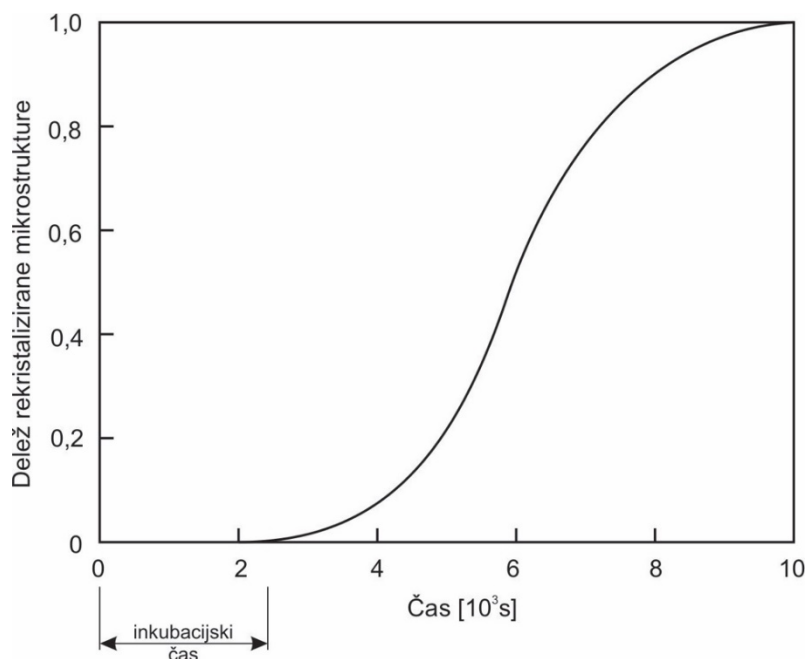
$$X = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t_0}{t_R} \right)^q \right\}, \quad (2.16)$$

kjer predstavlja X delež rekristalizirane mikrostrukture, t_0 inkubacijski čas, t_R celoten čas rekristalizacijskega žarjenja in q rekristalizacijsko konstanto. Časovno odvisnost deleža rekristalizirane mikrostrukture pa lahko izrazimo tudi kot funkcijo hitrosti nukleacije (N) in hitrosti rasti (R). Izraz je poznan kot Johnson-Mehlova enačba in velja za primere procesov in transformacij, kjer se nukleusi novih, rekristaliziranih zrn tvorijo homogeno in ni inkubacijske dobe ($t_0 \cong 0$):

$$X = 1 - \exp \left\{ - \frac{\pi}{3} N \cdot R^3 \cdot t_R^4 \right\}. \quad (2.17)$$

V splošnem velja, da lahko hladno deformirane kovine in zlitine rekristalizirajo pri poljubni temperaturi, če je le čas dovolj dolg. Pri tem mora biti izpolnjen pogoj, da se lahko tvorijo kali. Mejna temperatura, pri kateri se že lahko tvorijo kali, je močno odvisna od stopnje predhodne hladne deformacije. Iz navedenega sledi, da temperatura rekristalizacije v bistvu ni karakteristična lastnost kovin in zlitin. Kljub temu pa v praksi definiramo kot temperaturo rekristalizacije T_R tisto temperaturo, pri kateri se močno deformirana kovina rekristalizira v eni uri. Na osnovi te definicije je temperatura rekristalizacije za čiste kovine $T_R \approx 0,4 T_{tal} [^{\circ}\text{C}]$ in za zlitine $T_R \approx 0,6 - 0,8 T_{tal} [^{\circ}\text{C}]$. Sicer pa lahko odnos med temperaturo in časom rekristalizacije zapišemo z znano Arrheniusovo enačbo:

$$\frac{1}{t_R} = A \cdot \exp \left[- \frac{E_R}{kT_R} \right]. \quad (2.18)$$

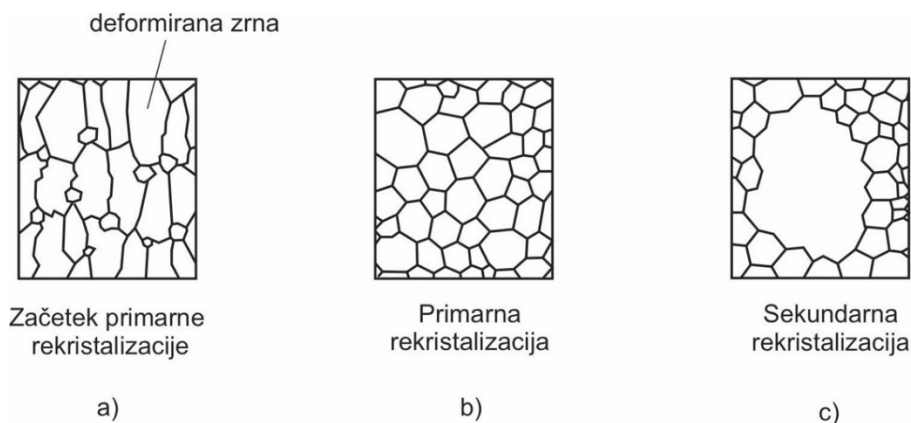


Slika 2.14: Krivulja kinetike rekristalizacije pri žarjenju na konstantni temperaturi

Vir: lasten

Po končani primarni rasti kristalnih zrn, to je tedaj, ko ni več na razpolago deformacijske energije, je nadaljnje znižanje proste energije možno le na račun zmanjšanja deleža mejnih površin v volumnu kovine, saj so mejne površine območja z višjo prosto energijo – sekundarna rekristalizacija in rast kristalnih zrn (Slika 2.15). Gonilna sila za sekundarno rekristalizacijo je veliko manjša od gonilne sile za primarno rekristalizacijo. Zato potekajo procesi rasti počasneje oziroma pri višji temperaturi. Velikost gonilne sile je odvisna od velikosti zrn (D) in površinske napetosti (γ) ter je podana z izrazom:

$$P = \frac{3\gamma}{D}. \quad (2.19)$$



Slika 2.15: Spreminjanje mikrostrukture v procesu primarne in sekundarne rekristalizacije

Vir: lasten

3 Lezenje kovinskih konstrukcijskih materialov

V konstrukcijskih materialih, ki so izpostavljeni povišanim in visokim temperaturam, potekajo številni procesi, ki vplivajo na mikrostrukturo, mehanske lastnosti in njihovo uporabnost pri teh razmerah. Osnovne spremembe in procesi, ki potekajo v materialih pri povišanih temperaturah, so:

- povečana gibljivost atomov in dislokacij v kristalni mreži,
- sprememba koncentracije defektov v kristalni mreži,
- rast elementov mikrostrukture,
- fazne transformacije,
- visokotemperaturna oksidacija,
- lezenje.

Ob konstantni dolgo časa trajajoči obremenitvi na povišani temperaturi prične začetna, trenutna deformacija, ki je nastopila ob obremenitvi, s časom naraščati, čeprav je material, obremenjen z napetostjo, ki je pod napetostjo tečenja pri tej temperaturi. Ta pojav s časom naraščajoče neelastične deformacije imenujemo lezenje.

3.1 Vrste lezenja

Po začetni, "trenutni" deformaciji, ki jo povzroči obremenitev, lahko razdelimo krivuljo na tri različna območja (Slika 2.16):

1. primarno ali prehodno lezenje;
2. sekundarno ali stacionarno lezenje;
3. terciarno ali pospešeno lezenje, ki se konča z lomom.

V vseh treh območjih je hitrost lezenja močno odvisna od napetosti in temperature. Pri velikih σ in T se začne območje 3 po krajšem času, pri majhnih σ in T pa je lahko odsotno.

Pri nizkih temperaturah T in majhnih napetostih se v kovinskih konstrukcijskih materialih pojavi le tako imenovano **primarno oziroma prehodno lezenje** (poznano tudi kot α ali logaritemsko lezenje). Časovna odvisnost deformacije je v tem primeru podana z izrazom:

$$\varepsilon = \alpha \cdot \log t. \quad (2.20)$$

Značilnost te vrste lezenja je, da že po kratkem času preneha. Zato je nizkotemperaturna oblika lezenja za prakso manj pomembna. To lezenje nastopi pri polikristalnem aluminiju in bakru pri temperaturah pod 200 K, pojavi pa se lahko tudi pri nekaterih kovinah s heksagonalno kristalno strukturo. Do zmanjšanja hitrosti lezenja v tej primarni fazi pride zaradi deformacijskih mehanizmov, ki povzročajo deformacijsko utrjanje. Zaradi vedno manjšega števila prosto drsečih dislokacij oz. takšnih, ki lahko premagajo prisotne ovire, hitrost α lezenja s časom pada, dokler se proces ne ustavi. Po začetni obremenitvi se dislokacije ustavijo pred neprehodnimi ovirami, ki jih lahko premagajo s termičnim aktiviranjem. Najšibkejše ovire so lahko premagane že po sorazmerno kratkem času, medtem ko je za premagovanje težavnejših zaprek potreben ustrezno daljši čas. Vrednost konstante a je zato odvisen predvsem od narave ovir za drsenje.

Pri visokih temperaturah in velikih napetostih so prisotni vsi trije stadiji lezenja. Na krivulji v diagramu $\varepsilon - t$ so prisotna vsa tri območja. Takšno lezenje imenujemo tudi **zvezno lezenje**. Tudi v tem primeru se po majhni začetni deformaciji ε_0 prične časovno odvisna trajna deformacija s **prehodnim ali primarnim lezenjem**. To lezenje je prisotno pri vseh temperaturah, vendar pa je pri višjih temperaturah odvisnost ε od časa t drugačna kot pri nižjih temperaturah in je podana z enačbo:

$$\varepsilon = \beta \cdot t^{1/3}. \quad (2.21)$$

Ta prvi del lezenja pri zveznem lezenju imenujemo tudi **β ali Andradejevo lezenje**. Obe vrsti prehodnega lezenja (α in β) se razlikujeta po tem, da je β lezenje povezano s popravo, medtem ko pri α lezenju procesa poprave ni zaradi prenizkih temperatur. β lezenju sledi področje stacionarnega (tudi linearnega ali kvaziviskoznega) lezenja, ki ga lahko opišemo s preprostim izrazom:

$$\varepsilon = K \cdot t \quad (2.22)$$

Pri visokih temperaturah, kjer sledi **stacionarno lezenje** prehodnemu lezenju (Slika 2.17), je časovna odvisnost deformacije podana z izrazom:

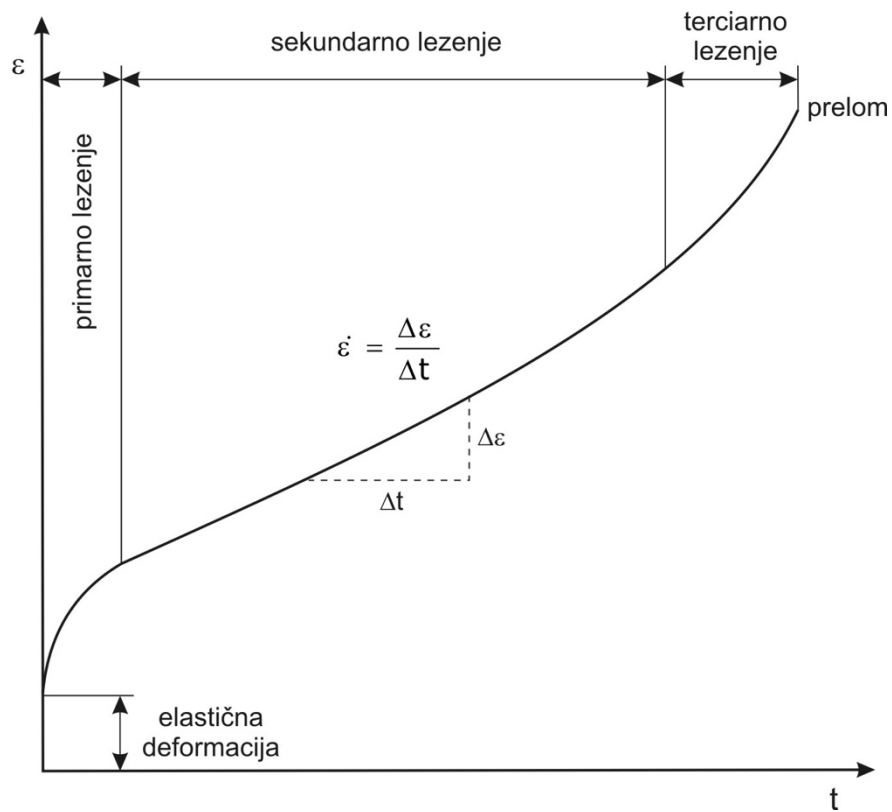
$$\varepsilon = \beta \cdot t^{1/3} + K \cdot t. \quad (2.23)$$

Pri stacionarnem lezenju je hitrost poprave dovolj velika, da vzdržuje dinamično ravnotežje z deformacijskim utrjanjem. Posledično je hitrost deformacije v tem območju konstantna – deformacija narašča linearno s časom. V tem stadiju lezenja potekajo med popravo procesi poligonizacije in drsenje kristalnih mej. Ker sta oba procesa odvisna od temperature in obremenitve (temperatura močno vpliva na difuzijo), lahko hitrost lezenja v tem stadiju izrazimo kot:

$$\dot{\varepsilon} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^m \exp \left(- \frac{Q_L}{kT} \right), \quad (2.24)$$

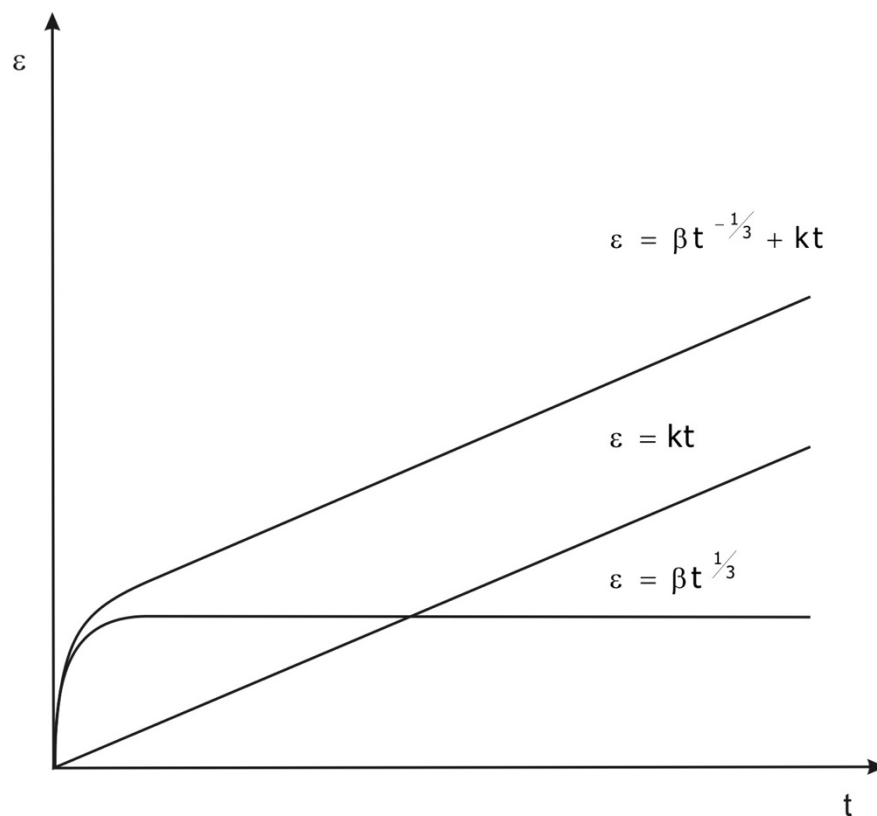
kjer je konstanta A odvisna od strukture in energije napake zloga, σ zunanja obremenitev, E modul elastičnosti, Q_L aktivacijska energija za lezenje, k Boltzmanova konstanta, T pa absolutna temperatura.

Zadnji stadij pri zveznem lezenju je **terciarno lezenje**. V tem stadiju hitrost deformacije močno narašča. Zaradi izrazite kontrakcije se pri nespremenjeni obremenitvi močno poveča napetost, zato se v materialu aktivirajo vsi tisti mehanizmi, ki vodijo do zloma. Med najpomembnejše spadajo: nukleacija in koalescenca por na mejah zrn in v njihovi notranjosti na vključkih, izločkih ali disperzoidih, nastanek mikrorazpok zaradi interakcij drsnih dislokacij z ovirami, tvorba mikrorazpok z interakcijo dislokacij na prečnih drsnih sistemih, rast metastabilnih izločkov itd.



Slika 2.16: Krivulja lezenja

Vir: lasten

Slika 2.17: Časovna odvisnost ϵ pri visokih temperaturah

Vir: lasten

3.2 Mehanizmi lezenja in materiali, odporni na lezenje

Potek lezenja je odvisen od temperature in napetosti. Glavni mehanizmi lezenja, ki dominirajo v širokem temperaturnem območju, so:

1. drsenje dislokacij – to povzroča plastično tečenje;
2. plezanje dislokacij – s tem je omogočeno nastajanje podmej in izogobanje oviram;
3. drsenje vzdolž kristalnih mej (Coblovo lezenje);
4. difuzija praznin po volumnu kristalnih zrn (Nabarro-Heringovo lezenje).

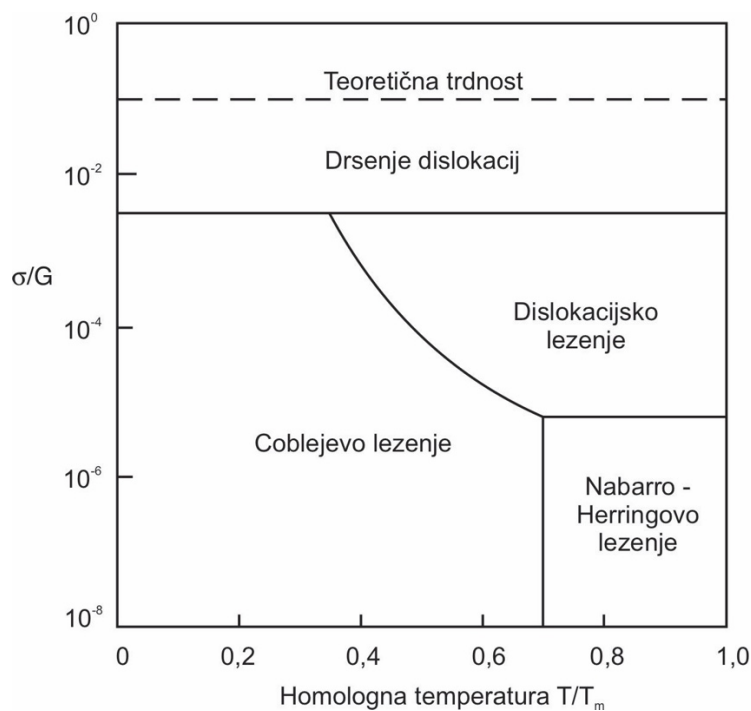
Pogoji, pri katerih prevladuje posamezen mehanizem, so razvidni v diagramu deformacijskih mehanizmov (Slika 2.18). Drsenje in plezanje dislokacij sta kot mehanizma dislokacijskega lezenja povezana in hitrost lezenja je določena s počasnejšim od obeh mehanizmov. Nasprotno sta Nabarro-Herringovo in Coblejevo lezenje, ki ju lahko obravnavamo kot difuzijska mehanizma lezenja, neodvisna drug od drugega in tudi od drugih mehanizmov (gibanje dislokacij ni potrebno). Hitrost lezenja materiala je v teh primerih vsota hitrosti delujočih neodvisnih mehanizmov. Kadar pa določen mehanizem močno dominira, je hitrost lezenja določena s hitrostjo tega mehanizma. Diagram deformacijskih mehanizmov omogoča za izbrani material (z določenim strižnim modulom – G , temperaturo tališča – T_{tal} , velikostjo kristalnih zrn – d ...) določitev dominantnega mehanizma lezenja v odvisnosti od temperature in napetosti. Pri pogojih, ko se nahajamo na meji dveh območji, sta pomembna oba mehanizma lezenja, s približevanjem sredini posameznega področja pa narašča vpliv mehanizma tega območja, ki postaja vse bolj dominanten mehanizem lezenja. Pogoji, pri katerih se nahajamo v trojni točki na diagramu (dislokacijsko lezenje – Nabarro-Herringovo lezenje – Coblejevo lezenje) oziroma v njeni okolici, določajo razmere, ko so za lezenje pomembni vsi trije mehanizmi.

Hitrost lezenja lahko v splošnem podamo z izrazom:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{C\sigma^m}{d^b} e^{\frac{-Q}{kT}}, \quad (2.25)$$

v katerem predstavlja ε deformacijo pri lezenju, C konstanto, katere vrednost je odvisna od materiala in mehanizma lezenja, m in b eksponenta, odvisna od mehanizma lezenja, Q aktivacijsko energijo lezenja, σ delujočo napetost, d velikost zrn, k Boltzmannovo konstanto in T absolutno temperaturo. Za dislokacijsko lezenje, ki se pojavlja pri velikih napetostih in ni odvisno od velikosti kristalnih zrn, je aktivacijska energija lezenja enaka

aktivacijski energiji za samodifuzijo ($Q = Q_{SD}$), eksponenta m in b pa imata običajno vrednosti $m = 4 - 6$; $b = 0$. Pri disperzijsko utrjenih zlitinah dosega eksponent m zelo velike vrednosti ($m > 10$), zato poznamo pri teh zlitinah napetostni prag, pod katerim lahko lezenje zanemarimo. V nasprotju z dislokacijskim je Coblejevo lezenje močno odvisno od velikosti kristalnih zrn, saj poteka pri tem lezenju difuzija atomov po mejah kristalnih zrn. Coblejevo lezenje se zato pojavlja pri fino zrnatih materialih in pri nižjih temperaturah, ko je difuzija atomov po volumnu kristalnih zrn otežena in poteka prednostno po kristalnih mejah. Aktivacijska energija za lezenje je v tem primeru enaka aktivacijski energiji za difuzijo vzdolž mej zrn, eksponenta lezenja pa imata vrednosti: $m = 1$ in $b = 3$. Pri Nabarro-Herringovem lezenju, ki dominira pri majhnih napetostih in visokih temperaturah, kjer prevladuje difuzija po volumnu kristalnih zrn, pa je $m = 1$, $b = 2$ in $Q = Q_{SD}$. Ker nastajajo praznine na kristalnih mejah, ki so pravokotne na smer delovanja zunanje natezne sile, potujejo praznine pri lezenju na meje, ki so vzporedne zunanji obremenitvi (difuzijski tok atomov poteka v nasprotni smeri). Posledično se kristalna zrna podaljšajo v smeri delovanja zunanje natezne obremenitve.



Slika 2.18: Diagram deformacijskih mehanizmov pri lezenju za izbran material

Vir: lasten

Oglejmo si še, kateri mehanizmi prevladujejo in kateri procesi potekajo v posameznem stadiju lezenja. V primarnem stadiju (prehodno lezenje) poteka poprava. Glavni mehanizem, ki v tem stadiju omogoča plastično tečenje materiala, je drsenje dislokacij. Pojemanje hitrosti lezenja s časom v tem stadiju lahko razložimo z deformacijskim

utrjanjem. To pomeni, da število gibljivih dislokacij s časom močno pada, ker je vse več primerov, ko drseče dislokacije ne zmorejo premagati ovir, na katere naletijo med drsenjem.

V stacionarnem stadiju, kjer je hitrost lezenja konstantna, delujejo nasproti utrjevalnim mehanizmom tisti mehanizmi, ki znova povečajo gibljivost dislokacij. Mehanizmi in hitrost deformacijskega utrjevanja se kompenzirajo z mehanizmi in hitrostjo poprave. Že od prej vemo, da se gibljivost dislokacij poveča, če imajo vijalni in robni odseki drsnih dislokacij možnost, da zapustijo nakopičenje pred ovirami. Robne dislokacije lahko premagajo ovire s plezanjem. Ker je za ta proces potrebna večja aktivacijska energija kot za prečno drsenje, je hitrost stacionarnega lezenja določena s plezanjem robnih dislokacij. Ob dejstvu, da poteka plezanje robnih dislokacij z difuzijo praznin, je razumljivo, da je aktivacijska energija lezenja enaka aktivacijski energiji za samodifuzijo ($Q_L = Q_{SD}$). Zato je temperaturna odvisnost lezenja podana z izrazom:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_{SD}}{RT}\right). \quad (2.26)$$

Iz tega vidimo, da je za odpornost proti lezenju potrebna velika Q_{SD} . Posledično so pri visokih temperaturah avstenitna jekla boljša od feritnih (pri visokih T je D_{Fe} v feritu veliko večji kot D_{Fe} v avstenitu).

Pri stacionarnem lezenju poteka tudi proces poligonizacije, ki poteka pri nižjih temperaturah kot pri statični popravi. To je mogoče zato, ker med lezenjem nastajajo znatne koncentracije pragov zaradi sekanja stacionarnih dislokacij. Ob teh pragovih nastajajo praznine, potrebne za plezanje dislokacij, kar je bistvo procesa poligonizacije. Zaradi velikih koncentracij praznin je poligonizacija pri lezenju mnogo hitrejša kot med stacionarno popravo, ko je nastanek pragov termično aktiviran. Proces nastajanja pragov pa je močno odvisen tudi od velikosti energije napake zloga $-\gamma_{NZ}$. Pri kovinah z veliko γ_{NZ} je za tvorbo praga potrebna majhna energija, zato je hitrost lezenja v materialih z veliko γ_{NZ} večja kot v materialih z majhno γ_{NZ} .

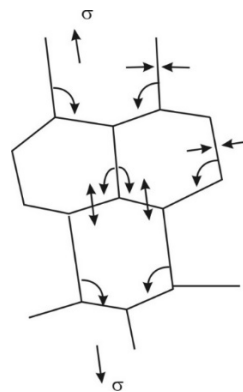
V terciarnem stadiju pride do povečanja hitrosti lezenja. Vzrokov za to povečanje hitrosti je več. Od trivialnega, da se zaradi kontrakcije povečata σ in ϵ , pa do vseh mehanizmov, ki povzročajo lom. Poleg vsega tega pa lahko pri visokih temperaturah in dolgih časih (terciarni del lezenja) potečejo v materialu procesi, ki zmanjšajo odpornost proti lezenju –

primer je koagulacija izločkov v izločevalno utrjenih zlitinah. Zato morajo imeti materiali, odporni na lezenje, tudi čim boljše termodinamično stabilnost.

Pri lezenju polikristalnih materialov imajo meje zrn pomembno vlogo. Njihova vloga je dvojna:

1. vzdolž mej poteka prednostno difuzija;
2. meje delujejo kot izvori praznin.

Iz Hall-Petchove enačbe ($\sigma_f = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$) sledi, da so drobnozrnate kovine trdnejše od grobozrnatih, vendar pa velja to le pri nizkih temperaturah. Nad temperaturo, pri kateri postanejo atomi znatno gibljivejši, predstavlja meja zrna, oslABLJENO področje v kovini. Pri dovolj visokih temperaturah pride do drsenja vzdolž mej med zrn (Slika 2.19) in lezenje je intenzivnejše, čim manjša so zrna, ker to pomeni večjo mejno površino in več izvorov in ponorov za atome, pa tudi difuzijska razdalja je krajša (med mejami). Zlitine, odporne proti lezenju, uporabljamo do približno $2/3 T_{tal}$ osnovne kovine. Zaradi velikega števila vplivnih veličin na lezenje (velikost zrn, predhodna deformacija, narava legirnih dodatkov ...) je tudi problem priprave teh zlitin dokaj kompleksen. V splošnem pa lahko rečemo, da vsebujejo takšne zlitine več sestavin različnih disperznosti, kar bistveno vpliva na hitrost plezanja in prečno drsenje dislokacij, tako da zavirajo njihovo gibanje oz. zmanjšujejo hitrost obeh procesov. Rečemo lahko, da dodatki zmanjšujejo energijo napake zloga zlitine γ_{NZ} in s tem zvečajo širino disociiranih dislokacij ter tako otežujejo procese prečnega drsenja in plezanja. Iz tega sledi, da so kot temperaturno obstojne uporabne predvsem tiste zlitine, katerih osnovna komponenta ima že sama po sebi oteženo prečno drsenje in plezanje. Takšne so pl. c. k. in h. g. z. kovine z majhno γ_{NZ} . Sledi, da imajo zlitine na osnovi pl. c. k. železa boljše lastnosti za odpornost proti lezenju kot zlitine na osnovi t. c. k. železa. Aluminij, ki ima veliko γ_{NZ} , pa je slabši od pl. c. kovin (Tabela 2.3).



Slika 2.19: Drsenje vzdolž mej

Vir: lasten

Tabela 2.3: Vrednosti razmerja T_L/T_t za nekatere zlitine (T_L = temperatura, do katere je zlitina odporna proti lezenju; T_t = temperatura tališča osnovne kovine)

Osnovne kovine	Sestave zlitine	T_L/T_t
α_{Fe}	kompleksna feritna	0,48
γ_{Fe}	avstenit z Co	0,59
Al	kompleksna	0,56
Ni	nimonic 90	0,68

4 Utrujanje in lom kovinskih materialov

Z razvojem strojev in naprav, ki so izpostavljeni spreminjajočim se obremenitvam in vibracijam (črpalke, turbine, avtomobili, letala), sta postala utrujanje in utrujenostni lom glavni vzrok propada in odpovedi konstrukcijskih delov. Pri spreminjajočem oziroma ponavljajočem se obremenjevanju (ciklično obremenjevanje) odpove namreč večina materialov pri manjših napetostih kot pri enosmerni statični obremenitvi.

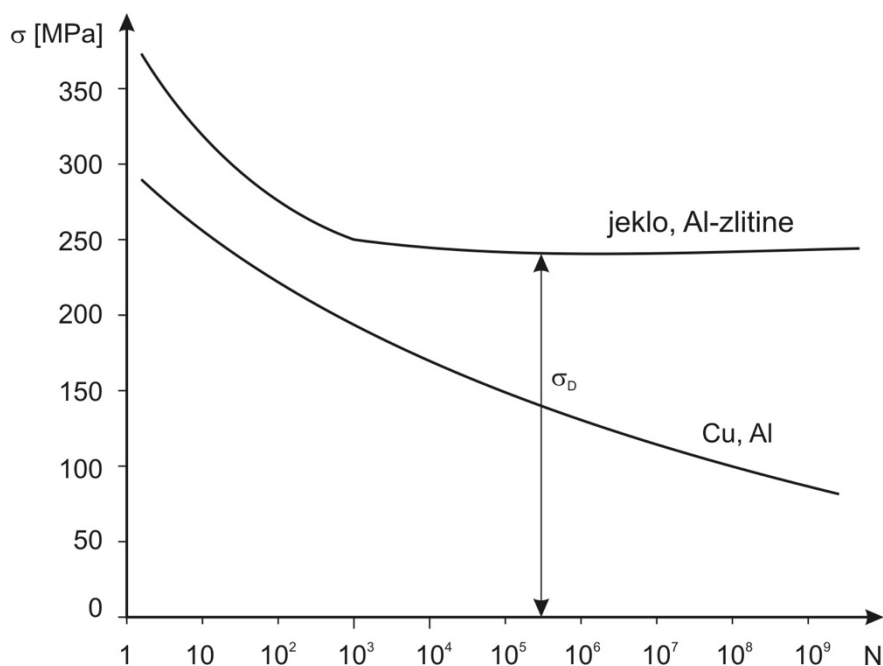
Pri cikličnem obremenjevanju odpove večina materialov pri napetostih, ki leže v mejah:

$$\frac{\sigma_m}{4} \leq \sigma \leq \frac{\sigma_m}{2}, \quad (2.27)$$

kjer je R_m natezna trdnost materiala.

Pogosto pa se tudi zgodi, da pride do loma pod mejo tečenja. Obnašanje materiala med cikličnim obremenjevanjem presojamo na podlagi trajnega nihajnega preizkusa, pri katerem vzorec periodično obremenjujemo s frekvenco 50 Hz tako, da je $\Delta\sigma < R_m$ ($\Delta\sigma$ je amplituda obremenjevanja). Pri tem merimo število izmeničnih obremenitev N do loma. Zveza med amplitudo $\Delta\sigma$ in številom izmeničnih obremenitev do loma N je prikazana z Wöhlerjevo krivuljo (Slika 2.20). Pri tem ločimo dva tipa krivulj. Prvi tip krivulj je značilen za Cu, Al in polimerne materiale, kjer pride do utrujenostnega preloma tudi pri poljubno majhnih amplitudah ob ustrezno večjem številu obremenitvenih ciklov. Drugi tip krivulj je značilen za jeklo. V tem primeru poteka Wöhlerjeva krivulja med (10^5 – 10^7) nihajev

horizontalno, kar pomeni, da prenese material pri cikličnih obremenitvah, manjših od σ_D , poljubno število obremenitev, na da bi se zlomil. σ_D predstavlja trajno dinamično trdnost.



Slika 2.20: Wöhlerjeve krivulje

Vir: lasten

4.1 Morfologija utrujenostnega preloma

Iz morfologije utrujenostnega preloma, ki ima običajno školjkast videz, sledi, da se prično procesi, ki vodijo do utrujenostnega preloma na površini materiala na napaki. Koncentracija napetosti na njenem ustju povzroči napredovanje razpoke. Do loma materiala pride takrat, ko je koherentni del prereza toliko zmanjšan, da napetost v tem delu prekorači σ_m . Področje počasnega širjenja utrujenostne razpoke ima krhek videz, ker ciklična napetost mnogokrat razmakne in ponovno stakne prelomni ploskvi. Vidimo, da nastopa utrujenost v dveh stopnjah:

- nastajanje utrujenostne razpoke;
- širjenje razpoke do zloma.

Pri širjenju razpoke pa obstaja več možnosti:

- širjenje razpoke do konca prereza (takšnih primerov je malo);
- širjenje razpoke se ustavi (takšnih primerov je malo);

- razpoka se širi do stopnje, ko preostali nosilni del ne more več prenašati celotne obremenitve in se posledično poruši.

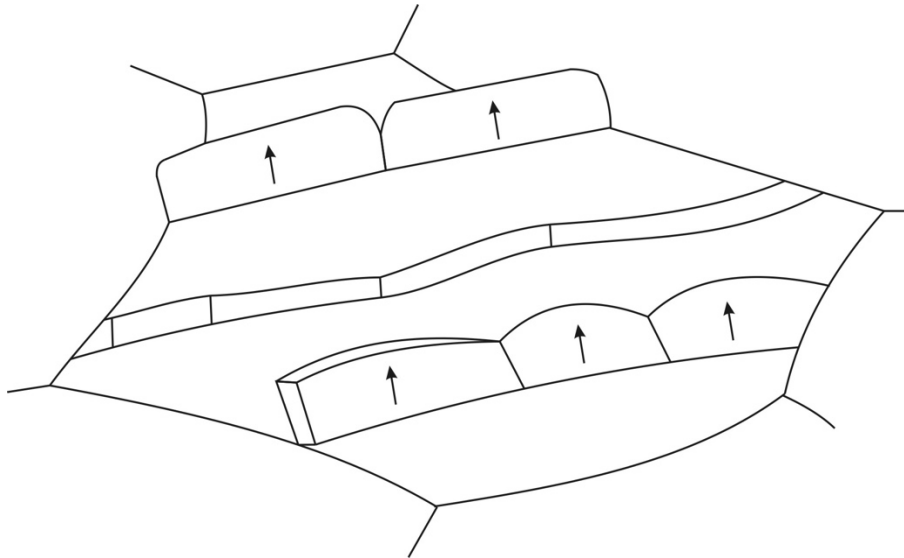
Na prelomni površini, ki je nastala zaradi utrujanja, sta opazni dve območji:

- **utrujenostni del** oz. območje počasnega širjenja utrujenostne razpoke. V tem območju imamo vidne kolobarjaste brazde, ki predstavljajo območje, kjer se je širjenje razpoke začasno ustavilo;
- **trenutni del** plastične porušitve.

4.2 Mikrostrukturne spremembe pri utrujanju

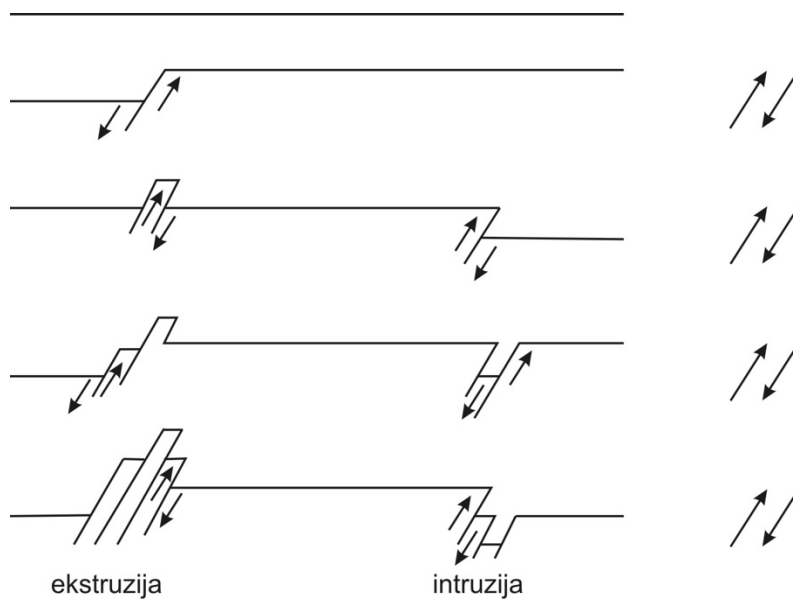
Osnovni procesi utrujanja so slabo poznani. Razlog je predvsem slaba ponovljivost dogajanj, na kar kažejo znatna stresanja vrednosti meritev σ_r (tudi do 50 %). Poudariti je potrebno, da pride do sprememb v mikrostrukturi že pred začetkom širjenja utrujenostne razpoke. Zaradi cikličnega spreminjanja smeri sile drsijo dislokacije v kovini v nasprotnih smereh. Pri tem se združujejo v skupine in tvorijo **široke drsne pasove**. Tako nastanejo na mestih, kjer ti pasovi sekajo zunanjo površino **ekstruzije** in **intruzije**. Na sliki 2.21 je prikazana površina zrna z ekstruzijami, slika 2.22 pa shematično prikazuje, kako nastajajo takšne površinske tvorbe. Zaradi koncentracije napetosti na ustju intruzije se lahko na tem mestu nukleira utrujenostna razpoka.

Trajna dinamična trdnost (σ_D) ima podobno vlogo kot zgornja meja tečenja (ostra meja plastičnosti). Napetost, večja od σ_D , je sposobna odtrgati dislokacije (ne sčasoma ampak takoj) iz Cottrellovih oblakov, medtem ko manjše napetosti tega na zmorejo. S tem je skladna tudi ugotovitev, da se z zmanjšanjem koncentracije ogljika v jeklu močno zmanjša σ_D .



Slika 2.21: Ekstruzija na zrnju

Vir: lasten



Slika 2.22: Ekstruzije in intruzije na površini

Vir: lasten

4.3 Parametri, ki vplivajo na trajno dinamično trdnost

Na σ_t vpliva vrsta napetostnega stanja – večosno napetostno stanje znižuje σ_D . Vse termomehanske obdelave, ki povečajo trdnost oziroma napetost tečenja, povečajo tudi σ_D . Pri tem se povečajo napetosti, potrebne za drsenje dislokacij, in s tem se zveča odpornost materiala. Tukaj je pomemben tudi vpliv velikosti zrn. Zaželeno so čim manjša zrna.

Povišanje temperature zmanjša vrednost σ_D . Na trajno dinamično trdnost vpliva tudi časovno spreminjanje temperature. Ker se posamezni deli pri tem širijo in krčijo, σ_D pade. Pomemben vpliv na trajno dinamično trdnost ima tudi kvaliteta površine konstrukcijskih delov – zarezni učinek. Odprava napak od strojne obdelave lahko močno podaljša življenjsko dobo. Zaradi površinske iniciacije razpok so proti utrujanju najodpornejši materiali, pri katerih je z ustrezno toplotno obdelavo (cementacija, nitriranje) doseženo, da je površinska plast materiala tlačno obremenjena.

Oksidativna in korozijska sredstva v okolici konstrukcijskega materiala povzročajo korozijsko utrujanje. Korozivno sredstvo povzroči nastanek jedkalnih jamic, ki imajo zarezni učinek.

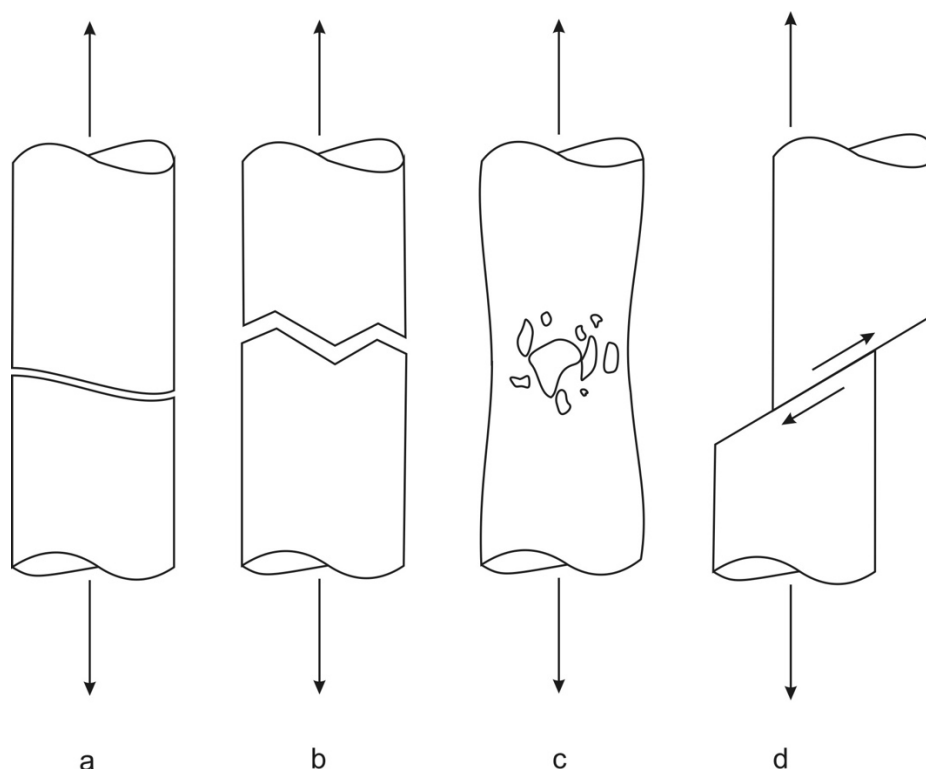
4.4 Lom

Lom je končni rezultat procesa plastične deformacije in predstavlja razdelitev materiala na dva ali več delov. Lom poteka z nastajanjem razpok, njihovim širjenjem oziroma koalescenco do mikro- in makroskopskih razsežnosti.

Lom razdelimo glede na morfologijo na **žilav** in **krhki** lom. Krhki lom je takrat, ko se material pred zlomom ne deformira plastično oziroma je stopnja plastične deformacije zanemarljiva. Pri žilavih oz. duktilnih prelomih pa imamo pred porušitvijo veliko plastično deformacijo.

Z mikroskopskega stališča lahko lom razdelimo na (Slika 2.23):

- transkristalni razkolni lom (a)
- interkristalni razkolni lom (b)
- žilavi lom s koalescenco por ob vključkih (c)
- strižni lom zaradi lokalizacije drsnih pasov (d)



Slika 2.23: Razdelitev loma z mikroskopskega stališča na transkristalni razkolni lom (a), interkristalni razkolni lom (b), žilavi lom s koalescenco por ob vključkih (c) in strižni lom zaradi lokalizacije drsnih pasov (d)
Vir: lasten

Pri transkristalnem krhkem lomu poteka lom v kristalnih zrnih po **razcepnih ploskvah**. Cepljenje poteka tako kot drsenje po definiranih kristalnih ravninah (pri TCK kristalni mreži po ravninah iz družine $\{1\ 0\ 0\}$ in pri HGZ po ravninah $\{0\ 0\ 0\ 1\}$, PCK kovine pa nimajo izrazite razkolnosti). Transkristalni krhki lom spremlja le majhna plastična deformacija, tako da zrna na prelomni površini niso deformirana in je razkolna ploskev dokaj gladka ter pravokotna na smer nateznih napetosti. Krhki interkristalni lom se pojavlja pri tistih kovinah, ki imajo majhno trdnost kristalnih mej, se pa hitro utrujajo. Porušitev je nenadna. Prelomna površina je sestavljena iz svetlih in temnih ploskev. Krhki interkristalni lom je pogost tudi pri zlitinah z izcejami po mejah zrn, nastopa pa tudi pri čistih kovinah med lezenjem, ker so pri visokih temperaturah meje zrn oslABLJENE.

Pri žilavem lomu s koalescenco por imamo najprej močno plastično deformacijo materiala. Pri zmanjšanju preseka vzorca se v območju grla tvorijo pore, ki rastejo in se združijo v razpoko. Ta se širi pravokotno na natezno smer in ko razpoka prekrije večji del preseka, nastopi zadnja faza loma s strigom. Ta strižni lom poteka pod kotom 45° na natezno smer. Pretrgana konca vzorca imata značilno obliko čaše in stožca.

4.4.1 Griffitova teorija krhkega loma

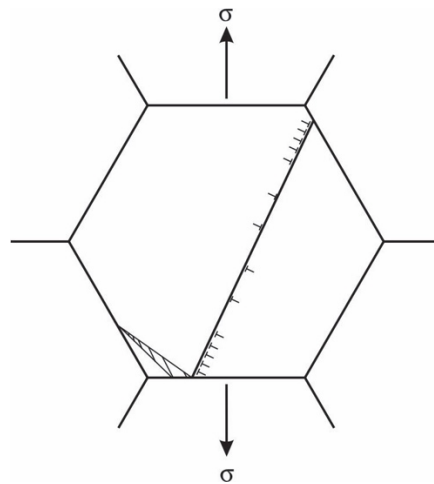
Kovina se prelomi takrat, ko se pretrgajo vezi med atomi na obeh straneh prelomne ploskve. S tem modelom dobljene kohezijske trdnosti so veliko večje od izmerjenih vrednosti. Razlika nas opozarja, da model hkratnega trganja atomskih vezi na celotni prelomni površini ni ustrezen. Griffith je na osnovi poskusov predpostavil, da so manjše kohezijske trdnosti posledica mikrorazpok v materialu. Glede na to, da pride ob takih mikrorazpokah do koncentracij napetosti, je lahko dosežena napetost ob ustju razpoke veliko večja od povprečne napetosti na vzorcu pod to napetostjo. Ko doseže napetost na ustju razpoke vrednost kohezijske trdnosti, se razpoka lahko hitro razširi čez presek in povzroči lom. Griffitova teorija velja v originalni obliki le za popolnoma krhke zlome, ki so značilni predvsem za keramične materiale. Zato bo ta teorija podrobneje predstavljena v naslednjem poglavju, kjer se obravnavajo mehanske lastnosti konstrukcijske keramike.

4.4.2 Mehanizmi nastanka mikrorazpok

Z Griffitovo teorijo lahko razložimo prelomno trdnost materialov, ki vsebujejo razpoke. Vendar pa imajo tudi materiali brez razpok trdnosti znatno pod teorijskimi vrednostmi. Iz tega sledi zaključek, da morajo v kovini med plastično deformacijo potekati procesi, ki povzročijo lokalne koncentracije napetosti in nastanek mikrorazpok.

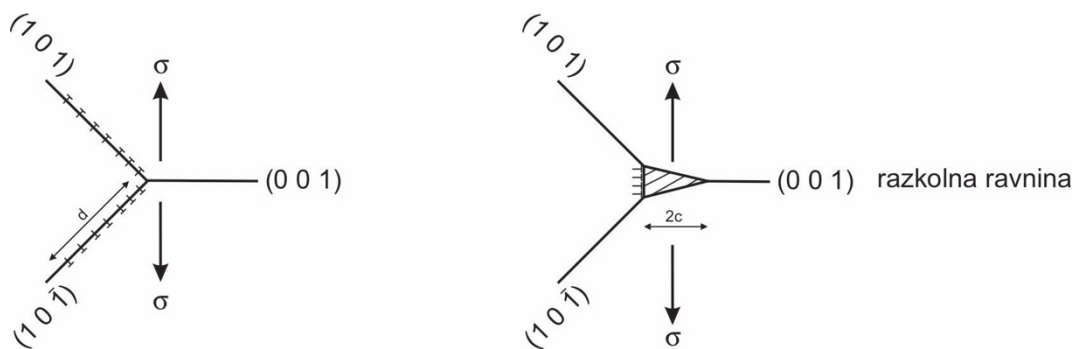
Mikrorazpoke lahko nastanejo med plastično deformacijo pri procesih interakcij dislokacij z ovirami za drsenje ali pa z interakcijo med samimi dislokacijami. Najenostavnejši primer je dislokacijsko nakopičenje pred mejo zrna (Slika 2.24). Zaradi dislokacijskega nakopičenja pride do napetosti, ki skupaj z zunanjo napetostjo omogoči tvorbo mikrorazpoke. Nastala razpoka raste pod vplivom zunanje napetosti tako, da dislokacije izdrse na površini razpoke in jo tako širijo. Na sliki 2.25 je prikazan drug možen način nastanka mikrorazpoke, po katerem nastane mikrorazpoka pri reakcijah med dislokacijami na nevzporednih drsnih ravninah. Razpoka raste z vključevanjem novih dislokacij, ki pridre po obeh ravninah in med seboj reagirajo.

Oba opisana mehanizma nastanka mikrorazpok sta značilna predvsem za krhki lom. V žilavih materialih nastajajo razpoke predvsem z nukleacijo in koalescenco por na mejah zrn in znotraj njih. Mikrorazpoke, ki nastanejo na enak način, kot pri krhkem lomu ob dislokacijskem nakopičenju, se pri žilavem lomu ne širijo na enak način, ampak se zaradi koncentracije napetosti ob ustju mikrorazpoke njena okolica plastično deformira in mikrorazpoka se problikuje v poro. Pore nastajajo tudi ob vključkih in izločkih.



Slika 2.24: Dislokacijsko nakopičenje pred mejo zrn, ki nukleira mikrorazpoko.

Vir: lasten

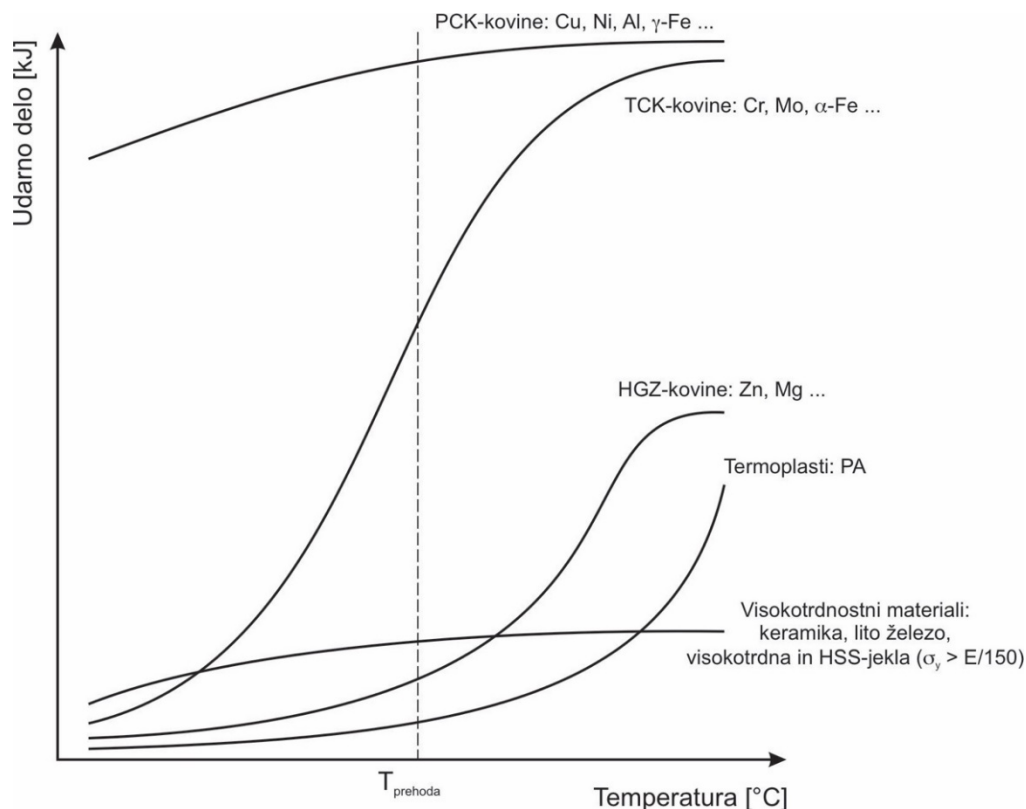


Slika 2.25: Nastanek mikrorazpoke pri reakcijah med dislokacijami na nevzporednih drsni ravninah

Vir: lasten

4.4.3 Prehod iz žilavega v krhki lom

V praksi so nevarni predvsem krhki lomi, saj se v teh primerih širi razpoka do zloma brez predhodnega opozorila. Pri določenih razmerah lahko lom preide iz žilavega v krhki, kar lahko privede do katastrofalnih porušenj. Da bi to preprečili, je nujno poznavanje pogojev, pri katerih pride do prehoda. Pri konstrukcijskih jeklih s TCK-strukturo, pri katerih je napetost tečenja močno odvisna od temperature, poznamo temperaturo žilavo/krhkega prehoda. Nad to temperaturo se konstrukcijska jekla porušijo žilavo, pod njo pa krhko. (Slika 2.26). Takšno obnašanje zasledimo tudi pri polimernih materialih. Po drugi strani pa ta pojav ni izrazit pri kovinskih materialih s PCK-strukturo (Cu, Ni, avstenitna jekla ...).



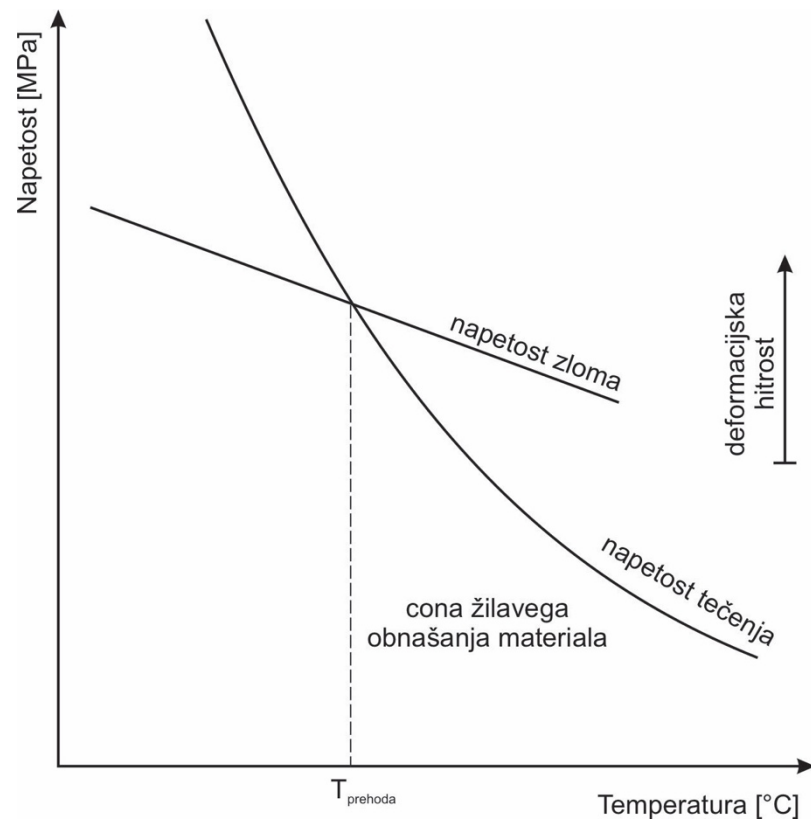
Slika 2.26: Vpliv temperature na naravo loma

Vir: lasten

Potrebno je omeniti, da večina aktivnosti, ki povišajo napetost tečenja, obenem povzročijo, da pride do loma pri manjših deformacijah oziroma da ima material slabšo žilavost. Na prehod iz žilavega v krhki lom vplivajo vsi procesi, ki dvignejo napetost tečenja. Do prehoda med eno in drugo vrsto loma lahko pride tudi zaradi različnih temperaturnih odvisnosti σ_y (napetosti tečenja) in σ_f (napetosti, pri kateri pride do loma) ter zaradi odvisnosti σ_f od deformacijske hitrosti.

Temperaturna odvisnost σ_f je določena s temperaturno odvisnostjo površinske energije γ , ki z rastočo temperaturo počasi pojema, tako da tudi σ_f pri naraščanju temperature le počasi pada. σ_y pa je veliko bolj odvisna od temperature (zlasti pri TCK kovinah), tako da z višanjem temperature lom prehaja iz krhkega v žilavi (Slika 2.27). Ravno nasproten pa je učinek zvišanja deformacijske hitrosti. Tako vidimo, da ima zvišanje deformacijske hitrosti enak učinek kot znižanje temperature.

Pri PCK kovinah napetost tečenja le šibko zavisi od temperature, zato se σ_y in σ_f ne sekata in leži σ_y pod krivuljo σ_f . Tako pri teh kovinah ni značilnega prehoda iz žilavega v krhki lom. Temperatura prehoda je odvisna od snovnih parametrov, ki vplivajo na gibljivost dislokacij.



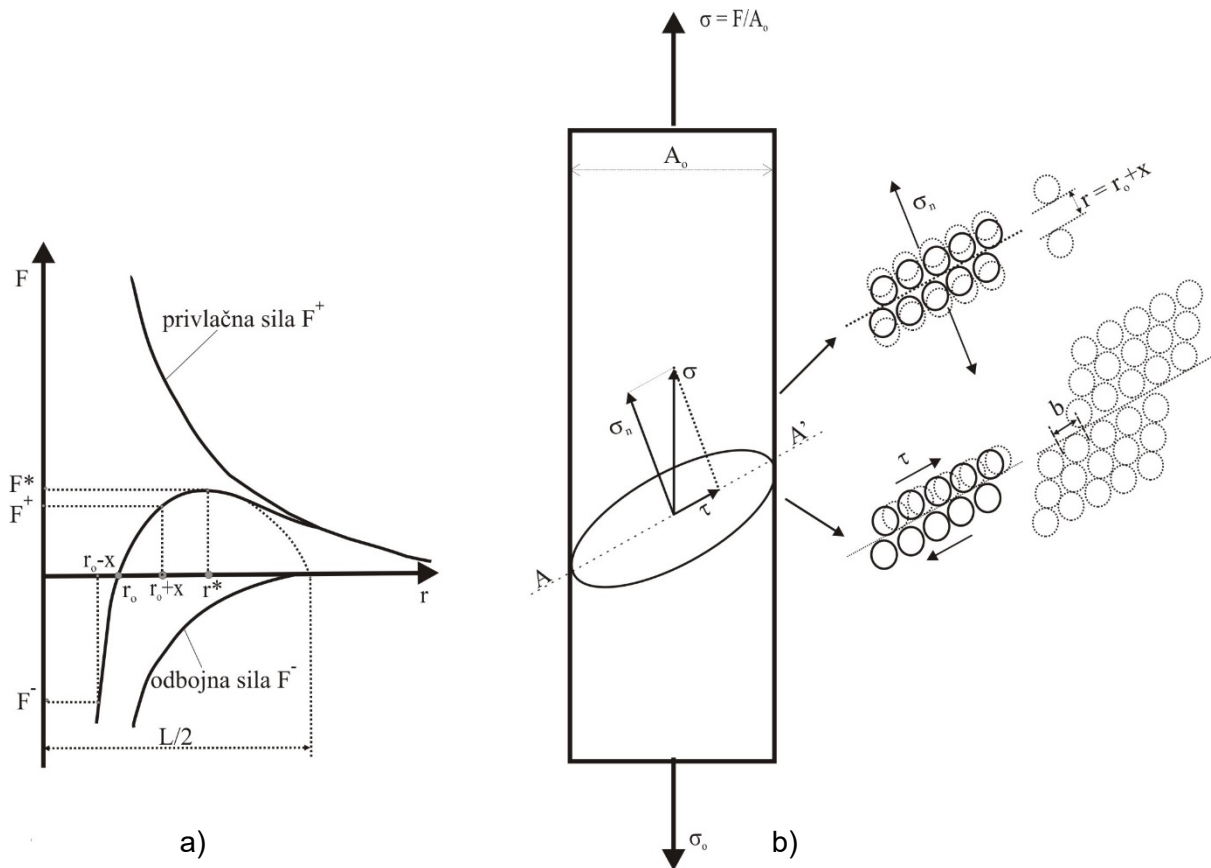
Slika 2.27: Vpliv temperature na napetost zloma in napetost tečenja

Vir: lasten

5 Krhkost keramike

Na splošno sta za keramiko značilni velika trdota in trdnost na eni strani ter krhkost in majhna žilavost na drugi strani (pomanjkanje odpora proti napredovanju razpok). Seveda predstavlja pri keramiki največji problem *krhki lom* ob zelo majhni sposobnosti energijske absorpcije. Pravimo, da je lom krhek, če se material pred razširjanjem razpoke ne deformira plastično.

Tako kristalna kot amorfna keramika se skoraj vedno pod vplivom zunanje natezne obremenitve zlomi brez predhodne plastične deformacije. Dejanska trdnost keramičnih materialov je pri zlomu bistveno manjša od njene *teoretične trdnosti*, določene z močjo medatomske vezi. Vzrok za to so defekti v materialu, na katerih se zunanja napetost zelo poveča (ustja razpok so t. i. koncentradorji napetosti). V tem smislu so najvplivnejši defekti zunanje in notranje razpoke, notranje pore in stičišča mej med zrni.



Slika 2.28: Sila med atomoma v odvisnosti od medsebojne razdalje (a) ter napetosti v poljubni ravnini kristalnega zrna zaradi delovanja zunanje obremenitve σ (b)

Vir: lasten

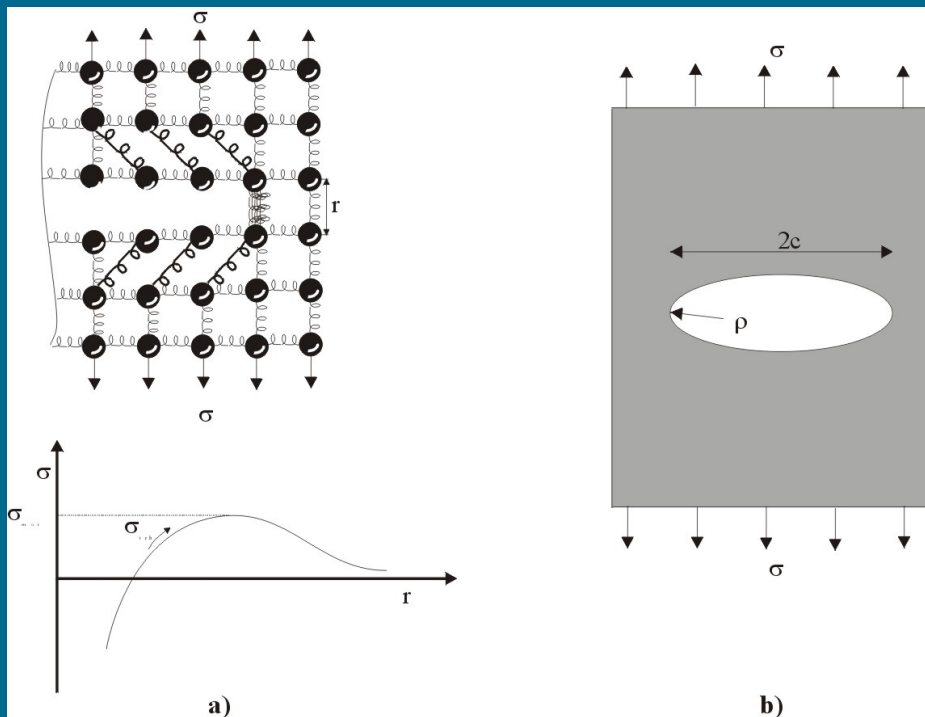
Teoretična in dejanska kohezijska trdnost keramike

V kristalnem zrnju keramičnega materiala se nahajajo atomi v ravnotežnih legah na razdalji r_0 , na kateri sta privlačna sila zaradi delovanja kemijske vezi med atomi in odbojna sila, ki je posledica medsebojnega vpliva enako nabitih elektronskih oblakov, izenačeni (Slika 2.28a). Če deluje na keramični material zunanja obremenitev σ , ustvari v poljubni ravnini AA' opazovanega kristalnega zrna normalno komponento napetosti σ_n in strižno komponento napetosti τ (Slika 2.28b). Zaradi delovanja σ_n se lahko v primeru, ko je ta pozitivna (natezna napetost), razdalja med atomi v smeri normale na ravnino AA' poveča na $r = r_0 + x$. Medatomske privlačne sile postanejo zato večje od odbojnih. Ob prenehanju delovanja zunanje obremenitve se atomi zaradi teh privlačnih sil vrnejo v svoje ravnotežne lege – reverzibilna elastična deformacija. Nasprotno se pri negativni vrednosti σ_n (tlačna napetost) razdalja med atomi zmanjša na $r = r_0 - x$ in kot rezultanta se pojavi negativna odbojna medatomska sila, ki po prenehanju delovanja zunanje obremenitve znova povrne atome na ravnotežno razdaljo – ponovno reverzibilna elastična deformacija. Dokler so odmiki r pri natezni obremenitvi mnogo manjši od r^* , se atomi po

prenehanju delovanja zunanje obremenitve vedno povrnejo v prvotno lego. Za te majhne raztezke x velja Hookov zakon:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \left(\frac{r-r_0}{r_0} \right) = \frac{E \cdot x}{r_0} \quad (2.28)$$

tako da je odmik atoma iz ravnotežne lege premosorazmeren napetosti σ . Za večje odmike iz ravnotežnih leg zveza med odmikom in napetostjo ni več linearna. Medatomske sile (oziroma napetost σ), ki se upirajo raztezanju, naraščajo z rastočim odmikom atomov iz ravnotežne lege le do neke največje vrednosti. Od maksimuma krivulje dalje ($r > r^*$) poteka nadaljnje raztezanje pri pojemajoči sili oziroma pri zmanjšani napetosti σ , kar pomeni, da se pretrgajo kemijske vezi med atomi in nastopi zlom materiala, ko dosežemo σ_{max} . Dosegli smo *teoretično kohezijsko trdnost materiala*.



Slika 2.29: Naraščanje napetosti na vrhu razpoke (a) v materialu z razpoko dolžine $2c$ in krivinskim polmerom ustja razpoke ρ (b)

Vir: lasten

Del krivulje, ki prikazuje zvezo med σ in medatomsko razdaljo r , lahko v območju med $\sigma = 0$ in $\sigma = \sigma_{max}$ približno opišemo s sinusno krivuljo:

$$\sigma = \sigma_{max} \sin \left(\frac{2\pi \cdot x}{\lambda} \right) \quad (2.29)$$

pri čemer je σ napetost zaradi trenutne kohezijske sile med atomi, σ_{max} je napetost v trenutku zloma, z λ pa označimo navidezno periodo kohezijske sile med atomi pri naraščanju odmika nad r^* , za katero velja $\lambda/2 \approx r_0$. Za majhne odmike x , kjer velja $\sin x \approx x$, lahko **enačbo 2.29** poenostavimo, izenačimo z enačbo 2.28 in dobimo izraz za teoretično kohezijsko trdnost materialov:

$$\sigma = \sigma_{max} \sin\left(\frac{2\pi \cdot x}{\lambda}\right) = \sigma_{max} \left(\frac{\pi \cdot x}{r_0}\right) = \left(\frac{E \cdot x}{r_0}\right) \approx \sigma_{max} = \frac{E}{\pi} \quad (2.30)$$

Tako izračunana vrednost pa je za nekaj redov velikosti večja od eksperimentalno ugotovljenih. Podoben rezultat dobimo tudi, če računamo teoretično kohezijsko trdnost z energijskim modelom, kjer izenačimo vloženo delo za pretrganje kemijske vezi med atomi z energijo novonastalih površin po zlomu:

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{r_0}} \quad (2.31)$$

Če v enačbo 4 vstavimo običajne vrednosti za površinsko napetost keramičnih materialov γ in ravnotežno razdaljo med ioni r_0 , dobimo za σ_{max} vrednosti med $E/5$ do $E/10$, kar je še vedno mnogo prevelika vrednost.

To neujemanje je pripeljalo do hipoteze o obstoju razpok in drugih napak v materialu, ob katerih se koncentrirajo napetosti, zaradi česar je **dejanska kohezijska trdnost materialov** mnogo manjša od teoretične ($\sigma_{dej} \ll \sigma_{max}$). Na sliki 2.29 imamo prikazano tanko eliptično razpoko dolžine $2c$ in s krivinskim polmerom ρ . Napetost na vrhu razpoke v materialu, ki je obremenjen z napetostjo σ , je približno enaka:

$$\sigma_{vrh} \cong 2\sigma \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.31)$$

Ko naraste napetost na vrhu razpoke do teoretične kohezijske trdnosti ($\sigma_{vrh} = \sigma_{max}$), se prične razpoka širiti in takrat dosežemo z zunanjo obremenitvijo dejansko kohezijsko trdnost σ_f ($\sigma = \sigma_f$), ki jo lahko izrazimo z **enačbo 2.32**:

$$\sigma_f = \frac{\sigma_{max}}{2} \sqrt{\frac{\rho}{c}} = \sqrt{\frac{E\gamma\rho}{2r_0c}} \quad (2.32)$$

Poleg defektov v mikrostrukturi vpliva na krhkost keramičnih materialov tudi kovalentni značaj kemijske vezi med atomi. Kovalentna vez je namreč usmerjena – deluje med točno določenima atomoma in ima definirano prostorsko orientacijo, zato ob pretrganju te vezi ni več možnosti za njeno obnovitev oziroma za vzpostavitev takšne kemijske vezi z drugim sosedom. Nasprotno pa velja, da čeprav je v splošnem ionska kemijska vez šibkejša, je zaradi njene neusmerjenosti število kemijskih vezi med atomi večje, kar daje običajno večjo trdnost in temperaturno obstojnost ionske keramike v primerjavi s kovalentno.

Večina keramičnih materialov se obnaša kot idealno krhki material, ki se zlomi že v elastičnem območju. V tem primeru poteka proces krhkega loma v dveh stopnjah:

- tvorba razpok,
- napredovanje razpok do zloma (v smeri pravokotno na zunanjo obremenitev).

Ko se začne razpoka širiti oziroma rasti, sledi pri idealno krhkih materialih takojšnja porušitev. Obnašanje takšnih materialov je v svoji energijski teoriji loma opisal Griffith. Nelinearni elasto-plastični materiali se pred zlomom trajno deformirajo – nepovratna absorbcija energije. Obnašanje teh materialov pa zahteva merjenje dodatnih parametrov, ki vsebujejo elastične in plastične komponente.

Razpoke v keramičnih materialih rastejo po prostornini kristalnih zrn (transkristalna rast) vzdolž določenih prednostnih kristalografskih ravnin (to so ravnine z največjo gostoto atomov). Merilo odpornosti keramičnega materiala na krhki lom ob prisotnosti razpok je dano z **lomno žilavostjo** K_{IC} . Ravninska deformacijska lomna žilavost je definirana kot:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \sqrt{\pi \cdot c}, \quad (2.33)$$

kjer je Y parameter z dimenzijo 1 (po starem: brezdimenzijski parameter), ki je funkcija vzorca ter geometrije razpoke, σ je zunanja delujoča napetost in c je dolžina zunanje razpoke oziroma 1/2 dolžine notranje razpoke. Razpoka se ne širi tako dolgo, dokler velja, da je dejanska intenziteta napetosti na ustju razpoke oziroma defekta manjša od lomne žilavosti tega materiala (kritične intenzitete napetosti):

$$K_{IC} > Y \cdot \sigma_{dž} \sqrt{\pi \cdot c_{max}}. \quad (2.34)$$

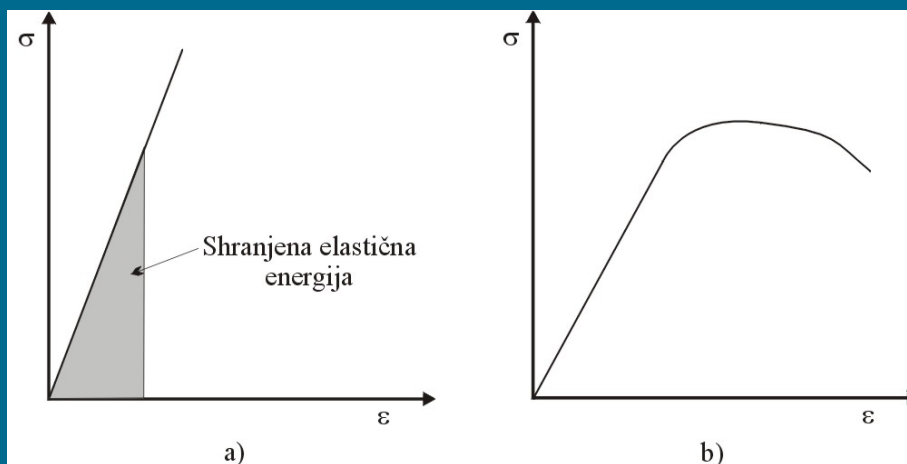
K_{IC} smo spoznali že pri kovinah. Seveda je K_{IC} za keramiko bistveno manjša od K_{IC} za kovinske materiale.

Griffithova teorija loma

Problematiko loma oziroma širjenja razpoke v idealno krhki keramiki lahko obravnavamo z energijsko bilanco v primeru širjenja razpoke. Idejo je razvil Griffith na začetku leta 1920 in se po njem imenuje Griffithova teorija. Osnovna ideja teorije je, da se bo razpoka širila takrat, ko bo hitrost sproščanja oziroma velikost sproščene elastične energije zaradi pretrga kemijskih vezi večja od hitrosti porabljanja oziroma od velikosti porabljene energije za širjenje razpoke.

Ko je material elastično obremenjen, so atomi razmaknjeni iz ravnotežnih leg in delo porabljeno za to razmaknitev predstavlja elastično energijo, ki je shranjena v "napetih vezeh". Količina te energije na enoto prostornine je podana s ploščino pod krivuljo σ - ε v elastičnem delu (Slika 2.30):

$$U_{el} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 \cdot \sigma_{dej} = \frac{\sigma_{dej}^2}{E} \cdot \frac{1}{2} \quad (2.35)$$



Slika 2.30: Krivulja σ - ε za krhke (a) in duktilne (b) materiale

Vir: lasten

Celotna energija materiala v obliki paralelepipeda s prostornino V_0 , obremenjenim z napetostjo σ_{dij} , je zato:

$$U = U_0 + V_0 \cdot U_{el} = U_0 + \frac{V_0 \cdot \sigma_{dej}^2}{2E} \quad (2.36)$$

kjer je U_0 prosta energija materiala, ko ni elastično obremenjen.

V prisotnosti razpoke oziroma ko nastane v materialu razpoka dolžine c (Slika 2.31), se določena prostornina okrog razpoke sprosti. To območje, v katerega se razširi razpoka, sprosti elastično energijo in ta se porabi za tvorbo nove površine, ki nastane pri širjenju razpoke. Če opišemo to prostornino z dolžino razpoke c , debelino t in s polmerom ρ , dobimo, da je ta prostornina:

$$V = \frac{\pi \cdot c^2 t}{2} \quad (2.37)$$

in energija, ki se sprosti ob nastanku takšne razpoke, je:

$$\Delta U_1 = \frac{\sigma_{dej}^2}{2E} \left(\frac{\pi \cdot c^2 t}{2} \right) \quad (2.38)$$

Zaradi nastanka razpoke s površino $A = c \cdot t$ pa se energija tudi porabi:

$$\Delta U_2 = 2 \cdot \gamma \cdot c \cdot t \quad (2.39)$$

Tako je celotna sprememba energije pri nastanku razpoke dolžine c :

$$U = U_0 + \frac{V_0 \sigma_{dej}^2}{2E} - \frac{\sigma_{dej}^2}{2E} \left(\frac{\pi \cdot c^2 \cdot t}{2} \right) + 2\gamma \cdot c \cdot t \quad (2.40)$$

Ker vsebuje člen ΔU_2 (porabljena energija za tvorbo površin) parameter c , člen ΔU_1 , ki je negativen (energija, ki zapusti material), pa parameter c^2 , gre krivulja U skozi maksimum. Rezultat kaže, da razpoka z $c < c_{kr}$ posrka vso sproščeno energijo in jo lahko imenujemo stabilna razpoka. Nasprotno so razpoke z $c > c_{kr}$ nestabilne, saj se z njihovim širjenjem sprosti več energije, kot se je porabi za njeno tvorbo. Parameter c_{kr} dobimo iz odvoda izraza za U :

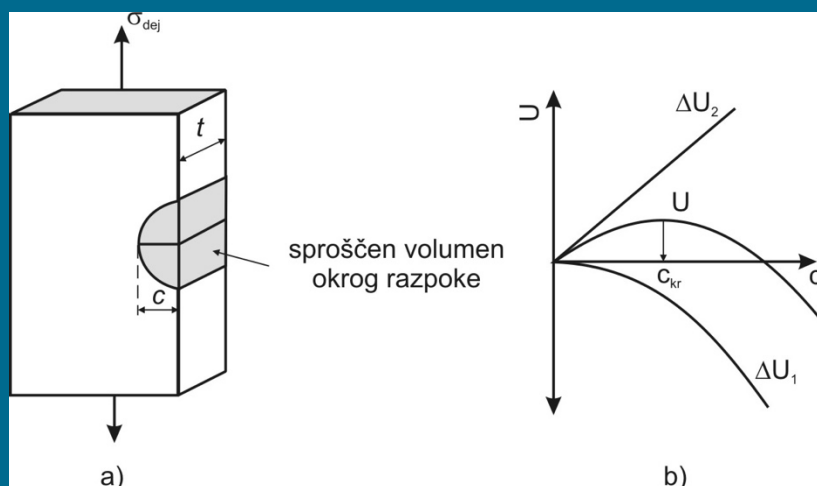
$$-\frac{\sigma_{dej}^2}{2E} \frac{2c_{kr}\pi \cdot t}{2} + 2\gamma \cdot t = 0 \quad (2.41)$$

tako da velja:

$$\sigma_{dej} \sqrt{\pi \cdot c_{kr}} = 2\sqrt{\gamma \cdot E} \quad (2.42)$$

Izraz $\sigma_{dej} \sqrt{\pi \cdot c} = K_I$ imenujemo *faktor intenzitete napetosti* in $\sqrt{2\gamma \cdot E} = K_C$ *kritičen faktor intenzitete napetosti* oziroma lomna žilavost. Razpoka se širi takrat, kadar velja:

$$K_I \geq K_{IC} \quad (2.43)$$

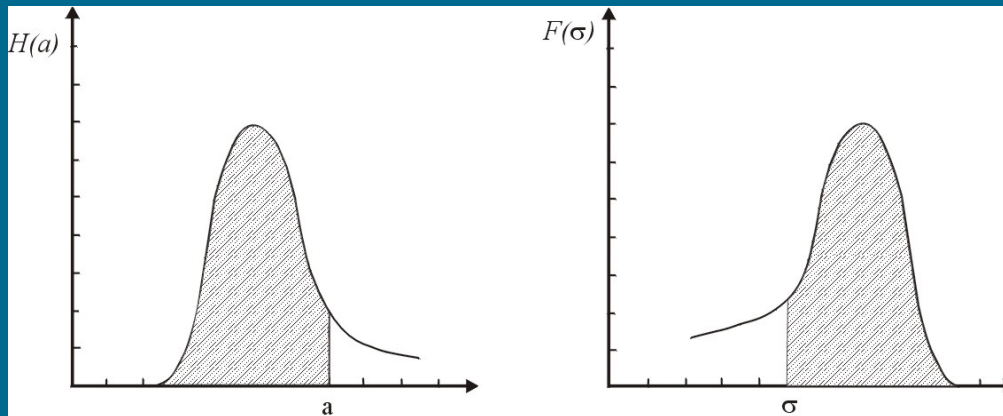


Slika 2.31: Sproščeno območje v okolici razpoke (a) in sprememba energije v odvisnosti od velikosti razpoke

Vir: lasten

V določenih razmerah pa lahko pride do zloma keramičnega materiala s počasnim širjenjem razpoke že pri napetosti, ki je manjša od lomne žilavosti (dolgotrajna obremenitev). Pojav imenujemo statično utrujanje keramike. Vzrok za to je *napetostna korozija* na ustju razpoke. Kombinacija zunanje napetosti in raztapljanja materiala povzroča podaljševanje razpoke in povečuje koncentracijo napetosti na ustju razpoke. Značilnost keramičnih materialov je, da njihova trdnost ni enolično določena vrednost. Obstaja določeno sipanje velikosti napetosti, pri kateri pride do zloma keramičnega materiala. Vzrok za to je v dejstvu, da je lomna trdnost odvisna od verjetnosti obstoja defekta, ki lahko preraste v razpoko kritične velikosti. Ta verjetnost je od materiala do materiala različna in je odvisna od tehnike izdelave ter od kasnejše termomehanske obdelave. Kot kaže slika 2.32, je porazdelitvena funkcija kritične dolžine razpoke v keramičnem materialu in posledično krivulja trdnosti asimetrična in ne velja Gaussova porazdelitev. Za opis takšne porazdelitve trdnosti keramičnih materialov lahko uporabimo različne metode, med katerimi je najpogosteje uporabljena t. i. Weibullova porazdelitev. Vsaki največji razpoki z velikostjo a_c ustreza določena trdnost σ_c . Šrafirana površina na levi strani obravnavane največje razpoke a_c se ujema s površino na desni strani trdnosti σ_c . Krivuljo $H(a)$ dobimo z merjenjem največjih razpok v velikem številu vzorcev.

Podobno je tudi krivulja $F(\sigma)$ rezultat merjenja trdnosti večjega števila vzorcev. Na osnovi teh krivulj lahko predvidimo verjetnost obstoja vzorca pod posamezno obremenitvijo (vzorec se ne zlomi). Ko je poznana največja velikost razpoke vzorca a , lahko ustrezno trdoto vzorca ugotovimo na osnovi enakosti velikosti površin pod krivuljami. Verjetnost obstoja kritične napake v vzorcu, ki je pod določeno obremenitvijo σ_c (pride do zloma), je enaka odstotku šrafirane površine na desni strani σ_c glede na celotno površino pod krivuljo $F(\sigma)$.



Slika 2.32: Porazdelitvena funkcija pogostosti največje velikosti razpoke in ustrezna trdnost materiala

Vir: lasten

Weibullova porazdelitvena funkcija

Weibullova teorija temelji na modelu najšibkejšega člena. Porušitev materiala se ponazarja z zlomom verige določene dolžine, ki je obremenjena na nateg. Porušitev nastopi, ko se zlomi najšibkejši člen. Če obravnavamo večje število verig, je trdnost najšibkejšega člena pri posamezni verigi različna. Ko se veriga zlomi, sta obe polovici močnejši kot začetna veriga, saj je najšibkejši člen že izločen.

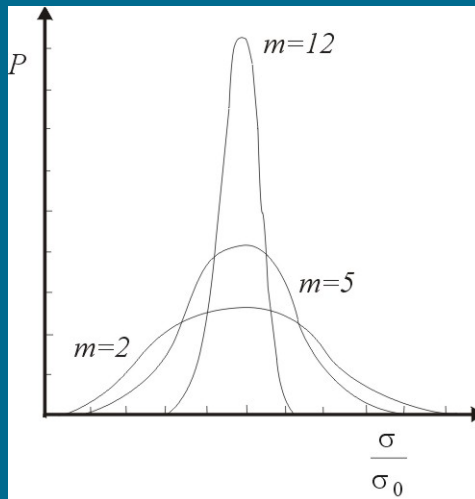
Weibullova porazdelitvena funkcija daje t. i. verjetnost vzdržljivosti keramičnega vzorca oziroma daje delež keramičnih vzorcev, ki vzdržijo določeno obremenitev σ .

$$P = \exp \cdot \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.44)$$

Pri tem je m Weibullov modul in σ_0 parameter normiranja. Weibullov modul vpliva na širino krivulje, pri čemer velja, da se z rastočim m širina porazdelitve oži (Slika 2.33). Če inverzno vrednost prejšnjega izraza dvojno logaritmiramo, dobimo enačbo, zapisano v obliki:

$$\ln \ln \frac{1}{p} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2.45)$$

ki v diagramu $\ln \ln (1/p) - \ln \sigma$ daje premico z nagibom $-m$. Parameter σ_0 predstavlja v fizikalnem smislu napetost, pri kateri je verjetnost vzdržljivosti vzorca enaka $1/e$.

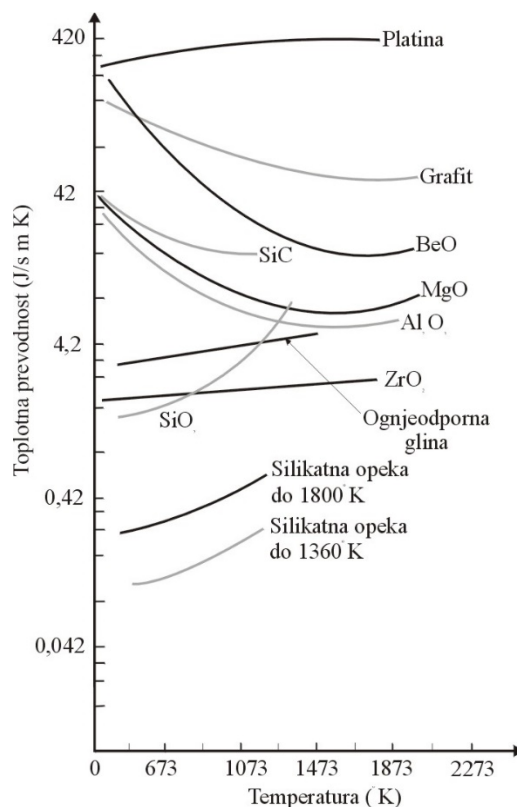


Slika 2.33: Vpliv m na obliko Weibullove porazdelitvene krivulje.

Vir: lasten

6 Termične lastnosti keramike

Keramični materiali imajo majhno toplotno prevodnost zaradi močne ionsko-kovalentne vezave v kristalni zgradbi in so zato dobri toplotni izolatorji. Slika 2.34 prikazuje toplotno prevodnost nekaterih keramičnih materialov v odvisnosti od temperature.



Slika 2.34: Temperaturna odvisnost toplotne prevodnosti nekaterih keramičnih materialov

Vir: lasten

Zaradi velike stabilnosti pri visokih temperaturah se keramični materiali uporabljajo kot zaščitni materiali v kovinski, kemični in steklarski industriji. Uporabljajo se predvsem mešanice posameznih keramičnih sestavin z ustrezno trdnostjo, kemijsko obstojnostjo in prostorninsko stabilnostjo. Čisti keramični materiali, kot sta aluminijev oksid (Al_2O_3 – kot mineral *korund*) in magnezijev oksid (MgO – *periklas*), pa se kljub dobrim mehanskim lastnostim zaradi visoke cene kot zaščitni materiali ne uporabljajo. Zaščitne materiale delimo na kisle in bazične. Pri kisljih materialih sta osnova Al_2O_3 in SiO_2 , pri bazičnih pa MgO , CaO in Cr_2O_3 . Poznamo *opeke silika*, katerih glavna sestavina je kremen (SiO_2), *šamotne opeke*, ki jih izdelujemo iz ognjevzdržnih glin, ki vsebujejo do 42 % Al_2O_3 , manjše količine Fe_2O_3 , CaO , MgO , ostalo pa je SiO_2 , *korundne opeke*, ki vsebujejo do 99 % Al_2O_3 , *magnezij-oksidge* (nekdaj magnezitne) *opeke*, *krom-magnezij-oksidge* (nekdaj krommagnezitne) *opeke* in druge.

Zaradi majhne toplotne prevodnosti pa imamo pri keramičnih materialih veliko občutljivost na temperaturni šok. Keramični materiali počijo, če so podvrženi velikim temperaturnim gradientom. Zato ni priporočljivo vliti vroče tekočine v hladno keramično posodo ali hladno vodo na vroče keramične elemente (gašenje v pečeh) – hitro ohlajena površina se bo želela skrčiti, kar pa ji bo preprečevala vroča notranjost, ki se zaradi majhne toplotne prevodnosti zelo počasi hladi. Nastale bodo napetosti, ki lahko povzročijo razpoke, če so dovolj velike.

Termične napetosti lahko nastanejo tudi zaradi različne vrednosti toplotnega krčenja posameznih faz v večfazni keramiki ali pa zaradi anizotropije krčenja v enofaznem keramičnem materialu. Iz tega sledi, da se termične napetosti pojavijo med ohlajanjem v vseh polikristalinskih keramičnih materialih. Posledica teh napetosti je lahko nastanek razpok, ki močno vplivajo na trdnost oziroma lomno žilavost keramike.

Izračun termičnih napetosti v večfazni keramiki

Za ugotavljanje vpliva različne vrednosti toplotnega raztezka posameznih faz v večfaznem keramičnem materialu na nastanek termičnih napetosti analizirajmo preprost primer, kot je prikazan na sliki 2.35a. Vključek s koeficientom toplotnega raztezka a_i je obdan z matico, katere toplotni raztezek je enak a_m . Obnašanje tega sistema pri spremembi temperature je odvisen od relativnih vrednosti toplotnih koeficientov obeh faz.

Oglejmo si sedaj obnašanje sistema pri segrevanju, če velja, da je $a_i > a_m$. Zaradi segrevanja se bosta obe fazi raztezali, pri tem pa se bo vključek, ki ima večji koeficient toplotnega

raztezka, želel raztezati hitreje. Ker mu matica, s katero je obdan, to preprečuje, bosta posledično obe fazi med segrevanjem obremenjeni tlačno. Nasprotno dobimo, če opazujemo ta sistem med ohlajanjem. Zaradi želje po hitrejšem krčenju vključka med ohlajanjem bosta oba, matica in vključek, obremenjena natezno. Seveda pa bi pri analizi pojava na realnejšem modelu materiala z vključkom ugotovili, da se v takšnih primerih pojavijo še druge napetosti in ne le radialne. Kvantitativno reševanje teh problemov poteka danes običajno z metodami numerične matematike (npr. z metodo končnih elementov). Če privzamemo nekatere poenostavitve, lahko problem zelo preprosto in elegantno rešimo (Eshellby). Oglejmo si razlago Eshellbyjevega modela (Slika 2.35b do 2.35e):

1. Vključek izrežemo iz matice in ločeni fazi segrevamo oziroma ohlajamo (Slika 2.35b). V tem primeru se obe fazi prosto širita oz. krčita. Deformacijo vključka lahko opišemo z naslednjim izrazom:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \varepsilon_i = \alpha_i \Delta T = -\alpha_i (T_k - T_z) \quad (2.46)$$

$$\varepsilon_i = \alpha_i (T_k - T_z) \quad (2.47)$$

Podobno dobimo za matico:

$$\varepsilon_m = \alpha_m \Delta T \quad (2.48)$$

2. V naslednji stopnji delujemo na obe fazi z dovolj veliko silo, tako da povrnemo obema prvotno obliko (Slika 2.35c). Tako dobimo za vključek:

$$\sigma_i = -Y_i \varepsilon_i = -Y_i \alpha_i \Delta T \quad (2.49)$$

in matico izraza:

$$\sigma_m = Y_m \varepsilon_m = Y_m \alpha_m \Delta T \quad (2.50)$$

3. Obe fazi zavarimo skupaj in dopustimo, da se napetosti sprostijo (Slika 2.35d, e). Ker sta velikosti napetosti v matici in utrjevalni fazi različni, bo ena faza potiskala v drugo in prvotni položaj mejne površine med matico in vključkom se bo

zamaknil za δ v smeri delovanja večje napetosti, dokler ne bo doseženo ravnotežje. Takrat bosta radialni napetosti enaki in dobimo izraz:

$$\sigma_{i,eq} = Y_i[\varepsilon_i + \delta] = \sigma_{m,eq} = Y_m[\varepsilon_m - \delta] \quad (2.51)$$

Z rešitvijo enačbe za δ in z vstavljanjem te rešitve v izraza za σ_i in σ_m dobimo:

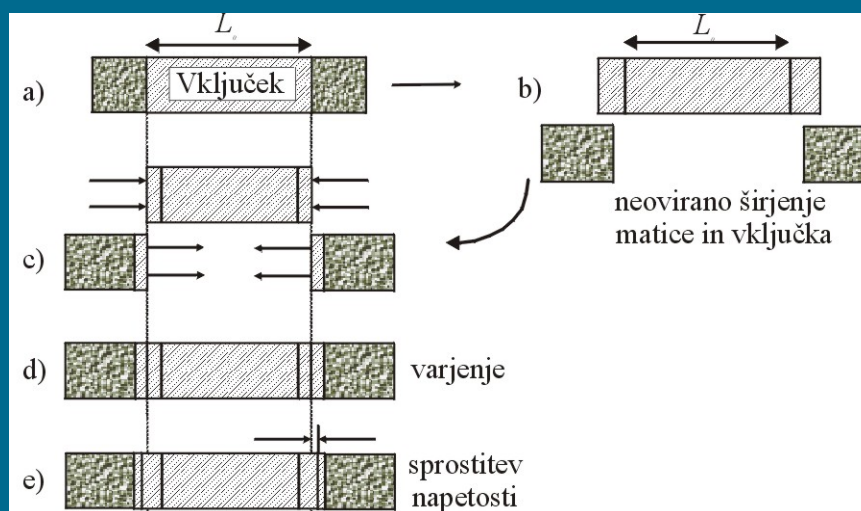
$$\sigma_{i,eq} = \sigma_{m,eq} = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1}{Y_i} + \frac{1}{Y_m}} = \frac{(\alpha_m - \alpha_i)\Delta T}{\frac{1}{Y_i} + \frac{1}{Y_m}} \quad (2.52)$$

Izraz kaže naslednje:

- Če je Δa enak nič, ni pojava napetosti, saj se matica in vključek raztezata z enako hitrostjo.
- Za $a_i > a_m$, dobimo pri segrevanju (ΔT je pozitiven) iz enačbe negativne – tlačne napetosti za $\sigma_{i,eq}$ in za $\sigma_{m,eq}$.
- Če je vključek popolnoma zadržan in se ne more nič sprostiti ($a_m = 0$, in Y_m je neskončen), se enačba (2.52) poenostavi in dobi obliko:

$$\sigma_{i,eq} = -Y_i\alpha_i T \quad (2.53)$$

ki kaže, da nastanejo pri segrevanju tlačne in pri ohlajanju natezne napetosti.



Slika 2.35: Analiza termičnih napetosti v večfazni keramiki

Vir: lasten

7 Mehanizmi izboljšanja mehanskih lastnosti keramike

Za večino materialov, tako krhkih kot žilavih, velja, da so notranji defekti vzrok za porušitev ob zunanji obremenitvi. Ob defektih se namreč ustvarijo koncentracije (konice) napetosti in ko je zunanja obremenitev tako velika, da ustvarjene napetosti ob defektu prekoračijo trdnost materiala, pride do razpoke, ki pri krhkih materialih vodi h katastrofalnemu prelomu. Pri žilavih materialih se konice napetosti otopijo s plastično deformacijo, pri krhkih materialih pa začetna razpoka raste, dokler se material ne poruši. Zato predstavlja temelj vseh mehanizmov izboljšanja lomne žilavosti keramike povečanje potrebne energije za širjenje oziroma rast razpoke. Glavni mehanizmi oziroma načini, s katerimi lahko to dosežemo, so: *izboljšanje tehnologije izdelave, izločevalno (precipitacijsko) utrjanje, transformacijsko (premensko) utrjanje, spreminjanje smeri širjenja razpoke in mehanizem vezanja razpok.*

Osnovni princip povečanja trdnosti keramike je zmanjšanje števila in velikosti defektov, ob katerih se ustvarjajo konice napetosti v fazi izdelave keramičnega materiala. Ti defekti so običajno pore, nekoherentni vključki, nečistoče ali namerno dodane druge faze, izločki nečistoč po mejah med zrn, nehomogenosti v sestavi in velikosti zrn, napetosti zaradi toplotne anizotropije različno orientiranih zrn in mikrorazpoke. Želja po zmanjšanju notranjih defektov zahteva *razvoj novih tehnologij izdelave* začetnih prahov z veliko čistostjo in spremenjene postopke stiskanja in sintranja (vroče izostatsko stiskanje, hitro žganje pri visokih temperaturah /angl. fast firing/, sintranje ob krmiljeni konstantni

hitrosti krčenja /angl. rate controled sintering/ in iskrno plazemsko sintranje /angl. spark plasma sintering/).

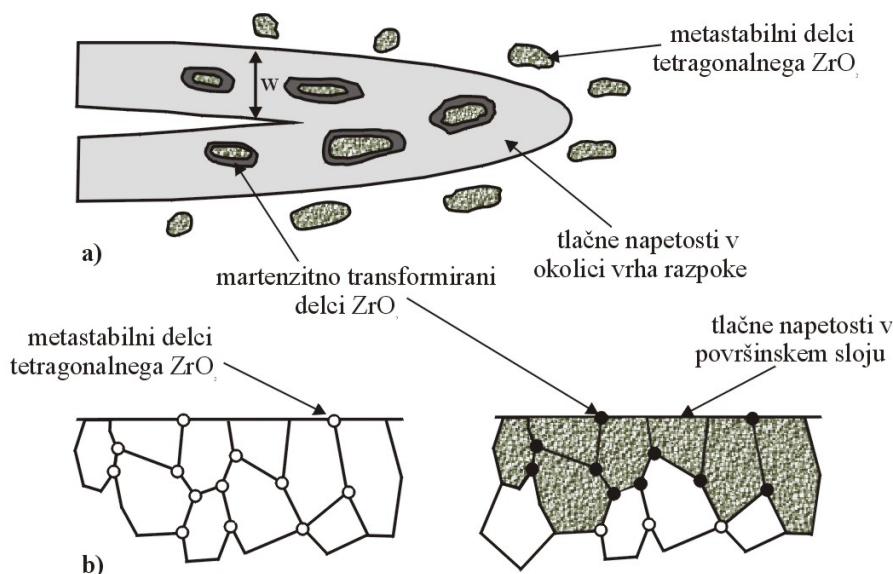
Za izboljšanje trdnostnih lastnosti keramike lahko uporabimo tudi *izločevalno (precipitacijsko) utrjanje*. Princip takšnega utrjanja je znan že iz teorije utrjanja kovinskih materialov in temelji na ustvarjanju notranjih tlačnih napetosti ob izločkih, ki se izločijo iz prenasičene trdne raztopine pri toplotni obdelavi. Zelo pomemben mehanizem izboljšanja trdnostnih lastnosti keramike predstavlja tudi t. i. *transformacijsko (premensko) utrjanje*, kjer izkoriščamo martenzitno fazno premeno ZrO_2 iz visokotemperaturne tetragonalne v nizkotemperaturno monoklinsko fazo, ki je vezana z veliko prostorninsko ekspanzijo ($\Delta V \sim 3,5\%$). Temperatura fazne premene pri ohlajanju je odvisna od velikosti delcev ZrO_2 , od deleža stabilizatorjev, kot so Y_2O_3 , MgO ali CaO , ter od notranjih napetosti, ki preprečujejo fazno premeno. Z ustrezno tehnologijo je možno zadržati delce ZrO_2 v metastabilni tetragonalni obliki tudi pri sobni temperaturi, tako da premeno vzbudi šele zunanja napetost. Pri tem nastanejo velike tlačne napetosti okoli premenskih delcev, del zunanje napetosti pa se porabi za samo premeno in za tvorbo mikrorazpok, ki poleg tega zavirajo tudi katastrofalno napredovanje preloma ob konici nateznih napetosti (Slika 2.36). Nekajkratno povečanje trdnosti in odpornosti proti širjenju razpoke transformacijsko (premensko) utrjene keramike dokazuje učinkovitost tega načina utrjanja. Razširjeno deformacijsko območje zmanjša intenziteto napetosti na vrhu razpoke K_{IC} s tako imenovanim zaščitnim faktorjem K_s , tako da na vrhu razpoke velja:

$$K_{vrh} = K_a - K_s \quad (2.54)$$

Če je področje pred vrhom razpoke širine w in vsebuje enakomerno porazdeljeno premensko fazo s prostorninskim deležem V_f , ki se v coni premeni, je vrednost zaščitnega faktorja:

$$K_s = A' V_f \varepsilon^T \sqrt{w}, \quad (2.55)$$

kjer je A' konstanta z dimenzijo 1 odvisna od oblike cone pred vrhom razpoke, ε^T pa je deformacija zaradi premene.



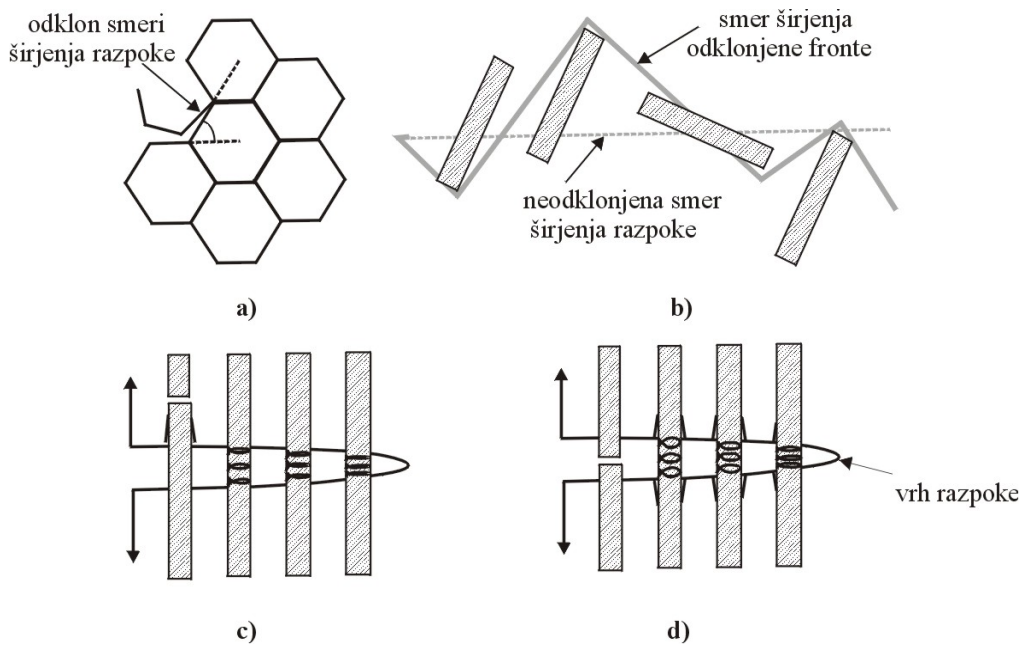
Slika 2.36: Premenska cona pred vrhom razpoke (a); nastanek tlačnih napetosti v površinskem sloju z martenzitno premeno tetragonalnih metastabilnih delcev ZrO_2 (b)

Vir: lasten

Kot kažejo rezultati poskusov, je lomna žilavost polikristalne keramike večja kot pri monokristalih iste kemijske sestave. Tako je vrednost K_{IC} za monokristal Al_2O_3 približno $2,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, medtem ko je vrednost za polikristalni Al_2O_3 blizu $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Podobno je lomna žilavost stekla približno $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, medtem ko je lomna žilavost steklokeramike enake kemijske sestave blizu $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Glavni vzrok za takšno večjo lomno žilavost polikristalov je **odklon širjenja razpoke v smeri vzdolž mej med zrnji**, kot je to prikazano na sliki 2.37 a in b. V polikristalnem materialu se zaradi spremembe širjenja razpoke v smeri vzdolž mej med zrnji povprečna vrednost intenzitete napetosti na konici razpoke zmanjša. Zaradi odklona smeri rasti razpoke napetost ne deluje več v smeri pravokotno na ravnino razpoke, ampak pod nekim kotom Φ v odvisnosti od usmerjenosti mejne površine. Za takšen primer velja, da je napetost na konici razpoke (σ_{vrh}) odvisna od zunanje obremenitve (σ_{dej}) in od kota odklona Φ :

$$\sigma_{vrh} \cong \left(\cos^3 \frac{\Phi}{2} \right) \sigma_{dej} \quad (2.56)$$

Ob dejstvu, da je kot odklona Φ običajno nekaj deset stopinj (pogosto je po vrednosti blizu 45°), sledi iz enačbe, da se lomna žilavost polikristalnega materiala poveča na $\sim 1,25$ % njene vrednosti za monokristal.



Slika 2.37: Shematičen prikaz izboljšanja lomne žilavosti z mehanizmom spreminjanja smeri širjenja razpoke vzdolž mej (a) in utrjevalne faze (b) ter prikaz mehanizma vezanja razpok brez dekohezije (c) in z njo (d) na mejni površini vlakno/matica

Vir: lasten

Pri **mehanizmu vezanja razpoke** je izboljšana trdnost keramike rezultat povezovanja prostih površin razpoke za njenim ustjem z močnimi utrjevalnimi fazami – vlakni (Slika 2.37c in d). Del vlaken, ki povezuje prosti površini razpoke, deluje z močnimi vezalnimi silami na površini razpoke in s tem zmanjša napetost na ustju razpoke. Vlakna, ki omogočajo takšno vrsto utrjanja, so lahko zelo različna (kratka vlakna – viskerji, kontinuirna vlakna ...). Delovanje teh vlaken med utrjanjem si lahko zamišljamo kot razpenjanje majhnih vzmeti, vpetih na površine razpoke, ki med obremenitvijo preprečujejo odpiranje razpoke in prevzemajo energijo obremenitve na področju, kjer material ni zvezen. S tem se koncentracija napetosti na vrhu razpoke močno zmanjša. Lomno žilavost takšnega keramičnega kompozita, v katerem poteka elastično raztezanje vlaken utrjevalne faze ob delni dekoheziji na mejni površini utrjevalna faza/matica, lahko zapišemo z izrazom:

$$K_{IC} = \sqrt{Y_c G_m + \sigma_f^2 \left(\frac{r \cdot V_f \cdot Y_c \cdot \gamma_f}{12 \cdot Y_f \cdot \gamma_i} \right)}, \quad (2.57)$$

kjer predstavljajo indeksi c , m in f kompozit, matico in vlakno; parametri Y , V in σ_f so modul elastičnosti, prostorninski delež in trdnost vlaken; r je polmer vlaken, G_m je žilavost matice, γ_f/γ_i pa predstavlja razmerje med energijo zloma vlaken in matice. Enačba kaže, da lomna žilavost narašča z:

- naraščajočim prostorninskim deležem utrjevalne faze,
- naraščajočim razmerjem Y_c/Y_f ,
- naraščajočim razmerjem γ_f/γ_i (to pomeni, da žilavost narašča z zmanjšanjem moči vezave na mejni površini vlakno/matica).

8 Viskoelastične lastnosti polimernih materialov

Termoplasti se pod temperaturo steklastega prehoda T_g **obnašajo elastično** (kot toga trdna telesa), medtem ko se nad temperaturo tališča T_m obnašajo kot **viskozna talina**. V vmesnem območju med T_g in T_m kažejo **viskoelastično obnašanje**. V tem območju vplivajo na velikost deformacije poleg obremenitve še čas trajanja obremenitve in viskoznost materiala, slednja pa je odvisna od temperature. Ali bo v materialu, ki se obnaša viskoelastično, obremenitev povzročila drsenje verig in plastično deformacijo, je odvisno od časa in od hitrosti deformacije. Če obremenjujemo termoplast počasi z majhno napetostjo (majhna hitrost deformacije), imajo verige čas drseti druga mimo druge. Če ga obremenimo sunkovito, z veliko napetostjo (velika hitrost deformacije), do drsenja ne more priti in material se obnaša krhko. Poznavanje viskoelastičnega obnašanja nam pomaga pri določanju deformacij pri termoplastih in omogoča, da ga oblikujemo v uporabne izdelke.

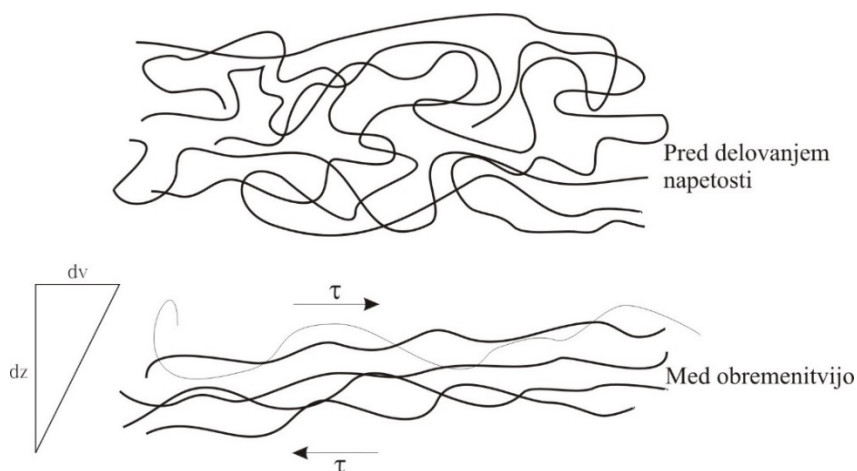
Pri **viskozem tečenju** (Slika 2.38) povzroči strižna napetost drsenje polimernih verig druge ob drugo s tokom, kjer prisotnost hitrostnega gradienta (dv/dz) povzroči zamik verig. Velikost zamika je odvisna od viskoznosti materiala. Viskoznost polimerov opišemo z enačbo:

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz}, \quad (2.58)$$

kjer je τ strižna napetost, ki povzroča drsenje sosednjih verig in dv/dz gradient hitrosti, ki nam pove, kako hitro se verige premikajo relativno druga na drugo. Vpliv temperature na viskoznost polimera je podan z izrazom:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left\{ \frac{Q_\eta}{RT} \right\} \quad (2.59)$$

kjer je η_0 konstanta, Q_η pa aktivacijska energija, povezana s sposobnostjo drsenja verig. Pri višjih temperaturah ima polimer manjšo viskoznost in se zato lažje deformira.



Slika 2.38: Viskočni tok polimernih verig

Vir: lasten

Pri polimernih materialih je viskoznost odvisna od gibljivosti, geometrije in velikosti intermolekulskih sil. Razvejanost verig, zamreženje, polarnost, vodikove vezi, veliki substituenti in drugi vplivi, ki slabšajo gibljivost verig, povzročajo veliko viskoznost in posledično zvišajo termoplastom T_g .

Da bi viskoelastično obnašanje lažje razumeli, si najprej oglejmo modele, ki opisujejo elastično, viskozno in vmesne oblike obnašanja materiala.

Idealizirano elastično obnašanje ponazorimo z **vzmetnim (Hookovim) modelom**. Raztezek je v času delovanja napetosti σ_1 konstanten (Slika 2.39b). Ko napetost neha delovati, se vzmet povrne v prvotno lego. S tem odda vso prejeto energijo. Ta model opisuje obnašanje polimernih materialov pri temperaturi T_g . Raztezek je pri tem enak:

$$\gamma_e = \frac{\tau}{G} \quad (2.60)$$

kjer je γ_e elastična deformacija, τ strižna napetost in G strižni modul.

Viskozno obnašanje opišemo z **batnim (Newtonovim) modelom**. Pri tem modelu imamo v tekočini (newtonska tekočina – viskoznost se ji ne spreminja) bat. Reža med batom in posodo omogoča dvigovanje bata. Batni model ponazarja deformacije zaradi viskoznega toka idealne newtonske tekočine. Ko uporabimo silo, se začne bat premikati skozi tekočino, rega med batom in valjem pa prepušča tekočino. Bat se premika, dokler deluje sila, hitrost premikanja pa je sorazmerna uporabljeni sili in obratno sorazmerna viskoznosti tekočine, torej velja:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau, \quad (2.61)$$

kjer je η viskoznost in τ strižna napetost. Sledi, da je deformacija pri viskoznem tečenju linearna funkcija časa:

$$\gamma_v = \frac{\tau}{\eta} \cdot t. \quad (2.62)$$

Ko sila preneha delovati, se bat brez dodatnega delovanja sile ne povrne v prvotno stanje, (Slika 2.39c). Model ponazarja viskozno obnašanje talin termoplastov nad temperaturo T_m . Z zaporedno vezavo idealnega elastičnega in viskoznega modela dobimo t. i. **zaporedni (Maxwellov) model**, ki ponazarja obnašanje polimernih materialov pod stalno obremenitvijo. Začetna trenutna obremenitev povzroči takojšnjo elastično deformacijo, časovno trajajoča obremenitev pa omogoča viskozni tok, ki povzroči viskozno deformacijo (Slika 2.39d). Celotna deformacija je vsota elastične in viskozne deformacije:

$$\gamma_z = \gamma_e + \gamma_v, \quad (2.63)$$

kjer je γ_z deformacija zaporednega modela, γ_e elastična deformacija in γ_v viskozna deformacija. Po razbremenitvi se deformacija zmanjša za elastični del.

Z vzporedno vezavo idealnega elastičnega in viskoznega modela dobimo t. i. **vzporedni (Voigtov – neelastični) model**, ki ponazarja neelastično, dušeno obnašanje polimernih materialov. Trenutna sila ne povzroči takojšnje elastične deformacije. Hitrost deformacije določa viskoznost tekočine in raztezanje traja, dokler raztezek ni enak elastični deformaciji vzmeti:

$$\gamma_n = \gamma_e = \gamma_v. \quad (2.64)$$

Ko sila preneha delovati, se želi vzmet povrniti v prvotno lego, temu pa se upira bat in tako določa hitrost vračanja v to lego (guma, termoplasti med T_g in T_m). V praksi to vidimo kot razpenjanje makromolekul v določenem času, za povrnitev v začetno stanje pa mora preteči tudi določen čas – relaksacijski čas (Slika 2.39e). Ker je celotna napetost pri tem modelu enaka:

$$\tau_n = \tau_e + \tau_v = G \cdot \gamma + \eta \cdot d\gamma/dt \quad (2.65)$$

in je v trenutku, ko prenehamo delovati z zunanjo silo, ta izraz enak nič ($G \cdot \gamma + \eta \cdot d\gamma/dt = 0$), dobimo z ločitvijo spremenljivk in integriranjem od γ_0 pri $t = 0$ do γ_k pri $t = t_k$ izraz za izračun spreminjanja velikosti deformacije med relaksacijo od začetne deformacije γ_0 pri $t = 0$ do končne deformacije γ_k po poljubnem času t_k :

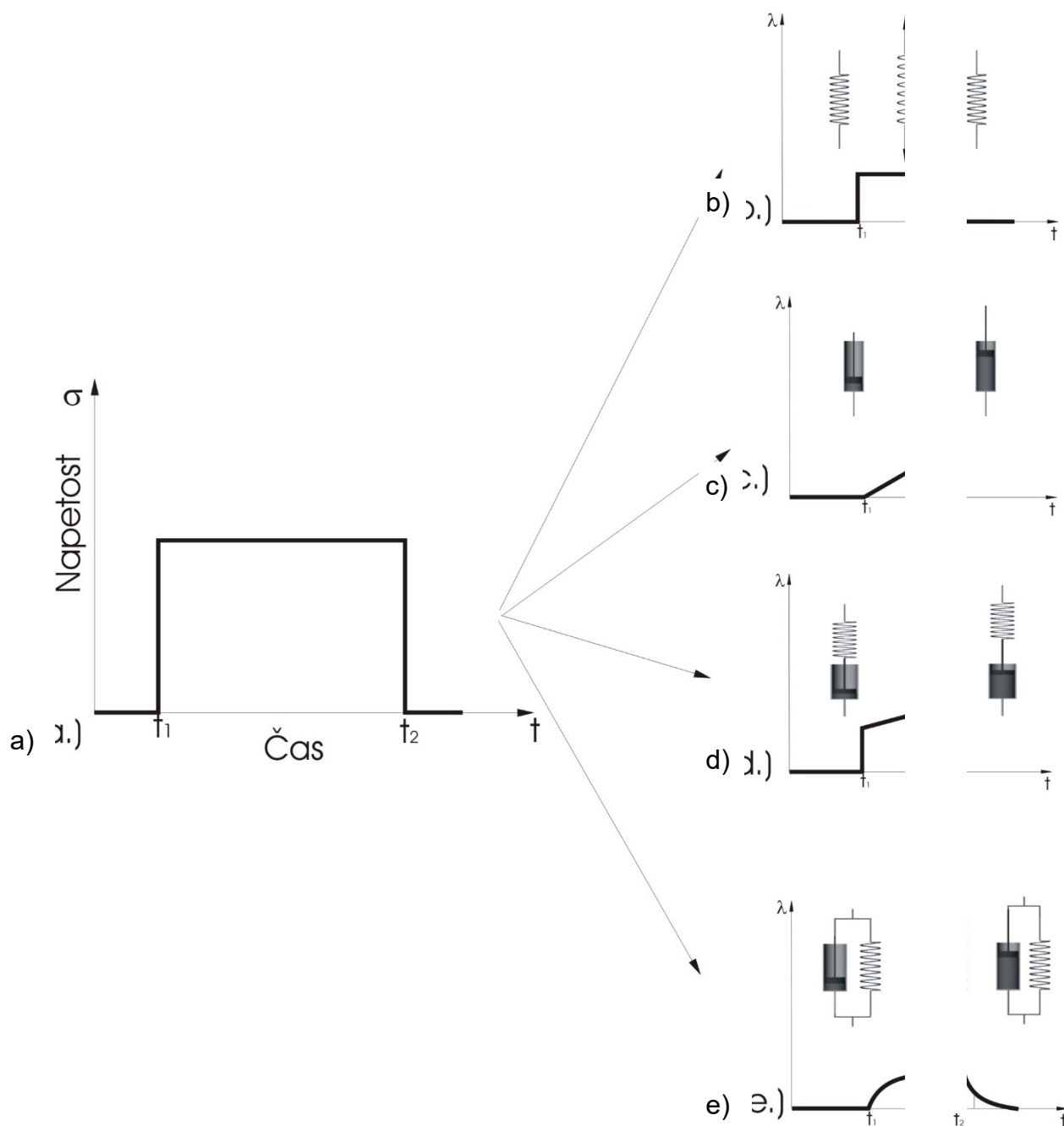
$$\gamma_k = \gamma_0 \exp(-G \cdot t/\eta). \quad (2.66)$$

Konstanto $\lambda = \eta/G$ imenujemo relaksacijski čas. Če želimo med relaksacijo izračunati odmik od začetnih dimenzij materiala (dimenzij pred obremenitvijo), moramo upoštevati raztezek pred popuščanjem napetosti:

$$\gamma_r = \gamma_0 - \gamma_0 \exp(-G \cdot t/\eta). \quad (2.67)$$

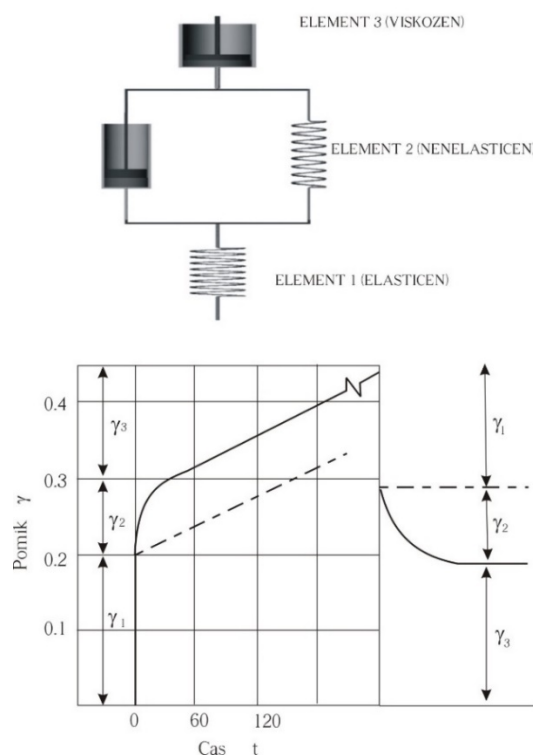
Z zaporedno vezavo vzmetnega, batnega in neelastičnega modela dobimo univerzalni **viskoelastični model**, ki ga lahko uporabljamo za vse polimerne materiale (Slika 2.40a). Viskoelastični raztezek γ takšnega modela je enak vsoti raztezkov posameznih elementov: elastičnega, neelastičnega in viskoznega ($\gamma = \gamma_e + \gamma_n + \gamma_v$). Elastičen in neelastičen raztezek sta reverzibilna, ko napetost popusti, viskozni raztezek pa je trajen (Slika 2.40b).

Viskoelastičnost nam pomaga razumeti tudi **udarno žilavost** polimerov. Pri zelo velikih deformacijskih hitrostih (na primer pri preskusu udarne žilavosti po Izodu) ni dovolj časa, da bi verige drsele in omogočile plastično deformacijo. Zato se v teh razmerah termoplasti obnašajo krhko in imajo majhno udarno žilavost. Polimeri imajo zato prav tako kot kovine temperaturo *prehoda* iz krhkega v žilav lom. Pri višjih temperaturah so polimeri bolj duktilni, saj se verige lažje premikajo.



Slika 2.39: Odziv vzmetnega (b), batnega (c), zaporednega (d) in vzporednega (e) modela na konstantno časovno obremenitev (a)

Vir: lasten



Slika 2.40: Viskoelastični model (a) in odziv modela na časovno konstantno obremenitev (b)

Vir: lasten

Napetostna relaksacija

Polimer lahko izpostavimo tudi konstantni deformaciji. Na začetku je potrebno uporabiti določeno napetost, da dosežemo neko deformacijo. Pri kovinah ali keramiki bi za ohranjanje te (nespremenjene) deformacije potrebovali točno določeno napetost pri dovolj nizki temperaturi. Ker pa polimerne verige viskozno tečejo druga ob drugi, se napetost, shranjena v polimernem materialu, ne ohrani. Temu pravimo *napetostna relaksacija* in je podobno kot lezenje posledica viskoznega obnašanja polimerov. Mogoče najbolj znan primer takšnega obnašanja je gumen trak – elastika (elastomer), ki ga uporabimo za spenjanje stvari (na primer knjige). Na začetku je napetost v elastiki velika in se tesno/čvrsto prilega predmetom. Po nekaj tednih je njena deformacija sicer nespremenjena (še vedno ovija predmete), vendar se je napetost v njej zmanjšala in se ne ovija več tako čvrsto – je ohlapna in jo lahko nadalje raztegujemo. Hitrost, s katero se napetost zmanjšuje, je povezana z *relaksacijskim časom* – λ , ki je značilna lastnost polimera.

Napetost v polimeru po času t je:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (2.68)$$

kjer je σ_0 začetna napetost. Relaksacijski čas pa je odvisen od viskoznosti in temperature:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_\eta}{RT}\right) \quad (2.69)$$

kjer je λ_0 konstanta. Napetosti se hitreje relaksirajo pri višjih temperaturah in pri polimerih z manjšo viskoznostjo.

Primer določitve začetne napetosti v polimeru

Trak iz poliizoprena naj bi spel jeklene palice in jih držal spete 1 leto. Če je napetost v traku manjša od 10 MPa, ne bo držal palic tesno skupaj. Ugotovimo začetno napetost, s katero moramo poliizoprenski trak raztegniti, preden ga natakemo na jeklene palice. Poskusi so pokazali, da se začetna napetost 7 MPa zmanjša na 6,85 MPa v 6 tednih. Čeprav bo deformacija elastomera konstantna, se bo sčasoma napetost relaksirala. Da ugotovimo relaksacijski čas polimera, uporabimo enačbo za relaksacijo napetosti in rezultate poskusov:

$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$ oziroma $6,85 = 7,0 \cdot \exp\left(-\frac{6}{\lambda}\right)$. Sledi: $-\frac{6}{\lambda} = \ln\left(\frac{6,85}{7,0}\right) = \ln(0,98) = -0,0202$ in tako dobimo: $\lambda = \frac{6}{0,0202} = 297$ tednov.

Oliizopren je torej potrebno precej raztegniti, da ga natakemo na palice in jih bo čez eno leto še zmeraj držal skupaj z napetostjo 10 MPa.

$$10 = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{52}{297}\right) = \sigma_0 \cdot \exp(-0,175) = 0,839 \cdot \sigma_0 \text{ oziroma: } \sigma_0 = \frac{10}{0,839} = 11,9 \frac{MN}{m^2}$$

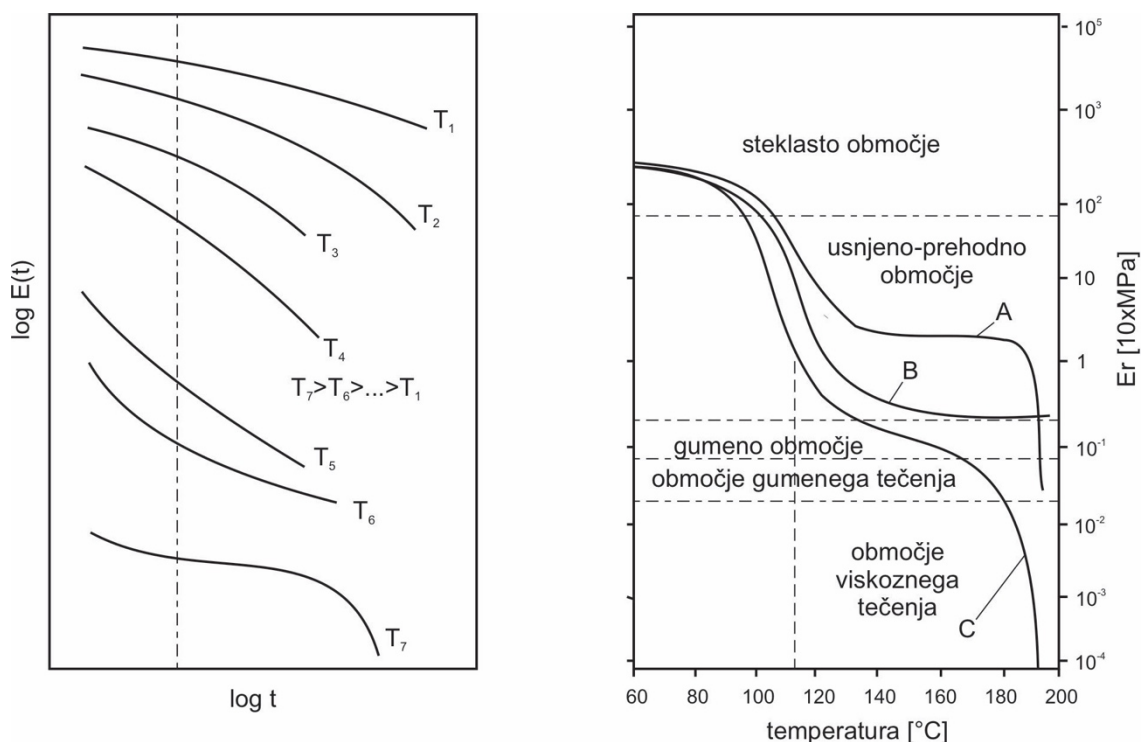
Viskoelastično obnašanje polimernega materiala ovrednotimo z ugotovitvijo **sprostitutvenega modula** E_r . Vzorec med preizkusom hitro deformiramo do predhodno določene (majhne) deformacije ε_0 . Nato merimo napetost kot funkcijo časa, ki je potrebna za ohranjanje te deformacije:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}. \quad (2.70)$$

Sprostitutveni modul je odvisen tudi od temperature, pri kateri merimo. Zato moramo za popolno poznavanje viskoelastičnega obnašanja polimernega materiala meriti **izotermični**

sprostitutveni modul v širokem temperaturnem območju. Krivulje v diagramu $E_r - t$ za različne temperature nam kažejo, da sprostivni modul pri določeni temperaturi s časom pada in se z naraščajočo temperaturo pomika k manjšim vrednostim. Vpliv temperature na relaksacijski modul običajno prikažemo s spreminjanjem modula v odvisnosti od temperature, pri čemer vzorec na vsaki temperaturi zadržujemo enak čas t_0 ($E_r(t_0) - T$). V splošnem, kot je to prikazano za amorfen termoplast na sliki 2.41, ločimo na tej krivulji (krivulja A) več območij, od katerih vsako določa posebno – značilno obnašanje polimernega materiala. V prvem – **steklastem območju** – je material tog in krhek. Sprostivni modul E_r je v prvem približku neodvisen od temperature. V drugem – **prehodnem območju** – pade E_r v ozkem temperaturnem območju (~ 20 °C) za več redov velikosti. Tretje področje imenujemo **gumeno območje**. Polimerni material se obnaša kot guma; na deformacijo vplivata tako elastična kot viskozna komponenta – viskoelastično obnašanje. Naslednje, četrto področje, je **območje gumenega tečenja** in peto, zadnje področje na krivulji imenujemo **območje viskoznega tečenja**, kjer sprostivni modul E_r zelo hitro pada.

Spreminjanje E_r je seveda odvisno tudi od zgradbe materiala. Kristalinični termoplasti (krivulja B na sliki 2.41) nimajo gumenega obnašanja, ampak se sprostivni modul postopoma zmanjšuje do strmega padca v bližini tališča. Takšno obnašanje je značilno tudi za kovine in kristalno keramiko. V viskoelastičnem modelu prevladuje v tem primeru elastična komponenta γ_e . Ker termoplasti niso popolnoma kristalizirani, je njihovo obnašanje med krivuljama A in B, ki sta prikazani na sliki 2.41. Zamreženi polimerni materiali (krivulja C) imajo vedno veliko viskoznost, saj zamreženje preprečuje viskozni tok. So trdi in krhki pod temperaturo T_g ter manj viskozno neelastični kot nezamreženi termoplasti med T_g in T_m (zamreženi polimerni materiali – duroplasti nimajo tališča in pri njih ne obstoja T_m ; pri določeni, dovolj visoki temperaturi, razpadejo).

Slika 2.41: Prikaz E_r-t (a) in E_r-T (b) za različne polimerne materiale

Vir: lasten

Drug način za ovrednotenje viskoelastičnega obnašanja polimernih materialov predstavlja opredelitev **modula lezenja** (E_l). Lezenje je pojav, pri katerem se material deformira pri napetostih, ki so nižje od napetosti tečenja. Pri polimerih je to opazno že pri običajnih temperaturah. To je temperaturno odvisen pojav, saj vrednost modula E_l z dvigom temperature pada. Pri teh preizkusih obremenimo vzorec s konstantno napetostjo pri določeni temperaturi (σ_0) in merimo spreminjanje mere vzorca glede na čas (Slika 2.42). Rezultat takšnega preizkusa je časovno odvisen modul lezenja:

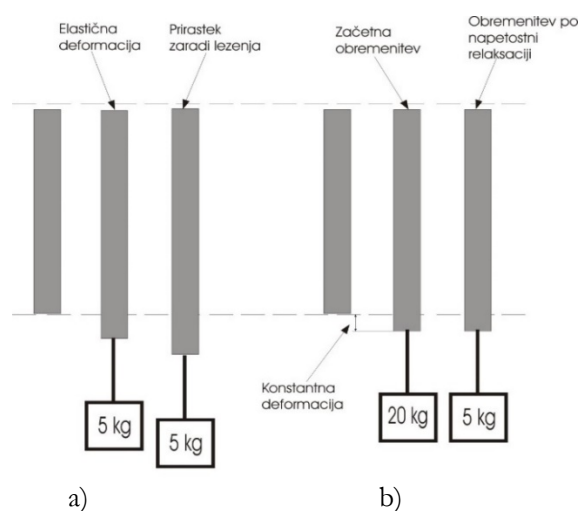
$$E_{l(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}. \quad (2.71)$$

Druga metoda za predstavitev pojava lezenja je, da merimo deformacijo kot funkcijo časa in uporabljene napetosti (Slika 2.43). Vpliv časa na krivulje lezenja po navadi predstavimo kot:

$$\varepsilon(t) = \alpha \cdot t^n, \quad (2.72)$$

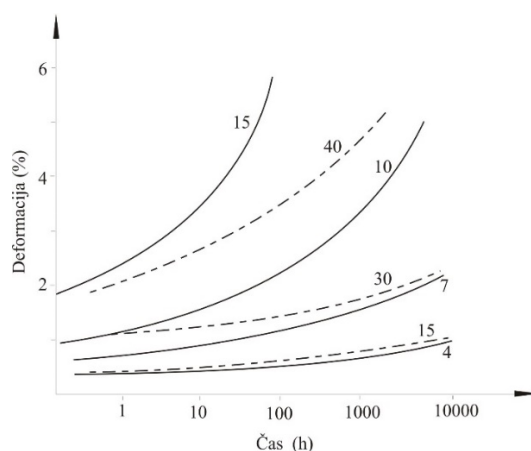
kjer je $\varepsilon(t)$ časovno odvisna deformacija, a in n pa sta konstanti za določeno napetost in temperaturo. Če poznamo največjo dovoljeno deformacijo med pričakovano dobo trajanja nekega izdelka, lahko izračunamo največjo napetost, ki jo ta lahko prenese.

Tretji način opisovanja lezenja in obnašanja pri visokih temperaturah je *temperatura ukrivljenja* pod obremenitvijo. To je temperatura, pri kateri se pojavi deformacija palice iz polimera pod standardno obremenitvijo. Visoka temperatura ukrivljenja kaže na dobro odpornost proti lezenju in omogoča, da primerjamo med seboj različne polimere. Temperature ukrivljenja za različne polimere so podane v tabeli 2.4, ki daje vrednosti temperature, potrebne za ukrivljanje pod konstantno obremenitvijo 1,82 MPa na sredini palice, ki je podprta na dveh mestih, ki sta 100 mm narazen.



Slika 2.42: Primerjava lezenja (a) in napetostne relaksacije (b)

Vir: lasten



Slika 2.43: Krivulje lezenja za akrilat (PMMA) (črtkana črta) in polipropilen (polna črta) pri 20 °C in različnih napetostih (MPa)

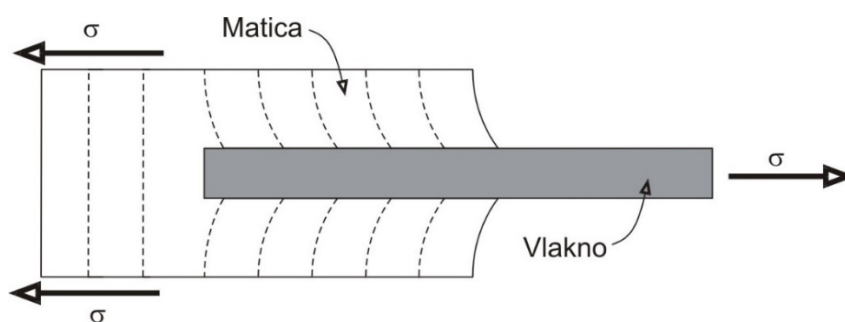
Vir: lasten

Tabela 2.4: Temperatura ukrivljenja za izbrane polimere za napetost 1,82 MPa

POLIMER	TEMP. UKRIVLJENJA (°C)
<i>poliester</i>	40
<i>polietilen z ultra veliko gostoto (HDPE)</i>	40
<i>polipropilen (PP)</i>	60
<i>fenolna smola</i>	80
<i>poliamid (6,6-najlon)</i>	90
<i>polistiren (PS)</i>	100
<i>polioksimetilen (ACETAL)</i>	130
<i>poliamid-imid</i>	280
<i>epoksidna smola</i>	290

9 Načrtovanje lastnosti kompozitov

Napetost, s katero je natezno obremenjena matica kompozita, utrjenega z vlakni (σ_0), se zaradi kemijske vezi na mejni površini matica/vlakno prenese na vlakno. Posledično se na tej mejni površini pojavi strižna napetost τ . Zaradi kemijske povezanosti na mejni površini in zaradi različnih modulov elastičnosti obeh faz (matice in vlaken) se deformacija matice spreminja s prečno oddaljenostjo od vlakna in tudi vzdolž vlakna (Slika 2.44). Velikost napetosti, ki se pri tem prenese z matice na vlakno, je odvisna od jakosti kemijske vezi na mejni površini in od dolžine vlaken. Matica se v okolici vlakna strižno deformira, na koncih vlaken pa ni prenosa napetosti z matice na vlakna.



Slika 2.44: Prenos napetosti z matice na vlakno

Vir: lasten

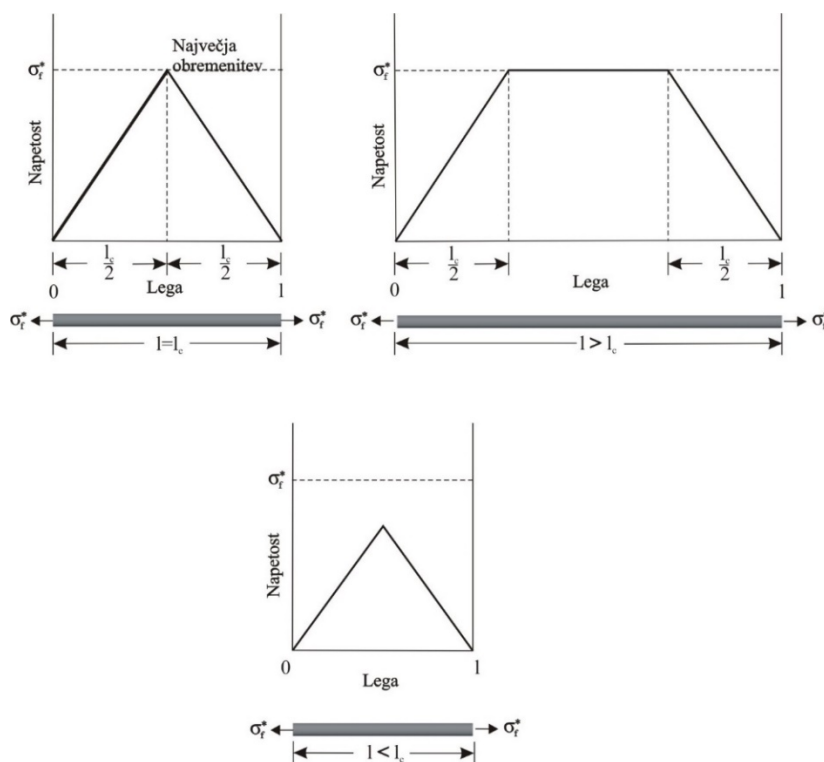
Napetost, ki se prenese z matice na vlakno, narašča z oddaljenostjo od koncev vlaken in doseže pri določeni oddaljenosti "x" največjo vrednost ($\sigma_{max} = \sigma_0$). Če je dolžina vlakna (l) enaka $2x$, je σ_{max} dosežena točno na polovici dolžine vlakna. Dolžino $l = 2x$ imenujemo zato kritična dolžina vlakna (L_c). Kritična dolžina je odvisna od premera vlaken ($d = 2r$),

natezne trdnosti vlaken (σ_f) in od jakosti kemijske vezi na meji matica/vlakno oziroma od strižne trdnosti matice (τ_c), če privzamemo, da je jakost kemijske vezi na mejni površini enaka ali celo večja od strižne trdnosti matice. Ob poznavanju teh parametrov lahko izračunamo kritično dolžino vlaken:

$$L_c = d \cdot \sigma_f / \tau_c . \quad (2.73)$$

Če delujemo na kompozit s $\sigma = \sigma_f$ in je $l = L_c$, se doseže σ_f točno na sredini vlakna (Slika 2.45). Z naraščanjem jakosti kemijske vezi narašča hitrost povečevanja napetosti na enoto dolžine vlakna oziroma se poveča kot a in kritična dolžina vlaken se skrajša. Če je $l > L_c$, postaja utrjanje z vlakni še uspešnejše, saj narašča dolžina segmenta vlakna, ki je obremenjeno z $\sigma = \sigma_f$. Nasprotno velja, da postaja utrjanje z vlakni manj uspešno, če je $l < L_c$, saj na nobenem segmentu dolžine vlakna ne dosežemo napetosti σ_f .

Vlakna z dolžino $l > 15L_c$ imenujemo kontinuirna vlakna, tista, katerih dolžina je manjša ($l < 15L_c$), pa imenujemo diskontinuirna vlakna. Vlakna, ki so krajša od L_c , ne omogočajo večjega prenosa napetosti. Pravimo, da navidez ni prenosa napetosti. S temi vlakni dosežemo majhno utrjanje in to so praktično že kompoziti, utrjeni z delci. Smisel izdelave teh kompozitov je v doseganju drugih kombinacij lastnosti.



Slika 2.45: Porazdelitev napetosti po vlaknu v odvisnosti od dolžine vlaken in jakosti kemijske vezi

Vir: lasten

Vidimo, da mehanske značilnosti z vlakni utrjenih kompozitov niso odvisne le od lastnosti matice in vlaken ter deleža posamezne faze, ampak tudi od narave mejnih površin in od tega odvisne stopnje, do katere se delujoča zunanja obremenitev skozi matico in preko kemijske vezi na meji matica/vlakno prenese na vlakna.

Posebnost kompozitov je, da se lahko nekatere njihove največje teoretično dosegljive vrednosti lastnosti, posebno mehanske, izračunajo vnaprej. Tudi pri kompozitih s kontinuirnimi vlakni lahko mehanske lastnosti načrtujemo in jih določamo v odvisnosti od orientacije vlaken glede na zunanjo silo.

Oglejmo si najprej primer, kako lahko izračunamo trdnost in modul elastičnosti kompozita, utrjenega z dolgimi vlakni, ki so vsa usmerjena v smer, delovanja zunanje sile na kompozit (Slika 2.46a). Izpeljava velja za pogoj, da sta sestavini trdno povezani (idealna kemijska vez na mejni površini), da imata enaki Poissonovi števili in da se obe sestavini oziroma kompozit pod vplivom zunanje sile raztegneta enako. Deformacije kompozita in obeh sestavin so v vzdolžni smeri enake (indeksi c , f in m pomenijo kompozit, vlakno in matico, v pa vzdolžno smer):

$$\varepsilon_{cv} = \varepsilon_f = \varepsilon_m = \frac{N}{l_0} \quad (2.74)$$

Če je obremenitev tolikšna, da se obe sestavini deformirata le elastično, sta napetosti v vlaknih in matici enaki:

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f \ ; \ \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m \quad (2.75)$$

Obremenitev na kompozit se razdeli na vlakna in matico:

$$F_{cv} = F_f + F_m = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m \quad (2.76)$$

(A_c , A_f , A_m so prerezi kompozita, vlaken in matice), kar lahko zapišemo tudi kot:

$$\sigma_a \cdot A_a = [E_f \cdot A_f + E_m \cdot A_m] \cdot \varepsilon_{cv} = E_a \cdot \varepsilon_a \cdot A_a \quad (2.77)$$

iz te enačbe pa lahko izrazimo modul elastičnosti kompozita:

$$E_{cv} = \frac{\sigma_{cv}}{\varepsilon_{cv}} = E_f \cdot \frac{A_f}{A_{cv}} + E_m \cdot \frac{A_m}{A_{cv}}. \quad (2.78)$$

Pri določeni dolžini kompozita so razmerja prerezov enaka prostorninskim deležem sestavin. Zato se izraz lahko zapiše v obliki:

$$E_a = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m = E_f \cdot V_f + E_m [1 - v_f] \quad (2.79)$$

kjer je $V_f + V_m = V_c = 1$ (V_f , V_m in V_c so prostorninski deleži vlaken, matice in kompozita). Enačba pove, da velja za modul elastičnosti kompozita E_c pri obremenitvi kompozita v smeri vlaken pravilo mešanic, tj. da je E_c odvisen od modula elastičnosti in prostorninskega deleža obeh sestavin (krivulja A na sliki 2.47).

Ob upoštevanju Hookovega zakona dobimo za trdnost kompozita v smeri vlaken izraz, ki kaže, da velja tudi za ta parameter pravilo zmesi:

$$\sigma_a = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot [1 - V_f] \quad (2.80)$$

V drugem primeru, pri obremenitvi kompozita v pravokotni smeri na vlakna (Slika 2.46b), se mehanske lastnosti izračunajo po kriteriju enakih napetosti oziroma pravilu, ki velja za zaporedno vezane sestavine. V tem primeru je namreč v obeh sestavinah – vlaknih in matici – napetost enaka:

$$\sigma_m = \sigma_f = \sigma_c, \quad (2.81)$$

razteg kompozita pa je enak vsoti raztegov sestavin:

$$\Delta b_c = \Delta b_m + \Delta b_f. \quad (2.82)$$

Če prejšnji izraz delimo z začetno širino kompozita (b_c), dobimo na levi strani specifični raztezek kompozita v prečni smeri:

$$\varepsilon_{\varphi} = \frac{\Delta b_c}{b_c} = \frac{\Delta b_m}{b_c} + \frac{\Delta b_f}{b_c}. \quad (2.83)$$

Desno stran enačbe lahko preuredimo:

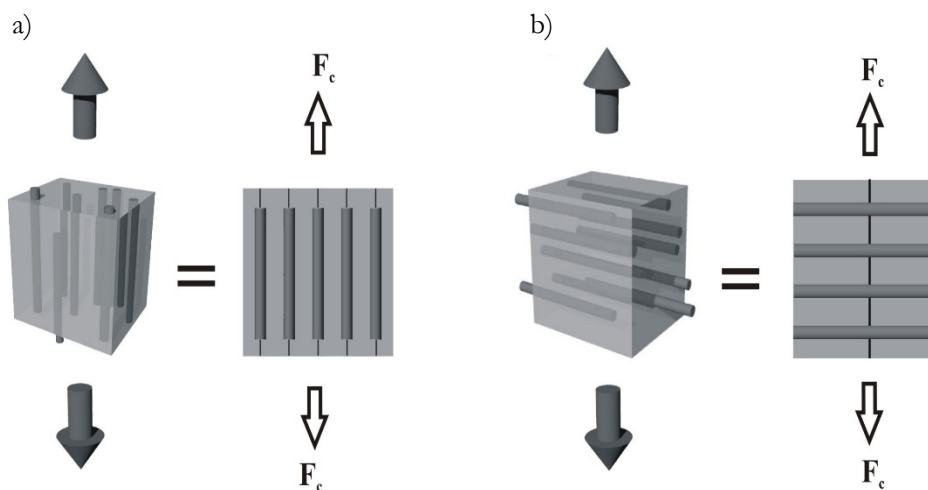
$$\varepsilon_{\varphi} = \frac{\Delta b_c}{b_c} = \frac{\Delta b_m}{b_m} \cdot \frac{b_m}{b_c} + \frac{\Delta b_f}{b_f} \cdot \frac{b_f}{b_c} = \varepsilon_m \frac{b_m}{b_c} + \varepsilon_f \frac{b_f}{b_c}. \quad (2.84)$$

Ker so pri konstantnem prerezu kompozita razmerja širin vlaken in matice s širino kompozita enaka prostorninskemu deležu sestavin ($V_f = b_f/b_c$; $V_m = b_m/b_c$), lahko prejšnji izraz poenostavimo v znano obliko, ki kaže, da velja pri obremenitvi kompozita v prečni smeri na vlakna pravilo mešanic za specifični raztezek – ε_c je odvisen od specifičnega raztezka in prostorninskega deleža obeh sestavin:

$$\varepsilon_{\varphi} = \varepsilon_f \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot (1 - V_f). \quad (2.85)$$

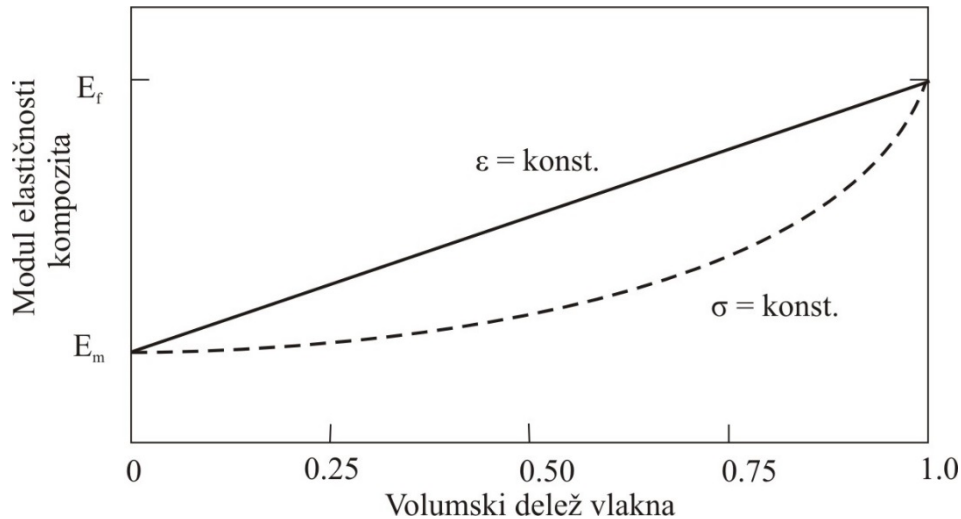
Z upoštevanjem Hookovega zakona dobimo za modul elastičnosti kompozita, obremenjenega v prečni smeri na vlakna, naslednji izraz (krivulja B na sliki 2.47):

$$E_{\varphi} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot V_f + E_f \cdot (1 - V_f)}. \quad (2.86)$$



Slika 2.46: Vzdolžna oziroma vzporedna (a) in prečna oziroma zaporedna (b) obremenitev kompozita, utrjenega s kontinuirnimi vlakni.

Vir: lasten



Slika 2.47: Spreminjanje modula elastičnosti kompozita, utrjenega s kontinuirnimi vlakni v odvisnosti od prostorninskega deleža vlaken pri vzdolžni (A) in prečni (B) obremenitvi.

Vir: lasten

Primer izračuna potrebnega prostorninskega deleža vlaken v kompozitu s kontinuirnimi vlakni

V kompozitih, v katerih je duktilna matica utrjena z vlakni, sta zanimiva dva prostorninska deleža vlaken: najmanjši (V_m) in kritični (V_{kr}). Najmanjši prostorninski delež vlaken je tisti, pri katerem že pride do veljave utrditev kompozitnega materiala z vlakni. Od tega deleža dalje je trdnost kompozita krmiljena s trdnostjo vlaken, pri manjšem deležu pa porušitev vlaken ni vzrok porušitvi kompozitnega materiala, ker je matica zaradi deformacijske utrditve sposobna prenesti večjo obremenitev. Kritičen prostorninski delež vlaken je tisti, pri katerem doseže trdnost kompozitnega materiala trdnost nearmirane maticе. Ker želimo z izdelavo kompozita doseči boljše trdnostne lastnosti, kot jih ima matica, je smiselno izdelovati kompozite s prostorninskim deležem vlaken, večjim od kritičnega.

Ugotovimo sedaj obe prostornini za primer kompozita, utrjenega z visokotrnostnimi, krhkimi vlakni in duktilno matico, ki se v plastičnem področju deformacijsko utrjuje (Slika 2.48). Če tak kompozit obremenimo vzdolžno, je njegova trdnost podana z že znanim izrazom:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f), \quad (2.87)$$

Krivuljo σ - ϵ kompozita lahko razdelimo v dve območji (območje I in območje II). V prvem območju se vlakna in matica deformirajo elastično, zato je ta del krivulje linearen.

Pri nadaljnjem naraščanju obremenitve se vlakna še vedno deformirajo elastično, matica pa plastično z deformacijskim utrjanjem. Krivulja σ - ε je zato v tem drugem področju še vedno praktično linearna, vendar z zmanjšanim naklonom. V trenutku, ko so vlakna v kompozitu obremenjena do največje napetosti (σ_{fu}), pri kateri pride do zloma vlaken deformiranih do ε_f , je matica z natezno trdnostjo σ_{mu} obremenjena do napetosti σ_m in je trdnost kompozita podana z izrazom:

$$\sigma_c = \sigma_{fu}V_f + \sigma_m(1 - V_f), \quad (2.88)$$

kar je v diagramu σ - V_f na sliki 8.4 podano s črto A–B. Ko se vsa vlakna zlomijo, se celotno breme prenese na matico in napetost, pri kateri se bo kompozit s pretrganimi vlakni porušil, podaja enačba:

$$\sigma_c = (1 - V_f)\sigma_{mu}, \quad (2.89)$$

ki je na sliki 8.4 predstavljena s krivuljo C–D. Če pričakujemo utrditev kompozitnega materiala zaradi vlaken, mora veljati v trenutku porušitve vseh vlaken naslednji odnos:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m(1 - V_f) \leq (1 - V_f)\sigma_{mu}. \quad (2.90)$$

Ko sta izraza na desni strani enačbe enaka, vsebuje kompozit najmanjši prostorninski delež vlaken. Na sliki 2.49 je to v točki E, kjer se črti A–B in C–D sekata. Tako dobimo za najmanjši prostorninski delež vlaken izraz:

$$V_{min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m}{\sigma_{fu} + \sigma_{mu} - \sigma_m}. \quad (2.91)$$

Vidimo, da se z naraščanjem trdnosti vlaken najmanjši prostorninski delež vlaken zmanjšuje.

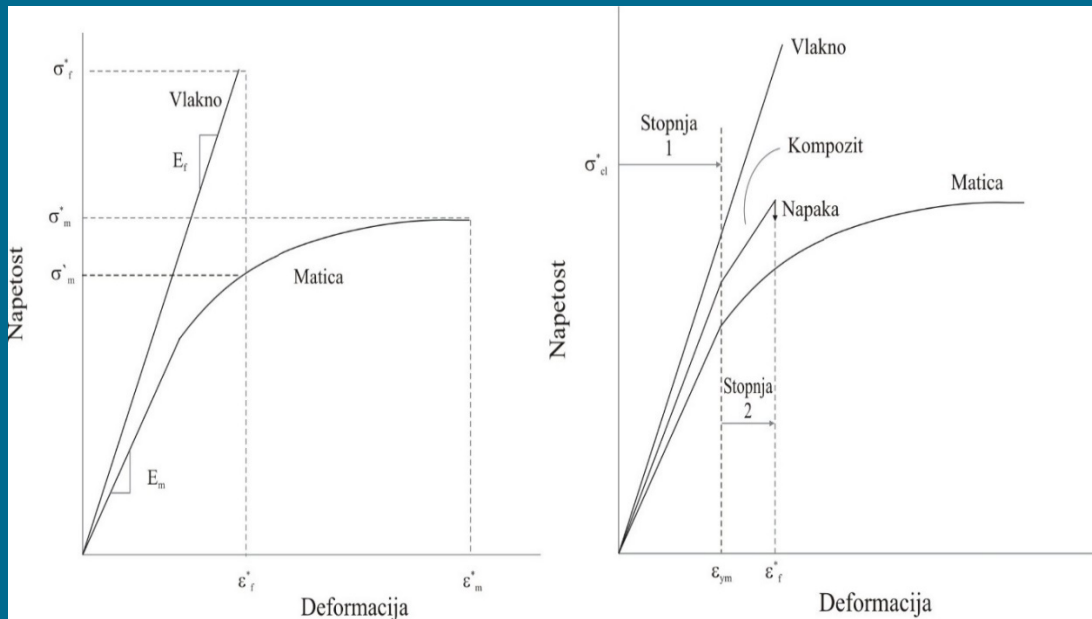
Ker je pri kritični prostornini trdnost kompozita enaka trdnosti nearmirane matice, velja za takšno situacijo:

$$\sigma_f V_f + \sigma_m(1 - V_f) = \sigma_{mu} \quad (2.92)$$

in dobimo kritično prostornino:

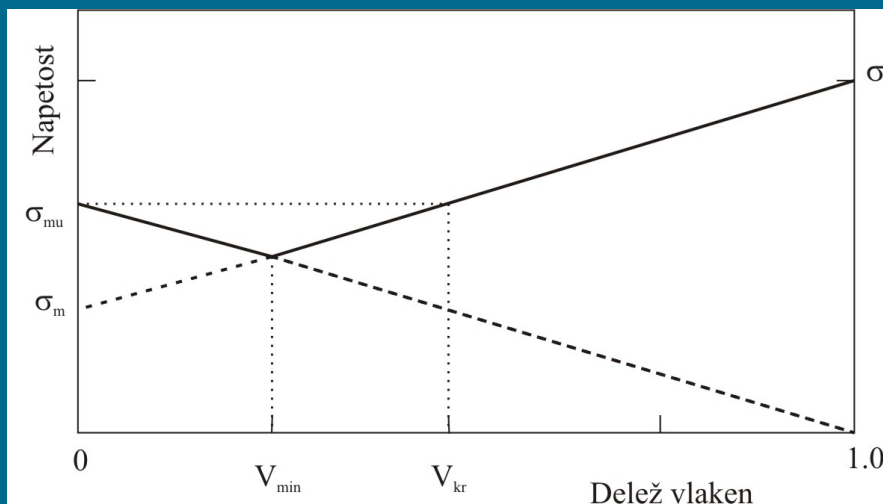
$$V_{kr} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m}{\sigma_{fu} - \sigma_m}. \quad (2.93)$$

Kritična prostornina se povečuje z naraščanjem sposobnosti matice, da se deformacijsko utrjuje. Iz enačb tudi vidimo, da je vedno $V_{min} < V_{kr}$.



Slika 2.48: Shematičen prikaz krivulje σ - ϵ za sestavini kompozita (a) in za kompozit (b)

Vir: lasten



Slika 2.49: Določitev najmanjšega in kritičnega deleža vlaken

Vir: lasten

Kriterij izbire ustrezne matice

Dobra lastnost pravilno načrtovanih kompozitov pride do izraza pri pretrganju vlaken. Če tak kompozit obremenimo z napetostjo, ki preseže σ_{fu} nekaterih vlaken, le-ta počijo. Del elastične energije, ki se pri tem, ko vlakno počí, sprosti, se porabi za nastanek nove površine na vlaknih, višek pa omogoča širjenje razpoke. Naloga matic pri tem je, da s

svojim plastičnim tečenjem absorbirajo (porabijo) višek energije in zadušijo širjenje. Energijska bilanca je zato eden od osnovnih kriterijev za načrtovanje primernih sestavin kompozita (izbira ustrezne matice za določena, izbrana visokotrnostna vlakna).

Ko izberemo vlakna, lahko ugotovimo W_{el} , ki se sprosti, ko se vlakno pretrga. Vlakna so namreč običajno visokotrnostna, ki se zlomijo v elastičnem območju, tako da lahko za sproščeno elastično energijo ob pretrgu zapišemo:

$$W_{el} = \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{2}. \quad (2.94)$$

Energija novonastalih površin je določena z izrazom:

$$W_p = 2\gamma A = \sigma_c^2 \frac{a_c}{E}, \quad (2.95)$$

kjer je γ površinska energija, a_0 razdalja med atomi v kristalni mreži vlakna in E modul elastičnosti vlakna.

Če od sproščene elastične energije (W_d) odštejemo energijo, ki se porabi za tvorbo nove površine na pretrganih vlaknih (W_p), dobimo energijsko razliko ΔW , ki jo mora matica absorbirati s plastičnim tečenjem ob vlaknu (W_{ab}). Matica, ki tega ni sposobna (kadar je $W_{ab} < \Delta W$), ne more preprečiti nastanka in širjenja razpoke.

Dodatna literatura k temu poglavju

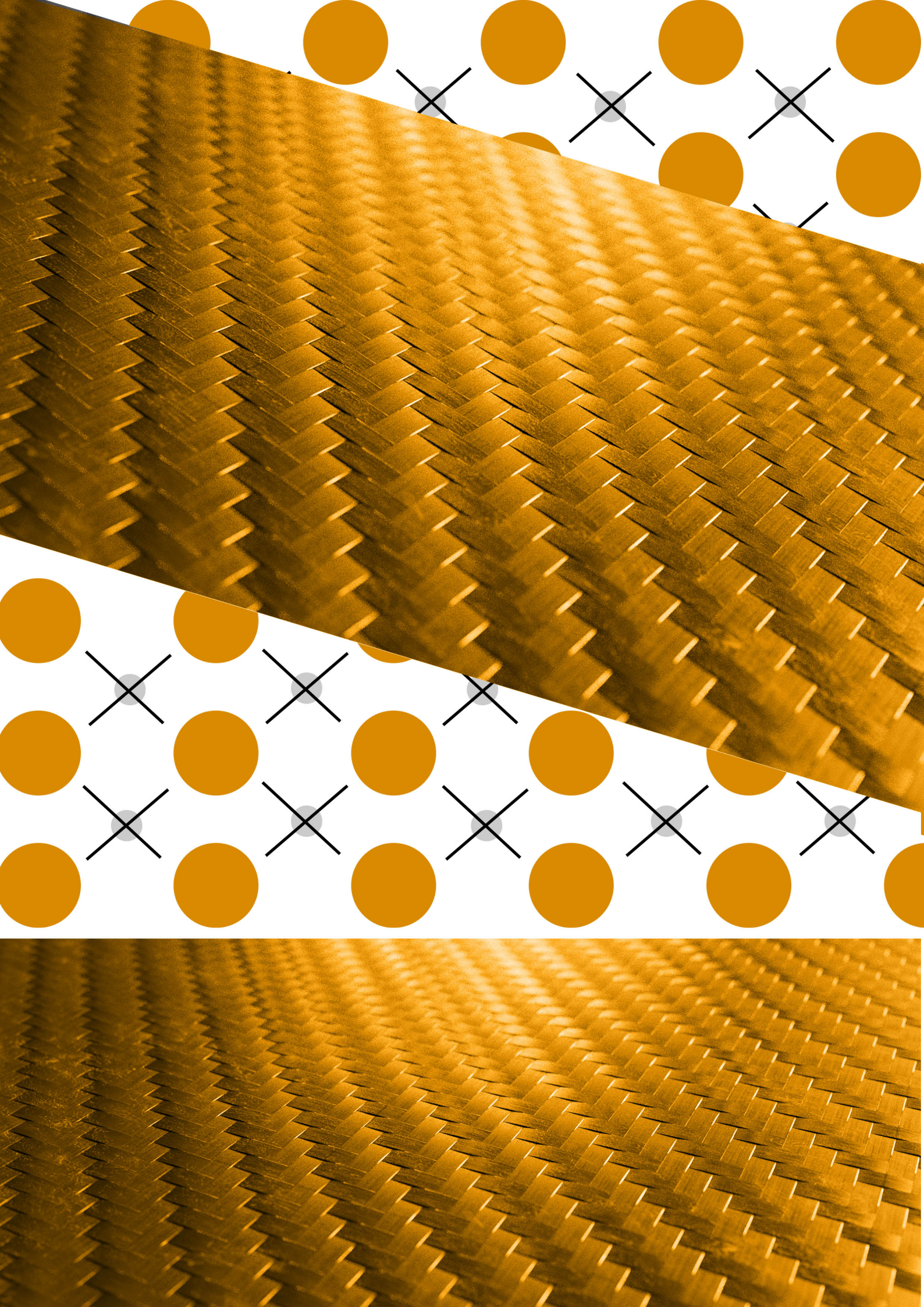
- [1] Frost H. J., Ashby M. F.: Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [2] Turner S.: Creep of Polymeric Materials, Elsevier Science, Oxford, 2001.
- [3] Dieter G. E.: Mechanical Metallurgy sI Metric Edition, McGraw-Hill, Singapore, 1988.
- [4] Kosec L.: Kompoziti, KZT, letnik 28, št. 1–2, str. 19–24, 1994.
- [5] Tuma J. V.: Mehanske lastnosti kovin, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana, 2002.
- [6] Vodopivec F.: Kovine in zlitine, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana, 2002.
- [7] Marinković V.: Fizikalna Metalurgija II, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, 1999.
- [8] Drobnyak Đ.: Fizička Metalurgija, Univerza u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981.
- [9] Courtney T. H.: Mechanical Behaviour of Materials, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [10] Davidge, R. W.: Mechanical Behavior of Ceramics, Cambridge University Press, New York, 1979.
- [11] Kelly A., Macmillan, N. H.: Strong Solids, 3th edition, Clarendon Press, Oxford, England, 1986.



Poglavje III IZBRANI PRIMERI KONSTRUKCIJSKIH MATERIALOV

Vsebina

- 1 Posebna jekla v strojništvu
- 2 Lahke zlitine
- 3 Konstrukcijska keramika
- 4 Keramična stekla
- 5 Polimerni materiali



1 Posebna jekla v strojništvu

Ta jekla imajo zelo dobre mehanske lastnosti oziroma se odlikujejo s specifičnimi lastnostmi. Te dosežemo s spremembo kemijske sestave in/ali s posebnimi oblikami oziroma postopki toplotne ali termomehanske obdelave.

1.1 Martempering jekla

V splošnem je zaradi različne hitrosti ohlajanja po prerezu vzorca pri kaljenju jekel transformacija $\gamma \rightarrow M$ časovno odvisna. Ker se plašč hitreje ohlaja, nastane tam martenzit (M) prej kot v jedru. Kadar nastaja martenzit v jedru, se skuša volumen transformiranega območja – jedra povečati (pri transformaciji $\gamma \rightarrow M$ je $\Delta V \approx + 4 \%$), vendar togi plašč tega ne dopušča. Plašč izvaja zato na jedro tlačne napetosti, jedro pa na plašč natezne napetosti. Pri martempering jeklih lahko izvedemo postopek toplotne obdelave, kjer jeklo ohladimo od temperature avstenitizacije v solni kopeli, ki ima temperaturo malo nad črto M_s , pri kateri se prične transformacija v martenzit. Na tej temperaturi je potrebno zadržati obdelovanec toliko časa, da se temperaturi jedra in plašča izenačita in ga še pred pričetkom bainitne transformacije ohladiti na sobno temperaturo (Slika 3.1).

Pri martempering postopku, ki ga imenujemo tudi stopenjsko kaljenje ali breznapetostno kaljenje dobimo jekla brez velikih temperaturnih in predvsem strukturnih napetosti. Transformacija poteka po celotnem vzorcu sočasno, kar prepreči nastanek strukturnih napetosti. Zaradi majhnih napetosti odpade pri teh jeklih popušcanje. Same mehanske lastnosti teh jekel pa se po martempering postopku bistveno ne spremenijo.

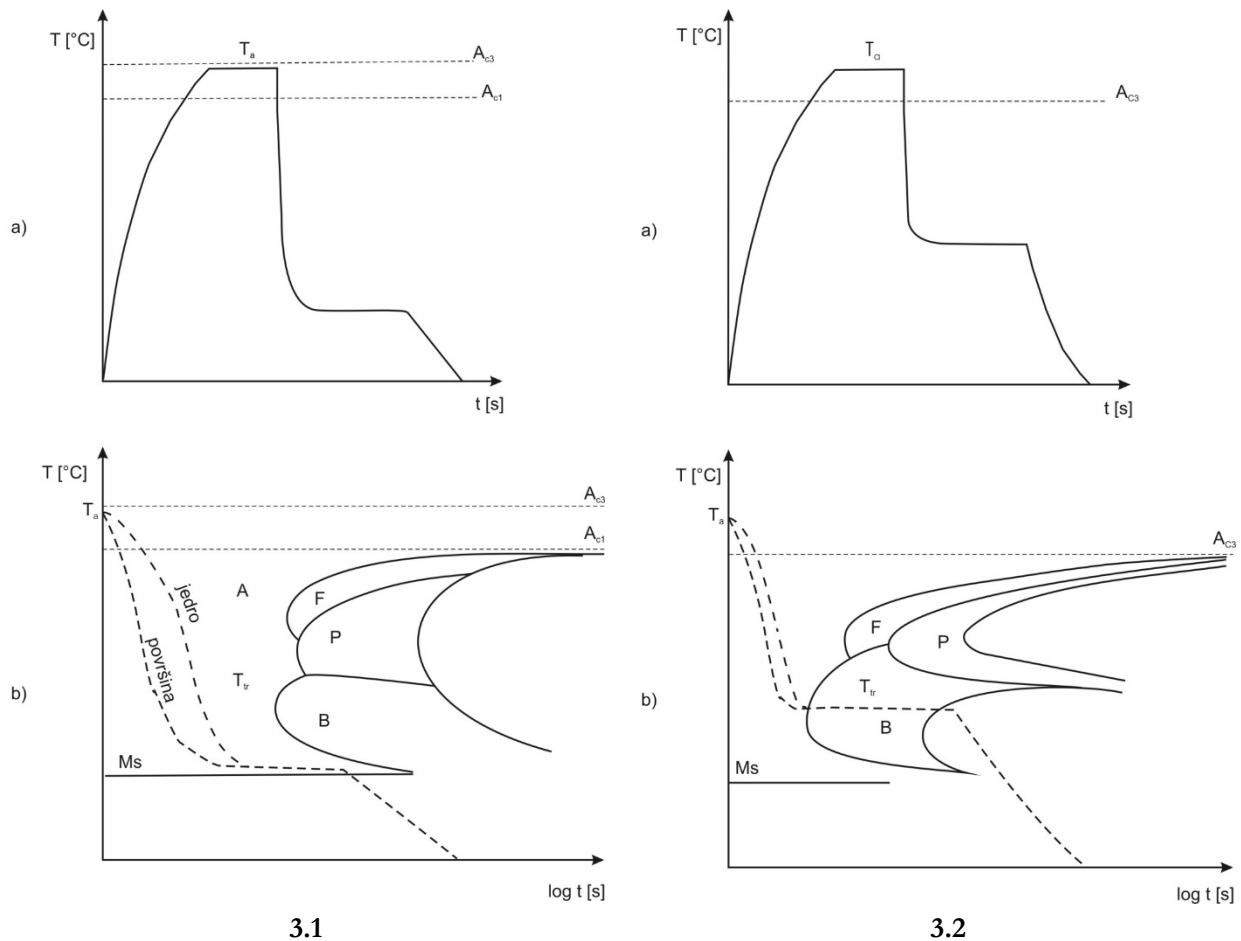
1.2 Austempering jekla

Ta jekla se odlikujejo z najboljšo žilavostjo pri dani trdnosti. Pri austempering postopku, ki ga imenujemo tudi poboljšanje v bainitni stopnji ohladimo jeklo s temperature avstenitizacije v solni kopeli, ki je segreta na temperaturo tik nad M_s črto – pri temperaturi bainitne transformacije. Na tej temperaturi zadržimo jeklo do konca transformacije v bainit (Slika 3.2).

Modificirana oblika austempering postopka je patentiranje. Postopek je sestavljen iz naslednjih faz:

- avstenitizacija,
- deformacija (vlečenje) v območju metastabilnega austenita,
- transformacija v perlitni stopnji,
- ohlajanje na temperaturo okolice.

Po takšnem postopku obdelamo jekla, ki imajo običajno med 0,6–0,9 % C. Mikrostruktura je vlaknasta, ker se zaradi plastične deformacije z evtektidno transformacijo nastali lamilaren perlit razvleče v vlakna. Napetost tečenja je pri teh jeklih zelo blizu natezne trdnosti ($R_{p0,2} \approx R_m$) in doseže vrednosti do 2000 N/mm². Običajno uporabljamo tako izdelan material za visokotrnostno žico – patentirana žica.



Slika 3.1: Shematičen prikaz izvedbe martempering-postopka toplotne obdelave podvevtektoidnega jekla ustrezne sestave v diagramu T-t (a) in v izotermni TTT-diagramu (b)

Vir: lasten

Slika 3.2: Shematičen prikaz izvedbe austempering-postopka toplotne obdelave podvevtektoidnega jekla ustrezne sestave v diagramu T-t (a) in v izotermnem TTT-diagramu (b)

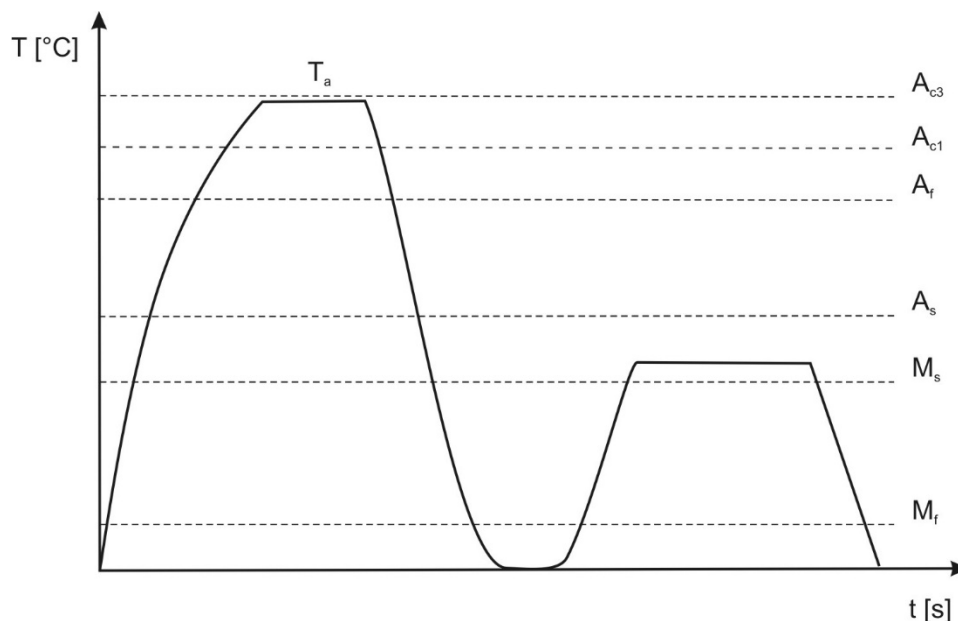
Vir: lasten

1.3 Maraging jekla

Intersticijsko raztopljeni elementi C in N povečujejo trdnost jekla, vendar povzročajo tudi zmanjšanje duktilnosti in povečujejo zarezni učinek v jeklih. Visokotrdnostna jekla, ki nimajo takšnega zmanjšanja duktilnosti, pa lahko dobimo z disperzijsko izločenimi komponentami, ki ne vsebujejo enega od teh dveh elementov.

V jeklih z zelo malim deležem ogljika ter z vsebnostjo Ni 18–22 %, Ti ~ 4 % ter Mo ~ 5 % se bodo pri počasnem ohlajanju iz avstenitnega območja izločale faze Ni_3Ti in Ni_3Mo . Pri počasnem ohlajanju teh jekel se tvori nikljev martenzit, ki je duktilen in ima majhno trdnost zaradi malo ogljika (Slika 3.3). Z naknadnim izločevalnim utrjanjem pri 450–500 °C (maraging proces ali martenzitno staranje) se izločijo disperzni delci Ni_3Ti in

Ni_3Mo velikosti ~ 50 nm in povzročijo utrjevanje jekla. $R_{p0,2}$ takšnih jekel naraste tudi do 2000 N/mm^2 ob še vedno visoki duktilnosti (raztezek $\sim 10 \%$, kontrakcija $30\text{--}60 \%$). Pri teh jeklih imamo tudi majhne spremembe v volumnu med utrjevalnim procesom (bistveno manjše kot pri kaljenju običajnih jekel), tako da so lahko posamezni deli izdelani že na končno dimenzijo pred toplotno obdelavo.



Slika 3.3: Shematičen prikaz toplotne obdelave maraging jekla v diagramu T - t

Vir: lasten

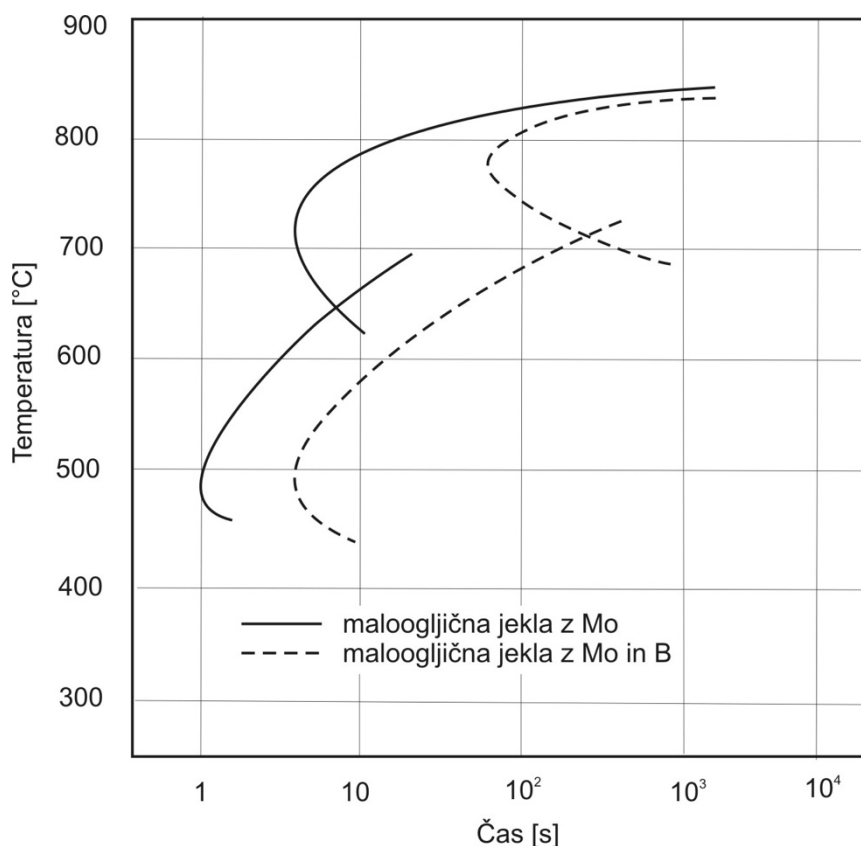
1.4 Borova jekla

V borovih jeklih (z majhnim deležem ogljika), ki jih tudi uvrščamo med posebna jekla, se bor uporablja kot pomemben legirni element v zelo majhnih količinah $0,002\text{--}0,004 \%$.

Topnost borovih atomov je pri vseh temperaturah nižja kot je topnost C ali N v jeklu. To pomeni, da povzroča bor že v zelo majhnih koncentracijah izločevalne efekte.

Prisotnost bora v jeklu preprečuje oziroma zavira tvorbo ferita, medtem ko ima le neznamenit vpliv na perlitno in bainitno transformacijo. Zato imamo pri takšnih jeklih v T - T -diagramih vse bolj ločeno feritno in bainitno območje transformacije in takšna jekla imajo po toplotni obdelavi velik delež bainita. Molibden prav tako zadržuje feritno transformacijo in znižuje temperaturi začetka bainitne B_s in martenzitne M_s transformacije, tako da prisotnost obeh elementov povzroči premike krivulj začetka transformacij v T - T -

diagramu v desno (glej diagram na sliki 3.4) in bainit nastaja že pri ohlajanju na zraku. Vpliv količine bora na natezno trdnost je prikazan v diagramu na sliki 3.5.



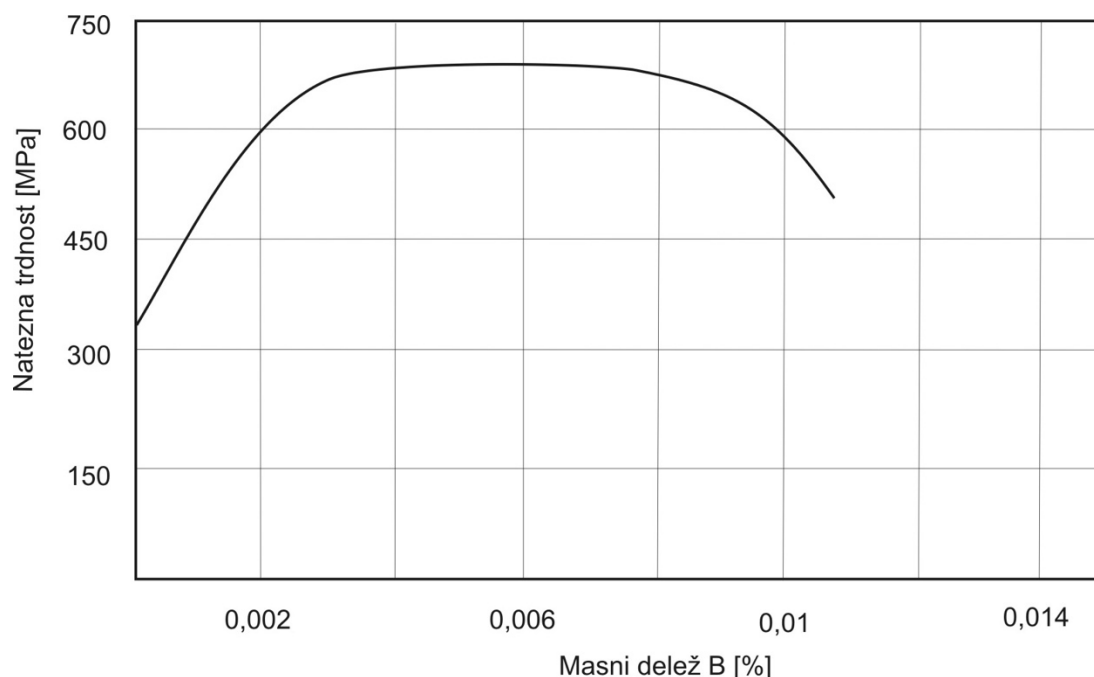
Slika 3.4: Vpliv dodatka bora na pričetek transformacije v perlit in bainit v izotermnem TTT-diagramu

Vir: lasten

Borovi atomi, ki tvorijo intersticijsko trdno raztopino, segregirajo na meje zrn, kjer zasedajo intersticijska mesta in preprečujejo difuzijo ogljika. Tako otežijo nastanek podevtektoidnega ferita med ohlajanjem.

Zaradi majhne vsebnosti ogljika v bainitnih borovih jeklih je takšno jeklo zelo primerno za varjenje in ima visoko trdnost (nad 600 N/mm²). Pri višjih vsebnostih bora (> 0,008 %) se izloča Fe₂B, ki pa ima zelo slab vpliv na utrjanje jekla.

Pri jeklih za cementacijo vpliva bor na hitrost difuzije ogljika, povečuje žilavost cementiranega sloja in zmanjšuje količino zaostalega avstenita v cementiranem sloju. Dodatek bora v jeklih za cementiranje nam nadomesti nekatere elemente (z dodatkom 0,005 % B jeklu z 0,20 % C prihranimo 0,33 % Cr, 0,23 % Mo, 1,83 % Ni, 0,21 % Mn). Z naraščajočo koncentracijo C se vpliv bora zmanjša, kar pospešuje izločanje B iz trdne raztopine.



Slika 3.5: Vpliv vsebnosti bora na natezno trdnost

Vir: lasten

1.5 Ausforming jekla

Ausforming proces vsebuje deformacijo avstenita v metastabilnem območju med krivuljama feritne in perlitne transformacije v TTT-diagramu. Toplotna obdelava, ki jo imenujemo tudi oblikovanje v avstenitni stopnji je shematično prikazana na sliki 3.6. Jeklo z dovolj povečanim območjem metastabilnega avstenita je gašeno s temperature avstenitizacije v to območje, kjer se izvede deformacija, ne da bi omogočili pri tem transformacijo strukture. Deformirano jeklo transformiramo nato v martenzit s kaljenjem na sobno temperaturo. Primerne mehanske lastnosti pa dosežemo s kasnejšim popuščanjem.

Ausforming proces je kontroliran proces, pri katerem imamo znatne deformacije. S tem procesom dosežemo, da se ob velikem narastku trdnosti duktilnost in žilavost ne zmanjšata. Jeklo s 4,7 % Cr, 1,5 % Mo, 0,4 % V, 0,34 % C ima po običajnem kaljenju in popuščanju natezno trdnost $\sim 2000 \text{ N/mm}^2$, z ausforming procesom pa dosežemo vrednosti preko 3000 N/mm^2 .

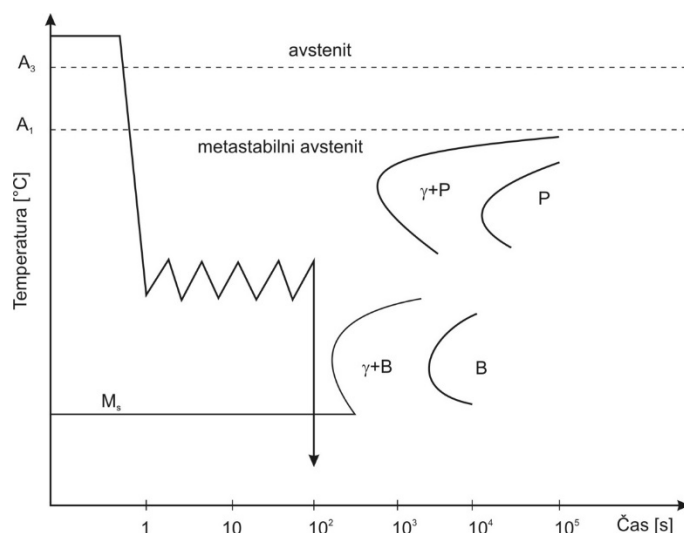
Jekla, ki so primerna za ausforming postopek imajo dodane legirne elemente, ki povečajo območje obstojnosti metastabilnega avstenita in tako pomaknejo krivuljo začetka transformacije v TTT-diagramu v desno. Najbolj uporabljeni legirni elementi v ta namen so Cr, Mo, Ni in Mn. Ob tem je treba upoštevati, da deformacija v področju metastabilnega avstenita pospeši njegovo transformacijo. Zato je potrebno s povišanjem stopnje deformacije povečati količino dodanih legirnih elementov.

Jekla, ki so bila podvržena ausforming procesu, imajo zelo visoko gostoto dislokacij (do 10^{13} cm^{-2}), ki nastanejo deloma med deformacijo v območju metastabilnega avstenita in deloma pri transformaciji v martenzit. Pri deformaciji v območju metastabilnega avstenita (500–600 °C) pride tudi do izločanja karbidov legirnih elementov. Velikost martenzitnih iglic je bistveno manjša kot pri enakem jeklu, ki ga direktno kalimo. To je posledica velike gostote dislokacij, nastalih že v območju metastabilnega avstenita, ki so onemogočene v svojem gibanju s karbidnimi izločki in ki predstavljajo pregrade za širjenje martenzitnih igel.

Visoka stopnja utrjanja je predvsem posledica velike gostote dislokacij in fino dispergiranih karbidnih delcev, ki so z dislokacijami povezani. Fini izločki pa delujejo tudi kot razmnoževalni centri za dislokacije med plastično deformacijo. Bistveni del utrjevalnega procesa je seveda martenzitna transformacija, saj še dodatno poveča gostoto dislokacij in razdeli vsako deformirano avstenitno zrno v veliko število finih martenzitnih igel.

Izboljšanje duktilnosti je predvsem posledica dejstva, da imamo po ausforming procesu martenzit brez dvojčkov, ki pogosto predstavljajo mesta nastanka razpok. Dvojčkov pa ni v mikrostrukturi zato, ker velika gostota pripetih dislokacij povzroči tendenco k anihilaciji dvojčenja. Duktilnost je izboljšana tudi, ker imamo tukaj visoko stopnjo energijske absorpcije pri širjenju razpoke zaradi finih martenzitnih ploščic.

Jekla, ki jih izdelamo po ausforming postopku, uporabljamo predvsem tam, kjer je zahtevana visoka trdnost ob zaželeni čim manjši teži in je cena sekundarni faktor. Tipična aplikacija je šasija za pristajanje (pristajalno ogrodje pri letalih).



Slika 3.6: Shematski prikaz ausforming-procesa

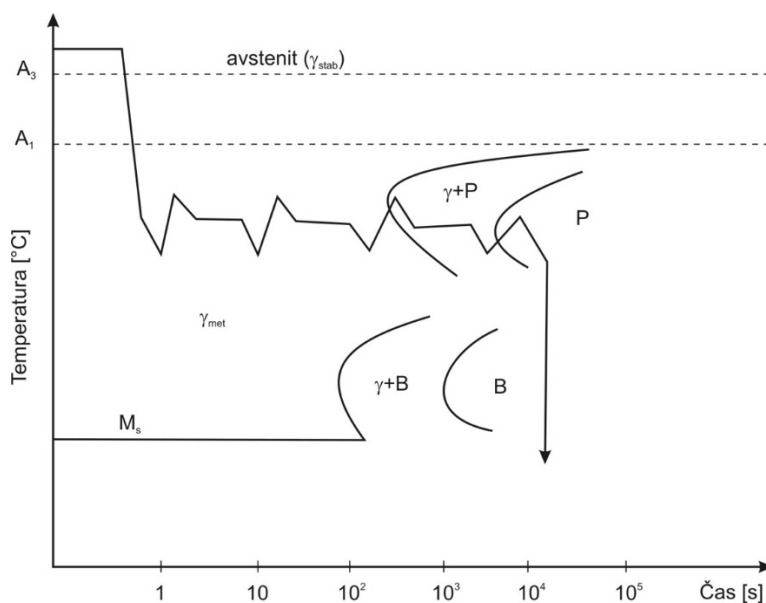
Vir: lasten

1.6 Izoforming jekla

Pri izoforming procesu poteka deformacija v področju metastabilnega avstenita in se nadaljuje v območje transformacije v perlit ter traja tako dolgo, dokler se transformacija avstenita ne zaključi (Slika 3.7). Izoforming proces nam z usmerjeno deformacijo med fazno transformacijo omogoči, da dobimo v strukturi namesto feritno perlitnih agregatov fina feritna podzrna (premer ~ 500 nm) s sferoidizacijskimi delci cementita (~ 25 nm premera), ki se v glavnem nahajajo na trojnih točkah podmej zrn. Takšno toplotno obdelavo imenujemo tudi oblikovanje v perlitni stopnji.

Tako kot pri jeklih za ausforming morajo imeti tudi ta jekla ustrezen TTT-diagram. Potrebno je, da lahko deformacijo izvajamo že v območju metastabilnega avstenita še pred transformacijo. Deformacija mora potekati tudi med transformacijo in trajati tako dolgo, da se transformacija popolnoma zaključi. Z izoforming procesom dosežemo majhen prirastek k trdnosti, vendar pa se tukaj bistveno izboljša žilavost zaradi spremembe velikosti feritnih zrn in zaradi zamenjave lamelnega cementita s sferoidiziranimi delci (spomnimo se, da lamelna morfologija perlita vodi k majhni žilavosti v feritno-perlitnih jeklih, saj imajo lamele Fe_3C -ja zarezan učinek v jeklih).

Da bi z izoforming procesom dosegli znatnejše izboljšanje žilavosti, je potrebno, da deformacija prekorači 70-% redukcijo. Pomembno je tudi, da deformacija poteka v perlitnem transformacijskem območju, kajti enak proces v bainitnem območju vodi k zmanjšanju žilavosti.



Slika 3.7: Shematski prikaz izoforming-procesa

Vir: lasten

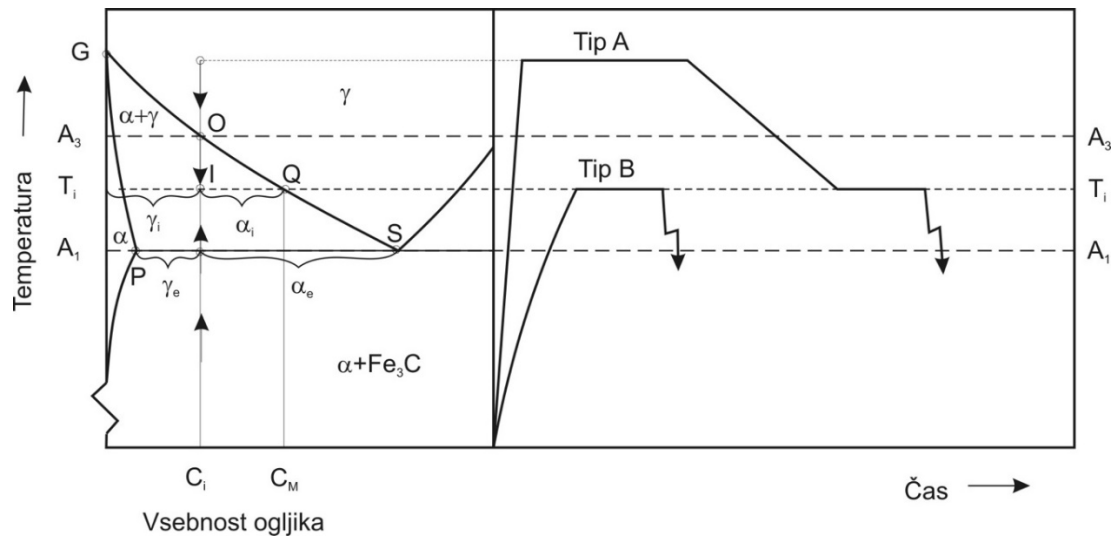
1.7 Dvofazna malolegirana jekla

Visokotrnostna malolegirana jekla dajejo izboljšane trdnostne lastnosti v primerjavi z navadnimi jekli. Vendar pa se ta jekla nerada preoblikujejo, kar povzroča nemalo težav v tistih vejah industrije, kjer se zahteva dobra preoblikovalnost jekla v fazi izdelave in visoka trdnost uporabljenih izdelkov (avtomobilska industrija).

Malolegirana jekla z Mn in Si lahko zadovoljijo tem zahtevam, če jih podvržemo toplotni obdelavi tako, da dobimo feritno matico z 10–20 % martenzita. Takšna jekla imenujemo dvofazna malolegirana jekla. Ta jekla nimajo ostre meje tečenja in imajo relativno majhno $R_{p0.2}$ (300–350 N/mm²), vendar imajo zmožnost hitrega deformacijskega utrjanja. Ta jekla imajo razteznost ~ 30 %, kar daje dobro preoblikovalnost. Po deformacijskem utrjanju se $R_{p0.2}$ v končno oblikovanem produktu dvigne do 700 N/mm². Ta jekla vsebujejo ~ 0,06–0,18 % C, 0,3–1,5 % Mn, 0,3–1,3 % Si in 0,5–1,0 % Cr. Lahko pa so tudi mikrolegirana z V, Nb in Ti.

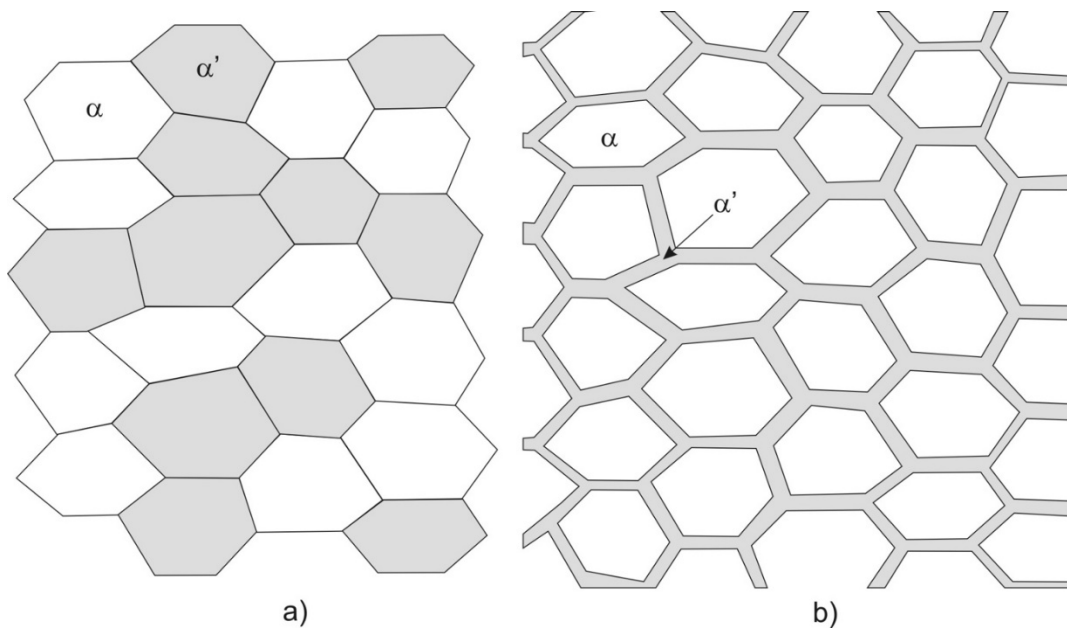
Dvofazno strukturo dosežemo z vmesnim žarjenjem, kjer je jeklo segreto na temperaturo dvofaznega področja ($\alpha+\gamma$) med A_{c1} in A_{c3} . Na tej temperaturi ga zadržimo nekaj minut, da dobimo majhna avstenitna območja, ki so nastala iz ferita in nato jeklo ohladimo s hitrostjo, ki je potrebna, da se nastali avstenit transformira v martenzit. Kot prikazuje slika 3.8, lahko poteka postopek toplotne obdelave na dva načina. Pri postopku A segrejemo jeklo nad črto A_3 in ga iz avstenitnega območje relativno počasi ohladimo v dvofazno

območje $\alpha + \gamma$. Po krajšem držanju na temperaturi T_i v dvofaznem $\alpha + \gamma$ območju pa jeklo kalimo. Pri postopku B segrejemo jeklo direktno v dvofazno območje $\alpha + \gamma$ in ga po krajšem žarjenju na tej temperaturi kalimo. Na sliki 3.9 a in b sta prikazani tudi mikrostrukture, ki ju dobimo po obeh postopkih toplotne obdelave. Pri postopku A dobimo t. i. dupleks dvofazno $\alpha + M$ mikrostrukturo (Slika 3.9a), ki se odlikuje z boljšo razteznostjo. Postopek B pa daje t. i. mrežasto dvofazno $\alpha + M$ mikrostrukturo (Slika 3.9b), ki se odlikuje z večjo trdnostjo.



Slika 3.8: Shematičen prikaz možne toplotne obdelave

Vir: lasten



Slika 3.9: Tipična mikrostruktura dvofaznega jekla, dobljena s toplotno obdelavo po postopku A (a) oziroma po postopku B (b).

Vir: lasten

1.8 Visokotrdnostna mikrolegirana jekla

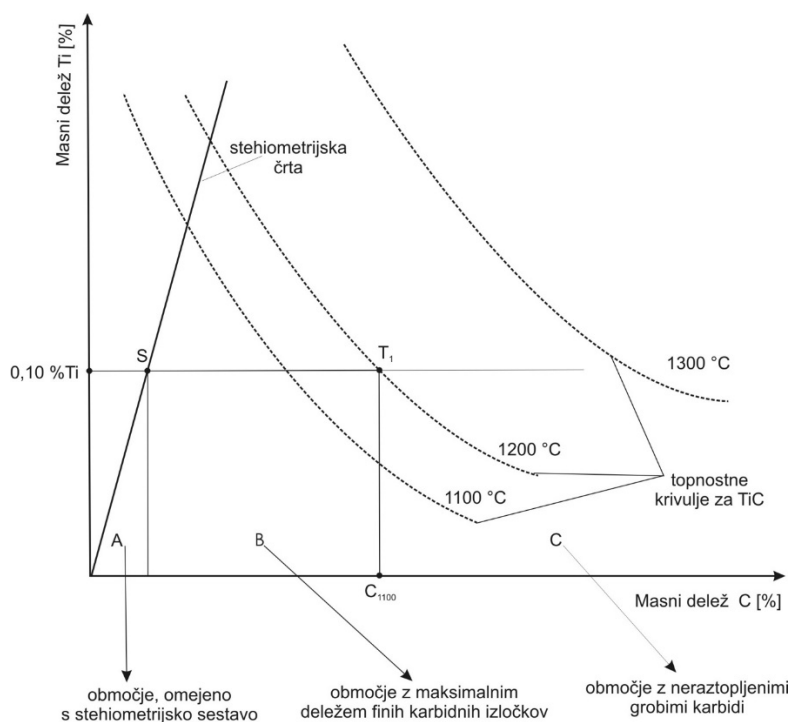
Jeklu lahko z dodajanjem ogljika zvišamo mejo tečenja (pri vročevaljanih malolegiranih jeklih z dodatkom C ~ 4 % in Mn ~ 1,5 % dosežemo mejo tečenja 350–400 MPa), vendar imajo ta jekla tudi nekatere slabosti. Ker je mikrostruktura takšnih jekel feritno-perlitna, nimajo ustrezne žilavosti. Žilavost jekla, ki jo merimo z žilavo krhkim prehodom namreč pada z naraščanjem vsebnosti ogljika oziroma z naraščanjem količine perlita v jeklu. Takšna jekla tudi niso primerna za varjenje (krhki zvari, napetosti zaradi zakaljevanja) in imajo zaradi velikih feritnih zrn slabše trdnostne lastnosti.

Z dodatkom majhnih koncentracij (< 0,1 mas. %) elementov, kot so Nb, Ti, V, Al pa lahko zelo zmanjšamo velikost feritnih zrn v jeklu. Z dodatkom teh elementov jeklu z 0,03–0,08 % C in 1,5 % Mn dobimo fino-zrnato mikrostrukturo z $R_{p0,2} \sim 550$ MPa in s temperaturo duktilno krhkega prehoda pod -70 °C. Takšna jekla imenujemo visokotrdnostna malolegirana jekla oziroma mikrolegirana jekla.

Jekla, ki niso mikrolegirana, so občutljiva na rast zrn v avstenitnem območju pri visokih temperaturah, pri katerih poteka valjanje. Z mikrolegiranjem dosežemo, da imamo v avstenitni osnovi drobne delce, ki se nahajajo predvsem na mejah zrn. Zaradi interakcije meje z delci meja zrna ni več sposobna migrirati, ker s tem naraste lokalna energija. Delci predstavljajo ovire za gibanje mej. Faktor utrditve je odvisen predvsem od števila in velikosti delcev. Za uspešno zaviranje rasti zrn se ti delci oziroma precipitanti, ki se nahajajo na mejah zrn, ne smejo popolnoma raztopiti v avstenitu niti pri najvišjih delovnih temperaturah jekla (1100–1200 °C). Elementi, ki najbolj vplivajo na velikost zrn, so zelo močni karbidotvorci in nitridotvorci: Nb, Ti, V pa tudi Al, ki tvori samo nitride. Ker so nitridi bolj stabilni kakor karbidi, se največji učinek doseže s karbonitridi. Kontrolirana velikost zrn oziroma zaviranje rasti zrn je prvi utrjevalni učinek, ki ga dosežemo z mikrolegiranjem. Drugi utrjevalni učinek pri mikrolegiranih jeklih je posledica tvorbe disperznih delcev po volumnu kristalnih zrn. Grobi Nb-, Ti- in V-karbidi, ki se pri visokih temperaturah avstenitizacije raztopijo, se med ohlajanjem znova izločajo in povzročajo disperzijsko utrjanje. Utrjevalni učinek je odvisen od velikosti delcev in njihove medsebojne razdalje. Na ta parametra pa vplivamo s količino mikrolegiranih elementov ter s toplotno obdelavo. Če je na primer hitrost ohlajanja med transformacijo velika, kar vodi k nastanku prenasičenega ferita, se bodo karbidi izločali v obliki finejših delcev znotraj zrna (ponavadi na dislokacijah).

Že prej smo omenili, da je velikost disperznih delcev odvisna tudi od vsebnosti legirnih elementov oziroma od sestave. Optimalno sestavo mikrolegiranih jekel dobimo glede na delež izločkov, ki se bodo raztopili v avstenitu pri visoki temperaturi. Če vzamemo za primer titan ($A_r = 47,9$), ki reagira z ogljikom C ($A_r = 12$), pomeni v masnih delih, da bo 1 m. del Ti reagiral z $\frac{1}{4}$ m. dela C oziroma v jeklu z 0,025 m. % C lahko tvori TiC 0,10 m. del Ti. Ob drugačnih pogojih (več ali manj Ti; več ali manj C) bo ostal del posameznega elementa nezreagirani ali pa se bo tvoril drugi tip sestavine (na primer: Ti_2C). Na sliki 3.10 je prikazana stehiometrična črta v kombinaciji s topnostnimi krivuljami za TiC pri 1100 °C, 1200 °C in 1300 °C. Če si za primer izberemo jeklo z 0,1 % Ti pri temperaturi 1200 °C, imamo tri možna območja:

- Območje A: Če je C manj, kot ga je potrebno za vezavo z 0,10 % Ti v TiC, je delež nastalih karbidnih delcev odvisen od količine C v jeklu. Del Ti bo pri tem ostal nezreagirani; vsa količina grobega TiC pa se bo med žarjenjem na 1200 °C raztopila, saj je topnostna točka za TiC pri tej količini Ti v jeklu (T_1) pri mnogo višji vsebnosti ogljika od tiste, ki jo ima jeklo, ki se nahaja po vsebnosti C v območju A.
- Območje B: Če ima jeklo vsebnost C v območju med stehiometrično točko za TiC pri 0,1 % Ti (točka S na sliki) in topnostno točko T_1 , bo ves Ti zreagirani v TiC in tudi vsa količina grobega TiC se bo med žarjenjem na 1200 °C raztopila. V tem območju imamo za 0,1 % Ti dovolj ogljika v jeklu (prebitek) in pri hitrem ohlajanju bomo dobili maksimalno količino finih titanovih karbidov.
- Območje C: Če pa vsebnost ogljika v jeklu preseže točko T_1 na topnostni krivulji za temperaturo 1200 °C, ostane del grobega TiC med žarjenjem na 1200 °C neraztopljenega, zato imamo v mikrostrukturi takšnega jekla po toplotni obdelavi manjši delež finih TiC delcev, ki omogočajo utrjanje – utrjevalni učinek disperzijskega utrjanja je manjši.



Slika 3.10: Določitev sestave mikrolegiranega jekla glede na stehiometrično sestavo in topnost disperznih delcev

Vir: lasten

Dodatna literatura k temu poglavju

- [1] Bhadeshia H., Honeycombe R., Steels: Microstructure and Properties, Fourth Edition, Elsevier Science and Technology Books, Oxford, 2017.
- [2] Verhoeven J. D.: Metallurgy of Steel for Bladesmiths & Others who Heat Treat and Forge Steel, Iowa State University, 2005.

2 Lahke zlitine

Pojem »Lahke zlitine« ki zajema predvsem zlitine Al in Mg se uveljavlja predvsem zaradi uporabe teh zlitin, s katero želimo zmanjšati težo konstrukcijskih komponent. V novejšem času se pod tem pojmom omenjajo tudi zlitine Ti, čeprav najdemo v periodnem sistemu še 10 drugih elementov, ki imajo manjšo gostoto od Ti in jih prav tako prištevamo h kovinam. Vendar pa se ti elementi razen bora (ta se uporablja v obliki visokotrdnostnih vlaken v kompozitih) ne uporabljajo kot osnovna kovina oziroma kot osnova konstrukcijskih materialov (alkalijske kovine Li, Na, K, Rb, Cs ter zemljoalkalijski kovini Ca, Sr so preveč reaktivni, Y in Sc pa sta zelo redka in draga elementa).

Glavne prednosti lahkih zlitin so:

- ugodno razmerje trdnost/masa,
- visoka odpornost proti koroziji,
- dobra električna in toplotna prevodnost (predvsem Al),
- dobra mehanska odrezovalnost (predvsem Mg),
- velike zaloge na Zemlji (če ne upoštevamo elementov, ki jih ne moremo uporabiti kot konstrukcijske materiale – O, Si, Ca, Na, K, je aluminij po zalogah na prvem mestu, Mg na tretjem in Ti na četrtem mestu).

2.1 Aluminij in aluminijeve zlitine

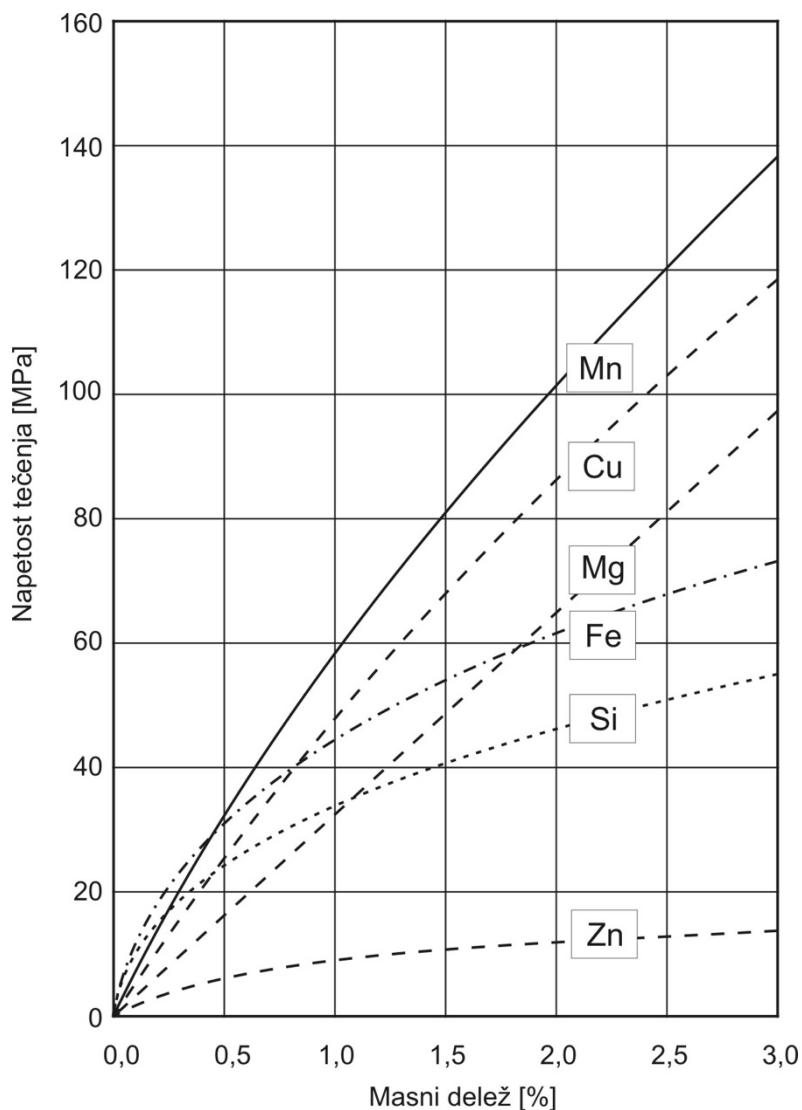
Aluminij kristalizira v ploskovno centrirani kubični mreži (PCK) s parametrom mreže $a = 0,40496$ nm. Ploskev (111) in smer [110] predstavljata drsni sistem dislokacij. Elastičnostni modul aluminija je $E = 70$ GPa in je trikrat manjši od elastičnega modula α -železa. Gostota Al je $2,7$ g/cm³ in je 2,9-krat manjša od gostote α -železa. Al zlitine se uporabljajo največ v avtomobilski, letalski, prehrabni in elektronski industriji. Al zlitine delimo na livne in gnetne. Livne zlitine dobijo končno obliko pri litju, gnetne pa pri različnih postopkih plastičnega preoblikovanja. Trdnost aluminijevih zlitin lahko povečamo s tvorbo trdne raztopine ali pa z izločevalnim utrjanjem. Tiste zlitine, ki so pretežno trdne raztopine, lahko dodatno utrdimo samo še s hladnim preoblikovanjem, druge, tako gnetne kot tudi livne, pa se utrdijo še s toplotno obdelavo. Napetost tečenja trdne raztopine lahko izračunamo po enačbi:

$$R_e = R_{e0} + \Delta R_e(c, \delta, \eta), \quad (3.1)$$

kjer je R_e napetost tečenja trdne raztopine, R_{e0} napetost tečenja čistega Al, c koncentracija legiranega elementa ter δ in η relativni razliki v premeru atoma in elastičnostnem modulu legiranega elementa in aluminija. Največje povečanje napetosti tečenja s trdno raztopino povzročajo Mn, Cu, Mg, Fe, Ti, Si (Slika 3.11).

Največji prirastek trdnosti Al zlitin pa dosežemo predvsem s procesom izločevalnega utrjanja. Najpogosteje uporabljene izločevalno utrjene aluminijeve zlitine so iz sistemov Al-Cu, Al-Mg-Si in Al-Zn-Mg. Z izločevalnim utrjanjem ustvarimo v zlitini izločke, ki zavirajo gibanje dislokacij.

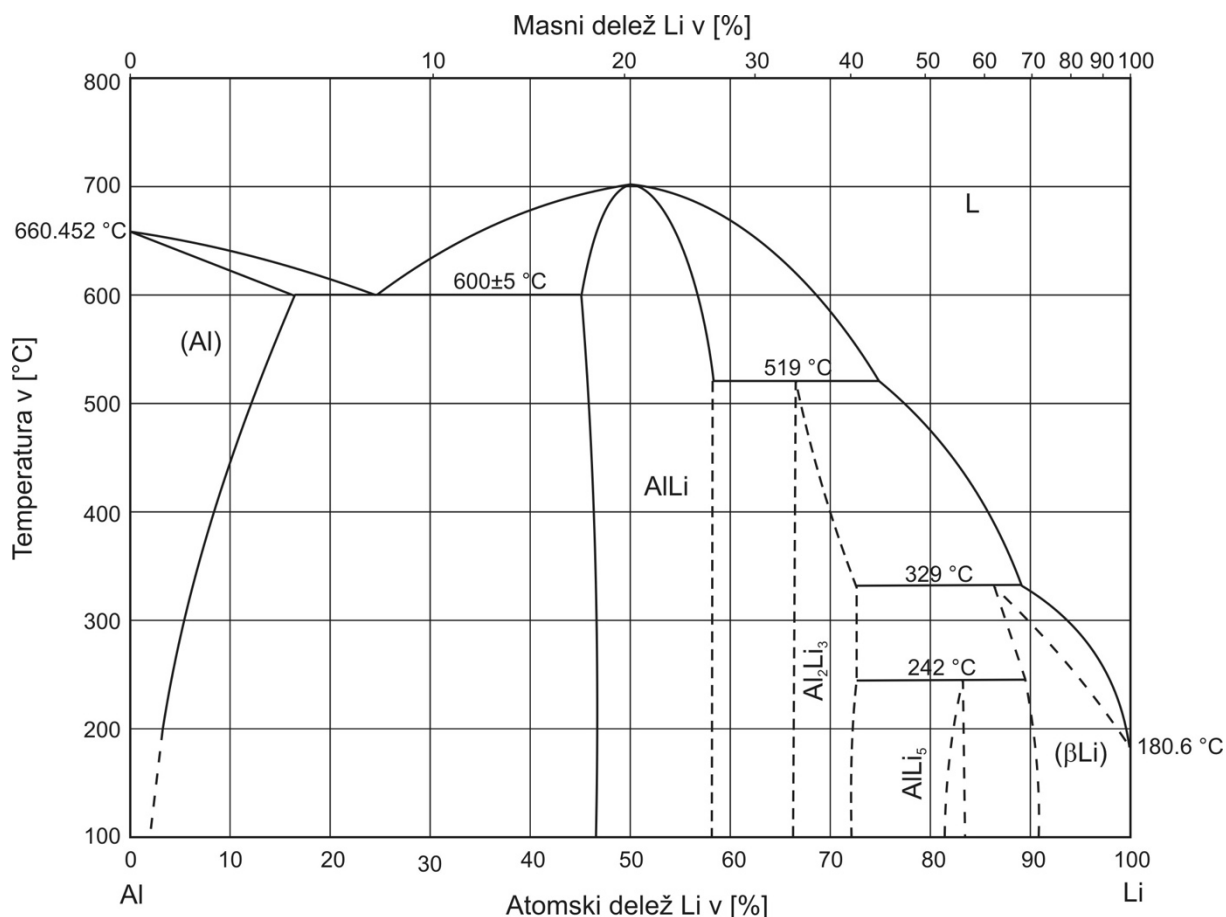
V zadnjih letih se pojavljajo tudi nove zlitine na osnovi aluminija, ki pa kljub velikemu potencialu še niso prav zaživele v industrijski praksi. Med takšne spadajo tudi zlitine iz sistema Al-Li. Litij ima veliko topnost v aluminiju v trdnem stanju (~ 4 % pri 610 °C), ki z znižanjem temperature hitro pada (Slika 3.12). Zato lahko te zlitine prav tako podvržemo izločevalnemu utrjanju. Pri tem se izloča urejena metastabilna δ faza (Al_3Li), ki je koherentna z matično Al-fazo. Te zlitine imajo večje trdnosti in višji modul elastičnosti (dodatek 1 % Li izboljša E_{Al} za 6 %). Zaradi zelo majhne gostote Li ($\rho_{\text{Li}} = 0,54$ g/cm³) pa dodatek litija aluminiju tudi močno zniža relativno gostoto zlitine (dodatek 1 % Li zniža gostoto Al zlitine za 3 %), kar favorizira uporabo Al-Li zlitin v letalski industriji.



Slika 3.11: Vpliv legiranih elementov na napetost tečenja aluminija

Vir: lasten

Izločevalno utrjene Al zlitine so malo odporne proti interkristalnemu lezenju, zato je temperatura izločevalnega utrjanja vedno mnogo višja od temperature uporabe (pločevine za plašč letal so starane pri 190 °C, čeprav doseže dejanska temperatura med letom temperature 100–110 °C). Proti lezenju so mnogo bolj odporne disperzijsko utrjene Al zlitine. Z izločevalnim utrjanjem se nekoliko poslabša tudi trajna nihajna trdnost. Zato so s stališča trajne nihajne trdnosti boljše prestarane zlitine, ki so izločevalno žarjene nad temperaturo, pri kateri je utrditiv največja. Tako dobimo zlitine z dvema vrstama izločkov. Majhni izločki povečujejo statično trdnost, veliki pa nihajno trdnost.



Slika 3.12: Binarni fazni diagram Al-Li

Vir: [4]

Zaradi velike negativne tvorbenne proste energije nastanka oksida Al_2O_3 se Al na zraku oksidira. Pri tem nastane na površini stabilen, dobro adheziven oksidni plašč, ki močno zavre nadaljevanje oksidacije in ščiti kovino pred vplivi iz okolja. Oksidni film je stabilen v vodnih raztopinah s pH-vrednostjo med 4,5–8,5. Topi pa se v močnih kislinah in alkalijah. Oksidni film, ki nastane naravno, je zelo tanek ($\sim 2,5$ nm), hitrost rasti oksidne plasti na zraku pa je zelo počasna (~ 10 nm/leto). Hitrost rasti se poveča s temperaturo in vlažnostjo zraka (hitrost rasti oksidne plasti je v vodi nekajkrat večja kot na suhem zraku). V vodnih raztopinah nastane najprej kot korozijski produkt aluminijev hidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3$, ki s časom preide v hidratiziran Al_2O_3 . Bistvena razlika med oksidnim filmom, ki se tvori na zraku, in tistim, ki nastane v vodnih raztopinah, je v adheziji. Oksidne plasti, ki nastanejo v vodnih raztopinah, imajo manjšo adhezivnost in zato slabše zaščitijo kovino. Debelejši oksidni film, ki izboljša korozijsko obstojnost Al in njegovih zlitin, lahko dosežemo z različnimi kemijskimi oz. elektrokemijskimi obdelavami.

Potapljanje aluminija v nekatere kisline pri povišanih temperaturah omogoča nastanek oksidnih slojev debeline do 2 μm . Čeprav je glavni produkt, ki pri tem nastane, oksid Al_2O_3 , so v takšne kopeli pogosto dodane kemikalije (razni kromati), ki še dodatno izboljšajo kvaliteto zaščitne plasti. Debelejše oksidne plasti lahko ustvarimo tudi s t. i. **anodizacijo**. Aluminijev izdelek predstavlja v tem primeru anodo (princip elektrolize in ne galvanskega člena), ki je potopljena v elektrolit vodno raztopino 15 % žveplene kisline. Po priključitvi električnega toka se na anodi tvori porozna plast oksida Al_2O_3 , ki jo s kasnejšo obdelavo v vodi pretvorimo v neporozno plast. Nedavne raziskave so pokazale, da so kromatne zaščitne plasti zdravju škodljive, zato iščejo novi, netoksične dodatke, za izboljšanje kvalitete oksidne plasti (cerij).

Al-zlitine so občutljive za napetostno korozijo zaradi sočasnega učinka natezne napetosti in korozijskega medija, ki je lahko zelo blag, celo destilirana voda. Za to vrsto korozije so občutljive zlitine, ki imajo v raztopini enega ali več naslednjih elementov: Cu, Mg, Si, Zn, Li. Absorbcija teh elementov na površini razpoke zmanjša energijo preloma, če poteka po kristalnih mejah. Občutljivost za korozijo je največja, če so v zlitini koherentni izločki, ki najbolj povečajo napetosti v materialu (disperzijsko utrjene Al zlitine so zato manj občutljive na to vrsto korozije kot izločevalno utrjene). Interkristalni prelom je posledica obogatitve kristalnih mej z vodikom in izločki krhkih faz.

2.2 Titan in titanove zlitine

V zemeljski skorji je 0,6 mas.% titana in je na desetem mestu elementov, ki jo sestavljajo. Najpogostejša titanova minerala sta rutil (TiO_2) in ilmenti (FeTiO_3). Pridobivanje tehničnega titana je metalurško zelo zahteven, dolgotrajen in energetsko drag postopek, zaradi katerega je cena titana in njegovih zlitin tako visoka. Pridobivanje čistega titana se prične s pridobivanjem čistega titanovega oksida iz rud, ki mu sledi redukcija in istočasno kloriranje titanovega oksida v titanov tetraklorid. Sledi redukcija le-tega z magnezijem (Krollov postopek) ali z natrijem (Hunterjev postopek). Proces se izvaja v posebnih reaktorjih v inertni atmosferi pri 1000 °C. Reakcija je izredno eksotermna, tako da se sama vzdržuje, ko proces steče. Kot produkt nastane še vedno nečist gobast titan. Gobasti titan je nato podvržen postopku prečiščenja, ki temelji na večkratnem pretaljevanju v elektroobložni peči v vakuumu ali zaščitni atmosferi. Eno elektrodo predstavlja gobasti titan, ki se oddaljuje v vodno hlajeno bakreno kokilo, ki je druga elektroda. Tako pridobljen titan je čistine do 99 %, ki se ga pa da prečistiti z različnimi postopki elektrolize do tehnično čistega titana.

Titan in titanove zlitine spadajo, zaradi majhne gostote $4,5 \text{ g/cm}^3$ titana, v skupino lahkih zlitin. Zaradi velike trdnosti oz. dobrega razmerja med trdnostjo in maso (specifična trdnost), odlične korozijske obstojnosti, dobre lomne žilavosti ter odličnih mehanskih lastnosti pri povišanih temperaturah (do okoli $550 \text{ }^\circ\text{C}$) se je titan začel uporabljati kot konstrukcijski material pri laskogradnji predvsem v letalski ter vesoljski industriji. Dandanes pa se je njegova uporaba razširila tudi na druga področja izdelkov množične potrošnje (zabavna elektronika, športni rekviziti ...)

Titan nastopa v dveh alotropskih modifikacijah. Pri nizkih temperaturah do $882 \text{ }^\circ\text{C}$ je obstojna tako imenovana α -faza, ki ima heksagonalno gosto zloženo kristalno zgradbo (HGZ). Nad $882 \text{ }^\circ\text{C}$ pa je obstoja β -faza, ki ima kubično telesno centrirano zgradbo (TCK). Pri ohlajanju čistega titana iz β -območja transformacije β/α ne moremo preprečiti s hitrim ohlajanjem, saj poteče martenzitna transformacija. Zaradi velikih ohlajevalnih hitrosti je difuzija atomov titana otežena in fazna premena β/α poteče podobno kot pri martenzitni transformaciji, s strižno deformacijo kristalnih rešetk. Mikrostruktura čistega titana je pri sobni temperaturi in počasnem ohlajanju iz β -območja homogena in sestavljena iz enakoosnih kristalnih zrn, medtem ko se morfologija kristalnih zrn pri hitrem ohlajanju (v vodi) zelo spremeni. Meje kristalnih zrn postanejo neravne, znotraj kristalnih zrn pa se pojavi drobna igličasta substruktura.

Navkljub velikemu potencialu elektronegativnosti ($-1,75 \text{ V}$) se titan izkazuje z veliko korozijsko obstojnostjo, ki mu jo zagotavlja spontana pasivacija. Zaradi velike reaktivnosti s kisikom se na površini titana tvori tanka, a obstojna in kompaktna zaščitna plast titanovega oksida (rutil) – kovina pasivira. Ta plast titanovega oksida ščiti titan pred nadaljnjo oksidacijo oz. korozijo. Če se oksidna plast mehanično poškoduje ali obrabi, se zelo hitro ustvari nova – repasivacija. V literaturi navajajo, da se v dveh urah na površini čistega titana, ki je izpostavljen zračni atmosferi pri sobni temperaturi in atmosferskemu tlaku, tvori $1,7 \text{ nm}$ debela plast titanovega oksida. Kinetika nadaljnje rasti pa je bistveno počasnejša, saj se debelina oksidne plasti podvoji šele v 40 dneh.

Na transformacijo faze beta v alfa imajo velik vpliv legirani elementi. Elementa Sn in Zr nimata vpliva na potek premene β/α (Slika 3.13a). Elementi Al, O, N in C stabilizirajo α -fazo (alfageni elementi), tako da je obstojna tudi nad $882 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 3.13b).

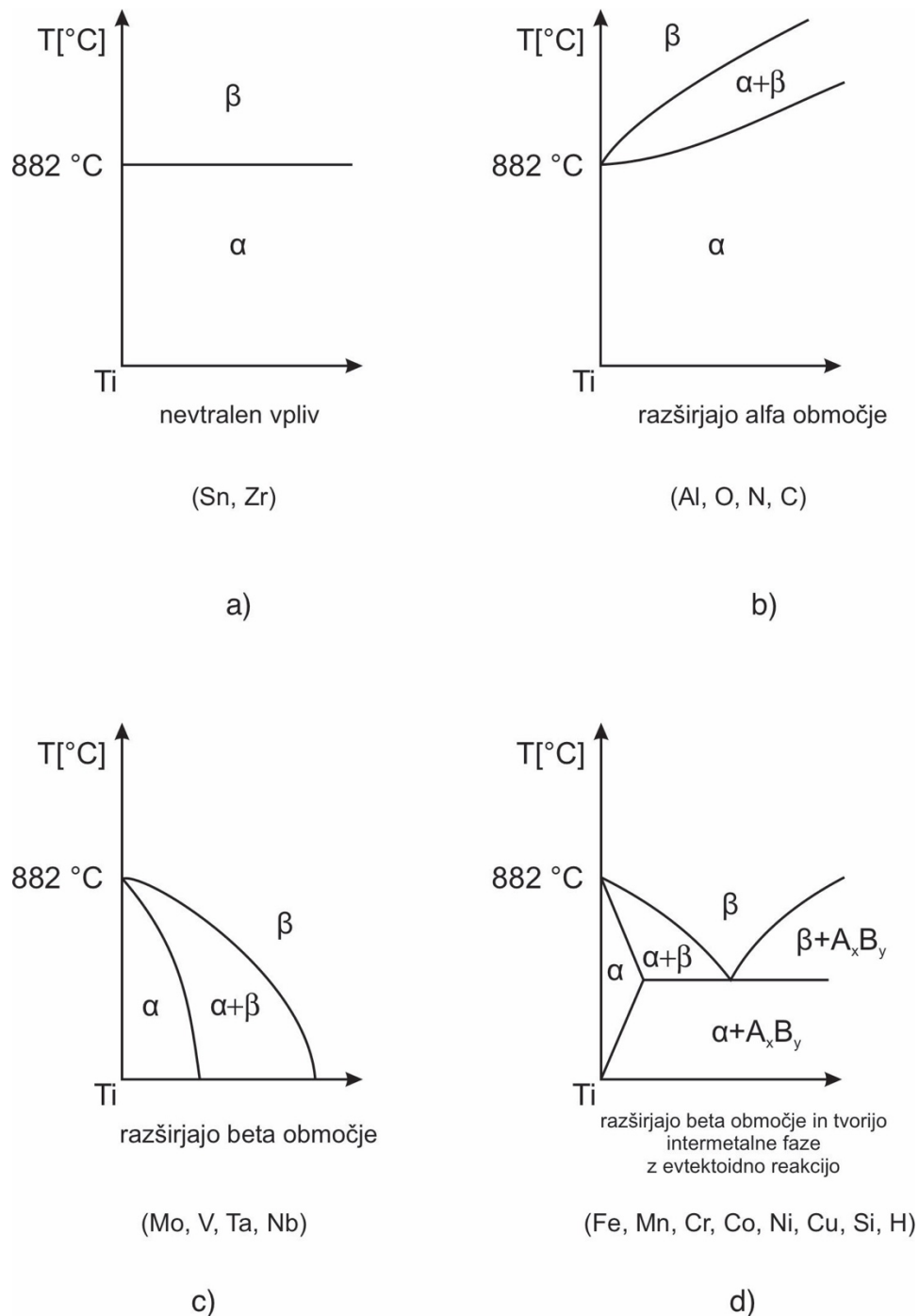
Elementi Mo, V, Ta in Nb stabilizirajo β -fazo (betageni elementi), ki ostane stabilna tudi pod temperaturo 882 °C (Slika 3.13c). V titanovih zlitinah, ki vsebujejo velike količine betagenih elementov, je β -faza stabilna tudi pri sobni temperaturi. Elementi Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Si in H prav tako razširjajo beta območje in pri večjih koncentracijah tvorijo v titanovih zlitinah intermetalne spojine z evtektoidno reakcijo (Slika 3.13d).

Glede na zgradbo mikrostrukture razdelimo titanove zlitine v štiri skupine: (i) zlitine alfa oz. skoraj alfa, (ii) zlitine alfa + beta, (iii) metastabilne beta zlitine in (iv) beta zlitine (Slika 3.14).

Alfa in skoraj alfa titanove zlitine

Glede na čistost delimo titan v štiri razrede Ti1 do Ti4 (grade 1 do grade 4), pri čemer predstavlja Ti1 tehnično čist titan (Tabela 1). Glavni spremljevalni elementi titana so železo, kisik, dušik in vodik. Titan ima še posebej veliko afiniteto do zadnjih treh omenjenih elementov. Ti elementi že v zelo majhnih količinah zelo vplivajo na spremembo lastnosti titana. Značilno je, da se z naraščanjem vsebnosti kisika, dušika in vodika trdnost občutno poveča, duktilnost pa zmanjša.

Mikrostruktura alfa- in skoraj alfa titanovih zlitin je sestavljena samo iz enakoosnih zrn α -faze oz. enakoosnih zrn α -faze, na katerih mejah se pojavljajo majhne količine izločkov β -faze. V to skupino sodijo malolegirane Ti zlitine z elementi, kot so O, Sn, Al in Fe. Kisik tvori intersticijsko trdno raztopino s Ti, pri čemer vsak 0,01 mas.% kisika poveča trdnost za 10,5 MPa. Ob kisiku je eden od ključnih legirnih elementov številnih titanovih zlitin tudi aluminij. Aluminij je alfa-gen element. Z naraščanjem deleža aluminija se pomika temperatura β/α -premene k višjim vrednostim, kar razširja območje obstojnosti α -faze v binarnem faznem diagramu Ti-Al (Slika 3.15). Pri nizkih temperaturah je maksimalna topnost aluminija v trdni raztopini titana ca. 24 mas. %.

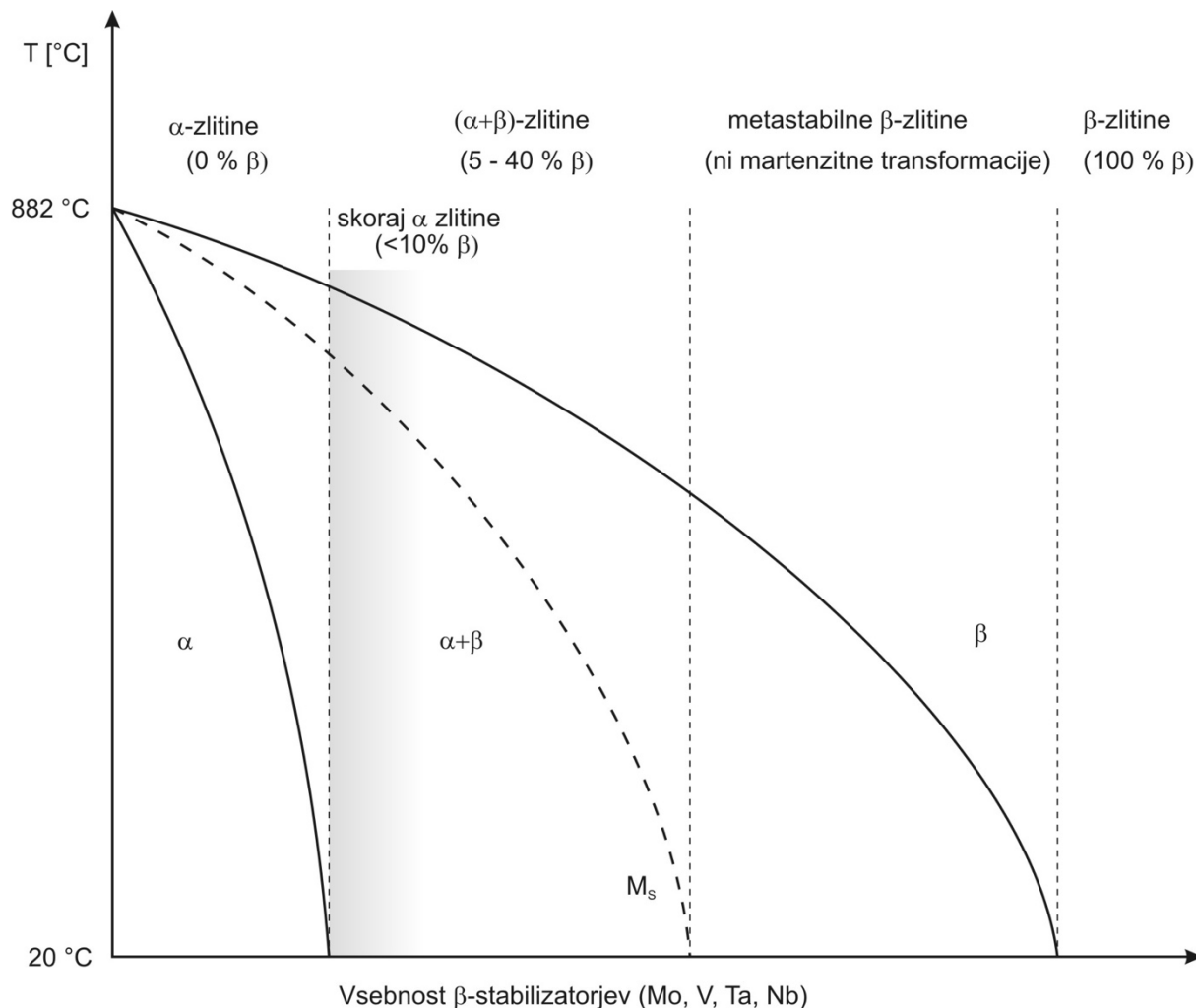


Slika 3.13: Vpliv legiranih elementov na potek β/α -premene

Vir: [5]

Zlitine Alfa-Ti imajo odlično korozijsko odpornost, so dobro varive ter enostavne za mehansko obdelavo. Se težko preoblikujejo zaradi majhnega števila drsnih ravnin v HGZ-strukturi. Imajo najvišjo odpornost na lezenje izmed vseh Ti zlitin. Zaradi slabših mehanskih lastnosti se ne uporabljajo za izdelavo zelo obremenjenih konstrukcijskih elementov, ampak se uporabljajo v kemični, prehrabni, papirni industriji ter energetiki za izdelavo korozijsko odpornih izmenjevalnikov toplote, cevi, kontejnerjev itd. Zlitine

Alfa-Ti se ne da utrjevati s toplotno obdelavo. Po navadi se žarijo samo za odpravljanje notranjih napetosti. Najpomembnejši zlitini iz te skupine sta: Ti-5Al-2Sn in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Tabela 3.1).



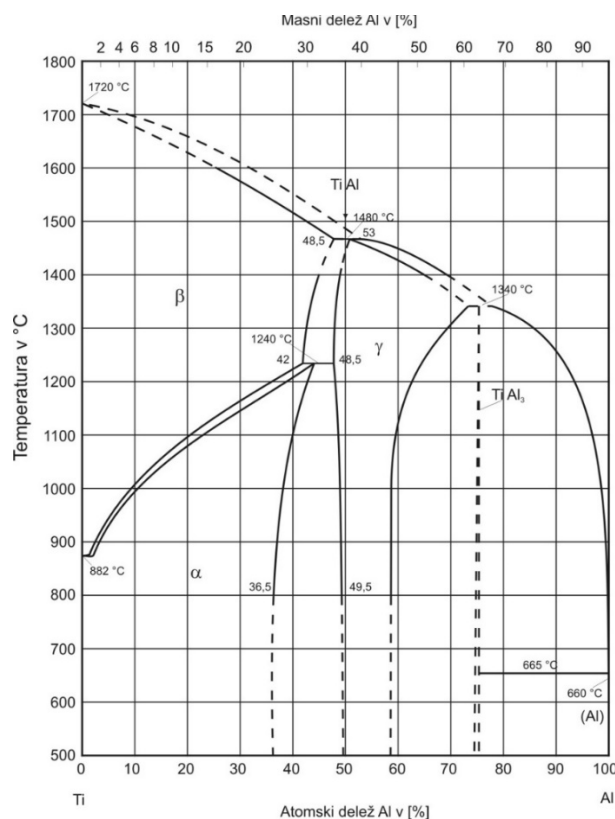
Slika 3.14: Klasifikacija titanovih zlitin; vpliv vsebnosti betagenih elementov na razvoj mikrostrukture titanovih zlitin

Vir: [5]

Titanove zlitine alfa + beta

Mikrostruktura dvofaznih zlitin (alfa + beta) je heterogena. Sestavljena iz zrn heksagonalne gosto zložene (HGZ) faze alfa in zrn kubične telesno centrirane (Γ CK) beta faze. Alfa + beta titanove zlitine so podvržene martenzitni transformaciji. Dvofazne $\alpha+\beta$ -zlitine vsebujejo večje količine elementov, ki stabilizirajo β -fazo kot skoraj alfa zlitine. Ta skupina titanovih zlitin je iz tehnično uporabnega vidika najpomembnejša (Tabela 3.1). To še posebej velja za zlitino Ti-6Al-4V, ki se že vse od sredine petdesetih let prejšnjega stoletja uporablja kot zelo pomemben konstrukcijski material na številnih področjih. V praksi

predstavlja uporaba te zlitine več kot 45 % celotne potrošnje titana in titanovih zlitin. Prednost dvofaznih titanovih zlitin alfa + beta se odlikuje v možnosti »krojenja« njihove mikrostrukture in lastnosti s številnimi toplotnimi in tudi termomehanskimi obdelavami. Tako je npr. mikrostruktura Ti-6Al-4V zlitine pri počasnem ohlajanju (ohlajanje s pečjo) iz β -območja sestavljena iz grobo lamelnih zrn α -faze ter ostanka zrn β -faze na meja α -zrn (Slika 3.16a). Transformacija visokotemperaturne β -faze v nizkotemperaturno α -fazo je zaradi zelo počasnih ohlajevalnih hitrosti difuzijsko vodena. Pri ohlajanju z nekoliko večjimi ohlajevalnimi hitrostmi, ki jih dosežemo z ohlajanjem na zraku, je mikrostruktura zlitine še vedno pretežno sestavljena iz grobo lamelnih zrn α -faze. Obenem pa se na mejah grobih lamel α -faze pojavi heterogen zlog ($\alpha + \beta$) v obliki drobne igličaste strukture (Slika 3.16b). Pri še večjih ohlajevalnih hitrostih (ohlajanje zlitine iz β -območja v olju) se delež in velikost primarnih zrn α -faze drastično zmanjša zaradi omejenih difuzijskih procesov transporta atomov (Slika 3.16c). V tem primeru je premena visokotemperaturne faze le delno difuzijsko vodena, glavnina β -faze pa se z brezdifuzijsko martenzitno premeno pretvori v martenzit (α'). Pri ohlajanju zlitine Ti-6Al-4V iz β -območja s še večjimi ohlajevalnimi hitrostmi, ki jih dosežemo z ohlajanjem v vodi, poteče premena izključno brezdifuzijsko. Mikrostruktura zlitine tako sestoji izključno iz fino igličastega martenzita (α'), pri čemer so še vedno jasno vidne meje bivših β -zrn (Slika 3.16d).



Slika 3.15: Binarni fazni diagram Ti-Al

Vir: [5]

Posebnost titanovih zlitin alfa + beta predstavljajo tudi dobre mehanske lastnosti, ki se odražajo v ugodnem razmerju med veliko trdnostjo in trdoto na eni strani ter žilavostjo na drugi. Takšne lastnosti je mogoče doseči s posebnimi termomehanskimi obdelavami, ki se stojijo iz preoblikovanja v vročem, ki mu sledi topilno žarjenje, ter staranje. Zaradi ugodnega razmerja med trdnostjo, žilavostjo in gostoto se te zlitine veliko uporabljajo na področju letalske industrije. Ob odličnih mehanskih lastnosti je za te zlitine značilna tudi dobra korozijska obstojnost in biokompatibilnost, kar jim omogoča uporabo na področju medicine za izdelavo najrazličnejših implantatov (Tabela 3.1).

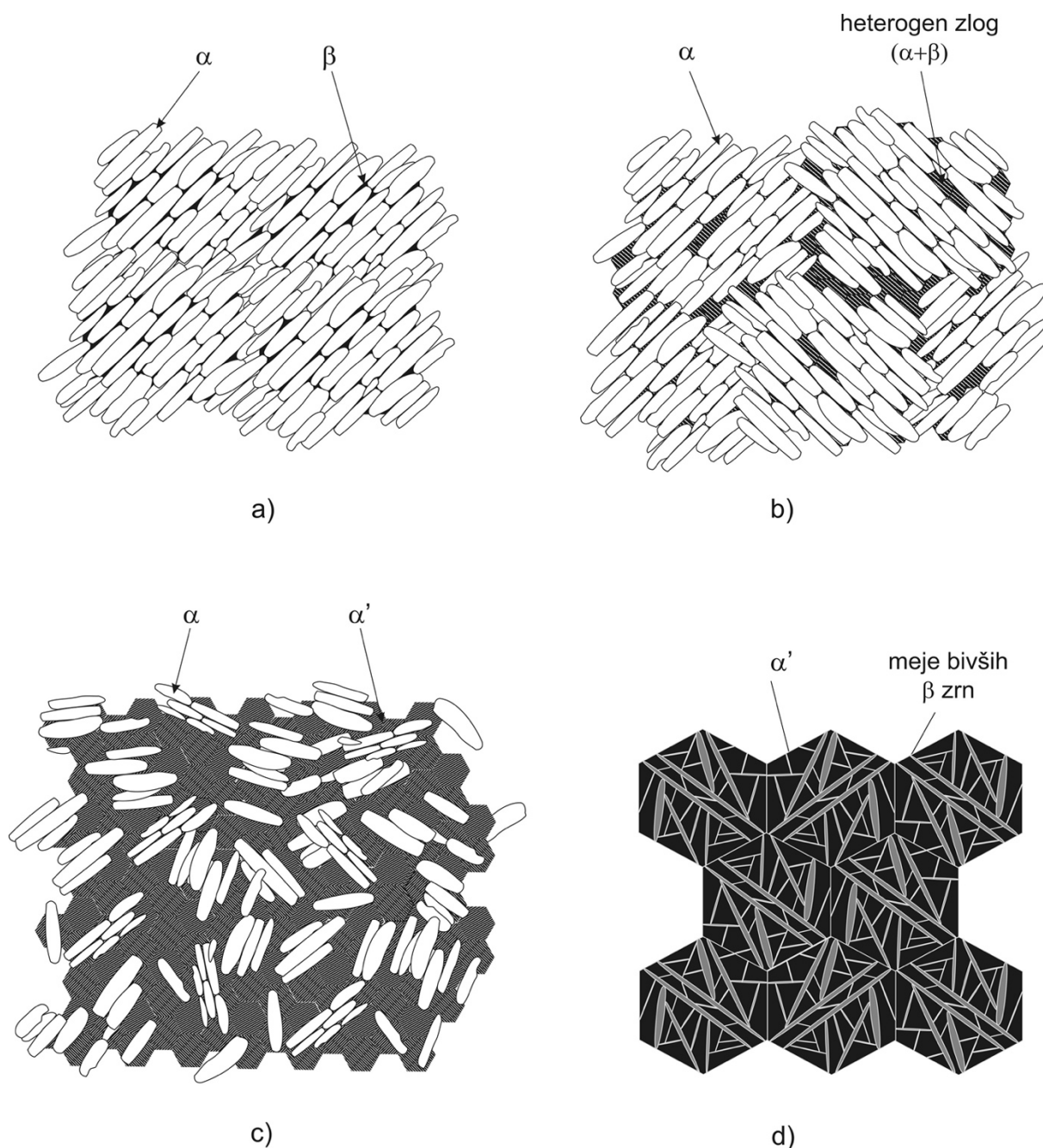
Tabela 3.1: Vrste in lastnosti titanovih zlitin

Vrsta Ti zlitine	$T_{\beta/\alpha}$ [°C]	Trdota [HV]	E [GPa]	Rm [MPa]
Titanove zlitine α				
Ti (99,98 %) – Ti visoke čistosti	882	100	100	235
Ti1 (0,2 % Fe, 0,18 % O) – Grade 1	890	120	100	> 240
Ti4 (0,5 % Fe, 0,40 % O) – Grade 4	950	260	100–120	> 550
Ti-5Al-2,5Sn	1040	300	109	861
Titanove zlitine skoraj α				
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	995	340	114	1010
Ti-6Al-2,7Sn-4Zr-0,4Mo-0,4Si	1010	340	112	1010–1050
Titanove zlitine $\alpha+\beta$				
Ti-6Al-4V	995	300–400	110–140	900–1200
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si	945	300–400	110–120	1100–1300
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940	330–400	114	1100–1200
Metastabilne titanove zlitine β				
Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si	815	360	103	1240
Ti-10V-2Fe-3Al	800	318	110	970
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	795	367	104	1240
Titanove zlitine β				
Ti-30Mo				
Ti-40Mo				
Ti-35V-15Cr				

Metastabilne titanove zlitine beta

Mikrostruktura metastabilnih titanovih zlitin beta je prav tako heterogena in sestavljena iz zrn α in β -faze. V primerjavi z mikrostrukturo stabilnih titanovih zlitin alfa in beta se pojavi razlika le v poteku fazne premene, kjer zaradi velike vsebnosti elementov, ki stabilizirajo β -fazo pri hitrem ohlajanju zlitin iz β -območja, transformacija ne poteče z martenzitno

premeno, ampak ostane β -faza ohranjena v mikrostrukturi (Slika 3.14). Metastabilne beta zlitine odlikujejo velika trdnost in udarna žilavost ter dobra preoblikovalnost v hladnem. Iz njih izdelujejo pločevino in folije. Kljub nekoliko višji gostoti se najpogosteje uporabljajo v letalski in vesoljski industriji (Tabela 3.1).



Slika 3.16: Vpliv ohlajevalne hitrosti na razvoj mikrostrukture Ti-6Al-4V zlitine; (a) ohlajanje v peči, (b) ohlajane na zraku, (c) ohlajanje v olju in (d) ohlajanje v vodi

Vir: lasten

Stabilne titanove zlitine beta

Mikrostruktura stabilnih titanovih zlitin beta je homogena in sestavljena izključno iz zrn β -faze. Zaradi večje gostote, ki je posledica velike vsebnosti legirnih elementov, kot sta molibden in krom, je tehnična uporabna vrednost teh zlitin nekoliko manjša in se v praksi redkeje uporabljajo (Tabela 3.1). Za to vrsto titanovih zlitin niso več značilne tipične lastnosti titanovih zlitin, kot je na primer ugodno razmerje med trdostjo in gostoto (specifična trdnost).

2.3 Magnezij in magnezijeve zlitine

Za magnezij je značilna heksagonalna gosto zložena kristalna zgradba brez prisotnosti alotropij. Zaradi majhne gostote, $1,74 \text{ g/cm}^3$, magnezij in njegove zlitine uvrščamo v skupino lahkih kovin, ki so našle sprva uporabo predvsem v letalski in avtomobilski industriji, danes pa se je njihova uporaba množično razširila tudi na območju sodobne elektronike ter za izdelavo najrazličnejših športnih rekvizitov, kjer je zaželena vitkost konstrukcij ob ohranjanju visoke trdnosti, togosti ter majhne teže.

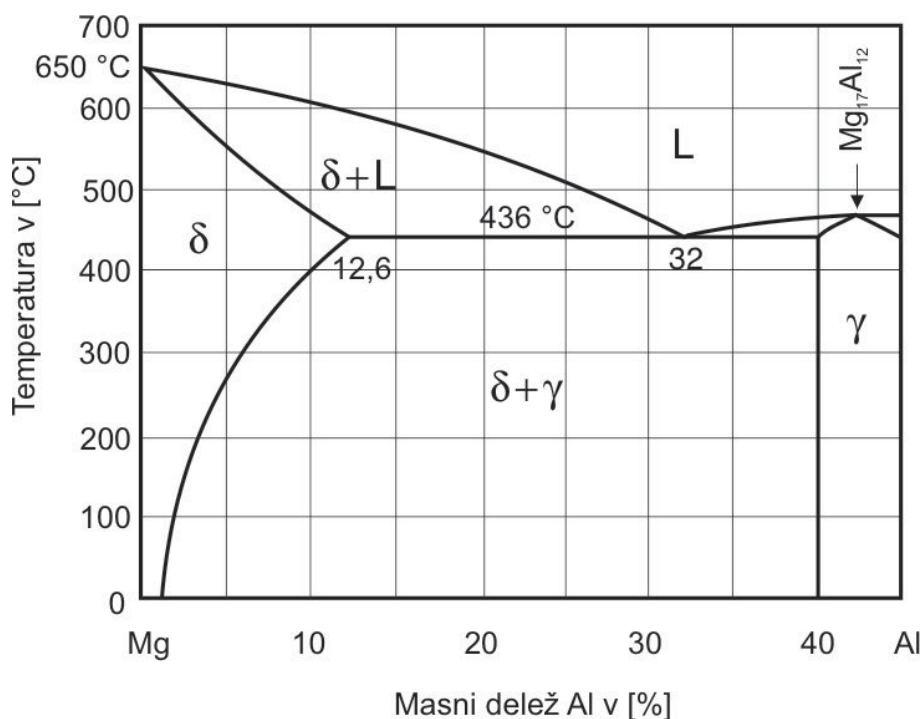
Zaradi heksagonalne kristalne zgradbe je preoblikovanje v hladnem čistega magnezija relativno slaba, ker je omejena duktilnost, ki je posledica majhnega števila drsnih sistemov pri sobni temperaturi. Zato poteka plastična deformacija magnezija in magnezijevih zlitin pri nizkih temperaturah predvsem z dvojčenjem. Sposobnost plastičnega preoblikovanja magnezija in magnezijevih zlitin se pri temperaturah nad $220 \text{ }^\circ\text{C}$ bistveno izboljša, zaradi pojav novih termično aktiviranih drsnih sistemov po prizmatičnih ravninah.

Magnezij ima na vodikovi lestvici elektrodnih potencialov zelo močan elektronegativen potencial ($-1,856 \text{ V}$). V stiku s kisikom iz zraka ali vode zelo hitro oksidira. Pri tem ustvarjena oksidna plast je zelo porozna in ne ščiti pred nadaljnjo oksidacijo (ni pojava pasivacije). Zaradi velike afinitete magnezija do kisika je tako obdelovalnost z odrezovanjem kot tudi litje zelo tehnološko zahtevno in mora potekati v vakuumu oz. atmosferi zaščitnih plinov. Med mehansko obdelavo magnezija in magnezijevih zlitin je prav tako potrebno zagotoviti zmanjšano prisotnost kisika v neposredni okolici mesta odrezovanja, saj so drobni ostružki ter prašni delci iz magnezija in njegovih zlitin nagnjeni k samovžigu.

Čisti magnezij se kot konstrukcijski material zaradi slabih mehanskih lastnosti in korozijske obstojnosti zelo redko uporablja. Primer uporabe je za izdelava žrtvenih anod pri katodni zaščiti. Večina čistega magnezija se zato uporabi za izdelavo magnezijevih zlitin ter kot legirni element pri izdelavi aluminijevih zlitin za razžveplanje jekel ter kot cepivo pri izdelavi nodularnih litin.

Magnezijeve zlitine razdelimo glede na obdelovalnost na gnetne in livne. Glavni legirani elementi magnezijevih zlitin so Al, Zn, Mn, Si in Li. Kot omenjeno, je največja slabost magnezijevih zlitin slaba korozijska obstojnost, ki je bila prvi generaciji magnezijevih zlitin še dodatno potencirana zaradi prisotnosti elementov v sledovih, kot so Ni, Fe, in Cu. S sodobnimi postopki rafinacije je danes že mogoče izdelati tako imenovane magnezijeve zlitine visoke čistine, v katerih je vsebnost nečistoč pod 10^{-2} mas. %. Za te zlitine je značilna visoka korozijska obstojnost in jih lahko v vlažni atmosferi uporabljamo, podobno kot aluminijeve zlitine, brez dodatne površinske zaščite.

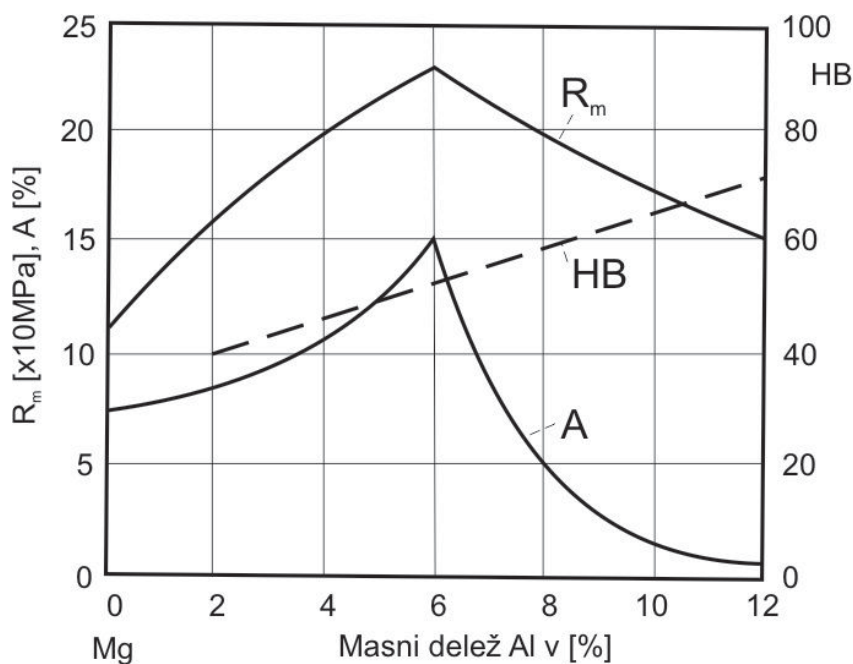
Tehnično najbolj zanimive magnezijeve zlitine so iz sistemov Mg-Al, Mg-Al-Zn, Mg-Mn, Mg-Al-Mn, Mg-Y-RZ-Zr, Mg-Li ter Mg-Li-Al (RZ – elementi redkih zemelj). Pri čemer delež Al v tehnično najbolj zanimivih zlitinah dosega maksimalno 9 mas. % (Slika 3.17).



Slika 3.17: Magnezijev kot v binarnem faznem diagramu Mg-Al

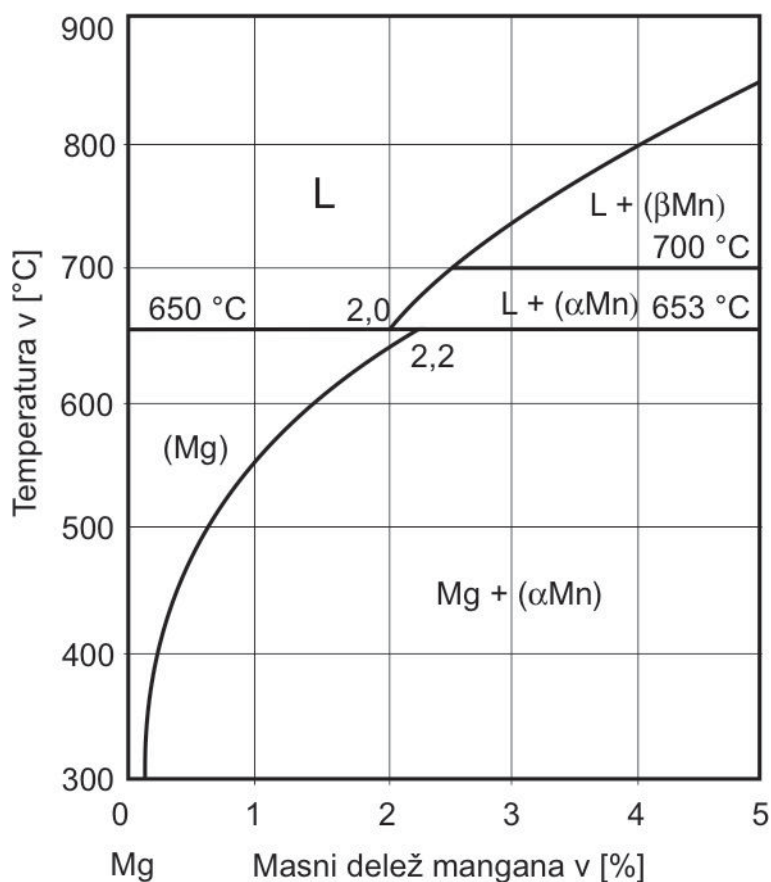
Vir: [1]

Mikrostruktura Mg-Al in Mg-Al-Zn zlitin je pri počasnem ohlajanju iz tekočega stanja sestavljena iz primarnih zrn δ -faze, ki tvorijo matico, in izločkov δ -faze v obliki drobnih lamel, ki so izločene na mejah primarnih zrn δ -faze. Lamelna mikrostruktura δ -faze spominja na perlit iz jekel, ki pa ni evtektoid, ampak izrojen evtektik, katerega lamele δ -faze so kristalizirale na že obstoječih zrnih primarne δ -faze, lamele δ -faze pa je ostala ohranjena na meja zrn δ -faze. Vsebnost Al ima tudi odločilen vpliv na spremembo mehanskih lastnosti Mg-Al zlitin. Z naraščanjem vsebnosti Al do 6 mas. % narašča njihova natezna trdnost, razteznost in trdota. Za Mg-Al zlitine z večjo vsebnostjo Al od 6 mas. % pa je značilna povišana krhkost, kar je posledica povečane koncentracije krhke β -faze v mikrostrukturi (Slika 3.18). Z dodatkom mangana (običajno do 0,5 mas. %) Mg-Al zlitinam predvsem izboljšamo njihovo korozijsko odpornost in tudi trdnost, saj se mangan veže z elementi v sledovih, predvsem z železom. Tako nastale spojine se med pretaljevanjem in litjem izločijo v obliki žilindre ter pripomorejo k dosegu še večje čistosti magnezijevih zlitin. Tehnično najbolj pogosto uporabljene zlitine iz sistema Mg-Al-Mn so zlitine, ki se uporabljajo za tlačno litje (MgAl2Mn, MgAl5Mn, MgAl6Mn). Te zlitine odlikujejo dobre mehanske lastnosti, predvsem velika trdnost, udarna žilavost in razteznost. Mikrostruktura teh zlitin je sestavljena iz enakoosnih kristalnih zrn β -faze ter drobnih izločkov, bogatih na manganu, kar je posledica zmanjšane topnosti mangana v magneziju pri nižjih temperaturah (Slika 3.19).



Slika 3.18: Vpliv deleža aluminija v Mg-Al zlitinah na njihove mehanske lastnosti

Vir: [1]



Slika 3.19: Magnezijev kot v binarnem faznem diagramu Mg-Mn

Vir: [1]

V skupino nove generacije magnezijevih zlitin uvrščamo tudi zlitine, ki ne vsebujejo Al kot glavnega legiranega elementa, ampak Y, Zr in elemente redkih zemelj (RZ), kot na primer Ce, Nd, La (Mg-Y-RZ-Zr). Z legiranjem Mg z Zr dosežemo pojav drobnozrnate mikrostrukture, z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi, kot sta trdnost in duktilnost. Obenem te zlitine odlikujejo tudi dobra korozijska in temperaturna obstojnost. Za to skupino zlitin je značilno tudi, da jim je mogoče mehanske lastnosti izboljšati z izločevalnim utrjevanjem.

V skupino nove generacije magnezijevih zlitin spadajo tudi zlitine iz sistemov Mg-Li, Mg-Li-Al in Mg-Li-Al-RZ. Litij kot legirani element, zaradi še manjše gostote ($0,4 \text{ g/cm}^3$) kot magnezij, še dodatno vpliva na zmanjšanje gostote magnezijevih zlitin na samo $1,4 \text{ g/cm}^3$. Dodatno pa imajo atomi Li zelo pomemben učinek na zmanjšanje razmerja med dolžino stranic (c/a) v kristalni rešetki Mg, kar zelo ugodno vpliva na preoblikovanje teh zlitin v hladnem. Zaradi manjšega razmerja med c/a se aktivira drsenje dislokacij po prizmatičnih ravninah že pri nižjih temperaturah (Slika 1.12). V to skupino uvrščamo zlitine, kot so na

primer $MgLi_4$, $MgLi_4Al_3$, $MgLi_4Al_8$, pri čemer večkomponentne magnezijeve zlitine odlikujejo boljše mehanske lastnosti od binarnih.

Najnovejše raziskave na področju magnezijevih zlitin pa kažejo velik potencial uporabe teh zlitin tudi v medicini za izdelavo začasnih implantatov (npr. MgY_4RZ_3Zr). Za te zlitine je značilno, da so v človeškem telesu biorazgradljive. Tako se implantati po določenem času (nekaj mesecev) v telesu sami razgradijo, pri tem nastali produkti pa niso toksični za človeško telo. Naslednja prednost uporabe magnezijevih zlitin v medicini so tudi njihove mehanske lastnosti (moduli elastičnosti in trdnost), ki so zelo podobne lastnostim kostnega tkiva, kar se odraža v odlični medsebojni strukturni kompatibilnosti.

Dodatna literatura k temu poglavju

- [1] Pegguleryuz M. O., Kainer K. U., Kaya A. A.: Fundamentals of magnesium alloy metallurgy, Woodhead Publishing, Oxford, 2013.
- [2] Zheng Y.: Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials, CRC Press, Taylor&Francis Group, New York, 2015.
- [3] Kainer K. U.: Magnesium alloys and their applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [4] Oettel H., Schumann H., Metallografie, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Wienheim, 2011.
- [5] Leyens C., Peters M.: Titanium and Titanium Alloys, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

3 Konstrukcijska keramika

Kot smo zapisali v uvodu, lahko keramične materiale razdelimo glede na njihovo uporabo (funkcionalna razdelitev) na *klasično – tradicionalno keramiko* in *tehnično keramiko*. H klasični keramiki prištevamo: glino, glinenec, kaolinit, gradbene materiale, kamenine in porcelan. K tehnični keramiki pa prištevamo tiste materiale, ki jih uporabljamo na različnih področjih tehnike in morajo izpolnjevati dosti ostrejša kriterija kot klasična. Glede na funkcionalne lastnosti, ki jih pri posamezni vrsti tehnične keramike izkoriščamo, ločimo:

1. Elektrokeramiko:

- izolacijski materiali (Al_2O_3 , BeO, MgO),
- feroelektrični materiali (BaTiO_3 , SrTiO_3),
- piezoelektrični materiali,
- polprevodniki (BaTiO_3 , SiC, ZnO-Bi₂O₃, V₂O₃) in drugi oksidi prehodnih kovin,
- ionski prevodniki ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO₂).

2. Magnetno keramiko:

- šibkomagnetni feriti,
- močnomagnetni feriti.

3. Optokeramiko:

- prosojni Al_2O_3 ,
- prosojna keramika Y₂O₃-ThO₂.

4. Keramiko za uporabo v kemiji:

- plinski senzorji (ZnO, Fe₂O₃, SnO₂),

- senzorji vlage ($\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$),
- katalizatorji,
- elektrode (titanati, sulfidi, boridi).

5. Termično keramiko:

- infrardeča grela (ZrO_2 , TiO_2).

6. Konstruktivsko keramiko:

- rezalna orodja (Al_2O_3 , TiC, TiN),
- obrabno obstojni (frikcijski) materiali (Al_2O_3 , ZrO_2),
- toplotno odporni materiali (SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3).

Poleg omenjenih osnovnih skupin keramičnih materialov poznamo še **kompozitno keramiko** in **keramična stekla**, ki so prav tako zelo pomembni materiali na različnih področjih tehničnega ustvarjanja.

Za področje strojništva je zanimiva predvsem konstrukcijska keramika, ki se odlikuje z dobrimi mehanskimi lastnostmi in obstojnostjo pri visokih temperaturah ter v agresivnem okolju (korozija, oksidacija). V preteklosti se je konstrukcijska keramika uporabljala predvsem na področjih, kjer so bile komponente tlačno obremenjene, ker je tlačna trdnost keramike bistveno večja od natezne trdnosti (99,5-% Al_2O_3 ima natezno trdnost 262 MPa in tlačno trdnost 2620 MPa). Danes pa je doseženo že bistveno izboljšanje natezne trdnosti in žilavosti, zato se je področje uporabe v strojništvu močno povečalo. Oglejmo si nekatere zanimive primere uporabe tehnične keramike v strojništvu.

Ležaji in vodila: Kovinski ležaji običajno odpovedo zaradi utrujenosti in prelomov, ki jih povzroča pomanjkanje maziva. Majhni torni koeficienti in dobra obrabna ter abrazijska odpornost keramike so vzrok za široko uveljavitev keramike SiC in Al_2O_3 kot materiala za ležaje in vodila zlasti v korozijskih medijih.

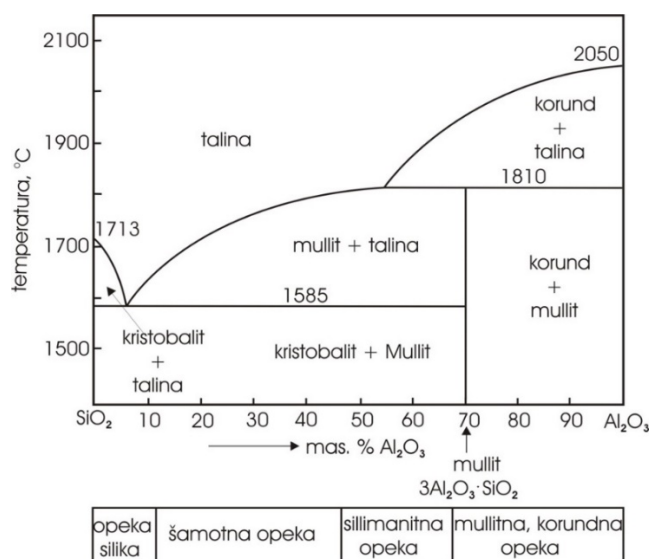
Orodja za obdelavo kovin: Standardno hitrorezno jeklo in karbidne trdine odpovedo pri velikih obdelovalnih hitrostih, poleg tega pa je njihova obrabna obstojnost v primerjavi s keramiko bistveno slabša. Z razvojem dobro uravnoveženih stružnic z možnostjo velikega števila vrtlajev so se v tehnologiji odrezavanja kovin uveljavili zlasti Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ in sintran Si_3N_4 . Manj zanimivi so sintrani materiali na osnovi polikristaliničnega diamanta ali vroče stisnjene kubičnega borovega nitrída, ne toliko zaradi slabših lastnosti kot zaradi izredno visoke cene. Se pa ti materiali skupaj s keramiko Al_2O_3 in ZrO_2 uspešno uporabljajo za votlice za vlečenje kovinskih žic.

Obrabno obstojne komponente: Keramika se uspešno uveljavlja tudi na področjih, kjer prihaja do velike obrabe orodij. Takšne so na primer obrabno obstojne obloge papirnih strojev ali pa vodila za sukanec v tekstilni industriji. V tem zadnjem primeru z uporabo keramike poleg njene obrabne obstojnosti izkoriščamo še njeno električno nevtralnost.

Toplotni izmenjevalniki: Dobra toplotna prevodnost SiC v kombinaciji z veliko trdnostjo pri povišanih temperaturah in dobro obstojnostjo proti toplotnim šokom so lastnosti, ki dajejo temu materialu veliko uporabnost pri izdelavi toplotnih izmenjevalnikov.

3.1 Korundna keramika – Al_2O_3

Visokokakovostna gosta korundna keramika je bila prvotno razvita za potrebe elektroindustrije, ki je zahtevala majhne dielektrične izgube in veliko upornost. Tehnična korundna keramika vsebuje najmanj 80 % Al_2O_3 in dodatke drugih oksidov (SiO_2 , MgO , ZrO_2). Drobnozrnata, gosta korundna keramika ima veliko trdnost, trdoto, kemijsko odpornost in obrabno obstojnost. S posebnimi postopki lahko izdelamo celo transparentni material. S tehničnega stališča je edini zadržek za širšo uporabnost v strojništvu sorazmerno slaba odpornost proti toplotnemu šoku. Slabost tega materiala je tudi velik temperaturni razteznostni koeficient in rast kristalnih zrn med sintranjem (preprečujemo jo z dodatkom $\text{MgO} \sim 0,16\%$). Zaradi majhne cene začetnega prahu in dobro znane tehnologije izdelave se ta material uporablja za številne nizkotemperaturne namene (obloge mlinov, mlevna telesa, šobe za peskanje, oklepni elementi, laboratorijska keramika).



Slika 3.20: Fazni diagram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

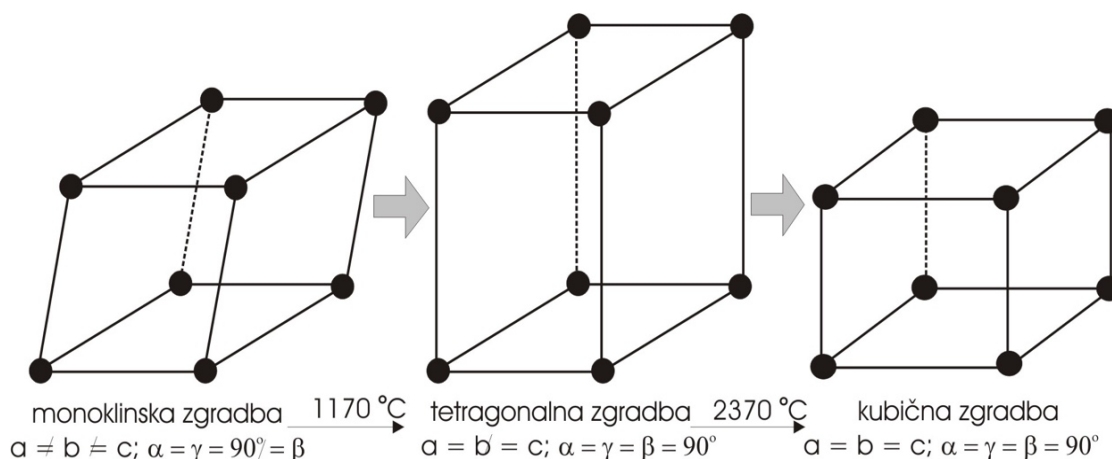
Vir: [2]

Korund ne reagira s ZrO_2 , niti se v njem ne raztaplja, zato lahko korundno keramiko premensko utrdimo z dispergiranimi delci ZrO_2 . S tem material sicer nekoliko izgubi na trdoti, trdnost in odpornost proti širjenju razpoke pa se mu povečata tudi do 100 %. Meja uporabnosti premensko utrjenega korundnega materiala je omejena s temperaturo premene delcev ZrO_2 pri segrevanju, ki je približno 1100 °C. Material se uporablja za dinamično obremenjene konstrukcijske dele. Korund ($\alpha-Al_2O_3$) predstavlja tudi osnovno kristalno fazo mulitno-korundne keramike, iz katere se izdelujejo različni visokotemperaturni izdelki (na primer vžigne svečke za motorje). Korund in mulit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) iz sistema $SiO_2-Al_2O_3$ (Slika 3.20) pa sta tudi pomembni fazi ognjevzdržnih gradiv.

3.2 Keramika ZrO_2

Gostega monoklinskega ZrO_2 ni mogoče izdelati, ker material zaradi fazne premene pri ohlajanju (Slika 34) ne zdrži nastalih napetosti in razpade. Z dodatki stabilizatorjev (MgO , CaO , Y_2O_3) visokotemperaturno kubično modifikacijo lahko zadržimo do sobne temperature, vendar je ta keramika zelo krhka in ima majhno trdoto. Keramika ZrO_2 je postala uporabna kot konstrukcijski material takrat, ko je bilo ugotovljeno, da lahko s toplotno obdelavo dosežemo izločanje (precipitacijo) delcev tetragonalne faze iz kubične matice. Njegova uporabnost je bila omejena na ognjevzdržne materiale, saj ima zelo majhno toplotno prevodnost in zelo visoko tališče.

Cirkonijev dioksid je tudi ionski prevodnik, kar v zadnjem času s pomočjo t. i. kisikovih sond izkoriščajo za merjenje parcialnega tlaka kisika v dimnih plinih. Za razliko od nestabiliziranega pa ima delno stabilizirani oz. premensko utrjeni kubični ZrO_2 zaradi prisotnosti tetragonalnih izločkov (precipitatorov) veliko trdnost in odpornost proti širjenju razpoke. Poleg dobrih mehanskih lastnosti ima ZrO_2 tudi majhen koeficient trenja in s tem veliko obrabno obstojnost v stiku s kovinami. Uspešno se uporablja kot orodje pri preoblikovanju neželeznih kovin (npr. Al, Cu) in je poleg SiC in Si_3N_4 glavni kandidat za konstrukcijske dele v motorjih z notranjim zgorevanjem. V zadnjem času so razvili tudi 100-% tetragonalni ZrO_2 , ki je zaradi submikrometrске velikosti delcev stabiliziran. Trdnost tega materiala presega 1 GPa, žal pa je zlasti v prisotnosti vodne pare nagnjen k spontani premeni, s čimer se mu zmanjša trdnost in tudi uporabnost. Metastabilna tetragonalna zrna se transformirajo v monoklinska tudi takrat, ko material mehansko obremenimo s kritično napetostjo.

Slika 3.21: Premena kristalne mreže ZrO_2 med segrevanjem (ohlajanjem)

Vir: lasten

3.3 Keramika MgO

Vsebuje najmanj 90 % magnezijevega oksida, ki se izdeluje iz minerala magnezita (MgCO_3). Odlikuje se z visoko temperaturo tališča ($2800\text{ }^{\circ}\text{C}$), veliko toplotno in kemijsko stabilnostjo, dobro odpornostjo proti koroziji in toplotno prevodnostjo. V redukcijski atmosferi je keramika MgO stabilna do $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, v oksidativni atmosferi pa celo do $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Glavna pomanjkljivost tega materiala je slaba odpornost proti toplotnemu šoku. V praksi se uporabljata predvsem keramika MgO z visoko gostoto, ki vsebuje manj kot 1 % poroznosti ($P < 1\%$), in porozna struktura s 30 % poroznosti. Primerjalni pregled lastnosti obeh tipov keramike MgO ter nekaterih drugih pomembnejših materialov inženirske keramike podaja tabela 3.2.

Tabela 3.2: Lastnosti izbranih materialov inženirske keramike

Lastnost	Enota	Al_2O_3	MgO ($P < 1\%$)	MgO ($P \sim 30\%$)	ZrO_2	SiC	AlN
gostota	g cm^{-3}	3,69	3,4	2,5	6,0	3,15	3,15
elastični modul	GPa	300	250	90	200	390	320
upogibna trdnost	MPa	330	165	50	900	400	280
lomna žilavost	$\text{MPa m}^{1/2}$	4,5	--	--	13	3	3,3
trdota	HV	1175	--	--	1300	--	11.000
toplotna prevodnost	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	18	9	8	2	90	200
specifična toplota	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	880	880	880	400	800	730
razteznostni koeficient	10^{-6}K^{-1}	7,3	13,5	12	10,3	4,5	5,0

3.4 Keramika SiC

Za SiC je značilna dobra obstojnost v ognju, velika trdota in obrabna obstojnost ter dobra toplotna prevodnost. Zelo težko je pripraviti gosto keramiko SiC brez nizkotaljivih dodatkov, ki ji občutno slabšajo lastnosti, zato je bila njena uporabnost omejena predvsem na abrazive. Novi postopki sintranja goste keramike SiC pa uvrščajo ta keramični material med najbolj perspektivne in široko uporabne konstrukcijske materiale. Obstajajo tri različne metode izdelave:

- reakcijsko spajanje Si in C; SiC je narejen z infiltracijo staljenega silicija v stisnjeno mešanico SiC in C;
- vroče stiskanje SiC, ki vsebuje 2–3 % Al_2O_3 ;
- sintranje SiC z dodatkom B in C.

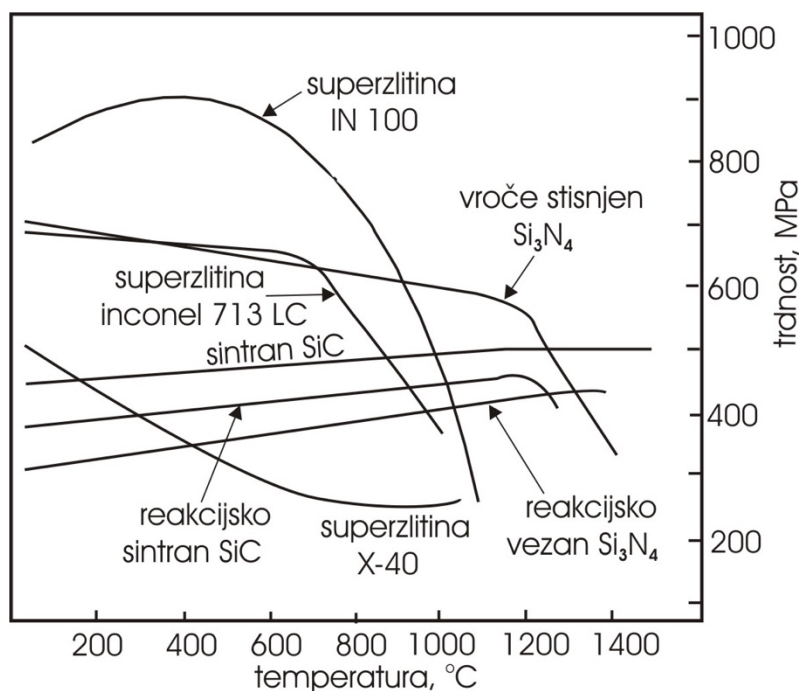
Vse tri metode izdelave se med seboj precej razlikujejo tako po mikrostrukturi izdelanega SiC kot po njegovih lastnostih. Dobra toplotna prevodnost in majhen koeficient temperaturne razteznosti dajeta temu materialu zelo dobro odpornost proti toplotnemu šoku, tanka plast SiO_2 , ki se tvori na površini, pa ščiti material pred nadaljnjo oksidacijo. Silicijev karbid se pretežno uporablja zaradi velike trdote v industriji abrazivov. Zaradi velike trdnosti pri visokih temperaturah in obstojnosti proti toplotnemu šoku se uporablja v kemijski industriji kot ognjevzdržno gradivo. V strojništvu se izrabljajo njegove dobre tribološke lastnosti in odpornost proti abraziji (deli črpalk za agresivne tekočine, šobe za peskanje, deli ventilov, ki so izpostavljeni eroziji, tesnila). V novejšem času potekajo tudi preizkusi izdelave delov za motorje z notranjim zgorevanjem (turbopolnilniki, sedeži ventilov, ventili, obloga valjev, cevi izpušnih plinov).

3.5 Keramika Si_3N_4

Je prav tako ognjevzdržen material kot SiC, vendar začne občutno disociirati nad 1800 °C. Zaradi tega ga ne moremo neposredno sintrati. Ena od možnosti izdelave kompaktnega materiala je nitriranje Si prahu v dušikovi atmosferi. Tako dobimo mikroporozen in srednje trden material, ki ga lahko dodatno vroče izostatsko stisnemo. Z vročim stiskanjem ob dodatku MgO dobimo gost material z veliko trdnostjo (Slika 3.22), vendar je vroče stiskanje zelo neprimerna tehnologija izdelave kompliciranih oblik. Si_3N_4 lahko tudi sintramo z večjimi dodatki MgO in/ali Y_2O_3 , ki tvorita staljeno fazo in omogočata zgoščanje ter preprečujeta disociacijo. Tovrstni materiali so zaradi enostavnosti tehnološkega postopka zelo primerni za izdelavo konstrukcijskih elementov.

3.6 Keramika B₄C

Običajen način izdelave tovrstne keramike je vroče stiskanje, pri čemer se uporablja majhen prebitek bora kot aktivator sintranja. Je ena najtrših keramik, vendar oksidira na zraku pri temperaturah nad 800 °C brez tvorbe zaščitne plasti oksida. Njegova uporabnost je zato omejena na nižje temperature, kjer se zahteva velika trdota in obstojnost proti obrabi in kjer je njegova visoka cena ekonomsko upravičena.



Slika 3.22: Upogibna trdnost nekaterih vrst nitridne keramike v odvisnosti od temperature in primerjava z natezno trdnostjo nekaterih visokotemperaturnih zlitin

Vir: lasten

3.7 Kompozitna keramika

Kot smo že omenili, so keramični materiali zelo primerni za uporabo pri visokih temperaturah, saj so zelo odporni proti oksidaciji in tudi proti poslabšanju drugih lastnosti zaradi povišanih temperatur. Širšo uporabo teh materialov omejuje majhna lomna žilavost, ki se običajno giblje v območju 1–5 MPa m^{1/2}, kar je bistveno manj kot pri materialih s kovinsko matico, kjer so te vrednosti v območju 15–150 MPa m^{1/2}. To slabost keramičnih materialov poskušamo v novejšem času odpraviti z razvojem keramičnih kompozitov. Danes že poznamo keramične kompozite z močno povečano lomno žilavostjo (6–20 MPa m^{1/2}). Izboljšanje je posledica interakcije razpoke, ki se širi po keramični matici, z delci oz. vlakni (načrtno dodane) utrjevalne faze. Pri tem delci ali vlakna utrjevalne faze zaustavijo

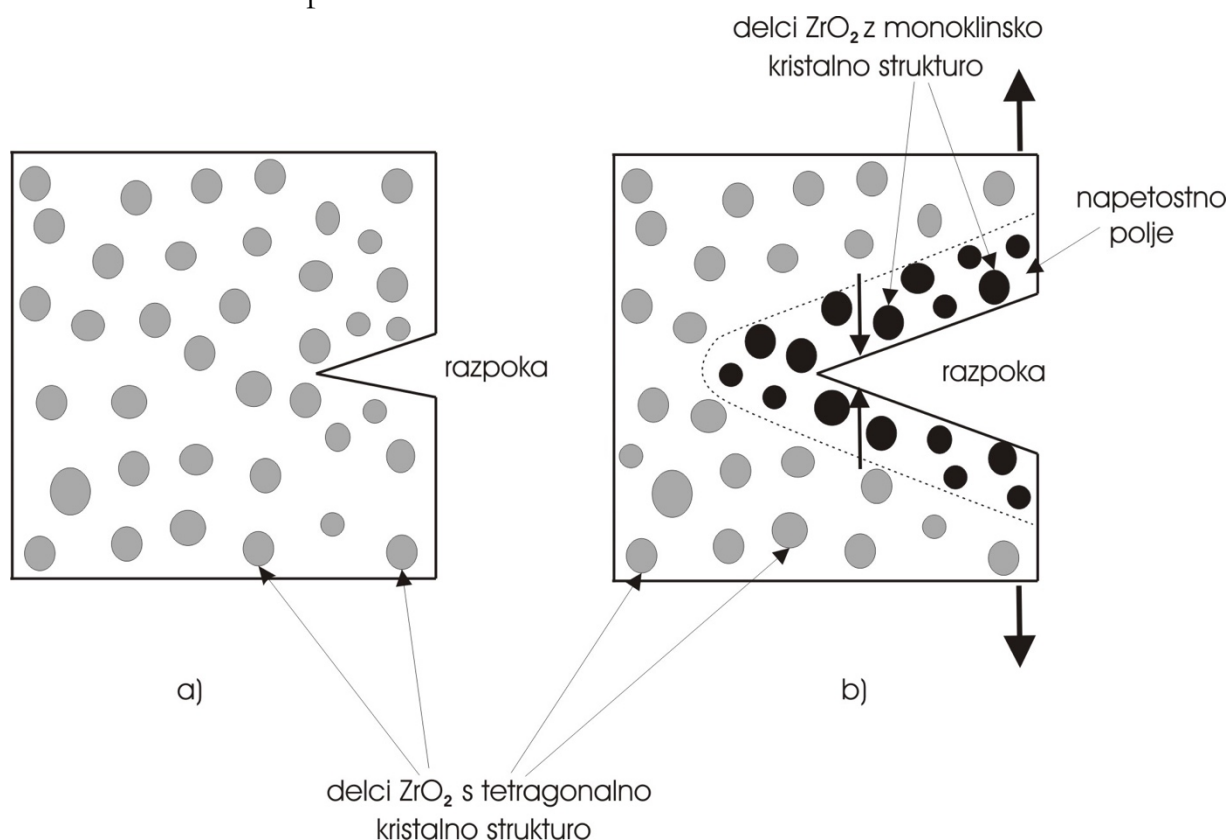
širjenje razpoke. Utrjevalni učinek je odvisen od mehanizma interakcije med razpoko in utrjevalno fazo oziroma od načina utrditve. Eden najbolj uporabljan načinov utrjanja je t. i. **transformacijsko utrjanje**. Pri tem načinu utrjanja se v keramično matico (običajno Al_2O_3) dodajo drobno dispergirani delno stabilizirani delci ZrO_2 (kot stabilizatorji se običajno uporabljajo CaO , MgO in CeO). Delna stabilizacija omogoča, da ima večina delcev ZrO_2 pri sobni temperaturi namesto stabilne monoklinske kristalne zgradbe metastabilno tetragonalno. V primeru širjenja razpoke v takšnem kompozitnem materialu napetostno polje pred rastočo razpoko povzroča transformacijo metastabilnih delcev ZrO_2 iz tetragonalne v monoklinsko zgradbo. Ker je ta transformacija povezana s povečanjem prostornine delcev, se v mejni plasti matice okoli vrha razpoke ustvari tlačno napetostno polje, ki zapira oziroma stiska razpoko in tako zadržuje njeno rast (Slika 3.23). Izboljšanje lomne žilavosti lahko pri keramičnih materialih dosežemo tudi z **utrjanjem z vlakni**. V novejšem času sta med najpogosteje uporabljanimi vlakni SiC in Si_3N_4 . Izboljšanje lomne žilavosti je v teh primerih posledica interakcije vrha razpoke z vlaknom, pri čemer vlakno:

- s svojo prisotnostjo povzroči odklon smeri širjenja razpoke;
- ustvarja povezavo med prostima površinama razpoke ob ustju;
- absorbira energijo s prekinjanjem kemijske vezi na mejni površini vlakno/matica;
- vpliva na spremembo porazdelitve napetosti v območju pred vrhom in ob vrhu razpoke.

V splošnem velja, da dodatek vlaken keramičnim materialom izboljša predvsem njihovo trdnost in lomno žilavost, kar se lepo vidi v tabeli 3.3, kjer so dane vrednosti za trdnost in lomno žilavost čiste keramike Al_2O_3 in kompozitov $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$ z različnim deležem vlaken SiC . Poleg teh izrazitih sprememb pa se pri keramičnem kompozitu pogosto izboljšajo še odpornost proti visokotemperaturnemu leženju, odpornost proti temperaturnim šokom, zmanjša pa se tudi raztros vrednosti prelomnega modula.

Keramični kompoziti z matico Al_2O_3 in vlakni SiC se lahko uporabljajo za rezalna orodja. Običajno vsebujejo 30–45 vol. % vlaken SiC . Med uporabo se rezalna orodja močno segrevajo, saj so za odstranjevanje kovinskih delcev potrebne velike strižne napetosti za plastično deformacijo in strig. Visoke temperature lahko povzročijo poškodbe na orodjih, zato je treba pri uporabi rezalnih orodij iz običajnih materialov (na primer lita Co zlitina z WC) rezalne hitrosti močno zmanjšati. Nasprotno pa kompozit $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ obdrži veliko

trdnost in žilavost tudi pri temperaturah nad 1400 °C, zato lahko pri uporabi orodij iz teh materialov obdržimo optimalne relativno velike rezalne hitrosti.



Slika 3.23: Shematični prikaz transformacijskega utrjanja: a) matica pri vrhu razpoke pred transformacijo metastabilnih delcev ZrO_2 in b) zapiranje razpoke zaradi tlačnih napetosti po transformaciji

Vir: lasten

Tabela 3.3: Mehanske lastnosti kompozita z matico Al_2O_3 , utrjeno z vlakni SiC

Delež SiC vlaken (vol. %)	Prelomni modul MPa	Lomna žilavost $MPa\ m^{1/2}$
0	--	4,5
10	455 ± 55	7,1
20	655 ± 135	7,5–9,0
40	850 ± 130	6,0

Za matice keramičnih kompozitov se največ uporabljajo silicijev karbid (SiC), silicijev nitrid (Si_3N_4), aluminijev oksid (Al_2O_3), mulit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), kubični borov nitrid (BN), borov karbid (BC), sialoni in intermetalne spojine. **Silicijev karbid (SiC)** je zelo trd in abraziven material, odporen proti eroziji ter kemikalijam v reduktivni atmosferi. V oksidativnem okolju se pri visokih temperaturah oksidira. Silicijevega karbida v naravi ni, industrijsko pa ga pridobivamo iz kremena in koksa v električnih obločnih pečeh (**karborund** – trgovsko ime). Izdelke iz silicijevega karbida lahko izdelamo z vročim stiskanjem, sintranjem, reakcijskim spajanjem ali pa s postopkom CVD (angl. *Chemical*

Vapour Deposition – naparevanje iz parne faze s kemijsko reakcijo). Osnovne lastnosti silicijevega karbida v odvisnosti od načina izdelave so zbrane v tabeli 3.4.

Tabela 3.4: Lastnosti silicijevega karbida, izdelanega po različnih tehnologijah

Vrsta SiC	Prelomni modul σ_m , [MPa] (4-točkovni upogibni preizkus pri 1000 °C)	Koeficient linearne temperaturne razteznosti α , 10^{-6} K^{-1}	Toplotna prevodnost [W m ⁻¹ K ⁻¹]	Modul elastičnosti E, [GPa]
vroče stiskan (aditiv: MgO)	620	3,0	30–15	317
sintran (aditiv: Y ₂ O ₃)	585	3,2	28–12	236
reakcijsko spajanje	345	2,8	6–3	165

Silicijev nitrid nastopa v dveh modifikacijah: α -Si₃N₄ in β -Si₃N₄. Obe imata heksagonalno kristalno zgradbo z različno dolžino osi c . Pri uporabi te keramične matice je največji problem kontaminacija s kisikom. Kot tehnologije izdelave se uporabljajo: sintranje, vroče izostatsko stiskanje, reakcijsko združevanje in naparevanje CVD. Lastnosti silicijevega nitrida so prikazane v tabeli 3.5.

Aluminijev oksid spada med najpogosteje uporabljane keramične matice. Kot smo omenili, se pogosto uporablja z dodatkom cirkonijevega oksida, ki dodatno utrdi matico. Znano je tudi, da zmanjševanje kristalnih zrn keramičnih matic dodatno poveča trdnost in žilavost. Matice Al₂O₃ se izdelujejo s sintranjem pri 1500 °C ali pa z vročim stiskanjem (lahko tudi z vročim izostatskim stiskanjem).

Mulit je trdna raztopina aluminijevega oksida in silicijevega dioksida z deležem 71–75 % Al₂O₃. Odlikuje se z zelo veliko trdnostjo, odpornostjo proti lezenju, majhnim koeficientom temperaturne razteznosti in majhno toplotno prevodnostjo.

Borov nitrid lahko podobno kot silicijev nitrid uporabljamo v različnih polimorfnih oblikah, ki se poleg majhne gostote odlikujejo še z drugimi specifičnimi lastnostmi:

- α -BN ima heksagonalno plastno zgradbo, podobno grafitu s teoretično gostoto 2,27 g/cm³. Zaradi lahkega drsenja plasti se podobno kot grafit uporablja kot sredstvo za mazanje. Njegova prednost pred grafitom je, da pri visokih temperaturah ne oksidira.

- β -BN ima kubično kristalno zgradbo in se odlikuje z izjemno veliko trdoto (po trdoti je ta material takoj za diamantom). Njegova teoretična gostota je $3,48 \text{ g/cm}^3$.
- γ -BN ima prav tako heksagonalno zgradbo kot α -BN, vendar z večjo gostoto $3,48 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 5: Lastnosti silicijevega nitrida

Vrsta SiN	Prelomni modul σ_m , [MPa] (4-točkovni upogibni preizkus pri 1000 °C)	Strižni modul G , [GPa]	Gostota ρ , [g/cm ³]	Modul elastičnosti E , [GPa]
reakcijsko spajanje	288	86	2,8	210
vroče stiskan (aditiv: MgO)	760	120	3,2	300
sintran (aditiv: Y ₂ O ₃)	665	113	3,2	275

Borov karbid spada prav tako med keramične matice z majhno gostoto, visokim tališčem in veliko trdoto. Prahove borovega karbida dobimo z reakcijo briketov B₂O₃ in ogljika v električnih obločnih pečeh ($2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$). Specifičnost borovega karbida je tudi, da lahko prahove B₄C sintramo v gost material z majhno poroznostjo brez uporabe tlaka med sintranjem. Gostota tega materiala je okrog $2,5 \text{ kgdm}^{-3}$.

Keramične matice so lahko tudi **sialoni**. V osnovi je to trdna raztopina Al₂O₃ v Si₃N₄, v novejšem času pa se namesto aluminijevega oksida v raztopino dodajajo tudi drugi oksidi (MgO, BeO, Y₂O₃). Ta keramična matica se odlikuje z zelo veliko trdnostjo ($R_m \approx 1000 \text{ MPa}$), žilavostjo, odpornostjo proti lezenju in oksidaciji pri visokih temperaturah. Zaradi teh lastnosti se ta keramika uporablja za kompozitne matice rezalnih orodij.

Kot utrjevalna faza se pri keramičnih kompozitih uporabljajo predvsem **steklena**, **ogljikova**, **borova** in **oksidna** vlakna.

4 Keramična stekla

Keramične snovi, ki kljub počasnemu ohlajanju ne kristalizirajo, ampak se strdijo v neurejeno trdnino, se imenujejo stekla. Ti materiali se po svojih lastnostih razlikujejo od drugih materialov. Stekla so amorfne snovi. Obratno pa ne velja, zato vseh amorfne snovi ne moremo imenovati stekla. Osnovna razlika je v tem, da so stekla temperaturno zelo stabilna in pri segrevanju ne kristalizirajo (zelo dolgo) ter se neposredno stalijo. Nasprotno pa druge termodinamično metastabilne amorfne snovi, pridobljene npr. s hitrim ohlajanjem (amorfne kovine dobimo pri hitrostih ohlajanja, ki so med 10^6 in 10^8Ks^{-1}), pri povišanih temperaturah kristalizirajo, saj je prosta energija kristalnega stanja teh snovi bistveno manjša od proste energije v amorfem stanju. Stekla so torej materiali, katerih prosta energija je v amorfem stanju le malo večja od tiste v stanju urejenega kristala.

4.1 Zgradba stekel

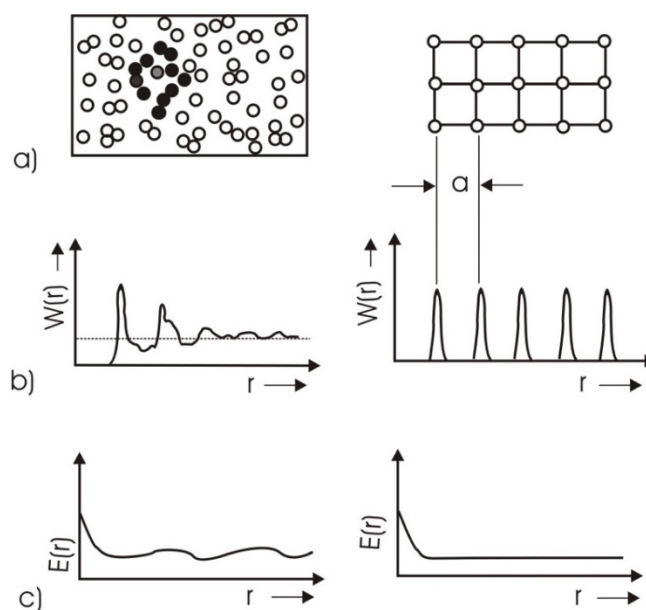
V amorfne materialih lega atomov ni tako natančno določena kot pri kristalnih materialih. To velja predvsem za red na velikih razdaljah – dolgi red, ne velja pa za red na majhnih razdaljah – kratki red. Amorfna zgradba je na kratkih razdaljah urejena, saj odnosi med sosednjimi atomi (vrsta, število, razdalja, vezi med atomi ...) ustrezajo urejeni porazdelitvi. Določeno stopnjo urejenosti v amorfem materialu zahteva tudi stehiometričnost spojin. To pomeni, da je na poljubnem mestu v amorfem materialu okolica okrog poljubnega atoma dokaj podobna, ne pa popolnoma enaka (običajno so drugačna kotna razmerja oziroma je spremenjena medsebojna orientacija). Značilne razlike med zgradbo kristalne

in amorfne snovi nam lepo pokažeta verjetnostni $W(r)$ in energijski profil $E(r)$ za obe zgradbi na sliki 3.24.

Pri amorfni snovi je $W(r)$ zelo velik pri oddaljenosti $r = 1$ zaradi kratkega reda. Torej velja, da lahko za bližnjo okolico zelo natančno določimo lego atomov. Z oddaljenostjo se $W(r)$ pri celoštevilčnih večkratnikih r močno zmanjša. To pomeni, da na veliki oddaljenosti mesta, ki so celoštevilčni večkratniki števila r , niso nič bolj verjetna mesta za nahajanje atomov kot preostala. Pri kristalnih snoveh imamo tudi pri velikih oddaljenostih mesta (celoštevilični večkratniki r), ki so najbolj verjetna za nahajanje atomov. Če primerjamo energijske profile, vidimo, da imamo v idealnem kristalu povečano energijo le na njegovi zunanji – prosti površini. Pri amorfem kristalu pa imamo tudi v notranjosti območja s povečano energijo (območja z večjo gostoto atomov so energijsko na višji ravni).

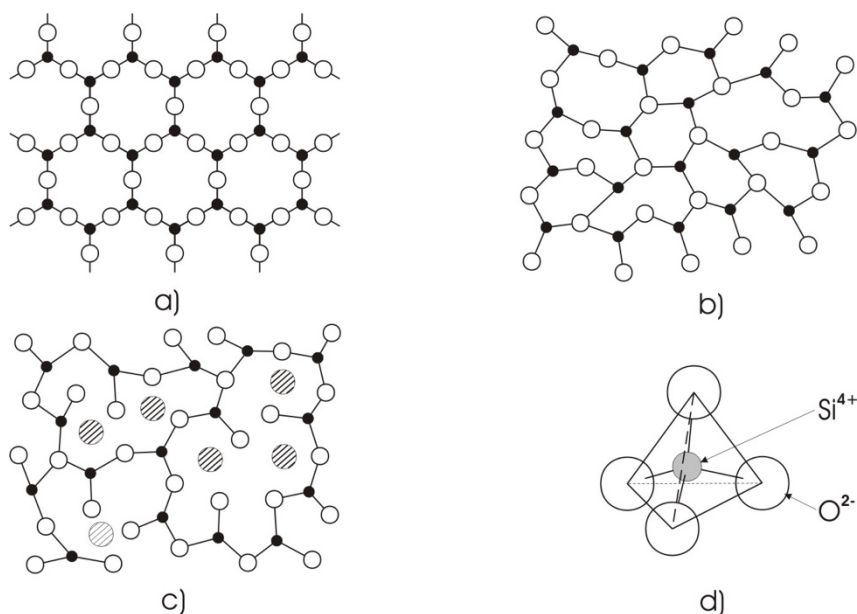
Natančna ugotovitev in opis struktur v amorfem materialu sta še vedno nezanesljiva. Vse modele, ki skušajo danes opisati zgradbo amorfni materialov, lahko na splošno razdelimo v dve glavni skupini:

1. modeli za materiale, ki imajo usmerjene vezi med atomi (materiali s kovalentnimi vezmi med atomi – primer amorfno steklo SiO_2);
2. modeli za materiale, v katerih so vezi med atomi neusmerjene (ionske snovi, kovinski materiali).



Slika 3.24: Verjetnostni ($W(r)$) in energijski ($E(r)$) profil za kristalno in amorfno zgradbo

Vir: lasten



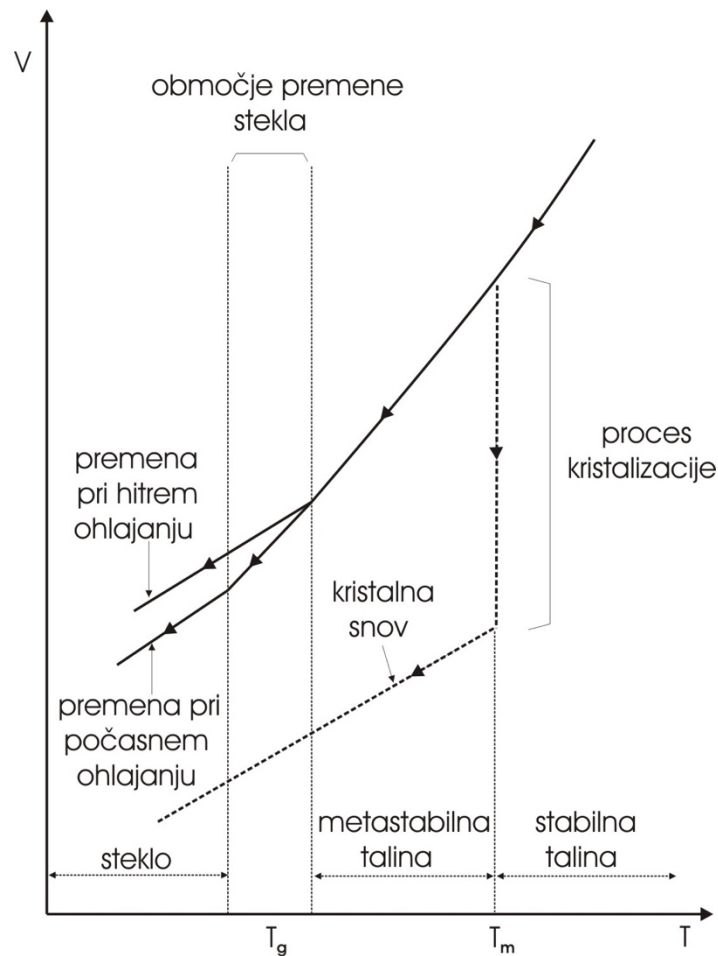
Slika 3.25: Dvodimenzionalna shema urejene kristalne mreže SiO₂ (a), neurejena amorfna mreža (b), mreža s prostimi vezmi zaradi prisotnosti ionov drugih elementov (c), tetraeder SiO₄⁴⁻ (d)

Vir: lasten

Amorfno steklo SiO₂ sestavljajo tetraedri SiO₄⁴⁻, ki se med seboj razlikujejo po majhnem odstopanju v kotih med posameznimi deli tetraedra (Slika 3.25b). Zaradi tega pride do različnih kotov usmerjenosti vezi in do različnih razdalj med atomi, ki tvorijo med seboj enak tip vezi (kemijska vez je zato med določenimi atomi šibkejša). Pri vgrajevanju drugih ionov v zgradbo čistega SiO₂ kemijske vezi med silicijem in kisikovimi atomi oslabijo, kar povzroči, da je celotna zgradba oslABLJENA (Slika 3.25c). Za stekla z usmerjenimi kemijskimi vezmi so značilne tudi t. i. nepravilnosti v zgradbi oziroma napake (defekti). Najbolj pogoste in najpomembnejše so **viseče oziroma proste vezi** (na določenem mestu je razporeditev takšna, da posamezni atom nima partnerja za tvorbo kemijske vezi), ki oslabijo celotno strukturo stekla.

4.2 Premena L → S_(amorfno)

Značilnost stekla se kaže v spremembi nekaterih lastnosti (ϵ_p , V) pri ohlajanju iz tekočega stanja (Slika 3.26). S padajočo temperaturo prehaja talina stekla pri temperaturi T_m v območje podhlajene taline. Pri tej temperaturi bi morala teoretično poteči kristalizacija, saj ima (hipotetična) kristalna oblika teh materialov večjo termodinamično stabilnost, vendar pa je zaradi slabe gibljivosti atomskih oziroma molekulskih skupin, ki gradijo snov – monoedrov (močno izražena nagnjenost k tvorbi amorfne zgradbe), kristalizacija potlačena tudi pri majhni hitrosti ohlajanja.



Slika 3.26: Sprememba prostornine pri ohlajanju taline in prehodu v steklasto stanje

Vir: lasten

Krivulja spreminjanja prostornine v odvisnosti od temperature nam pri ohlajanju kaže, da se v tem območju lastnost spreminja tako kot v območju stabilne taline. Nasprotno imamo pri kristalnih snoveh pri temperaturi T_f izrazito nezvezno spremembo te lastnosti. Steklo se v območju podhlajene taline do določene temperature močno krči, od tam dalje pa bistveno manj. To pomeni, da gre za dva različna temperaturna razteznostna koeficienta snovi. Temperaturo, pri kateri se zmanjša temperaturni razteznostni koeficient, imenujemo temperatura prehoda v steklasto stanje – T_g (indeks g pomeni steklo – angl. *glass*). Večji temperaturni razteznostni koeficient nad T_g je primerljiv s temperaturnim razteznostnim koeficientom taline, medtem ko je pod temperaturo T_g primerljiv s temperaturnim razteznostnim koeficientom trdne snovi. Ker je izrazito krčenje nad T_g posledica urejanja atomov v gostejši zlog, majhno krčenje pod T_g pa posledica zmanjšanja medatomskih razdalj zaradi znižanja energije (temperature), lahko štejemo, da je pod T_g material prava trdnina – trdno steklo, nad T_g pa podhlajena talina. Pod temperaturo T_g je viskoznost podhlajene taline že tako velika, da se snov prične obnašati kot trdnina. Pri tej temperaturi imajo vsa stekla tako rekoč enako viskoznost ($\log \eta = 12$). Krivulja $\log \eta - T$ se

med stekli razlikuje le po strmini in po temperaturi T_g . Temperatura steklastega prehoda je odvisna od hitrosti ohlajanja taline. Pri počasnem ohlajanju se T_g pomakne k manjšim vrednostim.

Tabela 3.6: Sestava in lastnosti nekaterih vrst stekel

VRSTA STEKLA	GLAVNE SESTAVINE (mas. %)							DRUGI DODATKI	ZNAČILNOST
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	PbO		
kremenovo steklo	99								majhen temperaturni raztezek, velika viskoznost
96-% kremenovo steklo	96				4				majhen temperaturni raztezek, velika viskoznost
borovo steklo PYREX	81	2		4	12				majhen temperaturni raztezek, majhna ionska izmenljivost
stekla za steklenice	74	1	5	15		4			lahko obdelovanje, trajnost
okenska stekla	72	1	10	14		2			trajnost
stekla za žarnice	74	1	5	16		4			lahko oblikovanje
steklo za steklena vlakna	54	14	16		10	4			majhen delež alkalij
optično steklo	50			1				BaO, 13 % K ₂ O, 8 % ZnO, 8 %	lomni količnik in disperzija
svinčevo steklo	67			6			17	K ₂ O, 10 %	velik lomni količnik

4.3 Devitrifikacija

Kristalna razporeditev atomov ima najmanjšo prosto energijo, zato so vsi materiali z amorfnno zgradbo v metastabilnem stanju in zato imamo pri vseh amorfnih materialih – tudi pri naravnih steklih – tendenco kristalizacije. Če z dodatkom toplotne energije omogočimo premik atomov v termodinamično stabilnejše lege, amorfnna zgradba preide v kristalno. Ta proces imenujemo devitrifikacija. Pri sobni temperaturi je ta proces zelo počasen, čeprav je znano, da včasih delna kristaliziranja pri običajnih natrijevih steklih poteče tudi pri teh temperaturah zaradi staranja.

4.4 Sestava stekel

Osnovni tvorec stekla je SiO_2 , ki lahko vsebuje še različne druge okside. Stabilna stekla tvorijo oksidi B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 in drugi. Stekla tvorijo tudi nekatere kombinacije oksidov, čeprav posamični oksidi stekel ne tvorijo (*intermediati*). Takšni sistemi so npr. $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Pri steklih pogosto srečamo t. i. **modifikatorje**, ki jih dodamo zato, da stekla spreminjajo lastnosti (optične, električne, termične, mehanske). Navadno se vgrajujejo v mrežo, prekinjajo kemijske vezi med osnovnimi tvorci stekla (npr. PbO) in tako spreminjajo lastnosti stekla. Sestava nekaterih osnovnih vrst stekel je podana v tabeli 3.6.

4.5 Toplotna obdelava stekel

Stekla nimajo ostro določene temperature tališča, ocenimo lahko le območje taljenja, ki je definirano z viskoznostjo $10^{1,5} < \eta < 10^{2,5}$. Po dogovoru temperaturo, pri kateri doseže $\eta = 10^{6,6}$ Pa s, imenujemo temperatura z mehčičja. Viskoznosti med $\eta = 10^3$ Pa s in $\eta = 10^6$ Pa s imenujemo delovno območje, v katerem lahko steklo obdelujemo. Napetosti, ki se pojavljajo v steklih, popuščamo pri temperaturah, pri katerih je viskoznost med $\eta = 10^{11}$ Pa s in 10^{12} Pa s; pri teh viskoznostih je tudi temperatura prehoda v steklo T_g .

Pri tem je viskoznost definirana z izrazom:

$$\eta = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{dv}{dy}} = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}}, \quad (3.2)$$

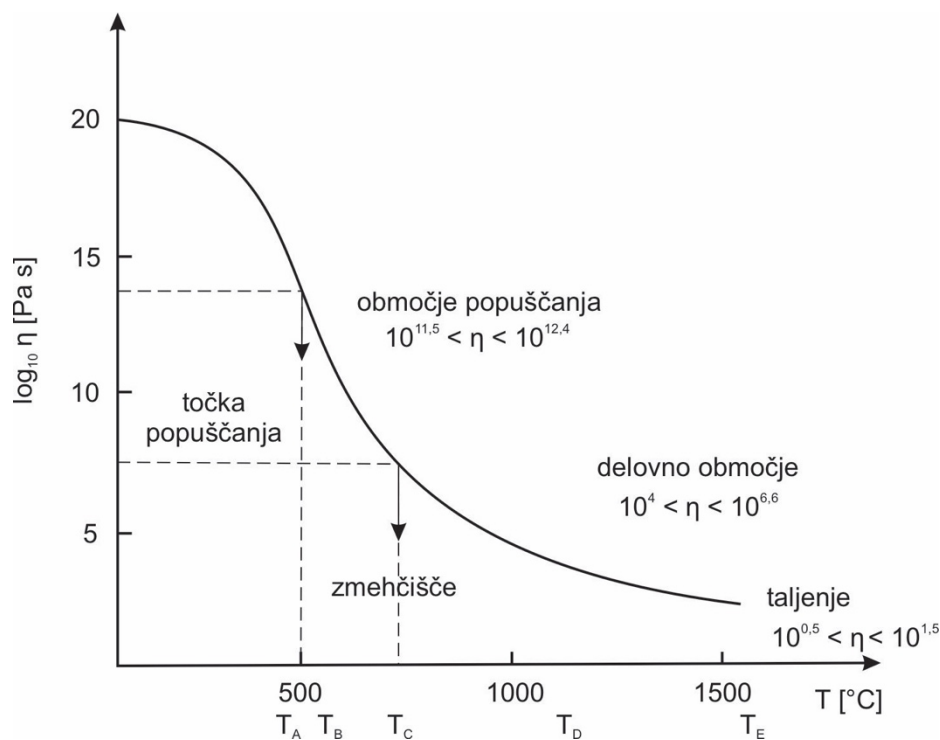
kjer se η podaja v Pa s (paskal sekunda). Spreminjanje viskoznosti nad temperaturo T_g pa podaja enačba:

$$\eta = \eta_o \cdot e^{Q/RT}. \quad (3.3)$$

Točke T_A , T_B , T_C , T_D , T_E in T_G , ki so prikazane na sliki 3.27, pomenijo:

- $T_A \rightarrow \eta \approx 10^{13}$ Pa s: temperatura deformiranja, pri kateri se material zlomi, še preden poteče plastična deformacija;

- $T_B \rightarrow \eta \approx 10^{12}$ Pa s: temperatura popuščanja, pri kateri oz. nad katero postane difuzija atomov dovolj velika (hitra), da lahko zaostale napetosti izginejo v tehnološko sprejemljivem času;
- $T_C \rightarrow \eta \approx 5 \cdot 10^6$ Pa s: temperatura zmeščanja, tj. najvišja temperatura uporabe stekla, pri kateri še ne pride do dimenzijskih sprememb; do te temperature stekla segrevamo;
- $T_D \rightarrow \eta \approx 10^3$ Pa s: delovna točka, temperatura, do katere lahko steklo preoblikujemo;
- $T_E \rightarrow \eta \approx 10$ Pa s: tališče, ko se viskoznost zmanjša do takšnih vrednosti, da se prične steklo obnašati kot viskozna tekočina;
- $T_g \approx T_B$: nad temperaturo T_g (temperatura steklastega prehoda) se steklo imenuje **podhlajena talina**, pod to temperaturo pa **toga trdnina**.



Slika 3.27: Temperaturna odvisnost viskoznosti značilnega natrijevega stekla

Vir: lasten

Pri ohlajanju stekla se zaradi krčenja pojavijo toplotne napetosti, in sicer nastajajo zaradi različne hitrosti ohlajanja posamezne plasti, ki oslabijo prerez in lahko povzročijo tudi zlom – zlom imenujemo toplotni šok. Takšne zaostale notranje napetosti odpravimo s **popustnim žarjenjem** pri viskoznosti 10^{12} Pa s, to je pri T_B . Ob žarjenju se napetosti v kristalni mreži sprostijo, tako obdelano steklo pa ima izboljšane mehanske lastnosti.

S **kaljenjem** izboljšamo trdnostne lastnosti stekla, tako da načrtno ustvarimo tlačne napetosti v površinskem sloju steklenega materiala. Steklo segrevamo nad T_g (steklasti prehod), vendar pa ne prekoračimo T_c . Nato steklo običajno ohladimo v olju. ($T_g < T_z < T_c$).

Pri takšnem ohlajanju nastanejo tlačne napetosti v površinskem sloju materiala in natezne napetosti v notranjosti. V začetku ohlajanja se površina ohladi hitreje kot notranjost. Ko površina doseže temperaturo T_A , postane toga. Hkrati pa notranjost še vedno ostaja v plastičnem območju, to je nad T_A . Z nadaljnjim ohlajanjem se skuša notranjost skrčiti, kar pa togi plašč preprečuje, zato se v jedru pojavijo natezne napetosti, v zunanjem plašču pa delujejo tlačne napetosti.

Dodatna literatura k temu poglavju

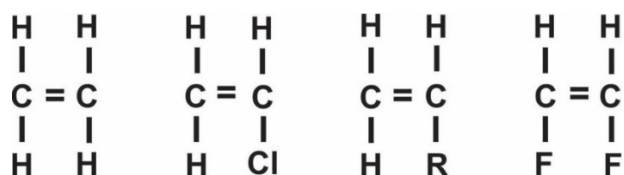
- [1] Atkins, P. W.: Physical Chemistry. 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
- [2] Barsoum, Michel: Fundamentals of ceramics. McGraw-Hill, 1997.
- [3] Borg, R. J., Dienes, G. D.: The Physical Chemistry of Solids. Academic Press, New York, 1992.
- [4] Callister, William D.: Materials Science and Engineering – An Introduction. 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [5] Chandler, H. W.: Thermal Stresses in Ceramics. Trans. J. Brit. Cer. Soc. 191, 1981.
- [6] Courtney, T. H.: Mechanical Behavior of Materials. McGraw-Hill, New York, 1990.
- [7] Davidge, R. W.: Mechanical Behavior of Ceramics. Cambridge University Press, New York, 1979.
- [8] Kelly, A., Macmillan, N. H.: Strong Solids. 3rd edition, Clarendon Press, Oxford, England, 1986.
- [9] Kolar, Drago: Tehnična keramika. I. in II. knjiga. Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
- [10] Krause, E., Berger, I., Krockel, O., Maier, P.: Technologie der Keramik, B. 3, Thermische Prozesse. VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 1985.
- [11] Moulson, A. J., Herbert, J. M.: Electroceramics. Chapman & Hall, London 1992.
- [12] Onoda, G. Y., Hench, L. L.: Ceramic processing before firing. Wiley, New York, 1978.
- [13] Reed, J. E.: Introduction to the principles of ceramic processing. Wiley, New York, 1988.
- [14] Reed, J.: Principles of Ceramic Processing. 2nd edition, Wiley, New York, 1995.
- [15] Richerson, D. W.: Modern ceramic engineering, Dekker, New York, 1982.
- [16] Taylor, J. R., Bull, A.C.: Ceramics Glaze Technology. Pergamon Oxford, 1986.
- [17] Worrall, W. E.: Clays and ceramic raw materials. 2nd edition, Elsevier 1986.

5 Polimerni materiali

5.1 Termoplasti

Na lastnosti termoplastov močno vpliva *stopnja polimerizacije*. Višja stopnja polimerizacije (daljše verige) poveča njihovo trdnost. Daljše verige se bolj zapletejo in prepletejo med seboj (so bližje skupaj) in material ima zato višje tališče in povečano trdnost, vključno z odpornostjo proti lezenju. Ilustrativen primer tega učinka je monomer etilena. Trgovski polietilen ima običajno stopnjo polimerizacije manj kot 7000 (z molekulsko maso manj kot 200 000 g/mol). Polietilen z veliko gostoto (HDPE), ki ima mnogo boljše lastnosti, ima stopnjo polimerizacije do 18 000. Polietilen z ultra veliko molekulsko maso (s stopnjo polimerizacije do 150 000) pa ima udarno žilavost večjo od vseh drugih polimerov ob ohranjeni dobri trdnosti in duktilnosti.

V homopolimernih termoplastih vpliva tip monomera na vezi med verigami in na sposobnost verig, da rotirajo in drsijo druga ob drugi. Oglejmo si na sliki 3.28 nekaj osnovnih tipov monomerov z dvema ogljikovima atomoma, ki lahko tvorita polimerne verige:



Slika 3.28: Monomeri etilena, vinila, vinildena in tetrafluoretilena

Vir: lasten

V teh monomerih je R lahko atom ali atomska skupina (funkcionalna skupina), ki določa tip ponavljajoče se enote in uporabnost nastalih polimernih materialov (Tabela 3.7). V polietilenu so linearne verige, ki z lahkoto rotirajo in drsijo ob uporabljeni napetosti, kajti med verigami se ne pojavljajo nobene močne (polarne!) vezi. Zato ima polietilen majhno trdnost. Vinili imajo namesto enega vodika drug atom ali atomsko skupino. Ko je R klor, je polimer polivinil klorid (**PVC**); ko je R metan – CH_3 , je polimer polipropilen (**PP**); če je R benzenov obroč, dobimo polistiren (**PS**); in če je skupina – CN , dobimo poliakrilonitril (**PAN**). Po navadi se ponavljajoče enote vežejo v zaporedju glava-rep (glava je tisti del monomera, ki ima vezano funkcionalno skupino – Slika 3.29).

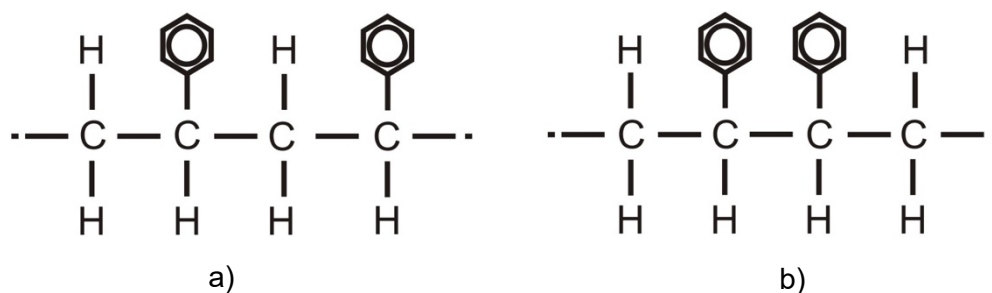
Če zamenjamo dva vodikova atoma, je monomer vinilden. Pomembna predstavnika te vrste polimerov sta vinilden klorid in polimetilmetakrilat (**PMMA**) znan tudi kot Perplex ali pleksi steklo. Večji atomi (na primer klorov atom) ali atomske skupine (metilna – CH_3 -, benzenova skupina) otežujejo verigam rotacijo okoli vezi C-C in s tem odvijanje in razpletanje iz klobčiča. Zato se ti polimeri deformirajo le z viskoznim tokom na višji temperaturi in imajo tudi večjo trdnost, togost in višje tališče. Poleg tega so atomi ali skupine lahko bolj polarni in tvorijo močne Van der Waalove vezi med verigami. Klorov atom v PVC-ju in karbonitrilna skupina v PAN se močno vežeta z vodikovimi vezmi (z vodikovimi atomi) v bližnjih verigah. V politetrafluoretenu (PTFE ali teflon) so namesto vseh štirih vodikovih atomov vezani atomi fluora. Monomer je simetričen in zato njegova trdnost ni dosti večja od polietilenove. Vendar močna vez C-F omogoča PTFE, da ima visoko tališče, zelo majhno trenje in nelepljivo površino. To omogoča zelo široko področje uporabe tega materiala.

Tabela 3.7: Ponavljajoče se enote (meri) in uporaba adicijskih termoplastov

POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
polietilen (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	folije za pakiranje, embalaža (vrečke ...), izolacije žic, platenke (mehke), tube (kozmetika), gospodinjski pripomočki
polivinilklorid (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	cevi, ventili, montažni elementi, fittingi, talne obloge, izolacija žic, vinilne avtomobilске strehe
polipropilen (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{---C---} \text{---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H---C---H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	rezervoarji, posodice, kantice, vrvi, embalaže (trde), vlakna za preproge, cevi
polistiren (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{---C---} \text{---C---} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	stiropor (izolacijska pena), embalaža (prozorna, ki poka), prozorni reklamni panoji, razne komponente (šolski trikotnik, ravnilo ...)

POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
poliakrilonitril (PAN)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{N} \end{array}$	tekstilna vlakna, predhodnik ogljikovih vlaken, posode za hrano
polimetilmetakrilat (PMMA) (pleksi steklo)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	okna, zasteklitev, kritine, vetrolovi, prevleke, trdne kontaktne leče, reklamni panoji (ohišja za razsvetljavo, svetilke)
poliklorotrifluoroetilen	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{H---C---H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	komponente ventilov, tube, cevi, električne izolacije
politetrafluoroetilen (PTFE) (teflon)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	pečati, ventili, tesnila, prevleke za zmanjšanje trenja in oprijemljivosti

Oglejmo si še *vpliv monomerov* na *vezi znotraj verige*. Številni termoplasti, ki jih uporabljamo za posebne namene in v manjših količinah, so iz kompleksnih monomerov – polimeriziramo jih s kondenzacijo (stopenjsko). Kisik, dušik, žveplo in benzenov obroč (aromatske skupine) so nekateri od možnih atomov/skupin v verigi. Tabela 3.8 kaže ponavljajoče se enote in tipično uporabo teh polimerov.

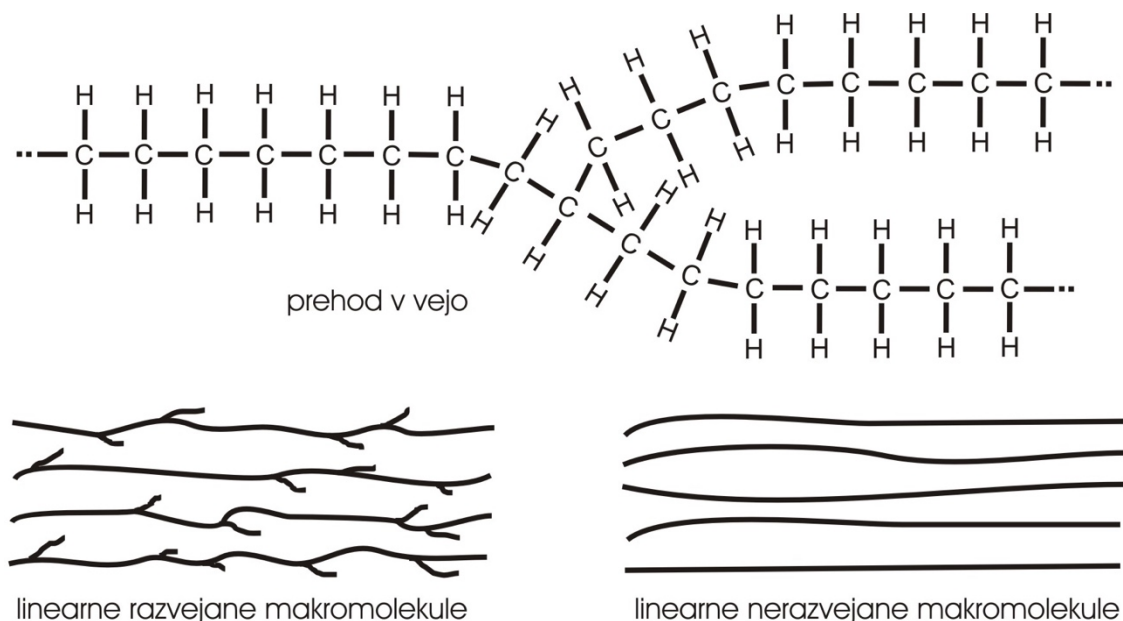


Slika 3.29: Glava-rep (a) in glava-glava (b) – zaporedje ponavljajočih enot (merov)

Vir: lasten

Polioksometilen ali acetal je preprost primer, kjer je osnovna 'hrbtenica' verige sestavljena izmenično iz ogljikovih in kisikovih atomov. Mnogi od teh (poliamidi in polietereterketon - PEEK) so tudi materiali za uporabo v vesoljski tehniki. Ker so vezi v teh verigah močnejše (včasih tudi dvojne, takšne so na primer vezi dušika), verige ne morejo rotirati okoli njih, prav tako pa tudi težje drsijo druga ob drugi in imajo zato večjo trdnost, togost in višje tališče od adicijskih (verižnih) polimerov. V nekaterih primerih imajo tudi odlično udarno žilavost, kot na primer polikarbonati. Nekatere teh kompleksnih verig

termoplastov so tako toge, da se obnašajo kot toge palice tudi nad tališčem. Pravimo jim tekoči kristalinični polimeri (LCP). To so na primer nekateri aromatični poliestri in aromatični poliamidi (ali aramidi) in jih uporabljamo za visokotrnostna vlakna. Najbolj znan primer je *kevlar*, ki se uporablja kot vlakno za ojačanje vesoljskih vozil in za neprebojne jopiče.

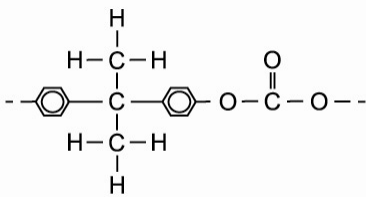
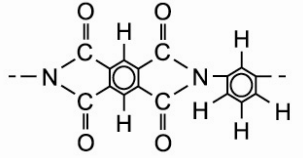
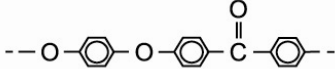
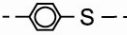
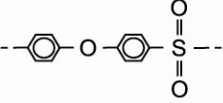
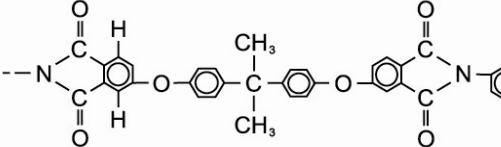


Slika 3.30: Razvejanost se pojavlja pri linearnih polimerih in otežuje kristalizacijo.

Vir: lasten

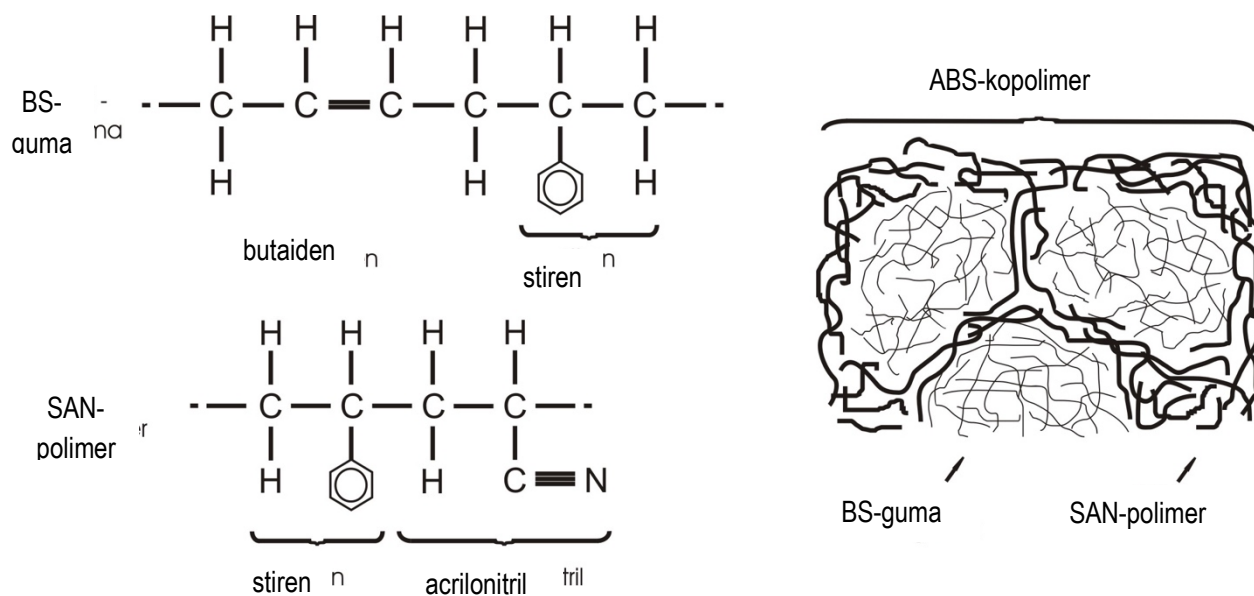
Tabela 3.8: Ponavljajoče se enote in uporaba kompleksnih (kondenzacijskih) polimerov

POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
polioksimetilen (POM) (acetal)	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{---C---O---} \\ \\ \text{F} \end{array}$	elementi vodovodne napeljave, nalivno pero, embalaža za prenašanje (nosilnost), deli naprav, ventilatorske lopatice
<p>Poliamid (najlon – 6,6) (PA)</p> $\begin{array}{cccccccccccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\ & & & & & & & & & & & & & \\ \text{---C---C---C---C---C---C---N---C---C---C---C---C---C---N---} \\ & & & & & & & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$		embalaža za prenašanje (vreče), vlakna (tekstilna), vrvi, deli za avtomobile, električne komponente
poliester (polietilenfereftalat - PET)	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{O} & & \text{O} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{---C---O---C---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{O---C---C---O---} \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	vlakna, fotografski film, magnetofonski trak, embalaža za hrano in pijačo (plastenke)

POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
polikarbonat (PC)		električna napeljava, gospodinjstvo, deli za avtomobile, čelade, povratne steklenice, stekleničke za dojenčke
poliamid (PI)		adhezivi, tiskana vezja (elektronika), vlakna za vesoljska vozila
polietereterketon (PEEK)		visokotemperaturna električna izolacija in prevleke
polifenilen sulfid (PPS)		prevleke, komponente za fluidno tehniko, električne komponente, komponente sušilnikov za lase
polieter sulfon (PES)		električne komponente, avtomati za kavo, sušilniki las, mikrovalovne pečice
poliamid-imid		električne komponente, deli za vesoljska vozila in za avtomobile

Kot smo omenili, vpliva na lastnosti termoplastov tudi **razvejanost polimernih verig**. Razvejanje se pojavi, ko vodikov atom na glavni verigi C-C zamenjamo z drugo stransko linearno verigo (Slika 3.30). To se lahko zgodi tudi nekajkrat na vsakih 100 ogljikovih atomov osnovne verige. Razvejenost preprečuje gosti zlog in kristalizacijo verig, zato zmanjšuje gostoto, togost in trdnost polimera. Polietilen z relativno nizko gostoto (LDPE) je zelo razvejan in zato slabših lastnosti od polietilena z veliko gostoto (HDPE), ki razvejanosti praktično nima.

Na lastnosti termoplastov lahko močno vplivamo tudi z delnim spreminjanjem kemijske sestave same polimerne verige tako, da **tvorimo kopolimere**. Kopolimeri so linearni adicijski polimeri, ki imajo v verigi dva ali več tipov monomerov (molekul). Lep primer predstavlja ABS, ki je sestavljen iz akrilonitrila, butadiena (sintetični elastomer) in stirena. To je eden najbolj pogostih kopolimerov (Slika 3.31). Stiren in akrilonitril tvorita linearni kopolimer (SAN), ki se uporablja kot matica v polimernih kompozitih. Prav tako tvorita kopolimer butadien in stiren (BS-guma), ki deluje kot polnilo. Kombinacija obeh kopolimerov daje ABS-u odlično kombinacijo trdnosti, togosti in žilavosti.



Slika 3.31: Kopolimerizacija kopolimera ABS iz kopolimerov SAN in BS.

Vir: lasten

Drug pogost kopolimer je kopolimer polietilena in polipropilena (vsebuje izmenično ponavljajočo se enoto etilena in propilena). Medtem ko tako polietilen kot polipropilen brez težav kristalizirata, ostane kopolimer amorfen. Če ga zamrežimo (povežemo verige med seboj), se obnaša kot elastomer.

Pri obravnavi zgradbe polimernih materialov smo spoznali, da je v primeru, ko nastane polimer iz nesimetričnih monomerov, zgradba odvisna od položaja (mesta) atoma oz. skupine, ki je vzrok nesimetričnosti. Ta vpliv smo imenovali **taktičnost ali stereoizomerija**, ki prav tako močno vpliva na lastnosti termoplastov. Ataktična zgradba, ki je najmanj urejena in periodična ter najmanj predvidljiva, je na primer vzrok ohlapnemu zlogu verig, majhni gostoti, majhni trdnosti in togosti in slabi odpornosti za toploto in kemikalije. Zato imajo taki polimeri po navadi amorfno zgradbo in relativno visoko temperaturo steklastega prehoda. Pomemben primer taktičnosti je polipropilen (PP). Ataktičen PP je amorfen, voskast polimerni material s slabimi mehanskimi lastnostmi, medtem ko izotaktičen PP kristalizira in je eden najpogosteje trgovsko uporabljenih polimernih materialov.

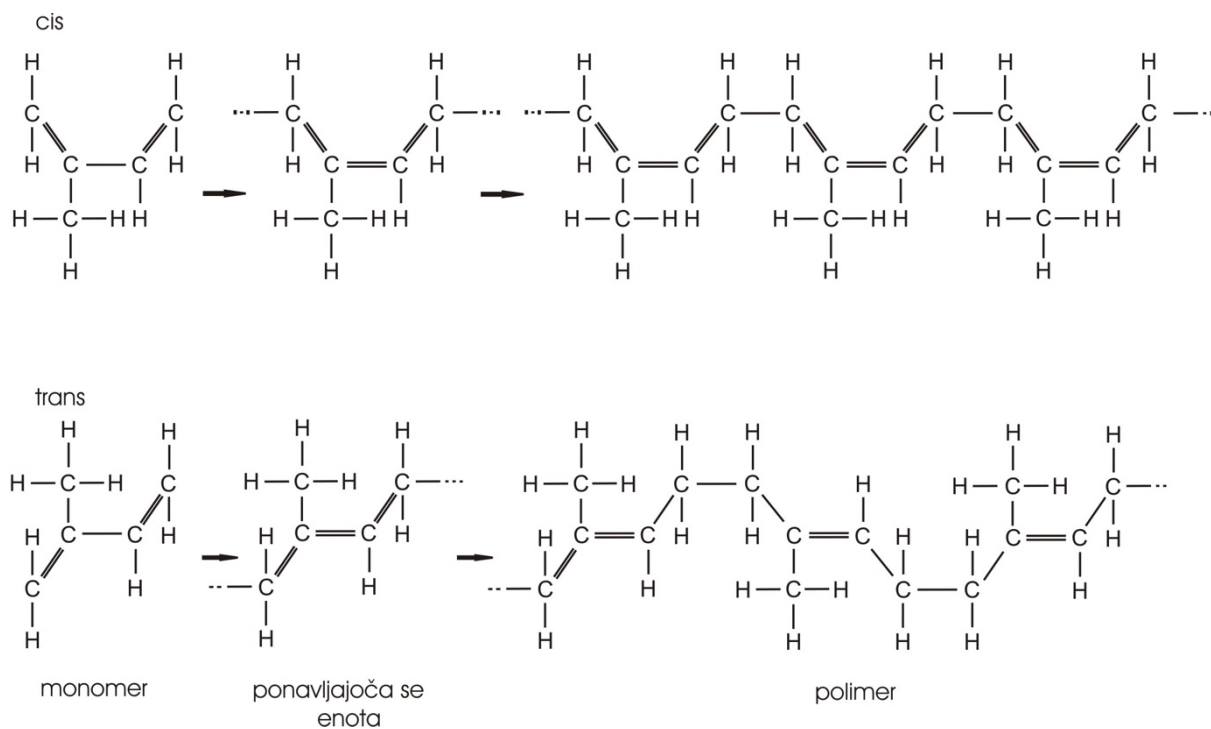
Kot smo povedali, poveča **nagnjenost h kristalizaciji** gostoto, odpornost za kemikalije in mehanske lastnosti tudi do visokih temperatur (zaradi močnejših vezi med verigami). **Deformacija** pa raztegne in poravna verige in ustvarja prednostno orientacijo verig in kristalov. Deformacijo uporabljamo v proizvodnji vlaken, ko želimo imeti dobre mehanske lastnosti v smeri vlakna.

Lastnosti termoplastov lahko izboljšamo tudi z **mešanjem ali legiranjem**. Z mešanjem nemešljivih elastomerov s termoplasti dobimo dvofazni polimer (kot smo videli pri ABS). Elastomer ne vstopa v zgradbo kopolimera, ampak pomaga absorbirati energijo in izboljšati žilavost. Polikarbonati, ki jih uporabljajo za prozorne letalske šotore (baldahine), so na enak način ojačani z elastomeri.

5.2 Elastomeri

Številni naravni in sintetični linearni polimeri kažejo veliko elastično deformacijo ob obremenitvi; imenujemo jih **elastomeri**. Elastika, avtomobilske gume, obroči (tesnila), gumene cevi, izolacija električnih naprav so nekateri najpogostejši primeri uporabe elastomerov.

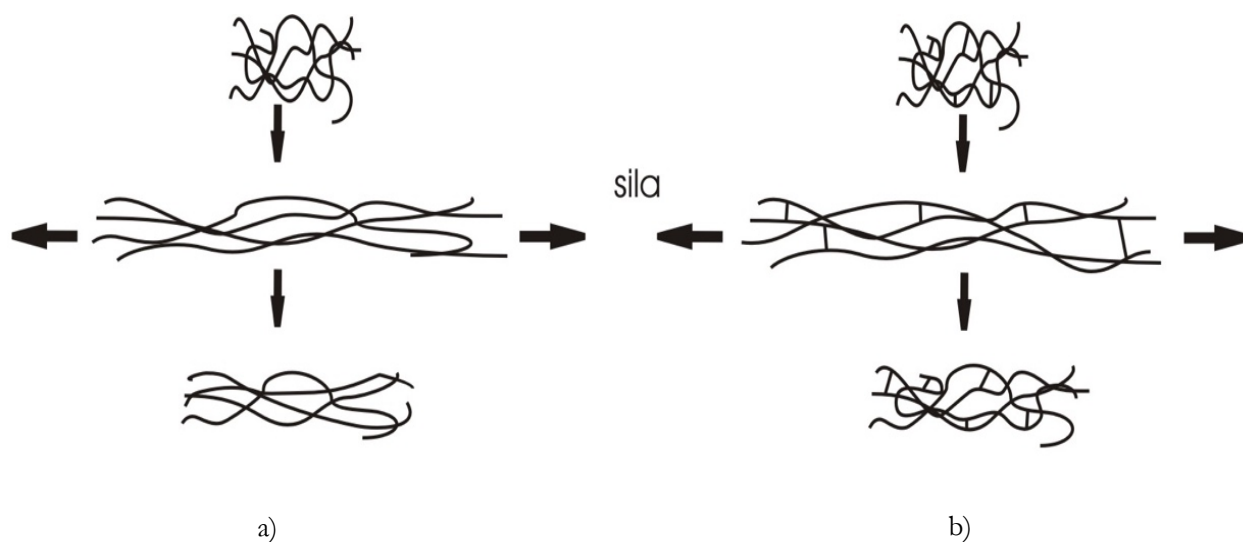
Izopren ali naravni kavčuk je primer monomera, ki ima lahko različne zgradbe ob enaki kemični sestavi. Takšne monomere imenujemo **geometrični izomeri** (Slika 3.32). Monomer ima dve dvojni vezi med ogljikovima atomoma. Tak monomer se imenuje **dien**. Polimerizacija teče tako, da se obe dvojni vezi razkleneta in se namesto njiju ustvari nova dvojna vez na sredini molekule (med njima) in dve aktivni mesti na koncih molekule.



Slika 3.32: Strukturi cis in trans pri izoprenu

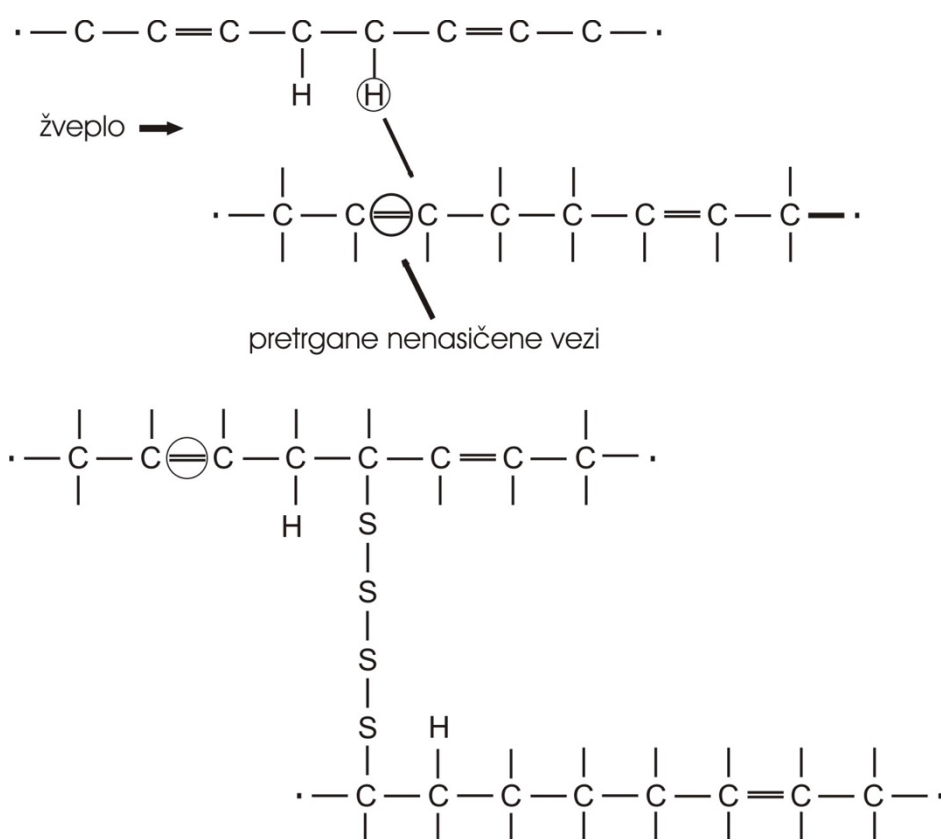
Vir: lasten

V *trans* obliki izoprena sta vodikov atom in metilna skupina ($-\text{CH}_3$) v ponavljajoči se enoti vezana na nasprotnih straneh novonastale dvojne vezi (sredi molekule). Taka razporeditev stranskih skupin vodi do relativno ravnih verig, zato lahko polimer kristalizira in tvori tog in trden polimer (imenovan tudi 'gutta percha'). V *cis*-obliki sta vodikov atom in metilna skupina vezana na isti strani dvojne vezi. Ta drugačna geometrija povzroči, da so polimerne verige razporejene v izredno prepleteno zgradbo, ki preprečuje gosti zlog in tvori amorfen, gumen polimerni material. Če *cis*-izopren izpostavimo napetosti, se polimer obnaša viskoelastično. Verige se razpletajo in vezi se raztegnejo tako, da se polimer elastično deformira. Ker pa lahko verige drsijo druga ob drugi, se polimer deformira tudi plastično, tako da se *cis*-izopren obnaša bolj kot termoplast in ne kot elastomer (Slika 3.33). Če elastomer ni zamrežen, se ob uporabi sile deformira tako elastično kot plastično in je po prenehanju obremenjevanja trajno deformiran. Ob zamreženju se lahko elastomer še vedno znatno elastično deformira, vendar se po razbremenitvi povrne v začetno obliko. Viskozno plastično deformacijo (ob hkratni ohranitvi elastične deformacije) preprečimo s prečnim zamreženjem polimernih verig. Vulkanizacija, kjer se za to uporabljajo žveplovni atomi, je pogosta metoda zamreženja. Slika 3.34 prikazuje, kako se polimerne verige povežejo s 'prameni' (trakovi) žveplovih atomov, ko polimer obdelujemo in oblikujemo pri temperaturi med 120 in 180 °C. Mesta za pripenjanje žveplovih atomov nastanejo s prerazporeditvijo ali iztrganjem vodikovih atomov in z razklenitvijo dvojne vezi. Zato je proces zamreženja ireverzibilen in se zamrežene elastomere težko reciklira.



Slika 3.33: Obnašanje elastomera pred zamreženjem (a) in po njem (b)

Vir: lasten



Slika 3.34: Zamreženje poliizoprenske verige z žveplovimi atomi

Vir: lasten

Elastičnost kavčuka je določena s številom prečnih vezi oziroma s količino žvepla, ki ga dodamo materialu. Ob majhnem dodatku žvepla ostane kavčuk mehak in gibek – kot pri elastiki in gumenih rokavicah. S povečanim dodatkom žvepla omejimo odvijanje ter razpletanje verig in kavčuk postane trdnjši, bolj tog in krhek – kakršen se uporablja za tesnila v avtomobilskih motorjih. Po navadi se dodaja 0,5 do 5 % žvepla, kar zagotavlja zamreženje elastomera.

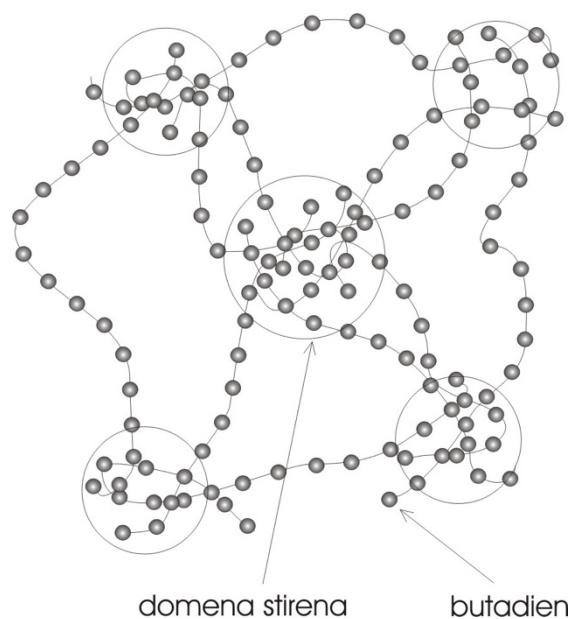
Elastomeri so amorfnimi polimeri, ki med izdelavo ne kristalizirajo. Imajo nizko temperaturo steklastega prehoda in njihove verige se pod obremenitvijo zlahka elastično deformirajo. Tipični elastomeri izpolnjujejo te zahteve (Tabela 3.9 in 3.10).

Tabela 3.9: Ponavljajoče se enote in uporaba nekaterih elastomerov

POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
POLIIZOPREN – naravni kavčuk; (isoprenska guma; angl. Isopren Rubber – IR)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	avtomobilске gume
POLIBUTADIEN – Buna; (butadienska guma; angl. Butadien Rubber – BR)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	industrijske gume s povečano trdoto (za delovne stroje, tovorna vozila ...), vibracijska tesnila
POLIIZOBUTILEN (butilni kavčuk)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	cevi, izolacija, prevleke (odporne proti močnim kislinam in bazam)
POLIKLOROPREN (neoprenski kavčuk)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	posebna oblačila, oplaščenja napeljav, lepila
BUTADIEN-STIRENSKI kavčuk (BS ali SBR angl. Styrene-Butadien Rubber)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_m$	podobno kot BR: za gume tovornih vozil, za tekalno plast
BUTADIEN AKRILONITRIL	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C} = \text{N} \end{array} \right]_m$	gumene cevi za gorivo (zelo majhna topnost v org. topilih!)
SILIKONSKI kavčuk (silikon)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \quad \text{H} - \text{C} - \text{H} \quad \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zalivke, tesnila, kit

Tabela 3.10: Lastnosti nekaterih elastomerov

POLIMER	NATEZNA TRDNOST (MPa)	RAZTEZEK (%)	GOSTOTA (g/cm ³)
<i>poliizopren</i>	20	800	0,93
<i>polibutadien</i>	23	-	0,94
<i>poliizobutilen</i>	27	350	0,92
<i>polikloropren</i>	23	800	1,24
<i>butadien-stirenski kavčuk (SBR)</i>	20	2000	1,0
<i>butadien-akrilonitril</i>	5	400	1,0
<i>silikonski kavčuk</i>	7	700	1,5
<i>termoplastičen elastomer SB-kopolimer</i>	33	1300	1,06



Slika 3.35: Struktura SB-kopolimera v termoplastičnem elastomeru

Vir: lasten

Poliizopren je naravni kavčuk. Polikloroizopren ali *neopren* pa se uporablja za nepremočljiva oblačila in električno izolacijo. Mnogi pomembni elastomeri so **kopolimeri**. Butadien-stirenski kavčuk (BSR), ki je tudi ena od komponent kopolimera ABS (Slika 3.31), se uporablja za avtomobilske gume. Silikonski kavčuk ima verigo, sestavljeno iz silicijevih in kisikovih atomov namesto ogljikovih in je obstojen tudi pri visokih temperaturah (do 315 °C).

Posebno skupino elastomerov, katerih elastična deformacija ne izvira iz prečnih vezi (zamreženja), predstavljajo **termoplastični elastomeri (TPE)**. Slika 3.35 kaže zgradbo stiren-butadien blok-kopolimera (glej poglavje o vrstah kopolimerov), ki je narejen tako, da so stirenske ponavljajoče se enote (meri) na koncu verig butadiena. Tako je približno 25 % verig sestavljenih iz stirena. Stirenski konci nekaterih verig se oblikujejo v okroglaste domene (klobčiče). Ker ima stiren visoko temperaturo steklastega prehoda, so te domene trdne in toge in tesno držijo preostale verige skupaj. Gumena področja med stirenskimi so iz ponavljajočih se enot butadiena. Ti deli polimera pa imajo temperaturo steklastega prehoda pod sobno temperaturo in so zato mehki in gumeni. Elastična deformacija je mogoča, če je možno reverzibilno (povratno) gibanje polimernih verig – to pa pri stiren-butadienskem kopolimeru pri sobni temperaturi onemogočajo stirenske domene.

Stiren-butadienski kopolimer se razlikuje od butadien-stirenskega kavčuka, ker nima zamreženih butadienskih delov verig oziroma zamreženje teh delov ni zaželeno. Če termoplastičen elastomer segrevamo nad temperaturo steklastega prehoda stirena, se stirenske domene razpustijo in polimer se viskozno deformira – obnaša se kot termoplast in se ga da oblikovati. Ko polimer ohladimo, se domene stirena ponovno oblikujejo in polimeru se povrnejo elastične lastnosti. Termoplastični elastomeri se obnašajo tako kot termoplasti pri povišanih temperaturah in kot elastomeri pri nižjih temperaturah. Zato je termoplastične elastomere tudi lažje reciklirati kot druge elastomere.

5.3 Duroplasti

Duroplasti imajo močno zamrežene polimerne verige, ki tvorijo tridimenzionalno mrežo. Ker njihove verige ne morejo drseti ali rotirati, imajo veliko trdnost, togost in trdoto. Zato imajo tudi slabo duktilnost, udarno žilavost in visoko temperaturo steklastega prehoda. Pri nateznem preizkusu se duroplasti obnašajo podobno kot krhke kovine ali keramika.

Duroplasti imajo pred zamreženjem linearne polimerne verige. V odvisnosti od tipa ponavljajoče se enote in stopnje polimerizacije je začetni polimer lahko bodisi trd ali tekoča smola. Včasih uporabljamo zmes dveh ali treh tekočih smol (pri lepilih iz epoksidnih smol). Toplota, pritisk, mešanje z drugimi smolami ali druge metode inicirajo proces zamreženja. Zamreženje je nepovratno, tako da duroplasta, ki je zamrežen, ne moremo ponovno staliti, reciklirati ali ga (pre)oblikovati. Funkcionalne skupine za različne duroplaste in njihove lastnosti so povzete v tabelah 3.11 in 3.12.

Najpogosteje uporabljan duroplast so *fenoli – fenolne smole*. Uporabljajo se za adhezive/lepila (v obliki smole), za prevleke, laminate, ulite komponente za električne uporabe ali dele motorjev (najbolj znan fenol je *bakelit*). Linearna veriga fenolne smole (Slika 3.36) nastaja s kondenzacijo formaldehida in fenola. Kisikov atom v molekuli formaldehida reagira z vodikovim atomom na dveh molekulah fenola ter ju tako poveže. Kot stranski produkt nastane molekula vode. Molekuli fenola sta povezani preko 'molekule' ogljika. Ta proces se nadaljuje, dokler ne nastane linearna fenol-formaldehidna veriga. Ker je fenol trifunkcionalen (ima tri aktivna mesta), se lahko po zaključku rasti verig te povežejo med seboj še s prečnimi vezmi preko tretjega aktivnega mesta v molekuli fenola (dve mesti sta uporabljeni za verigo). Te prečne povezave omogoči prebitek formaldehida (ki se ne porabi pri tvorbi verig).

Tabela 3.11: Lastnosti tipičnih duroplastov

POLIMER	NATEZNA TRDNOST (MPa)	RAZTEZEK (%)	MODUL ELASTIČNOSTI (GPa)	GOSTOTA (g/cm ³)
fenoli	60	2	9	1,27
amini	67	1	11	1,50
poliestri	87	3	4	1,28
epoksidi	100	6	3	1,25
uretani	67	6	-	1,30
silikon	27	0	8	1,55

Tabela 3.12: Funkcionalne enote in uporaba izbranih duroplastov

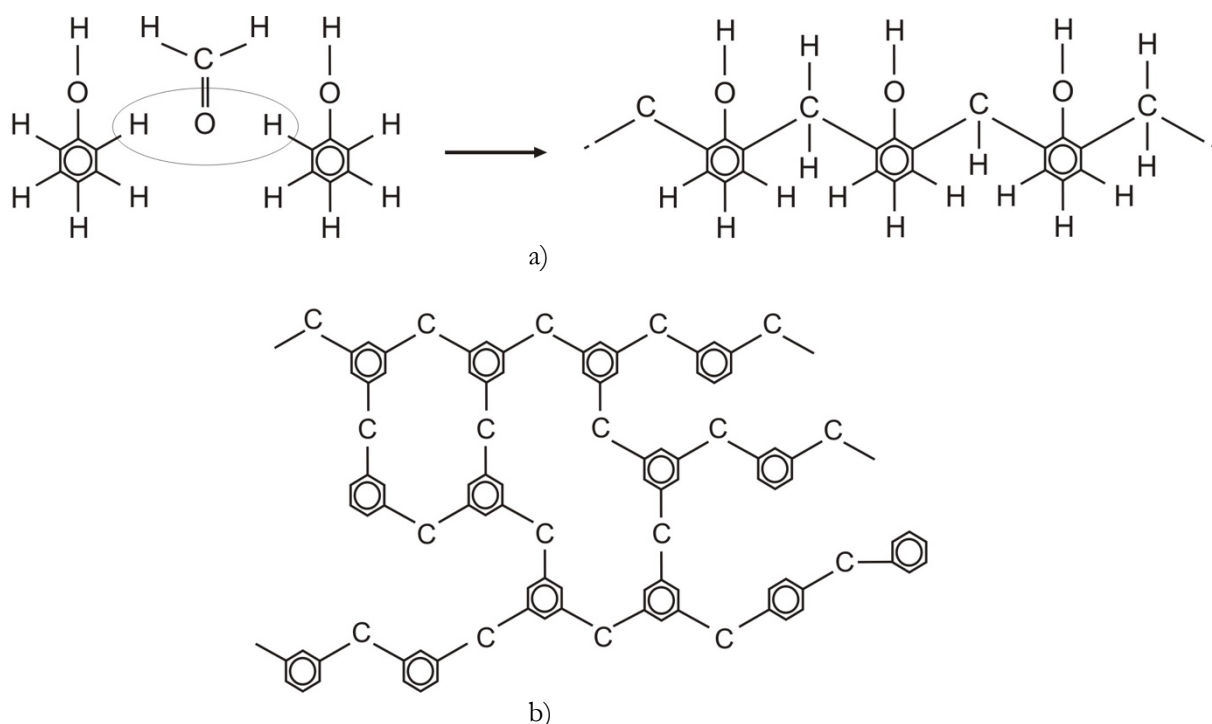
POLIMER	FUNKCIONALNA ENOTA	UPORABA
FENOLI	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	adhezivi (lepila), oplaščenja, laminati, kuhinjska posoda, komponente električnih naprav
AMINI	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{C} \quad \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	komponente električnih naprav
POLIESTRI	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---C---C---C---C---O---} \end{array} $	komponente električnih naprav, matica v kompozitih
EPOKSIDNE SMOLE	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \diagdown \quad \quad \quad / \quad \\ \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \quad \text{---} \quad \text{R} \quad \text{---} \quad \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array} $	adhezivi, deli električnih naprav, matica v kompozitih
URETANI	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---C---N---H---H---N---C---O---} \end{array} $	vlakna, oplaščenja, pene, izolacijski material
SILIKON	$ \begin{array}{c} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H---C---H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{---Si---O---Si---O---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H---C---H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	adhezivi, tesnila

Aminske smole, ki nastajajo s kondenzacijsko reakcijo sečnine ali melamina s formaldehidom, so podobne fenol-formaldehidnim smolam. Monomeri so povezani s formaldehidom in tvorijo linearne verige. Prebitek formaldehida omogoča prečne vezi – zamreženje – in daje trdnostne lastnosti in togost materialu, ki je zato primeren za

lepila/adhezive, laminate, kuhinjsko posodo, komponente električnih naprav (stikala, vtičnice ...).

V odvisnosti od stopnje zamreženja (prečnih vezi) se **uretani** obnašajo kot duroplasti, termoplasti ali elastomeri. Zato jih uporabljamo kot vlakna, prevleke (oplaščenja), pene in smole (za pohištvo, postelje ...) ali kot izolacijski material.

Verige v **poliestrih** gradijo molekule kisline in alkohola – in nastajajo z reakcijo kondenzacije (z estrenjem), katere stranski produkt je voda. Ker te verige vsebujejo tudi nenasičene vezi (odvisno od kisline), se lahko s pomočjo npr. molekule stirena prečno povežejo in zamrežijo. Poliestri se oblikujejo z ulivanjem v forme in brizganjem. Uporabljajo se za električne naprave, dekorativne laminate, čolne (plovila) in pomorsko opremo, športne rekvizite in kot matica za kompozite s steklenimi vlakni (angl. Fiberglas).

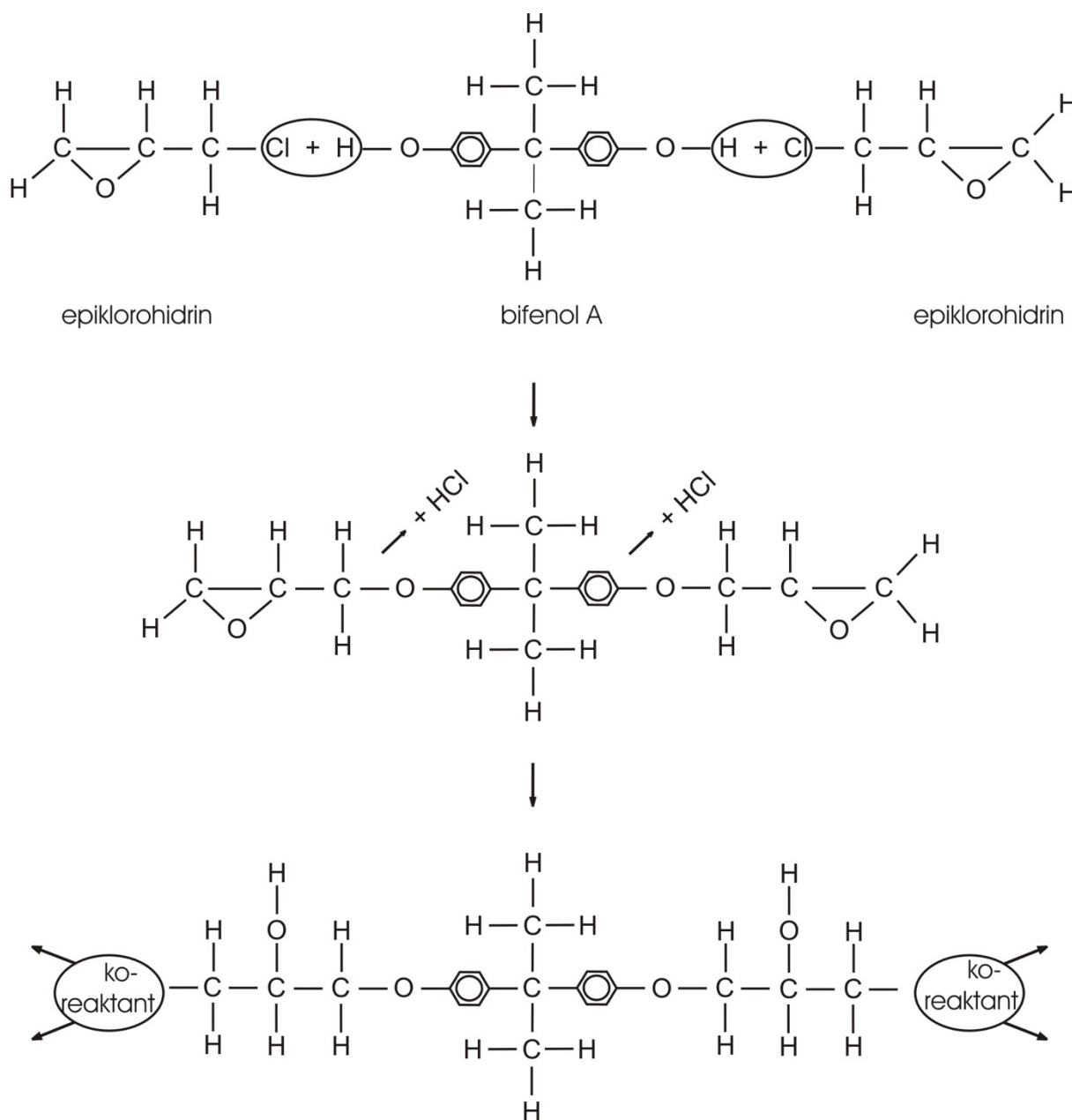


Slika 3.36: Struktura fenolnih smol (fenolov): (a) Fenolna obroča se vežeta z reakcijo kondenzacije preko molekul formaldehida. (b) Prebitek formaldehida omogoča prečne vezi (zamreženje), ki v duroplastih ustvari tridimenzionalno mrežo.

Vir: lasten

Epoksidne smole so duroplasti, narejeni iz molekul, ki vsebujejo trden obroč C-O-O. Med polimerizacijo se obroči C-O-C razklenijo in s preporazdelitvijo vezi se lahko vežejo nadaljnje molekule (Slika 3.37). Po navadi so trgovske epoksidne smole narejene na osnovi bisfenola A, kateremu dodamo dve epoksidni molekuli. Te molekule potem polimerizirajo

in tvorijo verige, ko dodamo še dodatke za zamreženje (koreaktante), pa poteče tudi prečno povezovanje verig. Epoksidne smole uporabljamo kot adhezive, kot toge dele električnih instalacij, kot dele za avtomobile, za tiskana vezja, športno opremo in kot matico za kompozitne materiale, ojačane z vlakni (angl. fibre reinforced composites), ki se uporabljajo v vesoljski tehniki.



Slika 3.37: Primer priprave epoksidne smole iz bisfenola A in epiklorohidrina (stranski produkt kondenzacije je HCl). V prisotnosti trifunkcionalnega koreaktanta se obroč v epiklorohidrinu (kisikov atom) razpre in veriga se lahko nadaljuje v dveh smereh (se razcepi).

Vir: lasten

V *polimiidih* najdemo obroč z dušikovim atomom. V letalstvu in vesoljski industriji so še posebej zanimivi bismaleimidi (BMI), ki jih lahko uporabljamo pri temperaturah nad 175 °C in se ne razgradijo do 460 °C.

Nekatere posebne polimerne materiale naredimo tako, da linearne verige termoplastov prepletemo v tridimenzionalno mrežo duroplasta in take mreže se imenujejo *interpenetracijske polimerne mreže*. Verige najlona, acetala in polipropilena lahko na primer prodirajo (penetrirajo) v zamrežen silikon.

Dodatna literatura k temu poglavju

- [1] Chawla K.K.: Ceramic matrix composites, 2nd edition, Springer US, New York, 2003.
- [2] Flemming M., Ziegmann G., Roth S.: Faserverbundbauweisen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [3] Mills N. J.: Plastics – Microstructure and Engineering Applications, Butterworth-Heinemann, third edition, London, 2005.
- [4] Krenkel W.: Ceramic matrix composites, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2008.
- [5] Schwarz O.: Kunststoffkunde, Vogel Buchverlag, 2. Auflage, Würzburg, 1988.
- [6] Ullmann's Encyclopedia, Ullmann's Polymers and Plastics, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2016.

Literatura

- [1] Ashby M. F., Jones D. R.: Engineering Materials 1 – An Introduction to Properties, Applications and Design, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2012.
- [2] Ashby M. F.: Materials Selection in Mechanical Design, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2010.
- [3] Askaland D. R. Wright W. J.: The Science and Engineering of Materials, Cengage Learning, Boston, 2014.
- [4] Atkins P.W., Frazer M. J., Clugston M. J., Jones R. A. Y., Kemija: zakonitosti in uporaba, Tehnična založba Slovenije, Ljubljana, 1997.
- [5] Atkins, P. W.: Physical Chemistry. 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
- [6] Barsoum M. W.: Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003.
- [7] Barsoum M.: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, New York, 1997.
- [8] Bhadeshia H., Honeycombe R., Steels: Microstructure and Properties, Fourth Edition, Elsevier Science and Technology Books, Oxford, 2017.
- [9] Borg R. J., Dienes G. D.: The Physical Chemistry of solid, Academic Press, New York, 1992.
- [10] Callister W. D.: Materials Science and Engineering – an Introduction, 5th editon, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [11] Chandler H. W.: Thermal Stresses in Cheramics, Trans. J. Brit. Cer. Soc. 191, 1981.
- [12] Chawla K.K.: Ceramic matrix composites, 2nd edition, Springer US, New York, 2003.
- [13] Courtney T. H.: Mechanical Behaviour of Materials, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [14] Davidge, R. W.: Mechanical Behavior of Ceramics, Cambridge University Press, New York, 1979.
- [15] Dieter G. E.: Mechanical Metallurgy sI Metric Edition, McGraw-Hill, Singapore, 1988.
- [16] Drobňjak Đ.: Fizička Metalurgija, Univerza u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981.
- [17] Flemming M., Ziegmann G., Roth S.: Faserverbundbauweisen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [18] Frost H. J., Ashby M. F.: Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [19] Kainer K. U.: Magnesium alloys and their applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [20] Kelly A., Macmillan, N. H.: Strong Solids, 3th edition, Clarendon Press, Oxford, England, 1986.
- [21] Kolar D.: Tehnična Keramika, I. in II. knjiga, Zavod RS za šolstvo in šport, 1993.
- [22] Kosec L.:Kompoziti, KZT, letnik 28, št. 1-2, str. 19-24, 1994.
- [23] Krause E., Berger I. Krockel O., Maier P.: Technologie der Keramik, B. 3, Thermische Prozesse, VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 1985.
- [24] Krenkel W.: Ceramic matrix composites, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2008.
- [25] Leyens C., Peters M.: Titanium and Titanium Alloys, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [26] Marinković V.: Fizikalna Metalurgija II, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, 1999.

- [27] Mills N. J.: *Plastics – Microstructure and Engineering Applications*, Butterworth-Heinemann, third edition, London, 2005.
- [28] Moulson A. J., Herbert J. M.: *Electroceramics*, Chapman & Hall, London, 1992.
- [29] Oettel H., Schumann H., *Metallografie*, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [30] Onoda G. Y., Hench L. L.: *Ceramic processing before firing*, Wiley, New York, 1978.
- [31] Pekguleryuz M. O., Kainer K. U., Kaya A. A.: *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*, Woodhead Publishing, Oxford, 2013.
- [32] Reed J. E.: *Introduction to the principles of ceramic processing*, Wiley, New York, 1988.
- [33] Reed J.: *Principles of Ceramic Processing*, 2th edition, Wiley, New York, 1995.
- [34] Richerson D. W.: *Modern ceramic engineering*, Dekker, New York, 1982.
- [35] Rosenberg H. M.: *The Solid State*, 3th edition, Oxford Science Publications, New York, 1988.
- [36] Schwarz O.: *Kunststoffkunde*, Vogel Buchverlag, 2. Auflage, Wurzburg, 1988.
- [37] Smith W. F.: *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1986.
- [38] Taya M., Arsenault R. J.: *Metal Matrix Composites*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1989.
- [39] Taylor, J. R., Bull A. C.: *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Oxford, 1986.
- [40] Terry B., Jones G.: *Metal Matrix Composites*, Elsevier Science Publishers Ltd., 1994.
- [41] Tuma J. V.: *Mehanske lastnosti kovin*, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana, 2002.
- [42] Turner S.: *Creep of Polymeric Materials*, Elsevier Science, Oxford, 2001.
- [43] *Ullmann's Encyclopedia, Ullmann's Polymers and Plastics*, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2016.
- [44] Verhoeven J. D.: *Metallurgy of Steel for Bladesmiths & Others who Heat Treat and Forge Steel*, Iowa State University, 2005.
- [45] Vodopivec F.: *Kovine in zlitine*, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana, 2002.
- [46] Worrall W. E.: *Clays and ceramic raw materials*, 2th edition, Elsevier, 1986.
- [47] Zheng Y.: *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*, CRC Press, Taylor&Francis Group, New York, 2015.

Stvarno kazalo

- alfageni elementi, 158
- aluminij, 154
- aluminijev oksid, 180
- aluminijeve zlitine, 154
- aminske smole, 203
- amorfní materiali, 28
- andradejevo lezenje, 77
- anion, 20
- anodizacijo., 157
- aromatski, 41
- ataktična konfiguracija, 44
- ausforming jekla, 144
- austempering jekla, 140
- avstenitizacija, 140
- bainitno, 142
- bakelit, 202
- batnim (newtonovim) modelom, 117
- bauschingerjev efekt, 68
- betageni elementi, 159
- biorazgradljive, 169
- bohr, 15
- borov karbid, 181
- borov nitrid, 180
- borova jekla, 142
- cirkonijev dioksid, 174
- coblovo lezenje, 79
- devitifikacija, 187
- drsenje dislokacij, 79
- dualnost, 14
- duroplasti, 202
- dvofazna nizkolegirana jekla, 147
- dvojnost, 14
- ekstruzije, 87
- elastomeri, 197
- elektrokeramiko, 171
- elektronegativnost, 14
- elektronegativnosti, 32
- elektronskega ovoja, 14
- elemente, 13
- energija kemijske vezi, 51
- epoksidne smole, 204
- evtektoidno reakcijo, 159
- faktor intenzitete napetosti, 100
- fenoli – fenolne smole, 202
- ferita, 149
- fibrile, 45
- frank-readovih izvorov, 65
- geometrični izomeri, 197
- glavnega kvantnega števila, 15
- gostota, 6
- griffitova teorija, 91
- gumeno področje, 122
- heisenbergovo načelo nedoločenosti, 15
- heksagonalen, 29
- heksagonalna gosto zložene kristalna zgradba, 165
- heksagonalno gosto zloženo kristalno zgradbo, 158
- hibridni materiali, 5
- hook-ovega zakona, 18
- ilmenti, 157
- interkristalni razkolni lom, 89
- intermediati, 188
- intruzije, 87

- inženirska keramika, 5
 ionsko vez, 20
 ireverzibilno deformacijo, 49
 isoforming jekla, 146
 izločevalno (precipitacijsko) utrjanje, 110
 izotaktična konfiguracija, 44
 izotopi, 14
 izotropni, 28
 jakosti kemijske vezi, 54
 kaljenjem, 190
 karakteristične indekse, 10
 karbidotvorci, 149
 karborund, 179
 kation, 19
 kemijske vezi, 16
 kemijskimi reakcijami, 13
 keramična stekla, 172
 kompleksnih (kondenzacijskih) polimerov, 194
 kompozitna keramika, 177
 kompozitni materiali, 5
 kompozitno keramiko, 172
 konfiguracijo, 42
 konformacijo, 42
 konstitucijo, 42
 kontinuum, 28
 koordinacijsko število, 32
 kopolimeri, 201
 korund, 106
 korundna keramika, 173
 kovalentno vez, 20
 kovinski materiali, 5
 kovinsko vez, 20
 krhki, 89
 krhki lom, 95
 kristaliničnost polimerov, 45
 kristalno zgradbo, 29
 kritična strižna napetost, 62
 kritičnega deleža vlaken, 132
 kritično dolžino vlaken:, 128
 kubičen, 29
 kubično telesno centrirano zgradbo, 158
 kvantnimi števili, 15
 lahkih zlitin, 158
 lezenje, 75
 lom, 89
 lomno žilavostjo, 11
 madelungova konstanta, 20
 magnetno keramiko, 171
 magnetno kvantno število, 15
 magnezij, 165
 magnezijeve zlitine, 165
 magnezijevega oksida, 175
 magnezita, 175
 maraging jekla, 141
 martempering jekla, 139
 martenzitna transformacija, 158
 martenzitnih igel, 145
 materije, 13
 mehanizmu vezanja razpoke, 112
 mehanske lastnosti, 49
 mehurčnih diagramov, 5
 mešana kemijska vez, 22
 metaloidi, 13
 metalurško, 157
 mikrolegirana jekla, 149
 mikrorazpok, 91
 mikrostruktura, 31
 modifikatorje, 188
 modul elastičnosti, 7
 modul stisljivosti, 50
 modula elastičnosti, 55
 monoklinski, 29
 monomeri, 191
 morfologija, 86
 mulit, 180
 nabarro-heringovo lezenje, 79
 najmanjši prostorninski delež vlaken, 132
 napetostna korozija, 100
 nevtronov, 14
 nitridotvorci, 149
 območje linearne utrjevanja, 65
 območje paraboličnega utrjevanja, 66
 območju lahkega drsenja, 65
 optokeramiko, 171
 ortorombski, 29
 pasivacija, 158
 paulingovo pravilo, 32
 periklas, 106
 perlita, 146, 149
 plastično defromacijo, 62
 plastičnost, 62
 plezanje dislokacij, 79
 podhlajena talina, 189
 poissonovo število, 50
 polimerne zlitine, 45
 polimerni materiali, 5
 poprava, 69
 popustnim žarjenjem, 189
 prehodnem področju, 122
 primarnim lezenjem, 76
 protonov, 14
 razcepnih ploskvah, 90
 razvejanost polimernih verig, 195
 red dolgega dosega, 27

- red kratkega dosega, 27
redukcija, 157
rekristalizacije, 72
repasivacija, 158
reverzibilno deformacijo, 49
romboedričen, 29
rutil, 157, 158
sekantno, 54
sestava stekel, 188
sferoliti, 45
sialoni, 181
sila med atomoma, 51
silicijev karbid, 179
silicijev nitrid, 180
silika, 106
sindiotaktična konfiguracija, 44
snov, 13
specifična trdnost, 165
spinsko kvantno število, 15
spojine, 13
sprostitutvenega modula, 121
stacionarno lezenje, 77
stekla, 28
steklastem področju, 122
steklasto stanje, 186
stereoizomerija, 196
stopnja polimerizacije, 191
stransko ali orbitalno kvantno število, 15
strižni lom, 89
strižni modul, 50
strižno deformacijo, 50, 158
strižno napetostjo, 50
šamotne opeke, 106
taktičnost, 196
tališče, 13
tangento, 54
tehnično keramiko, 171
tehnično keramiko, 172
temperaturo steklastega prehoda, 115
teoretične trdnosti, 95
teoretično kohezijsko trdnost, 96
teoretično kohezijsko trdnost materiala, 52
terciarno lezenje, 77
termično keramiko, 172
termoplasti, 191
termoplastični elastomeri, 201
tetragonalni, 29
titan, 157
titanove zlitine, 157, 159, 161, 163, 165
titanovih karbidov, 150
toga trdnina, 189
tradicionalno keramiko, 171
trajno dinamično trdnost, 88
transformacijsko (premensko) utrjanje, 110
transformacijsko utrjanje, 178
transkristalni razkolni lom, 89
trdnost, 8
triklinski, 29
udarno žilavost, 119
uretani, 204
utrjanjem z vlakni, 178
viskoelastično obnašanje, 115
viskozna talina, 115
viskoznega tečenja, 122
viskoznem tečenju, 115
viskoznost, 188
vrelišče, 13
vzmetnim (hookovim) modelom, 116
vzporedni (voigtov - neelastični) model, 118
zaporedni (maxwelow) model, 117
žilav, 89
žilavi lom, 89

KONSTRUKCIJSKI MATERIALI:

UČBENIK

IVAN ANŽEL IN MIHAEL BRUNČKO

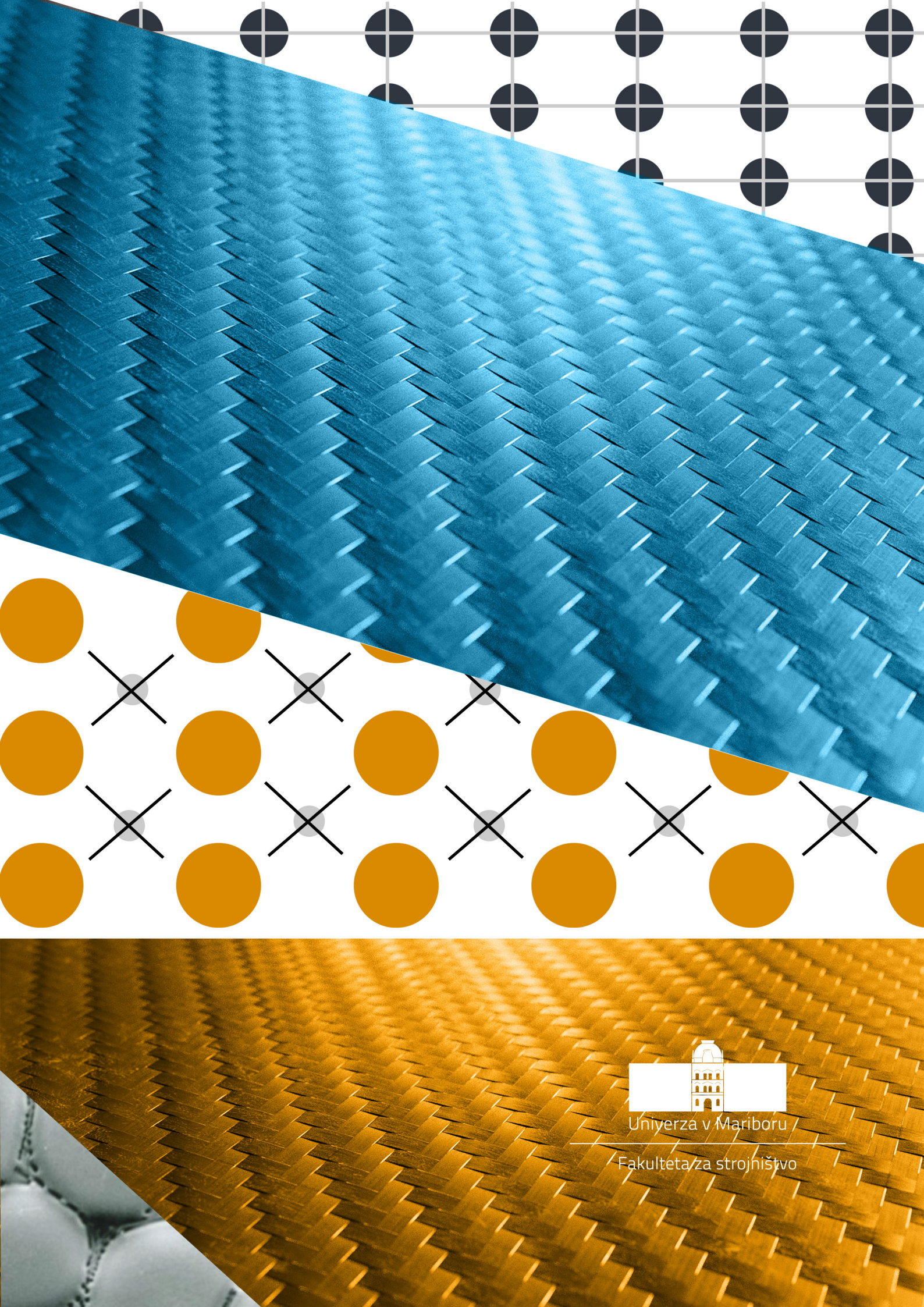
Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor, Slovenija.

E-pošta: ivan.anzel@um.si, mihael.bruncko@guest.um.si

Povzetek Učbenik je kot osnovna literatura namenjen študentom 1. stopnje študijskih programov Strojništvo, Gospodarsko inženirstvo in Mehatronika. Učbenik sestavljajo tri samostojna poglavja, ki kot celota prinašajo znanja s področja materialov in tehnologij in so potrebna pri razvoju, raziskavah in uporabi materialov na področju strojništva, elektrotehnike, avtomatike, energetike ... Prvo poglavje obravnava značilne skupine konstrukcijskih materialov in njihovo zgradbo. Opisani so osnovni pojmi in predstave o materialih, ki so potrebne za razumevanje njihovih lastnosti. V drugem poglavju so obravnavane ključne lastnosti konstrukcijskih materialov, ki omogočajo uspešno izbiro materialov za določeno aplikacijo. Tretje poglavje vsebuje izbrane primere konstrukcijskih materialov. Opisuje posebna jekla za uporabo v strojništvu, lahke zlitine, konstrukcijsko keramiko, keramična stekla in polimerne materiale.

Ključne besede:

konstrukcijski material, posebna jekla, lahke zlitine, inženirska keramika in stekla, polimerni materiali



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo