

TEHNOLOGIJA KOVIN IN KERAMIKE

Učno gradivo za študente ALU – Industrijsko oblikovanje

Doc. dr. Miran Gaberšček

FKKT
Ljubljana, julij 2007

KAZALO

1	Uvod	4
1.1	Kaj proučuje veda o materialih?	4
	Veda (znanost) o materialih proučuje zvezo med sestavo, strukturo in lastnostmi izbranih materialov. Pri tem material razumemo kot snov, ki ima uporabno vrednost. Pod sestavo materiala (snovi) razumemo predvsem kemijsko sestavo, torej vrsto atomov, molekul itd., ki sestavljajo ta material. Denimo glavne sestavine keramike so glina, kremen, alkalijski silikati ipd. Struktura materialov pove, na kakšen način so sestavine razporejene v prostoru (strukturo bomo kasneje bolj natančno opredelili). Lastnosti materialov so zelo mnogotere in jih običajno delimo v več sklopov: mehanske, optične, termične, električne, magnetne ipd. Navajamo nekaj specifičnih lastnosti, ki jih obravnavamo v tem kurzu:	4
1.2	Osnovna razdelitev materialov	4
	Primeri kovin, ki jih obravnavamo v tem sklopu: železo in njegove zlitine, aluminij in zlitine, baker in zlitine, nikelj, titan, litij.	4
1.3	Kriteriji za ustreznost materialov	5
2	ZGRADBA SNOVI	6
2.1	Atom	6
2.1.1	Thomsonov model atoma	6
2.1.2	Rutherfordov model atoma	6
2.1.3	Bohrov model atoma	7
2.1.4	Preverjanje Bohrovega modela atoma	8
2.1.5	Problem Bohrovega modela atoma	8
2.1.6	Kvantno mehanska razlaga zgradbe atoma	9
2.1.7	Zgradba polielektronskih atomov	11
2.2	Kemijska vez	15
2.2.1	Mehanistična obravnava ionske vezi	15
2.2.2	Mehanistična obravnava kovalentne vezi	18
2.2.3	Kovinska vez	18
2.3	Sekundarne vezi	19
2.3.1	Vpliv kemijskih in sekundarnih vezi na nekatere lastnosti materialov	21
2.3.2	Energija (jakost)vezi	21
2.3.3	Energija vezi, tališče in vrelišče	21
3	Razporeditev osnovnih gradnikov trdne snovi v prostoru - kristalne strukture, mikrostruktura	23
3.1	Kristalna struktura monokristalov	24
3.1.1	Kristalna struktura kovin	26
3.1.2	Osnovne celice nekaterih spojin	29
3.2	Kristalna struktura polikristaliničnih snovi	30
3.2.1	Mikrostruktura	31
3.2.2	Primerjava nekaterih značilnosti monokristalov in polikristaliničnih snovi	32
3.3	Napake v kristalni strukturi	33
3.3.1	Točkaste napake	33
3.3.2	Linijske in planarne napake	34
4	Mehanske lastnosti snovi	36
4.1	Atomistična razlaga elastične deformacije	37

4.2	Plastična deformacija	39
4.2.1	Zdrs po mehanizmu gibanja dislokacij.....	39
4.3	Definicije nekaterih mehanskih lastnosti	40
5	Fazni diagrami.....	42
5.1	Komponenta, ravnotežje, faza, agregatno stanje, fazni diagram.....	42
5.2	Dvo- ali večkomponentni sistemi.....	43
5.3	Trdna raztopina.....	44
5.4	Dvokomponentni fazni diagram.....	45
5.4.1	Talilni diagram	45
5.4.2	Popolna topnost v trdnem.....	47
5.4.3	Popolna netopnost v trdnem.....	49
5.4.4	Realni fazni diagram - delna topnost v trdnem	50
5.5	Kinetika faznih transformacij.....	52
5.5.1	Nukleacija in rast.....	52
5.5.2	Diagrami TTT.....	53
6	KOVINE - STRUKTURA IN LASTNOSTI	55
6.1	ŽELEZO IN JEKLA	55
6.1.1	Fazni diagram železo-ogljik	55
6.1.2	Primerjava feritne in avstenitne strukture	57
6.1.3	Ravnotežne mikrostrukture sistema Fe-C (zelo počasno ohlajanje avstenita oziroma taline).....	59
6.1.4	Razvoj mikrostrukture sistema Fe-C pri neravnotežnem ohlajanju avstenita ...	60
6.1.5	Primeri toplotnih obdelav jekel	63
6.1.6	Mehanizem utrjevanja s hladno obdelavo jekel	63
6.1.7	Legirana jekla	63
6.2	ALUMINIJ IN ZLITINE.....	64
6.2.1	Fazni diagram aluminij-baker	64
6.3	BAKER IN ZLITINE.....	66
6.4	OSTALE KOVINE	66
7	KERAMIČNI MATERIALI	67
7.1	Tradicionalna keramika	68
7.1.1	Priprava keramičnih materialov	70
7.2	Steklo - amorfna keramika	73
7.2.1	Sestava stekel	75
7.2.2	Pomembnejša komercialna stekla	77
7.3	STEKLO - KERAMIKA.....	77
8	POLIMERNI MATERIALI	79
8.1	Polimerizacija.....	80
8.2	Struktura, mikrostruktura in mehanske lastnosti polimerov	82
8.2.1	Duroplasti (duromeri).....	83
8.2.2	Termoplasti (plastomeri).....	84
8.2.3	Viskoelastična deformacija (korelacija z elastičnostjo, anelastičnostjo in viskoznostjo)	87
8.2.4	Elastomeri.....	89

1 Uvod

Če želimo razumeti izbrane tehnološke postopke, s katerimi spreminjamo običajne snovi v uporabne snovi (materiale), se moramo najprej vprašati, kaj sploh so materiali in kakšnim zakonitostim so podvrženi. S takimi vprašanji se ukvarja Veda o materialih.

1.1 Kaj proučuje veda o materialih?

Veda (znanost) o materialih proučuje zvezo med sestavo, strukturo in lastnostmi izbranih materialov. Pri tem **material** razumemo kot snov, ki ima uporabno vrednost. Pod **sestavo** materiala (snovi) razumemo predvsem kemijsko sestavo, torej vrsto atomov, molekul itd., ki sestavljajo ta material. Denimo glavne sestavine keramike so glina, kremen, alkalijski silikati ipd. **Struktura** materialov pove, na kakšen način so sestavine razporejene v prostoru (strukturo bomo kasneje bolj natančno opredelili). **Lastnosti** materialov so zelo mnogotere in jih običajno delimo v več sklopov: mehanske, optične, termične, električne, magnetne ipd. Navajamo nekaj specifičnih lastnosti, ki jih obravnavamo v tem kurzu:

- a) mehanske lastnosti: trdnost, trdota, elastičnost, žilavost, duktilnost
- b) električne lastnosti: električna prevodnost, korozijska odpornost
- c) termične lastnosti: razteznosti koeficient, termoplastičnost, duroplastičnost, temperatura steklastega prehoda

1.2 Osnovna razdelitev materialov

Materiale lahko razdelimo na več načinov. Ena najpogostejših je naslednja razdelitev:

- a) kovine
- b) keramika
- c) polimeri
- d) kompozitni materiali.

Primeri kovin, ki jih obravnavamo v tem sklopu: železo in njegove zlitine, aluminij in zlitine, baker in zlitine, nikelj, titan, litij.

Primeri keramik: kremen, klasična kopalniška keramika, stekla, steklo-keramika, cement.

Primeri polimerov: polietilen, polivinilklorid, teflon, poliizopren, termoplastni in duroplastni polimeri.

Primeri kompozitnih materialov: fiberglas, les, cermeti, beton, izbrani nanokompoziti.

Uporaba materialov se z leti nekoliko spreminja. Že v zgodovini poznamo obdobja prav po pogostosti uporabe nekaterih materialov: kamena doba, bakrena, bronasta, železna doba ipd. Ti trendi se nadaljujejo do današnjih dni. V tabeli 1.1 na primer prikazujemo spreminjanje deleža različnih materialov v tipičnem avtomobilu v zadnjih desetletjih prejšnjega stoletja.

Tabela 1.1. Spreminjanje deleža nekaterih materialov v tipičnem avtomobilu proti koncu 20. stoletja.

	1978	1985	1990
Σ masa	T	1.4 T	1.1 T
Jeklo	60	55-50 %	40 %
Aluminij	%	5-10 %	15 %
Polimeri		10-20 %	30 %

1.3 Kriteriji za ustreznost materialov

Ustreznost materialov za izbrano uporabo običajno ovrednotimo po naslednjih splošnih kriterijih: funkcionalnost, kompatibilnost, zanesljivost, trajnost, sposobnost oblikovanja, dosegljivost, gospodarnost (cena glede na vrednost). Relativna cena glavnih skupin materialov se le počasi spreminja in je tudi danes podobna kot leta 1980 (glej tabelo 1.2, le absolutne vrednosti so nekoliko višje)

Tabela 1.2. Cene izbranih materialov leta 1980.

MATERIAL	\$/tona
diamant, industrijski	900 000 000
Pt	26 000 000
Au	19 100 000
Ag	1 140 000
B-epoksi kompozit	330 000
CFRP	200 000
WIDIA	66 000
Ti-zlitine	12 000
POLIIMIDI (KEVLAR)	10 000
Ni	7300
PMMA	5300
hitrorezno jeklo	4000
NAJLON	3200
nerjavna jekla	3100
Cu	2300
DURAL	2400
KORUND	1500
steklo	1500
naravna guma	1430

2 ZGRADBA SNOVI

2.1 Atom

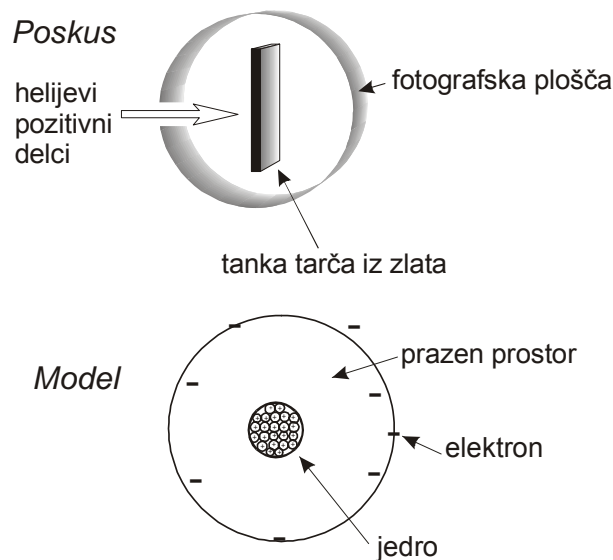
Poznamo več milijonov različnih snovi. Med njimi obstaja le okoli 100 snovi, ki jih s kemijsko reakcijo ne moremo razstaviti na enostavnejše. Imenujemo jih kemijski elementi. Osnovni (najmanjši) gradniki kemijskih elementov, ki sodelujejo v kemijskih reakcijah z drugimi snovmi, se imenujejo atomi. Tipične dimenzije atomov znašajo okoli 10^{-10} m. Pred približno 100 leti so ugotovili, da so atomi zgrajeni iz še manjših delcev (nevtronov, protonov, elektronov ipd.). Zgradba atoma vpliva na mnoge lastnosti ustreznega elementa in posredno tudi na snovi, ki vsebujejo ta element.

2.1.1 Thomsonov model atoma

John Joseph Thomson je leta 1899 pokazal, da svetloba pod določenimi pogoji iz atomov kovine izbija negativne delce, ki jih je imenoval elektroni. Na osnovi znanih eksperimentalnih podatkov je Thomson postavil približno tak model atoma: pozitivni naboji so trdne kroglice, ki so enakomerno porazdeljene po vsem volumnu atoma (kot rozine v pudingu), vmes pa nihajo ali krožijo točkasti negativno nabiti elektroni. Največja slabost modela je bila, da ni bil v celoti usklajen s takrat že priznano Maxwellovo elektrodinamiko. Slednja je namreč napovedovala, da bi zaradi pospešenega gibanja (nihanja, kroženja) elektroni morali izgubljati energijo in zgradba atoma bi se sčasoma porušila.

2.1.2 Rutherfordov model atoma

Leta 1911 je Ernest Rutherford napravil poskus, ki naj bi pokazal, kakšen je dejanski razpored nabojev v atomu (slika 2.1). Uporabil je tanko tarčo iz zlata, jo obdal s fotografskim filmom in obstreljeval s pozitivno nabitimi helijevimi delci, ki jih imenujemo tudi žarki α . Opazil je, da je večina žarkov, ki so padli na tarčo, šla neovirano skozi njo, le manjši del žarkov je pri prehodu skozi tarčo spremenil smer gibanja. Če bi veljal Thomsonov model atoma, bi se večina helijevih delcev morala odbiti od pozitivnih nabojev v atomih zlata in fotografski film za zlato tarčo bi bil praktično neosvetljen. Iz rezultatov poskusa je Rutherford predpostavil, da je ves pozitivni naboj zgoščen v središču atoma, ki ga imenujemo jedro, elektroni pa krožijo okoli jedra na relativno veliki oddaljenosti. Danes vemo, da je ta prepostavka v osnovi pravilna, tipične dimenzije v atomu pa so naslednje: jedro ima premer okoli 10^{-14} m, elektroni pa so od jedra oddaljeni približno 10^{-10} m. Če ti dve številki predstavimo v duhu Rutherfordovega poskusa, lahko rečemo, da je na zveznici med jedrom zlata in najbližjimi elektroni prazen prostor, kamor lahko razvrstimo okoli 10 000 delcev žarkov α (te žarke, ki smo jih prej označili kot helijevi pozitivni delci, zdaj lahko definiramo kot jedra helijevih atomov).

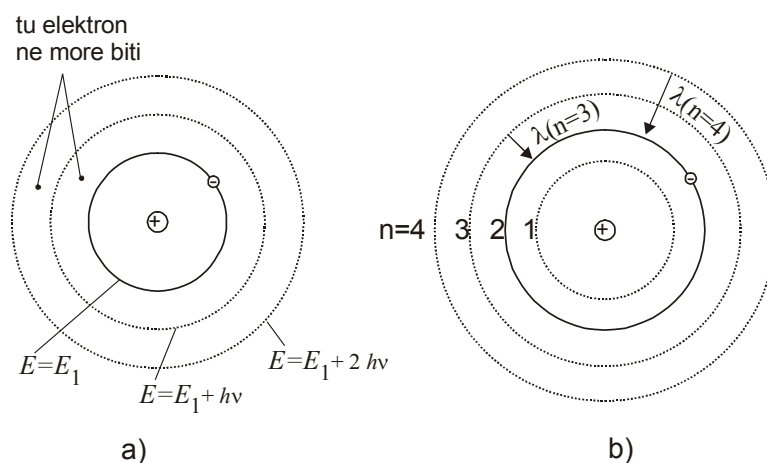


Slika 2.1. Rutherfordov poskus, ki je dokazal, da je v atomu veliko praznega prostora, ter shematski prikaz Rutherfordovega modela atoma.

2.1.3 Bohrov model atoma

Na osnovi Rutherfordovega in še nekaterih poskusov, je Niels Bohr leta 1913 postavil nov model atoma (slika 2.2). Navajamo dve trditvi, ki sledita iz Bohrovega modela:

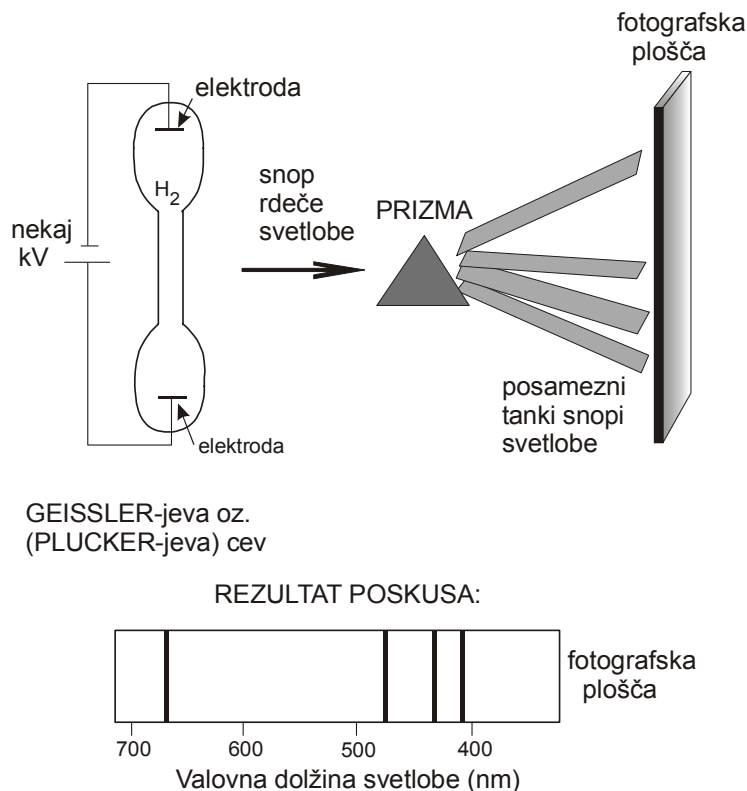
1. Elektron (negativno nabit delec) kroži okoli pozitivno nabitega jedra brez izgube energije. Krožni tiri imajo lahko samo točno določen radij.
2. Če elektron prejme 1 kvant energije $h \cdot \nu$ (pri čemer je ν frekvenca prejete energije), preide na tirnico z večjim radijem. Če se elektron vrne na prvotno tirnico, pri tem odda enak kvant energije $h \cdot \nu$.



Slika 2.2. a) Bohrov model atoma. b) Razlaga Balmerjevega spektra na osnovi Bohrovega modela atoma.

2.1.4 Preverjanje Bohrovega modela atoma

Bohrov model je bil sprva predvsem miselni konstrukt, vendar je kmalu postal splošno priznan, ker je uspešno razložil črtasti emisijski (sevalni) spekter vodikovega atoma. Tak spekter so opazili, ko so v Geisslerjevo cev zaprli vodikov plin (slika 2.3) in vodikom dodali energijo v obliki zunanega električnega polja. Opazili so, da je vodik oddajal svetlobo, ki so jo usmerili skozi optično prizmo. Na zaslonu so opazili množico črt, od katerih vsaka ustreza točno določeni valovni dolžini v izsevani svetlobi. Tak spekter so lahko uspešno razložili le, če so upoštevali Bohrov model atoma vodika.



Slika 2.3. Poskus, ki je potrdil pravilnost Bohrovih postulatov v primeru atoma vodika. Črte so med seboj razmaknjene, kar ustreza razmaknjenim tirnicam, po katerih lahko v atomu krožijo elektroni.

2.1.5 Problem Bohrovega modela atoma

Žal Bohrov model uspešno razloži le spektre elementov oziroma ionov z enim samim elektronom, na primer H , Ne^+ , Li^{2+} , Be^{3+} itd., medtem ko spektrov elementov z več elektroni ne opiše več zadovoljivo. Po analogiji z gibanjem planetov okoli sonca so krožne tirnice v Bohrovem modelu poskušali nadomestiti z eliptičnimi. S tem sta bili za opis vsake krožnice potrebni dve kvantni števili: glavno (n) in stransko (m). Tudi to še ni bilo dovolj, za še bolj natančen opis atomov večine elementov so potrebovali še eno kvantno število: magnetno (m_l)

(v primeru več elektronov pa še spinsko (s), glej poglavje 2.1.7.2). Uvedba vedno večjega števila kvantnih parametrov je torej izhajala iz sprotne popravke izhodiščne Bohrove teorije, ker so le tako lahko razložili vedno bolj zapletene empirične podatke. Težnja pri proučevanju narave pa je, da s čim manjšim številom vnaprejšnjih predpostavk razložimo čim večje število poskusov. V primeru zgradbe atoma sta tako teorijo leta 1926 postavila fizik Werner Heisenberg in matematik Erwin Schrödinger, neodvisno drug od drugega.

2.1.6 Kvantno mehanska razlaga zgradbe atoma

Najprej si oglejmo nekaj spoznanj, ki sta jih Heisenberg in Schrödinger upoštevala pri postavljanju svoje teorije.

2.1.6.1 Kvantna narava elektromagnetnega valovanja

Že leta 1900 je Max Planck razložil spekter sevanja črnega telesa. Predpostavil je, da telo, ki seva, oddaja energijo v točno odmerjenih energijskih obrokih. Najmanjšo možno količino (obrok) energije, ki jo telo lahko odda (oziroma sprejme), je imenoval kvant. Čim večje je število oddanih kvantov energije v časovni enoti, tem večja je intenziteta oddane svetlobe. Energija svetlobe (oziroma vsakega elektromagnetnega valovanja) s frekvenco ν znaša le $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ itd., ne more pa imeti vmesnih vrednosti. Ta ugotovitev je bila v nasprotju z vsemi predhodnimi teorijami, ki so predpostavljale, da ima lahko elektromagnetno valovanje poljubno energijo.

2.1.6.2 Razlaga fotoefekta

Leta 1905 je Albert Einstein z uporabo Planckove teorije razložil, zakaj svetloba iz kovin izbija elektrone, t.j. zakaj pride do fotoefekta. Predpostavil je, da imajo kvanti svetlobe podobne lastnosti kot majhni trdni delci s končno maso, ki potujejo s svetlobno hitrostjo. Te svetlobne "delce" je imenoval fotoni. Ko svetloba pade na površino kovine, pride do trkov med fotoni in elektroni v kovini. Če imajo fotoni dovolj veliko energijo (frekvenco), izbijejo elektrone s površine kovine v okolico.

2.1.6.3 De Broglieva relacija

Leta 1924 je Louis de Broglie z računom pokazal, da lahko majhne materialne delce obravnavamo tudi kot valovanje. Delec z maso m in hitrostjo v ima naslednjo valovno dolžino λ :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.1)$$

Enačba (2.1) velja le za delce z zelo majhno maso, na primer za elektron, čigar masa znaša $9.1095 \cdot 10^{-31}$ kg. Po drugi strani mora biti hitrost delca znatno manjša od svetlobne. Ali bomo pri danem poskusu elektron zaznali kot materialni delec ali kot valovanje, je odvisno le od tega, kako poskus zastavimo (kakšen detektor izberemo, kolikšna bo hitrost elektrona v trenutku zaznave itd.). *Naloga: Izračunaj valovno dolžino za gibajočo se teniško žogico (masa = 100 g in hitrost 30 m/s)!*

2.1.6.4 Heisenbergov princip nedoločljivosti

Leta 1927 je Werner Heisenberg pokazal, da je nemogoče hkrati poznati natančen položaj in gibalno količino (produkt mase in hitrosti) majhnega materialnega delca. To ugotovitev imenujemo Heisenbergov princip nedoločljivosti. Poenostavljeno si ga lahko predstavljamo takole: če bi na primer želeli ugotoviti natančen položaj elektrona, bi vanj morali usmeriti elektromagnetno valovanje z majhno valovno dolžino. Ker je valovna dolžina obratno sorazmerna s frekvenco, to pomeni, da bi fotoni izbranega elektromagnetnega valovanja imeli veliko frekvenco oziroma energijo. Ob trku fotonov in elektrona bi se hitrost, in s tem gibalna količina slednjega, znatno spremenila. Če bi zdaj izmerili gibalno količino, ne bi več dobili vrednosti, ki jo je imel elektron pred trkom. Če pa bi pri določanju položaja uporabili svetlobo z večjo valovno dolžino in manjšo energijo fotonov, bi napravili znatno napako pri določanju položaja elektrona.

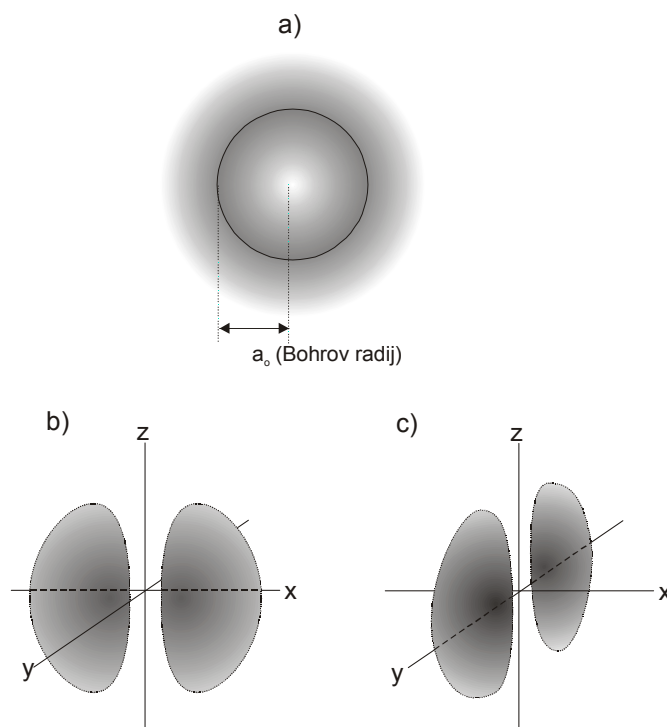
2.1.6.5 Schrödingerjeva enačba

Leta 1926 je Schrödinger za opis subatomskih delcev (predvsem elektronov) predlagal enačbo, ki se še danes imenuje po njem. Schrödingerjev namen je bil, da bi elektrone obravnaval na analogen način kot klasična mehanika obravnava makroskopske delce. Našel je funkcijo, ki povezuje maso, energijo in prostorske koordinate izbranega elektrona. Ta funkcija se imenuje valovna funkcija (ψ).

Fizikalni pomen valovne funkcije

Kvadrat valovne funkcije (ψ^2) je sorazmeren z verjetnostjo, da je elektron v izbranem prostoru, denimo znotraj tanke sferične lupine z debelino dr . Račun lahko ponovimo za vsak prostorninski element. Končni rezultat najlažje ponazorimo z grafom, ki prikazuje verjetnost nahajanja elektrona kot funkcijo prostorskih koordinat.

Slika 2.4a shematsko prikazuje nekaj takih verjetnosti. Čim temnejše je področje na sliki, tem večja je verjetnost, da tam najdemo elektron. Lahko si predstavljamo, da smo graf dobili tako, da smo detektirali elektron v različnih časih in vse položaje elektrona prenesli na skupno sliko. Vidimo, da je verjetnost nahajanja elektrona največja v okolici sfere, ki je oddaljena a_0 od jedra atoma. Bistvena razlika med Bohrovim modelom in sliko 1.4a je, da je imel elektron v prvem primeru točno določen radij, v kvantno-mehanski sliki pa je elektron v principu lahko kjerkoli v prostoru, čeprav je res, da ga v danem trenutku najverjetneje najdemo na sferi, ki je nekakšen tridimenzionalen analog Bohrovi krožnici. Sliki 2.4b in 2.4c shematsko prikazujeta porazdelitev verjetnosti nahajanja elektrona za primera, ko poleg glavnega upoštevamo še stransko in magnetno kvantno število. Ti dve rešitvi že znatno odstopata od Bohrovega modela. Če bi narisali verjetnostne gostote še za druge kombinacije možnih vrednosti kvantnih števil, bi ugotovili, da v večini primerov ni opazne korelacije med kvantno-mehanskim in Bohrovim modelom atoma.



Slika 2.4. Shematski prikaz verjetnosti nahajanja elektrona okoli jedra atoma za različne vrednosti kvantnih števil. a) $n = 1, m = 0, m_l = 0$ (= orbitala 1s). b) $n = 2, m = 1, m_l = 0$ (= orbitala $2p_x$). c) $n = 2, m = 1, m_l = 1$ (= orbitala $2p_y$).

Zaradi večje nazornosti in lažjega sporazumevanja so uvedli poseben izraz za prostor, znotraj katerega je verjetnost, da najdemo elektron zelo velika (denimo 95%): ta prostor se imenuje *orbitala*.

Velikost, oblika in orientacija orbital so definirane z vrednostjo njenih kvantnih števil:

1. Večje glavno kvantno število pomeni večjo tipično dimenzijo orbitale. Poenostavljeno lahko rečemo, da bi bile "krogla" in "ledvički" na sliki 2.4a-c tem večje, čim večje bi bilo ustrezno glavno kvantno število.
2. Stransko kvantno število določa obliko orbitale. Ta je lahko sferno simetrična, kot na primer na sliki 1.4a, lahko dobimo obliki, kakršni sta na sliki 2.4b in 2.4c, itd.
3. Magnetno kvantno število pove, kako je orbitala orientirana v prostoru. Primer različnega magnetnega števila prikazujeta sliki 2.4b in 2.4c. Obe obliki sta enaki (ker je enako stransko kvantno število), orientacija pa je različna.

2.1.7 Zgradba polielektronskih atomov

2.1.7.1 Uvod

Za atome, ki imajo več kot en elektron, eksaktna rešitev ustrezne valovne enačbe ni možna (problem treh ali več teles). Obstajajo pa aproksimativne (numerične) metode, ki dajo zelo dobre približke eksaktnim rešitvam. Z uporabo teh metod so ugotovili, da ni bistvenih razlik med orbitalami v vodikovem in orbitalami v atomih z več elektroni. Manjša odstopanja so

predvsem posledica različnega naboja jedra: večji naboj jedra bolj privlači elektrone, zato so ustrezne orbitale nekoliko manjše kot pri jedrih z manjšim nabojem.

2.1.7.2 Spinsko kvantno število

Stern in Gerlach sta leta 1922 objavila poskus, pri katerem se je curek atomov v nehomogenem magnetnem polju razcepil na dva curka. Za razlago tega poskusa je bilo potrebno uvesti četrto - spinsko kvantno število. Beseda spin izhaja iz poenostavljene predstave, da se elektroni vrtijo okoli svoje osi, kar naj bi bil vzrok za dodatno magnetno polje v atomu. Ker se je prvotni curek razcepil na 2 curka, je to pomenilo, da imajo elektroni 2 različna spina. Spinsko kvantno število označimo z s in lahko zavzame vrednost $+1/2$ ali $-1/2$. V kemiji spine označujemo z navpičnimi puščicami. Če sta spina enaka (paralelna), ju označimo z $\uparrow\uparrow$, če sta različna (antiparalelna) pa z $\uparrow\downarrow$.

2.1.7.3 Paulijev izključitveni princip

Wolfgang Pauli je na osnovi proučevanja valovnih funkcij izdelal pravilo, ki se imenuje Paulijev izključitveni princip in se glasi: Če v sistemu katerakoli dva elektrona zamenjata svoji mesti, mora celotna valovna funkcija (vključno s spinom) spremeniti predznak.

Fizikalno osnovo za izključitveni princip si lahko na enostaven način predstavljamo takole: elektrona z enakim spinom se močno odbijata, zato ne moreta zasedeti iste orbitale v atomu. Ker obstajata samo 2 različna spina, to pomeni, da sta v isti orbitali lahko največ 2 elektrona.

2.1.7.4 Hundovo pravilo

Tudi Hundovo pravilo izvira iz spektroskopskih podatkov. Glasi se: Elektroni zasedejo maksimalno možno število orbital z enako energijo. Ker na energijo večielektronskih atomov vplivata le glavno in stransko kvantno število (glej poglavje 2.1.6.1), imajo enako energijo orbitale z enakim glavnim in stranskim ter poljubnim magnetnim kvantnim številom. Primeri takih orbital so: $3p_x$, $3p_y$ in $3p_z$.

2.1.7.5 Periodni sistem elementov

Elektronska konfiguracija atomov

Na podlagi razvrstitve orbital po naraščajoči energiji, ki smo jo navedli v poglavju 2.1.6.1, Paulijevega izključitvenega principa in Hundovega pravila lahko za vsak atom napovemo, kakšna bo razvrstitev elektronov po orbitalah oziroma elektronska konfiguracija. Nekaj primerov prikazuje Tabela 2.1.

Pri atomih z mnogo elektroni se včasih zgodi, da se zadnje orbitale ne zapolnijo povsem v skladu z zapisanim pravilom (recimo pri Cu, Cr, Pd itd.). Običajno ta odstopanja nimajo bistvenega vpliva na pričakovane kemijske lastnosti danega elementa, t.j. na lastnosti, ki bi jih imel element, če odstopanj ne bi bilo.

Pri interakcijah elementa z okolico lahko pride do delnega ali popolnega izpraznjenja določenih orbital. Praznjenje orbital poteka po obratnem vrstnem redu kot polnjenje.

Jedro

Ker so vsi atomi, ne glede na število elektronov, električno nevtralni, je očitno negativni naboj elektronov kompenziran z enako velikim pozitivnim nabojem. Kot je ugotovil že

Rutherford, je ves pozitivni naboj zgoščen v jedru, ki se nahaja v centru atoma in predstavlja zelo majhen volumski delež atoma. Kasneje so ugotovili, da je jedro sestavljeno iz dveh vrst delcev: pozitivno nabitih protonov in električno nevtralnih nevtronov. Naboj protona je po absolutni vrednosti enak naboju elektrona ter znaša $1.602189 \cdot 10^{-19}$ As. To je hkrati najmanjša možna vrednost električnega naboja v naravi in mu zato pravimo tudi osnovni naboj (oznaka: e_0). V električno nevtralnem atomu je torej število elektronov enako številu protonov. Masa protona je približno 1830 krat večja od mase elektrona in znaša $1.67264 \cdot 10^{-27}$ kg. Masa nevtrona je skoraj enaka masi protona in znaša $1.67492 \cdot 10^{-27}$ kg. Število nevtronov je podobno številu protonov. K celotni masi atoma torej prispevajo predvsem protoni in nevtroni, prispevek elektronov pa lahko zanemarimo.

Tabela 2.1 Elektronska konfiguracija nekaterih elementov v osnovnem stanju.

št.elektronov	element	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z	4s
1	H	↑									
2	He	↑↓									
3	Li	↑↓	↑								
4	Be	↑↓	↑↓								
5	B	↑↓	↑↓	↑							
6	C	↑↓	↑↓	↑	↑						
7	N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑					
8	O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑					
9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
14	Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		
19	K	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Periodni sistem

Elektronska konfiguracija atoma v precejšnji meri določa lastnosti elementa. Kemijske lastnosti so odvisne predvsem od tega, kakšna je konfiguracija orbital z najvišjimi energijami. Na primer za elemente, ki imajo do 20 elektronov, precej dobro velja naslednje pravilo: elementi, katerih atomi imajo enako število elektronov na orbitalah z najvišjim glavnim kvantnim številom (zunanj "lupini" ali "obli"), imajo podobne kemijske lastnosti.

Dejstvo, da imajo nekateri kemijski elementi, sicer precej različno atomsko maso, podobne kemijske lastnosti, je bilo znano že pred okoli 140 leti, ko niso še ničesar vedeli o strukturi atomov. D. I. Mendeljejev in L. Meyer sta v letih 1869 in 1870 na osnovi tega znanja neodvisno drug od drugega sestavila tabeli elementov, ki sta bili zelo podobni današnjemu periodnemu sistemu elementov. Iz periodnega sistema elementov je dobro razvidna povezava med elektronsko konfiguracijo in lastnostmi elementov. Glavne značilnosti periodnega sistema elementov so:

1. Vodoravne vrste se imenujejo periode, navpične pa skupine. Skupine se delijo na glavne in stranske.

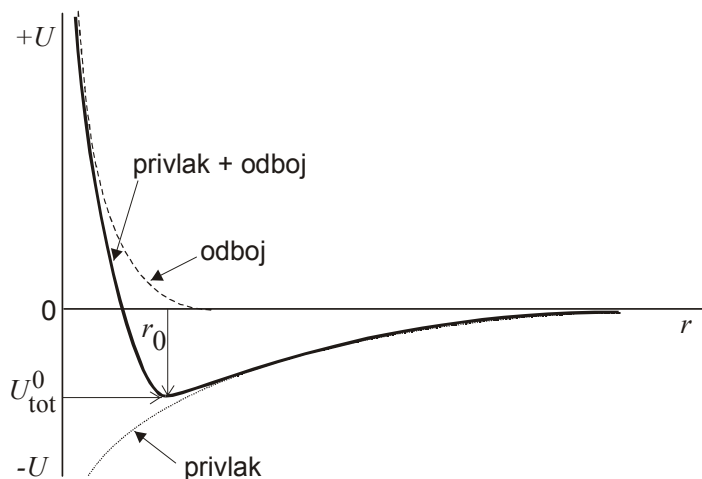
2. Število protonov oziroma elektronov enakomerno narašča, če se gibljemo po periodah od leve proti desni in od zgoraj navzol. V istem vrstnem redu, z redkimi izjemami, narašča tudi masa atomov. Številka periode je enaka najvišjemu glavnemu kvantnemu številu zasedenih orbital (številka zunanje "lupine" ali "oble").
3. Atomi v isti skupini imajo enako število elektronov na orbitalah z najvišjim glavnim kvantnim številom (enako število elektronov na zadnji "lupini" ali "obli"). Ustrezni elementi imajo podobne kemijske lastnosti.
4. V stranskih skupinah se zapolnjujejo d-orbitale atomov. Teh orbital je 5 za vsako glavno kvantno število $n \geq 3$. Ker gresta v vsako orbitalo 2 elektrona, je stranskih skupin 10.
5. Elementom, pri katerih se zapolnjujejo 4f-orbitale, pravimo lantanidi, tistim, pri katerih se zapolnjujejo 5f-orbitale, pa aktinidi.

2.2 Kemijska vez

Doslej smo se ukvarjali z zgradbo in lastnostmi izoliranih atomov, t.j. atomov, ki so med seboj dovolj oddaljeni, da med njimi ne pride do interakcij. V večini snoveh pa so razdalje med centri atomov istega reda velikosti kot njihove tipične dimenzije - okoli 10^{-10} m, zato pride med atomi do različnih vrst interakcij. Zanimale nas bodo predvsem interakcije, pri katerih pride do spremembe v elektronski konfiguraciji interagirajočih atomov. Sile, ki so posledica takšnih interakcij, imenujemo kemijska vez. Podobno kot v primeru zgradbe atoma, bomo kemijsko vez obravnavali na dveh nivojih - mehanističnem (klasičnem) in na kvantno-mehanskem.

2.2.1 Mehanistična obravnava ionske vezi

Celotna energija ionskega kristala je sestavljena iz dveh prispevkov: privlačnega in odbojnega. Privlak je posledica sil med pozitivno in negativno nabitimi ioni (slika 2.5, spodnja črtkana črta), odboj pa posledica odboja med elektronskimi lupinami, ki pride do izraza, če se iona preveč približata (slika 2.5, zgornja črtkana črta). Vsota obeh prispevkov je na sliki prikazana kot odebeljena črta. Sosednja atoma se samodejno postavita točno na razdaljo r_0 , kjer je vsota energij najmanjša (odebeljena krivulja ima minimum).



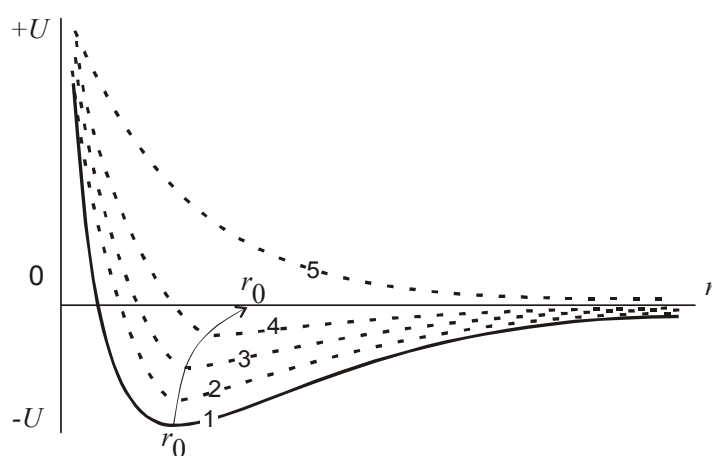
Slika 2.5. Odvisnost energije kristalne mreže (U_{tot}) od medionske razdalje r . Atoma se postavita v tak položaj, da je razdalja med njima r_0 , kjer je skupna energija najmanjša.

Nekatere lastnosti materialov lahko bolj nazorno obravnavamo, če narišemo družino krivulj $U_{tot} - r$ za različne vrednosti snovnih parametrov (slika 2.6). Iz družine krivulj na sliki 1.6, lahko sklepamo na naslednje lastnosti ionskih kristalov:

a) temperatura tališča: če je vez močna (zelo negativna U_{tot}^0), moramo kristalu dovesti veliko energije, da razpade (t.j., da U_{tot}^0 postane večja od 0). Če je dovedena energija termična, to pomeni, da imajo ionski kristali z močno vezjo višjo temperaturo tališča kot tisti s šibko vezjo,

b) razteznostni koeficient: če je vez močna, se pri dodatku energije ΔU ravnotežna razdalja r_0 le malo poveča in je razteznostni koeficient majhen (slika 2.6, prehod od krivulje 1 do krivulje 2); če je vez šibka, se pri enakem dodatku energije (ΔU) ravnotežna razdalja r_0 znatno spremeni - razteznostni koeficient je velik (slika 2.6, prehod od krivulje 3 do krivulje 4),

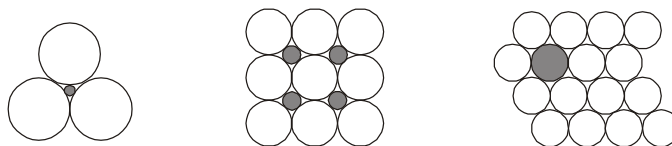
c) trdota: če je vez močna, je potrebno dovesti veliko mehanske energije, da razmaknemo ione, oziroma jih odstranimo iz kristalne mreže z razenjem (razenje materiala je povezano z veličino, ki jo definiramo kot trdota - glej Mehanske lastnosti snovi). Ionski kristali z močno vezjo so torej praviloma trši od tistih s šibko vezjo.



Slika 2.6. Družina krivulj $U_{\text{tot}} - r$ za različne vrednosti ravnotežne razdalje r_0 .

2.2.1.1 Koordinacijsko število pri ionski vezi

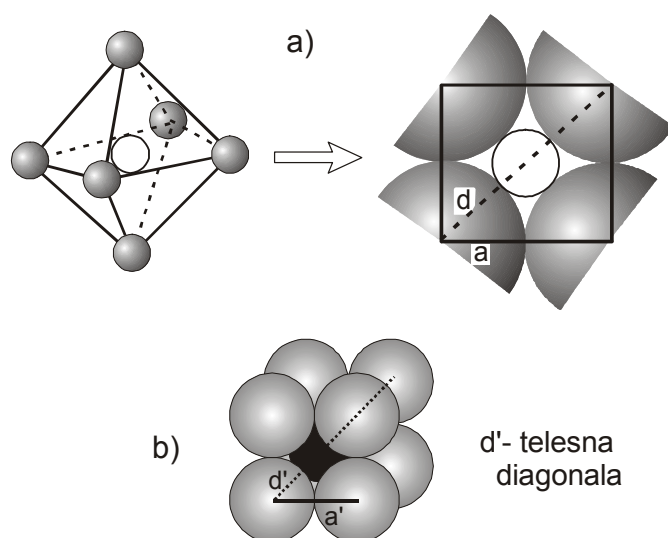
V kristalu se ioni lahko razporedijo na različne načine. S slike 2.7, ki prikazuje nekaj možnih razporeditev ionov v eni ravnini, je razvidno, da je dana razporeditev precej odvisna od razmerja ionskih radijev kationov in anionov.



Slika 2.7. Nekaj možnih razporeditev pozitivnih in negativnih ionov z idealnim razmerjem radijev (vsi ioni se med seboj stikajo).

Število ionov, ki obdajajo opazovani ion, definiramo kot koordinacijsko število. Najpogostejša koordinacijska števila v ionskih kristalih so 4 (tetraedrska koordinacija), 6 (oktaedrska), 8 in 12.

Na sliki 2.8a) je kot primer shematsko prikazana koordinacija 6. Zaradi boljše preglednosti so ioni na levi shemi narisani kot majhne kroglice, dejansko pa so tako veliki, da se med seboj stikajo. Kristalno strukturo z idealnim razmerjem radijev si lahko predstavljamo takole: v oglišča oktaedra namestimo ione ene vrste (na primer anione), tako da se vsi sosedi med seboj dotikajo; nato v vrzel v središču oktaedra namestimo kation, ki ima ravno tak radij, da se dotika vseh koordiniranih anionov.



Slika 2.8. a) Koordinacija 6. Shema na desni dobimo, če odmislimo zgornji in spodnji atom z leve sheme in strukturo pogledamo od zgoraj. b) Koordinacija 8. d' predstavlja telesno diagonalo.

Potrebno razmerje radijev kationov in anionov za nastanek različnih koordinacij je podano v tabeli 2.2. V naravi se redko zgodi, da je razmerje radijev enako ali vsaj zelo blizu idealnemu. V grobem velja pravilo, da kationi in anioni v danem kristalu lahko zavzamejo vsako koordinacijo, ki ustreza manjšemu idealnemu (izračunanemu) razmerju r_i/R_i od dejanskega razmerja r_d/R_d , ne morejo pa zavzeti višje koordinacije. Če je na primer $r_k/R_k = 0.70$, lahko koordinacija znaša 3, 4 ali 6, ne more pa biti 8 ali več.

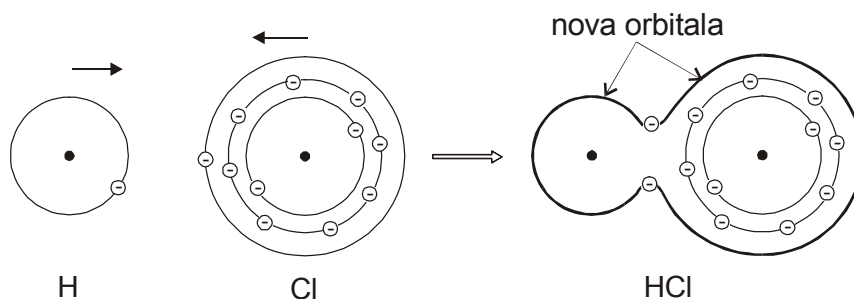
Tabela 2.2. Razmerje radijev kationov in anionov in ustrezna koordinacija.

r/R	Koordinacija
	3
0.225	4
0.414	6
0.732	8
1	12

2.2.2 Mehanistična obravnava kovalentne vezi

V večini primerov interakcija med atomi ne vodi do popolne ionizacije, ki je potrebna za nastanek kulonskih sil in s tem ionske vezi. Primer je HCl. Vodikov atom ne odda elektrona klorovemu v enaki meri kot se to zgodi pri natriju v NaCl. Poenostavljeno si lahko predstavljamo, da je vodikov elektron v HCl nekaj časa bližje kloru, preostali čas bližje vodiku, v povprečju pa v področju med obema delcema (slika 2.9).

Ker se energija dveh elektronov zniža, energija ostalih pa ostane nespremenjena, ima dobljeni sistem nižjo energijo kot znaša vsota energij izoliranih H in Cl atomov. *Elektronski par*, ki zniža energijo sistema, lahko obravnavamo kot vez med atomoma. Imenujemo jo kovalentna vez. Ker je kovalentna vez omejena na področje med atomoma, gre za usmerjeno vez.



Slika 2.9. Mehanistični model nastanka molekule HCl iz atomov H in Cl.

Na podoben način je kovalentno vez obravnaval že Lewis leta 1916. Čeprav danes vemo, da je Lewisova obravnava preveč poenostavljena, nekatere njegove ugotovitve kvalitativno zadovoljivo opišejo kovalentno vez. Taka so na primer naslednja Lewisova pravila, ki jih kemiki pogosto uporabljajo pri vsakdanjem delu:

1. Kovalentna vez vsebuje 1 ali več elektronskih parov, ki so skupni dvema ali več atomom. Atomi, povezani z elektronskimi pari, se imenujejo molekule.
2. V večini molekul se tvori toliko elektronskih parov, da ima v končni strukturi vsak atom 8 elektronov v lupini z najvišjo energijo - pravilo okteta.
3. Pri elementih, ki imajo d-orbitale, je v lupini z najvišjo energijo lahko več kot 8 elektronov, pri elementih, ki imajo manj kot 4 elektrone, pa okteta ni.

Na sliki 2.10 podajamo nekaj primerov kovalentne vezi.



Slika 2.10. Primeri kovalentne vezi. Vsak par krožcev označuje 1 elektronski par.

2.2.3 Kovinska vez

Posebne lastnosti kovin (velika električna prevodnost, duktilnost...) glede na druge materiale večkrat pripisujemo posebni vrsti kemijske vezi - kovinski vezi. Potreba po posebni kovinski vezi je bolj izrazita, dokler kemijsko vez obravnavamo na mehanističnem nivoju. Kvantno-mehanska obravnava pa pokaže, da je kovinska vez le poseben primer kovalentne vezi.

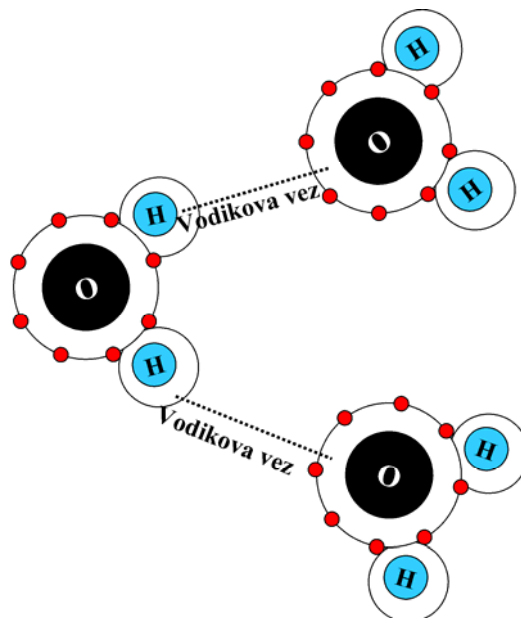
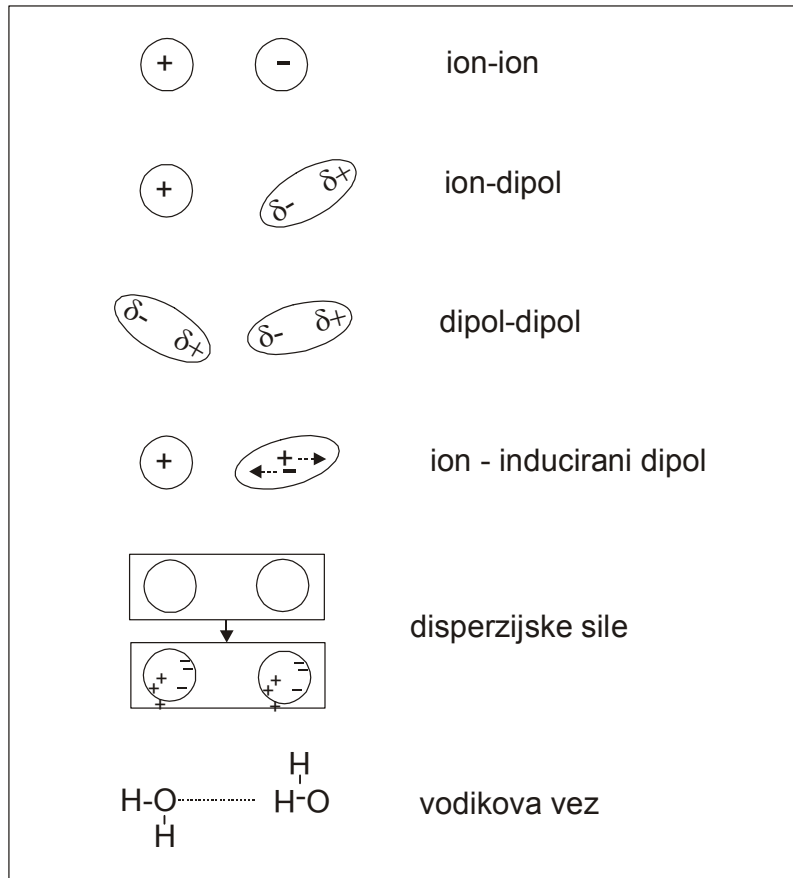
2.2.3.1 Mehanistična obravnava kovinske vezi

Elementarne kovine so sestavljene iz istovrstnih atomov (ionov). V takem primeru ionski tip vezi ni možen, saj ni na razpolago atomov, ki bi elektrone preferenčno oddajali in takih, ki bi te elektrone prejeli. V principu je možen nastanek kovalentne vezi in molekul kovine, podobno kot na primer pri vodik. Ker pa so atomi v trdnem stanju zelo blizu skupaj (zunanje lupine so dotikajo), ne pride do nastanka posameznih molekul, temveč se elektroni z zunanjih lupin atomov porazdelijo med množico sosednjih atomov. Ker elektroni niso vezani na posamezen par ali skupino atomov, se lahko pod vplivom zunanje sile (na primer električnega polja) prosto premikajo po kovini. S tem razložimo veliko električno prevodnost kovin. Zaradi delokaliziranosti elektronov, je tudi olajšano strižno premikanje atomov (to pri molekulskih spojinah ni možno, ker bi pri tem morali pretrgati ustrezne kemijske vezi). Možnost strižnih premikov atomov vodi do posebne lastnosti kovin – plastičnosti, preoblikovalnosti.

2.3 Sekundarne vezi

Če plin ohladimo na dovolj nizko temperaturo, se utekočini. To pomeni, da med molekulami plina (npr. med posameznimi molekulami N_2 v dušiku) obstajajo šibke sile, ki pridejo do izraza šele, ko imajo molekule majhno lastno (t.j. termično) energijo. Teh sil ne prištevamo med kemijske vezi, ampak jih imenujemo *sekundarne vezi* (ker kemijske vezi včasih imenujemo tudi *primarne vezi*). Glede na to, za katero vrsto interakcije med delci gre, razdelimo sekundarne vezi na naslednje primere (slika 2.14, tabela 2.3):

- interakcija ion - dipol
- interakcija dipol - dipol
- interakcija ion (oziroma dipol) - inducirani dipol
- disperzijske sile med nevtralnimi molekulami
- odbojne sile
- vodikova vez.



Slika 2.17. Zgoraj: Primeri sekundarnih vezi. Spodaj: Shema vodikove vezi med molekulami vode.

2.3.1 Vpliv kemijskih in sekundarnih vezi na nekatere lastnosti materialov

Vrsta in energija kemijske vezi v precejšnji meri določata nekatere lastnosti snovi, npr. tališče, vrelišče, deloma električno prevodnost, trdnost, trdoto in duktilnost.

2.3.2 Energija (jakost)vezi

Energija vezi je energija, ki jo je potrebno dovesti dani vézi, da spravimo delca (atoma, iona), ki ju vez povezuje, na neskončno medsebojno razdaljo, oziroma na tako razdaljo, da ne čutita več medsebojne interakcije.

2.3.3 Energija vezi, tališče in vrelišče

V tabeli 2.3 so navedeni podatki za energijo vezi, dolžino vezi ter tališče in vrelišče nekaterih snovi z danimi vezmi.

Iz tabele 2.3 je, med drugim, razvidno naslednje približno pravilo: čim višja je energija vezi, tem višje je tališče oziroma vrelišče ustrezne spojine oziroma elementa. To pravilo dobro velja, če gre za velike razlike v energijah vezi, pri manjših energijskih razlikah pa lahko pride do odstopanj od pravila. Vpliv energije vezi na temperaturo tališča razložimo na naslednji način. V trdnem stanju delci (atomi, ioni) nenehno vibrirajo. Vibracijska energija je sorazmerna z absolutno temperaturo snovi. Ko vibracijska energija preseže energijo vezi (t.j. ko je temperatura dovolj visoka), se snov raztali - delci zdaj ne vibrirajo več okoli ravnotežnih leg v kristalni mreži, temveč ravnotežna (redna) mesta zapustijo in se bolj ali manj naključno gibljejo po snovi. Čim močnejša je torej vez, tem višja mora biti vibracijska energija, in s tem temperatura, da se vez pretrga. Korelacija med energijo vezi v trdnem in temperaturo vrelišča je nekoliko bolj zapletena; približno pa velja, da čim višja je energija reakcije za dano snov, tem višje je njeno vrelišče.

Tabela 2.3. Korelacija med energijo vezi ter tališčem in vreliščem ustrezne snovi.

Vez	Tip vezi	Energija vezi/kJmol ⁻¹	meddelčna razdalja/pm	tališče/ ⁰ C	vrelišče/ ⁰ C
C-C	kovalentna	346	154	3550	-
Si-O	kovalentna	452	166	1710	-
Si-Si	kovalentna	222	53	1410	2355
Na-F	ionska	477	184	902	
Na-Cl	ionska	408	236	801	1439
Na-Br	ionska	362	87	757	1393
Na-I	ionska	304	73	660	1300
Mg=O	ionska (dvojna)	377	175	2640	-
Li-Li	kovinska	105	267	180	1347
Fe-Fe	kovinska	268	-	1535	2750
Cu-Cu	kovinska	255	-	1083	2567
Ne-Ne	disperzijska	2.1	308	-249	-246

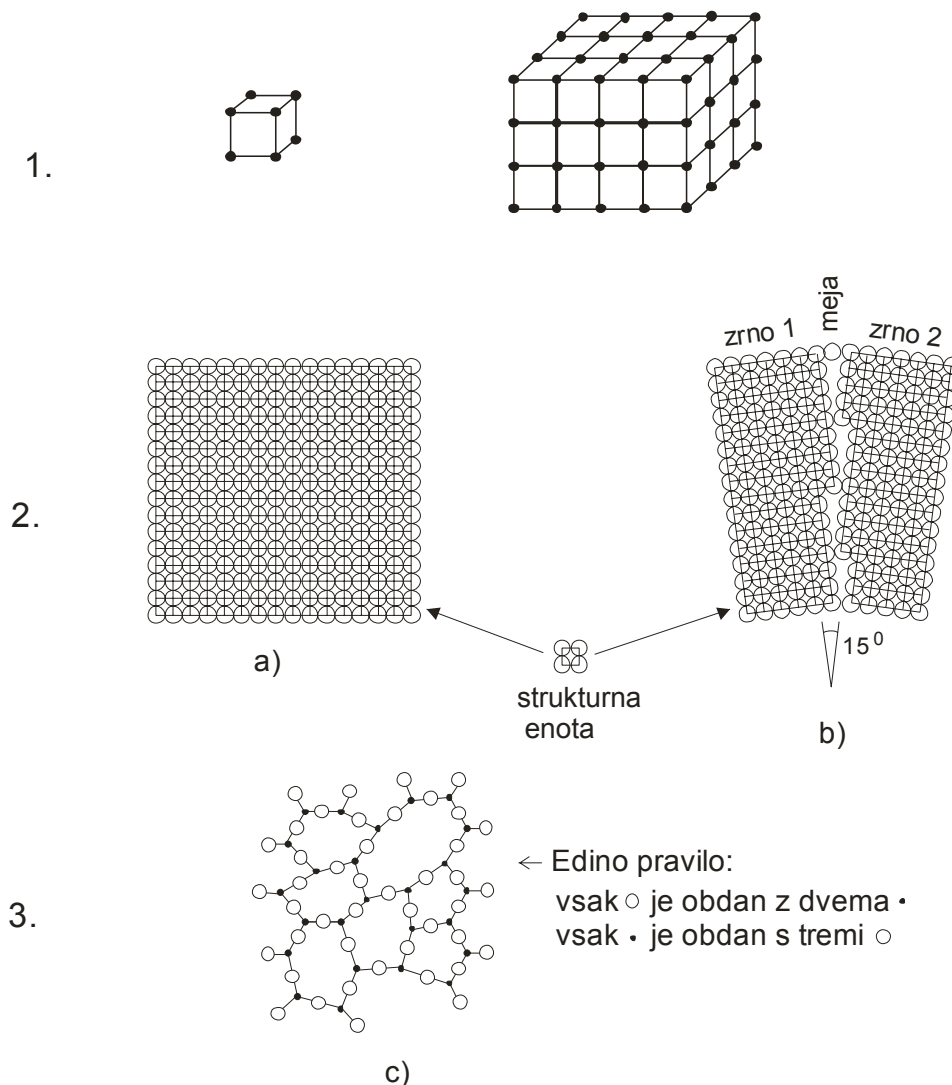
Ar-Ar	disperzijska	7.7	376	-189	-186
HO...H	vodikova	~25	176	0	100

Najlažje se pretrgajo vezi v žlahtnih plinih, katerih atomi so povezani z disperzijskimi sekundarnimi vezmi. Zanimivo je, da je pri žlahtnih plinih vez tem močnejša, čim večji so atomi. Vodikova vez je močnejša od disperzijskih sil, zato so višja tudi tališča in vrelišča ustreznih spojin. Tališča in vrelišča spojin s kovinsko, ionsko in kovalentno vezjo so primerljiva in približno sorazmerna z energijami vezi.

Kadar gre za kemijsko sorodne spojine, ki imajo v vseh treh agregatnih stanjih primerljive lastnosti (npr. NaF, NaCl, NaBr in NaI), temperaturi tališča in vrelišča po pričakovanjih naraščata z naraščanjem energije vezi, medjedrna razdalja pa ustrezno pada. Ionske spojine z večjim nabojem ionov (npr. $Mg^{2+}O^{2-}$) imajo višja tališča in vrelišča kot primerljive ionske spojine z nižjim nabojem ionov (npr. Na^+Cl^-).

3 Razporeditev osnovnih gradnikov trdne snovi v prostoru - kristalne strukture, mikrostruktura

Osnovni gradniki (atomi, ioni, molekule) so v trdni snovi lahko razporejeni na različne načine. Pogosto opazimo, da določeno število gradnikov tvori vzorec, ki se ponavlja na manjšem ali večjem prostoru znotraj snovi. Če se strukturni vzorec ponavlja na razdaljah, precej večjih od dolžine kemijske vezi, govorimo o redu dolgega dosega, sicer o redu kratkega dosega.



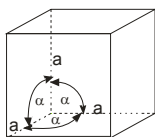
Slika 3.1. Shematski prikaz urejenosti gradnikov v monokristalih (1 in 2a), polikristalih (2b) amorfni snoveh (3).

1. Za *monokristale* je značilno, da v njih vlada red dolgega dosega; celotno kristalno strukturo monokristala na primer dobimo tako, da izbrani vzorec pravilno popiše celoten monokristal, če ga translacijsko premikamo v vseh smereh prostora (slika 3.1a) in 3.1b.

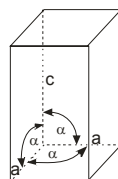
2. V *polikristaliničnih snoveh* je kristalna struktura popolnoma urejena le znotraj omejenih področij - *zrn*. Red je enak znotraj vsakega zrna, vendar so sosednja zrna v splošnem različno orientirana v prostoru. Na tej osnovi včasih govorimo o *mejah* med zrnji, o "kotu med zrnji" ipd. Ker so meje med zrnji strukturno bolj neurejene kot sama zrna, imajo tudi drugačne mehanske, transportne, električne, termodinamske in druge lastnosti. Tipične dimenzije zrn v polikristaliničnih materialih znašajo od 0.1 μm do 100 μm .
3. V *amorfnih snoveh* vlada red kratkega dosega, strogi strukturni red vlada le na majhnih področjih, ki vsebujejo največ nekaj deset gradnikov (slika 3.1-3). Struktura amorfnih snovi pogosto spominja na strukturo v kapljevinah (tekočinah). To ni naključje, saj so nekatere amorfne trdne snovi (npr. steklo) pravzaprav podhlajene taline, ki še niso pričele kristalizirati (po ohlaiditvi se v takih materialih ravnotežno, t.j. kristalinično, stanje vzpostavlja zelo počasi).

3.1 Kristalna struktura monokristalov

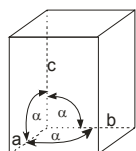
kubična:
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



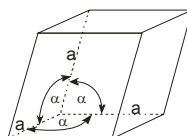
tetragonalna:
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



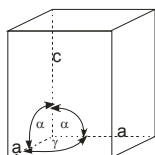
ortorombska:
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



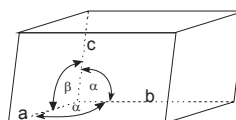
romboedrična:
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



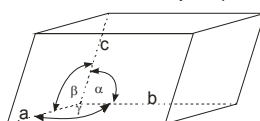
heksagonalna:
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



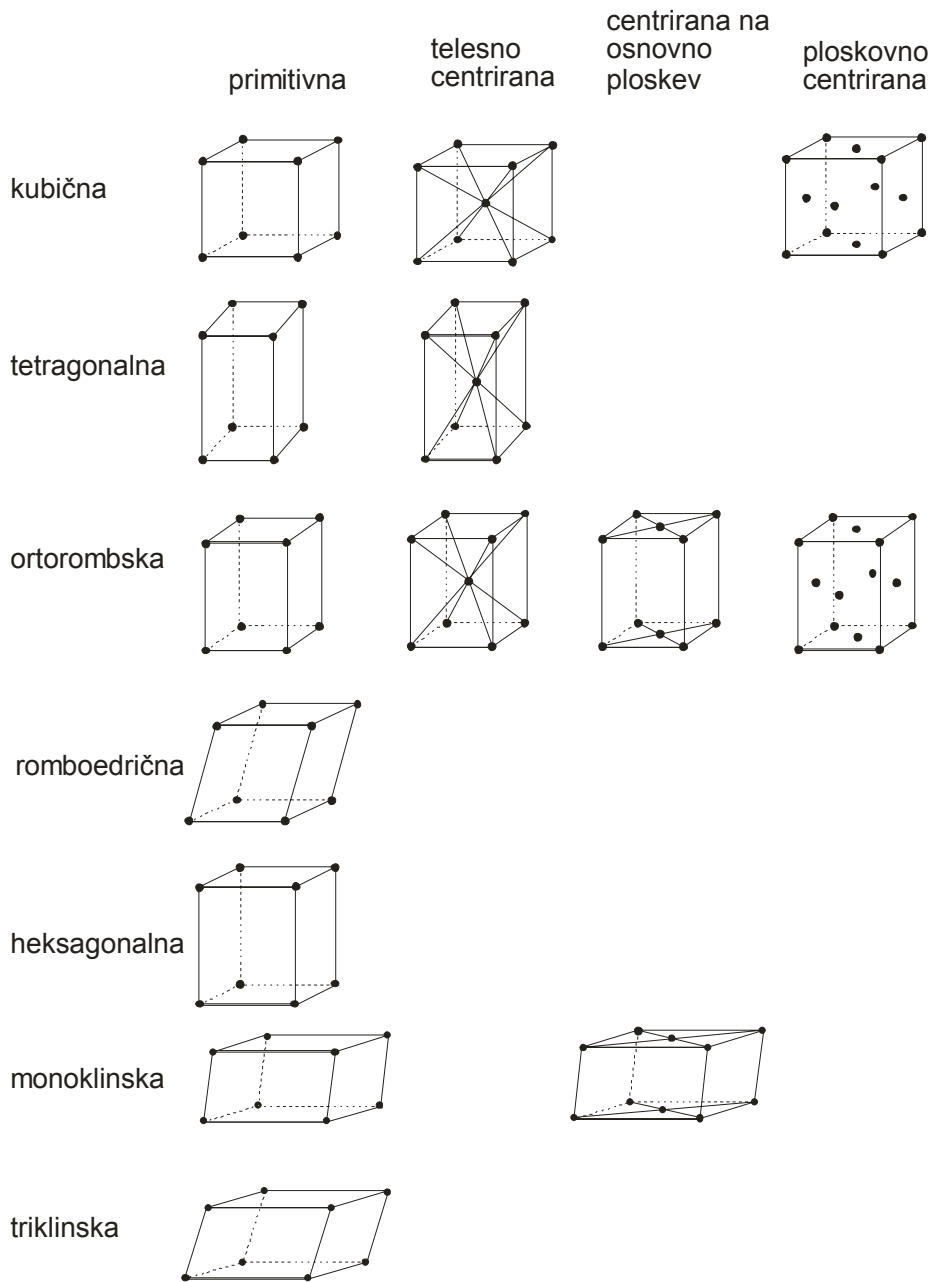
monoklinska:
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



triklinska:
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Slika 3.2. Kristalni sistemi.



Slika 3.3. Bravaisove mreže.

Osnovna celica monokristalov (enovitih kristalov) mora imeti tako obliko, da lahko samo s translacijskim premikanjem te celice zapolnimo ves prostor. To pomeni, da mora imeti strukturna enota obliko telesa, ki ima po dve in dve ploskvi vzporedni; če so vse ploskve obenem tudi ravne, imenujemo tako telo paralelepiped. *Osnovna celica* danega kristala je najmanjši paralelepiped, s katerim lahko popišemo red v tem ta kristalu. Robove paralelepipeda, ki pripada osnovni celici, označimo s črkami a , b , in c , ustrezne nasproti ležeče

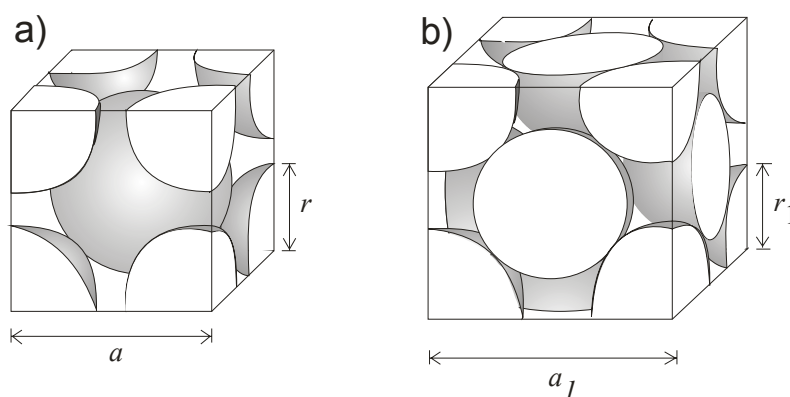
kote pa z α , β in γ . Osnovne celice imajo lahko 7 oblik, ki se imenujejo *kristalni sistemi* (ali *single*) (slika 3.2). Gradniki se nahajajo na značilnih mestih paralelepipeda: na ogliščih, v središču paralelepipeda ali v središču njegovih ploskev. Zaradi boljše preglednosti namesto gradnikov v shemah večkrat vrišemo le točke, ki predstavljajo njihova težišča (glej npr. sliko 3.3). Znotraj nekaterih osnovnih celic lahko gradnike razporedimo na več načinov, znotraj drugih pa na en sam način. Primera sta kubična osnovna celica, v kateri gradnike lahko razporedimo na tri načine: primitivni, telesno centrirani in ploskovno centrirani in trigonalna osnovna celica, v kateri so gradniki lahko razporejeni le na primitivni način. V 7 kristalnih sistemih je možnih 14 razporeditev¹ gradnikov. Imenujemo jih Bravaisove mreže (slika 3.3).

3.1.1 Kristalna struktura kovin

Gradnike (ione), ki sestavljajo kovine, v tem in nekaj naslednjih poglavjih obravnavamo kot trdne krogle.

Večina kovin ima eno od naslednjih osnovnih celic:

- telesno centrirana kubična (tck)
- ploskovno centrirana kubična (pck)
- heksagonalna gosto zložena (hgz).



Slika 3.4. a) Telesno centrirana kocka (tck) z osnovnico a in radijem atomov r . Osnovna celica vsebuje 2 bazna atoma. b) Ploskovno centrirana kocka (pck) z osnovnico a_1 in radijem atomov r_1 (zaradi primerjave velikosti osnovnih celic tck in pck sta na sliki r in r_1 enaka, v splošnem pa seveda različna); pck vsebuje 4 atome.

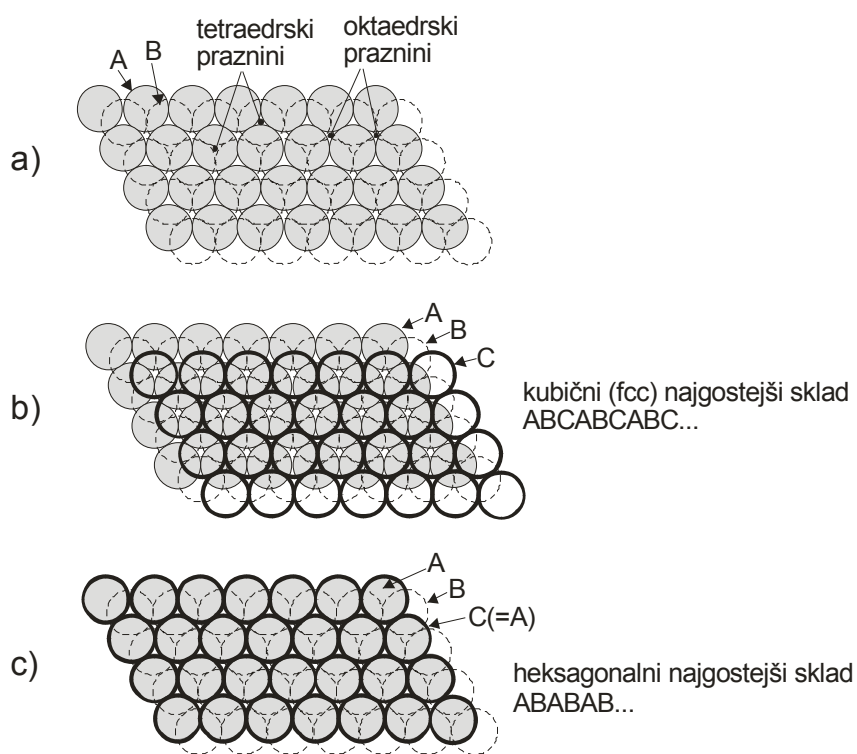
Telesno centrirana kubična osnovna celica kovine je prikazana na sliki 3.4 (a). Osnovna celica vsebuje 2 bazna atoma: 1 atom v središču in $8 \times 1/8$ atoma v ogliščih osnovne celice (1/8 zato, ker vsak atom v oglišču pripada 8 osnovnim celicam). Na podlagi slike 3.4a je moč enostavno izračunati volumski delež, ki ga zasedajo atomi v celotnem volumnu kovine z dano osnovno celico. Ta znaša 0.6802 oziroma približno 68 %. V tck torej atomi zapolnjujejo le nekaj več kot

¹ Na prvi pogled se morda zdi, da je možnih razporeditev več kot 14. Vendar preverjanje pokaže, da so nekatere možne kombinacije identične – v tem primeru upoštevamo le eno od njih.

2/3 volumna kovine, preostala tretjina pa je prazen prostor. Kristalno strukturo tck imajo naslednje kovine: α -Fe, V, Cr, Mo, W, Ba, Nb, Li, Na, K, Cs.

Ploskovno centrirano osnovno celico (pck) prikazuje slika 3.4b. Osnovni celici pripadajo 4 bazni atomi: $8 \times 1/8$ atoma v ogliščih in $6 \times 1/2$ atoma s težiščem v središču ploskev osnovne celice (1/2 zato, ker vsak tak atom pripada dvema osnovnima celicama). Izračun volumskega deleža atomov pokaže nekoliko večjo zasedenost protora: 0,7405 oziroma skoraj $3/4$ protora v celici. V pck je torej volumski delež atomov večji kot v v tck osnovni celici. Kristalno strukturo pck imajo naslednje kovine: α -Fe, Al, Ni, Cu, Ag, Pt, Au, Pb, Ca, Sr, Pd.

V heksagonalni osnovni celici je zapolnitev prostora enaka kot v pck, torej 0,7405. Ta delež je pravzaprav največji možen delež zapolnitve prostora s krogli enakih velikosti. Zato pck in heksagonalno strukturo imenujemo tudi *najgostejši zlog (sklad)*. Najgostejši zlog ima koordinacijo 12 (glej Tabelo 2.2, in poglavje Koordinacijsko število pri ionski vezi), medtem ko je pri tck koordinacija enaka 8. Heksagonalno kristalno strukturo imajo naslednje kovine: Be, Mg, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Cd, Re, Os.



Slika 3.5. a) Dve plasti gosto zloženih atomov. Črtkane krogle so naložene na sive. b) Kubični najgostejši zlog. Atomi v plasti C so nad oktaedriskimi ravninami, ki jih tvorita plast A in B. c) Heksagonalni najgostejši zlog. Atomi plasti C so točno nad atomi plasti A.

Najgostejši zlogi

Kristalno strukturo najgostejših zlogov včasih ponazorimo tako, da namesto osnovnih celic rišemo atome v plasteh. Na sliki 3.5a sta prikazani 2 plasti najgostejše zloženih atomov. Denimo, da smo na ravno površino najprej gosto zložili sive atome. S tem je nastala plast A. Na "vdolbine" med sivimi atomi položimo črtkane atome, s čimer nastane plast B. Ugotovimo, da med obema plastema nastaneta 2 vrsti tridimenzionalnih praznin. Praznine pod središči črtkanih atomov ter nad središči sivih atomov se imenujejo *tetraedrske praznine* (ker zveznice med središči atomov, ki te praznine tvorijo, opišejo tetraeder). Praznine, ki nastanejo tako, da "vdolbina" zgornje (B) plasti naleže na vdolbino v spodnji (A) plasti, se imenujejo *oktaedrske praznine* (zveznice ustreznih atomov tvorijo oktaeder). S slike 3.5a lahko razberemo, da je tetraedrskih praznin dvakrat več kot oktaedrskih (v konkretnem primeru 36 tetraedrskih in 18 oktaedrskih). Poleg števila praznin je, na primer pri nastanku intersticijskih trdnih raztopin, pomembna tudi njihova velikost. O tem podrobneje govorimo v poglavju (Trdne raztopine).

Tabela 3.1. Nekateri fizikalni in kemijski podatki za izbrane elemente.

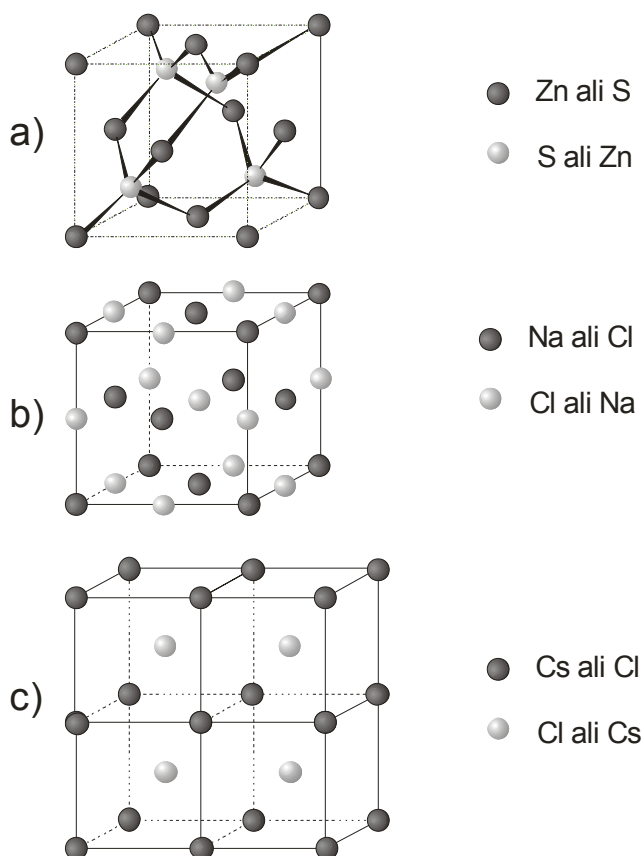
Element	Vrstno št.	Relativna atomska masa	Tališče/ ^o C	Gostota /gcm ⁻³	Krist. strukt.	At. radij /pm
aluminij	13	26.98	660.4	2.70	pck	143
baker	29	63.55	1083.4	8.92	pck	128
cink	30	65.39	419.6	7.14	hcp	133
kalcij	20	40.08	839	1.54	pck	197
kalij	19	39.10	63.3	0.86	tck	231
kobalt	27	58.93	1495	8.89	hcp	125
kositer	50	118.71	232.0	7.29	bct	158
krom	24	52.00	1857	7.14	tck	125
litij	3	6.94	180.5	0.53	tck	152
magnezij	12	24.31	648.8	1.74	hcp	160
mangan	25	54.94	1244	7.44	kubična	112
nikelj	28	58.69	1453	8.91	pck	125
ogljik	6	12.01	3550	3.51	heks.	77
platina	78	195.08	1772	21.45	pck	138
silicij	14	28.09	1410	2.33	dia. kub.	117
srebro	47	107.87	961.9	10.49	pck	144
svinec	82	207.2	327.5	11.34	pck	175
titan	22	47.88	1660	4.51	hcp	147
vanadij	23	50.94	1890	6.09	tck	132
volfram	74	183.85	3410	19.26	tck	137
zlato	79	196.97	1064.4	19.32	pck	144
živo srebro	80	200.59	356.6	13.55		150
železo	26	55.85	1535	7.87	tck	124

3.1.2 Osnovne celice nekaterih spojin

Doslej smo govorili le o osnovnih celicah elementov, t.j. snovi, ki so sestavljene iz istovrstnih gradnikov. Pričakujemo, da bodo osnovne celice za spojine nekoliko drugačne, ker:

- moramo upoštevati, da so v osnovni celici gradniki vsaj 2 različnih tipov (npr. v osnovni celici NaCl morata biti zastopana tako Na^+ kot Cl^-),
- imajo različni gradniki lahko različne radije in s tem različne koordinacije (glej poglavje Mehanistična obravnava ionske vezi).

Na sliki 3.6 so predstavljene 3 osnovne celice za spojine tipa MX. Kristalna struktura ZnS (slika 3.6a) ima koordinacijo 4, NaCl (slika 3.6b) ima koordinacijo 6, CsCl (slika 3.6c) pa koordinacijo 8. Zanimivo je, da bi ZnS, glede na razmerje radijev $\text{Zn}^{2+}:\text{S}^{2-}$, morala tudi zavzeti kristalno strukturo s koordinacijo 6 (tako kot NaCl). Prav tako pride do odstopanj od pričakovane idealne kristalne strukture pri nekaterih drugih spojinah (CuF, RbCl). Odstopanja dokazujejo, da v ionskih strukturah v splošnem ne delujejo le kulonske sile, temveč tudi druge interakcije (predvsem kovalentna vez in sekundarne vezi).



Slika 3.6. a) Kristalna struktura cinkove svetlice (ZnS), koordinacija 4. b) Kristalna struktura NaCl, koordinacija 6. c) Kristalna struktura CsCl, koordinacija 8.

Če primerjamo osnovni celici NaCl in ZnS z Bravaisovimi mrežami na sliki 3.3, vidimo, da v primeru spojin gradniki lahko zasedajo tudi robove oziroma različne lege v notranjosti osnovnih celic. To je v navideznem nasprotju s predhodnimi trditvami, da lahko vse strukture popišemo s 14 Bravaisovimi mrežami. Da je ta problem res le navidezen, ugotovimo, če razdelimo osnovne celice spojin na podmreže, tako da v vsaki podmreži nastopajo le istovrstni ioni. Potem za vsako podmrežo lahko določimo ustrezno Bravaisovo mrežo. Za podmrežo s črnimi ioni na sliki 3.6 (b) takoj ugotovimo, da gre za pck. Z razmislekom lahko ugotovimo, da ima enako kristalno strukturo, torej pck, tudi podmreža belih ionov, le da je premaknjena glede na prvo mrežo za $1/2$ osnovnice osnovne celice NaCl. Podobno lahko ugotovimo, da je tudi kristalna struktura ZnS sestavljena iz dveh pck podmrež, medtem ko CsCl lahko opišemo z dvema primitivnima kubičnima celicama, zamaknjenima za $1/2$ osnovnice ene od podmrež.

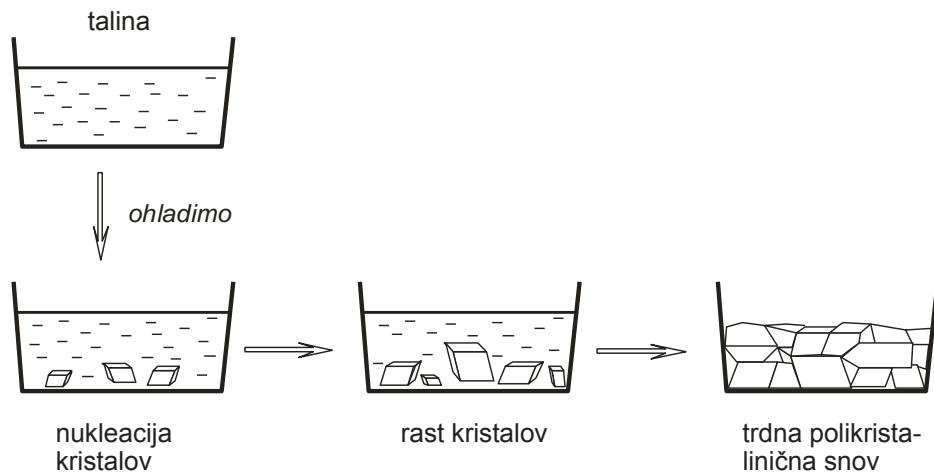
3.2 Kristalna struktura polikristaliničnih snovi

Snovi redko nastopajo v monokristalinični obliki. Izjemi, ki ju pogosteje srečamo v vsakdanjem življenju, sta na primer monokristal SiO₂ (kvarc) v kvarčnih urah in monokristal Si v sestavnih delih elektronskih vezij (chipih). Večina snovi, s katerimi imamo opravka, pa je polikristaliničnih.

Nastanek polikristaliničnih snovi si najlažje predstavljamo (in deloma razložimo), če si zamislimo naslednji poskus (slika 2.9): i) poljubno snov segrejemo nad temperaturo tališča, s čimer dobimo *talino* te snovi, ii) talino počasi ohlajamo; pri temperaturi tališča se začnejo iz taline izločati posamezni kristali trdne faze dane snovi, iii) opazimo, da se že nastali kristali s časom večajo, pojavljajo pa se tudi novi kristali na različnih mestih v talini, iv) v določenem trenutku so v talini le še kristali trdne faze, ki so lahko precej različnih velikosti, talina pa popolnoma izgine.

Ker so se posamezni kristali začeli izločati na različnih mestih v talini neodvisno drug od drugega, ni nobenega razloga, da bi bila njihova orientacija v prostoru enaka; pričakujemo torej, da ob stiku sosednjih kristalov (ko vmes zmanjka taline) ustrezne kristalne ravnine ne bodo pod istim kotom; posamezni kristali se torej ne zrastejo idealno, ampak je v področju stika veliko napak. Stična področja, kjer kristalna struktura (in zato lastnosti) ni enaka kot znotraj posameznih kristalov, smo definirali kot meje med zrni, področja strukturnega reda, ki jih omejujejo meje med zrni, pa so zrna. Posamična zrna imajo kristalno strukturo monokristala (enovitega kristala).

Iz opisanega lahko sklepamo, zakaj so snovi povečini polikristalinične; če bi namreč iz taline hoteli izločiti samo en velik kristal (monokristal), bi morali znotraj taline ustvariti take pogoje, da bi prišlo do izločanja kristala na enem samem mestu v talini, na vseh drugih mestih pa bi morala biti talina stabilna vse dotlej, dokler ne bi edini izločeni kristal dosegel željene velikosti. V naslednjem poglavju si bomo ogledali, kdaj pravzaprav je talina stabilna, oziroma zakaj in kdaj sploh pride do izločanja trdne faze v talini.

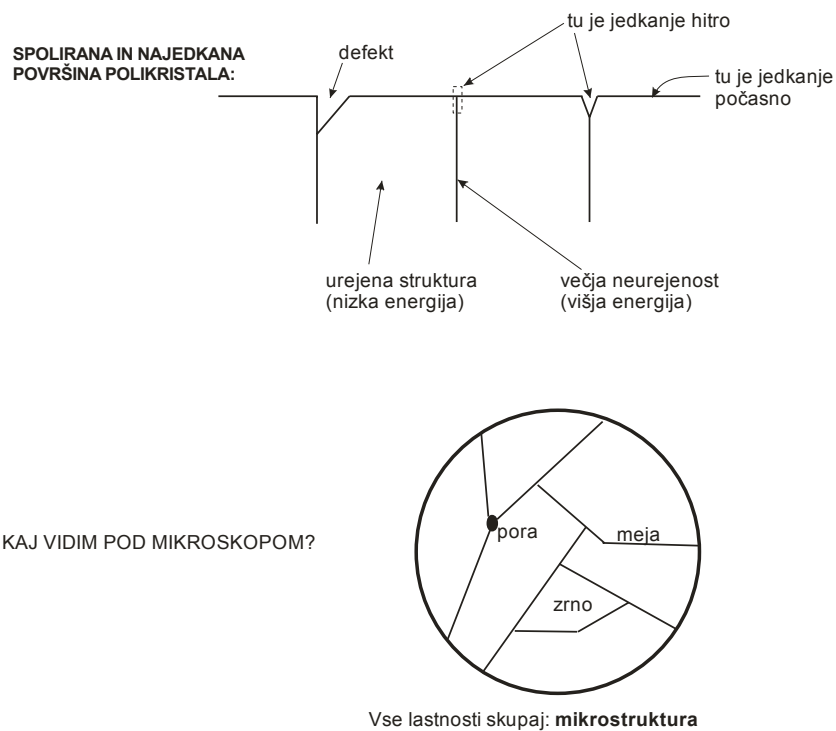


Slika 3.7. Shematski prikaz nastanka polikristalinične snovi iz taline.

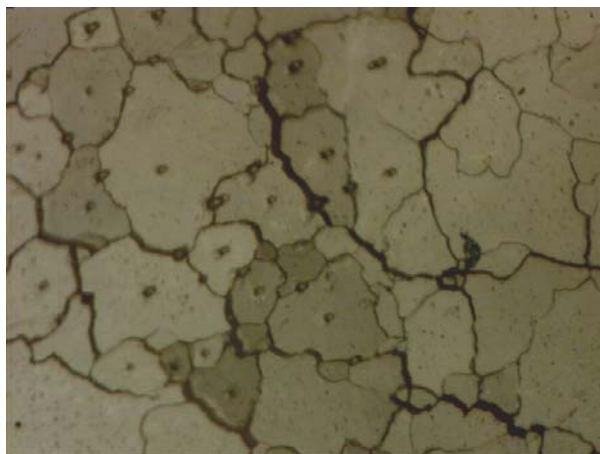
3.2.1 Mikrostruktura

Omenili smo že, da imajo zrna v polikristaliničnih materialov lahko zelo različne dimenzije. Prav tako imajo lahko lahka zrna različnih dimenzij različno številčno porazdelitev. Značilna lastnost polikristaliničnih snovi so tudi *pore*, to so področja ni materiala. Pore imajo lahko različne dimenzije in oblike, prav tako lahko variira njihovo število na volumsko enoto. V praksi je ogromno primerov, ko polikristalinična snov ni kemijsko homogena, ampak je sestavljena iz dveh ali več kemijsko različnih snovi, katerih kristalčki so med seboj pomešani (lahko tudi na urejen način), pri čemer so sami kristalčki kemijsko homogeni. Vse te in podobne značilnosti, ki imajo bistven vpliv na večino lastnosti polikristaliničnega materiala, imenujemo z eno besedo *mikrostruktura*.

Mikrostrukturo pogosto opazujemo pod mikroskopom (slika 3.8). V ta namen najprej opazovano površino pojedkamo. S tem jo očistimo, hkrati pa poglobimo mesta z višjo energijo (denimo meje med zrna), kar olajša kasnejše opazovanje.



Slika 3.8. Priprava vzorca in shematski prikaz mikrostrukture, kakršno vidimo pod mikroskopom. Tipične dimenzije zrn so nekaj tisočink do nekaj desetink milimetra.



Slika 3.9. Površina pojedkane peletke AgCl. Povečava: 5000x.

3.2.2 Primerjava nekaterih značilnosti monokristalov in polikristaliničnih snovi

Zaradi točno določene razporeditve gradnikov v monokristalih so njihove lastnosti v splošnem različne v različnih smereh prostora. Na primer rentgenska svetloba se drugače ukloni, če pade

na kubični monokristal pod kotom 30° oziroma 90° , ker so kristalne ravnine v obeh primerih različno orientirane glede na vpadni žarek. Iz istega vzroka imajo monokristali v različnih smereh različne mehanske, električne, magnetne in druge lastnosti. Lastnosti, ki so različne v različnih smereh, se imenujejo *anizotropne*. V polikristaliničnih snoveh je skoraj vsako posamezno zrno nekoliko drugače orientirano v prostoru. Skupna lastnost polikristalinične snovi v dani smeri je torej nekakšno povprečje lastnosti posameznega monokristala v vseh smereh. Ali drugače: lastnosti polikristalinične snovi so zaradi različne orientacije zrn enake v vseh smereh ali *izotropne*.

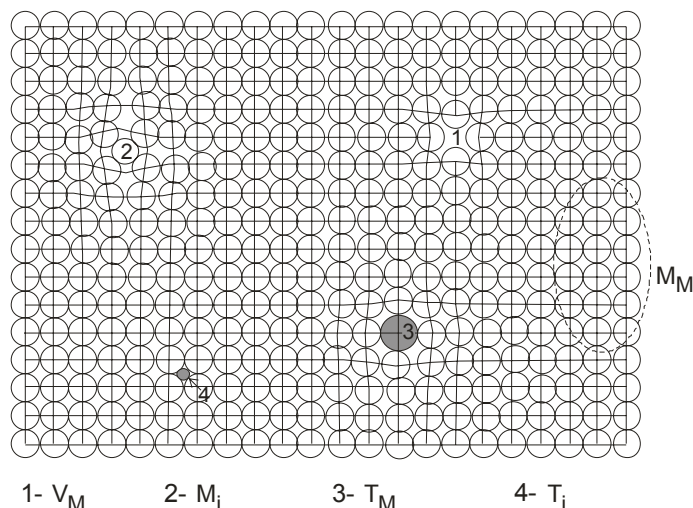
Na lastnosti monokristalov v glavnem vplivata vrsta in jakost kemijskih in sekundarnih vezi, ker so to edine sile v sistemu, ki delujejo na makroskopskem nivoju. Na lastnosti polikristaliničnih snovi pa poleg tega odločilno vpliva mikrostruktura. Primer: če z mehansko silo delujemo na monokristal, bo ta spremenil obliko (počil itd.) le, če se bo pri tem pretrgala kemijska vez. Če mehanska sila deluje na polikristal, se oblika lahko spremeni že, če se "pretrgajo vezi" med posameznimi zrn.

3.3 Napake v kristalni strukturi

V realnih monokristalih kristalna struktura ni točno takšna, kakršno bi pričakovali na osnovi ustreznih Bravaisovih mrež. Odstopanja od Bravaisove mreže imenujemo *napake (defekti)* v kristalni strukturi. Glede na izvor in prostorsko razporeditev napake razdelimo na: točkaste, linijske, ploskovne in prostorske.

3.3.1 Točkaste napake

Točkaste napake razdelimo na atomske in elektronske. Tu se bomo omejili na obravnavo atomskih točkastih napak. Na sliki 3.10 so prikazane najbolj enostavne oblike atomskih točkastih napak.

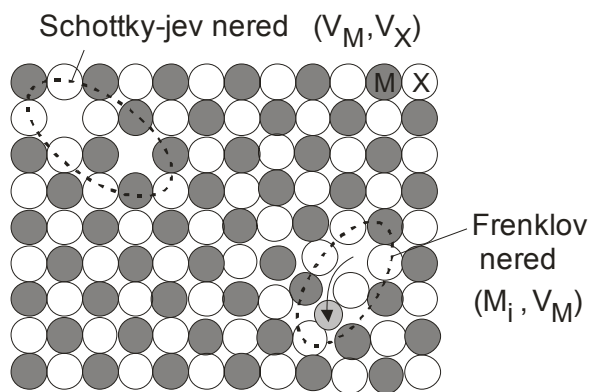


Slika 3.10. Tipične točkaste napake. V_M : vrzel "V" na rednem mestu "M" kristalne strukture; M_i : atom danega monokristala "M" na intersticijskem mestu "i" v monokristalu; T_M : tuj atom "T" na rednem mestu "M"; T_i : tuj atom "T" na intersticijskem mestu "i".

Navedeni primeri napak na sliki 3.10 (razen primera "tuj atom") so značilni za snovi, ki so sestavljene samo iz ene vrste gradnikov - na primer za elemente. Atome danega elementa označimo z veliko črko M ("Metal" - običajno obravnavamo kovinske elemente), redna mesta v Bravaisovi mreži pa z indeksom " M ". V idealni Bravaisovi strukturi torej velja za vse atome oznaka M_M (glej na primer sliki 3.10, na desni). Vrzeli V_M nastanejo tako, da določena redna mesta " M " ostanejo prazna. Intersticijski atomi M_i so na pozicijah " i ", ki se nahajajo med rednimi mesti Bravaisovih mrež; v realnem kristalu, kjer gradnike obravnavamo kot kroglice, si predstavljamo, da so intersticijski atomi v praznih prostorih med sicer gosto zloženimi kroglicami M. T_M pomeni, da se je na redno mesto M , ki ga običajno zaseda atom M, vgradil tuj atom T. T_i pomeni, da se je tuj atom vgradil na intersticijsko mesto.

V ionskih kristalih, kjer so gradniki električno nabiti ioni, nastopajo točkasti defekti v parih. V tem primeru defekte imenujemo NEREDI. Nerede razdelimo na simetrične in asimetrične.

Primeri simetričnega in asimetričnega nereda sta prikazana na sliki 3.11. Kristalno strukturo ionskih kristalov lahko razdelimo na kationsko in anionsko podmrežo. Za Schottkyjev nered je značilno, da je v obeh podmrežah enako število vrzeli: t.j. število V_M je enako številu V_X , pri čemer z " M " zdaj označimo redna mesta v kationski, z " X " pa redna mesta v anionski podmreži. Intersticijski nered sestoji iz intersticij M_i in X_i (pri kristalih s stehiometrijo 1:1 je število obeh tipov intersticij enako).



Slika 3.11. Primer simetričnega (Schottky-jev) in asimetričnega (Frenkelov) nereda v ionskem kristalu MX.

Od asimetričnih neredov omenjamo le Frenkelov nered (slika 3.11), ki je značilen predvsem za srebrove halide (AgBr, AgI). Nastanek Frenkelovega nereda si predstavljamo tako, da ion iz ene od podmrež zapusti redno mesto in gre na intersticijsko mesto te podmreže: nastaneta V_M in M_i (ali analogno V_X in X_i).

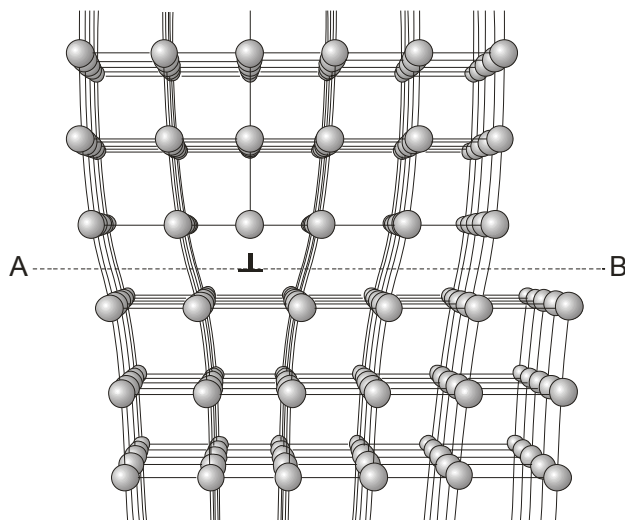
Točkaste napake imajo velik vpliv na električno in snovno prevodnost v trdnih snoveh.

3.3.2 Linijske in planarne napake

Linijske in planarne napake niso povezane s termodinamskim razvnotežjem v snovi. Nastanejo na primer zaradi neravnotežne rasti kristalov iz taline, pare ali raztopine. Linijske in planarne napake imajo velik vpliv na fizikalne in mehanske lastnosti snovi.

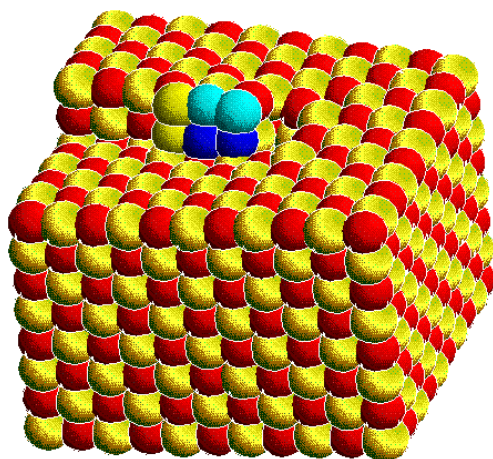
Pomembna linijska napaka je *robna dislokacija* (slika 3.12). Vidimo, da je kristalna struktura, če jo opazujemo le nad ali le pod ravnino AB, ki poteka pravokotno na list, skoraj idealna. Vendar pa je ob znaku \perp število navpičnih kristalnih ravnin nad ravnino AB večje od števila

ravnin pod njo. Lahko rečemo, da je kristalna ravnina nad tem znakom vrinjena v zgornji del kristala do ravnine AB. Robna dislokacija je premica, ki poteka skozi presečišče znaka \perp , pravokotno na ravnino lista ob robu vrinjene ravnine. Zaradi robne dislokacije so bližnje lege atomov nekoliko premaknjene. Pri strižni obremenitvi kristala se robna dislokacija lahko giblje v smeri A \rightarrow B ali obratno (glej poglavje Mehanske lastnosti).



Slika 3.12. Robna dislokacija. Robna dislokacija je premica, ki poteka skozi presečišče znaka \perp , pravokotno na ravnino lista.

Druga pomembna linijska napaka je *vijačna dislokacija*. Vijačne dislokacije so pomembne predvsem zato, ker pri mehanski obremenitvi lahko potujejo mimo “zagozdenih” robnih dislokacij in s tem prispevajo k lažjemu (oziroma večjemu) raztezanju materiala (glej poglavje Mehanske lastnosti).



Slika 3.13. Shematski prikaz vijačne dislokacije

4 Mehanske lastnosti snovi

Mehanske lastnosti so tiste lastnosti snovi, ki določajo, kako se snov odzove na mehansko obremenitev.

Eden najosnovnejših poskusov, s katerim določamo mehanske lastnosti snovi, je *nateznostni poskus*. (na sliki 4(a) je naprava za izvajanje takega poskusa). Na sliki 4.1 (b) je shematsko predstavljena običajna oblika vzorca oz. preizkušanca, kakršno uporabimo pri nateznostnem poskusu. Preizkušanec vpnemo v stiskalnico (oziroma natezalnico) in njegova konca vlečemo vsaksebi. Zasledujemo silo, ki je potrebna da preizkušanec raztegnemo za določeno dolžino. *Natezno napetost* σ definiramo kot silo F , s katero vlečemo preizkušanec, na enoto začetnega preseka preizkušanca A_0 , t.j.: $\sigma = \frac{F}{A_0}$. *Relativni raztezek* ε definiramo kot $\varepsilon = 100 \frac{\Delta l}{l}$, kjer je l začetna dolžina, Δl pa sprememba dolžine preizkušanca. Faktor 100 uporabimo zato, da relativni raztezek navajamo neposredno v odstotkih začetne dolžine.

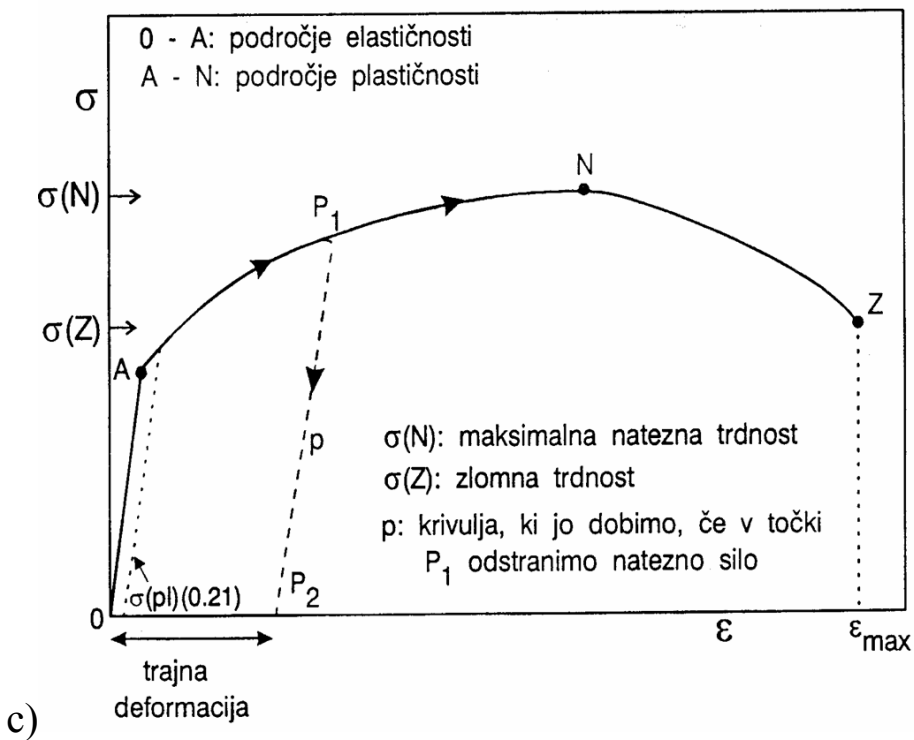
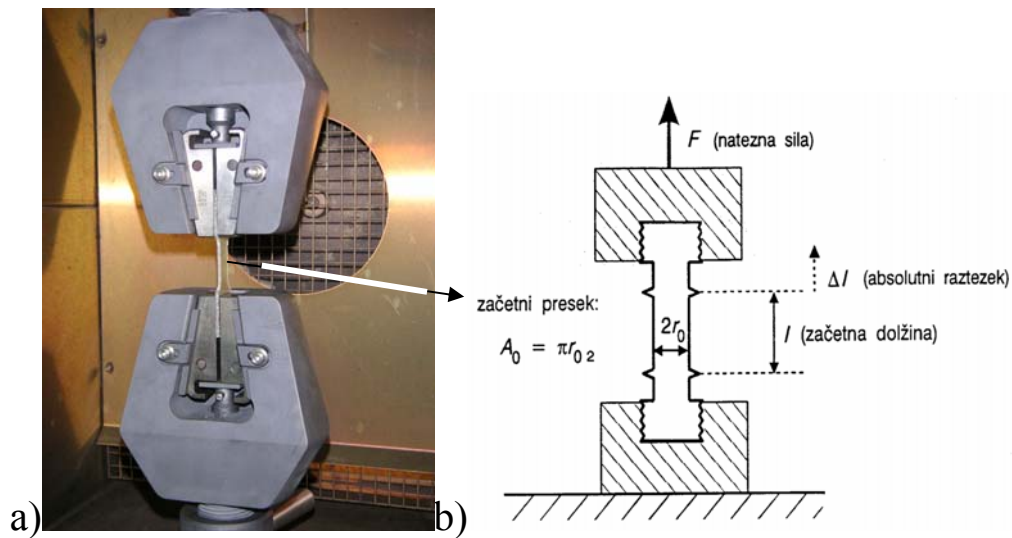
Tipična krivulja, kakršno dobimo pri nateznostnem poskusu, je prikazana na sliki 4.1 (c). V začetku se preizkušanec deformira (razteguje) na *elastični* način (področje od izhodišča koordinatnega sistema do točke A). Za elastično deformacijo je značilno:

- a) da je relativni raztezek sorazmeren natezni napetosti,
- b) da preizkušanec zavzame začetno dolžino, če odstranimo natezno napetost,
- c) da je deformacija trenutna.

Od točke A do točke N je področje *plastične deformacije* preizkušanca. Za plastično deformacijo je značilno, da po odstranitvi natezne napetosti preizkušanec ne zavzame začetne dolžine, temveč ostane trajno deformiran (raztegnjen) (črtkana črta p na sliki 3.1(c)).

Med točko N in Z se natezna napetost, ki je potrebna za nadaljnje raztezanje preizkušanca, manjša. Do tega pride zato, ker se preizkušanec ne tanjša več homogeno, t.j. enakomerno po vsej dolžini, temveč se v določenem (najmanj trdnem) področju precej bolj stanjša kot drugje. Naenkrat je torej potrebna precej manjša sila za nadaljnje povečanje dolžine, saj zdaj sila "prijemlje" le v stanjšanem področju. Lahko rečemo, da po točki N vzorec v bistvu ni povsem enak kot je bil pred tem, saj je njegov presek efektivno precej manjši. Natezno napetost v točki N označimo s σ_{max} in jo imenujemo *natezna trdnost*.

V točki Z se preizkušanec zlomi, zato ustrezno natezno napetost σ_z imenujemo *zlomna trdnost*.



Slika 4.1. a) Naprava za izvajanje nateznostnega poskusa. b) Shenmatski prikaz preizkušanca. c) Tipičen potek grafa relativni raztezek (ϵ) - natezna napetost (σ) za polikristalinični preizkušavec.

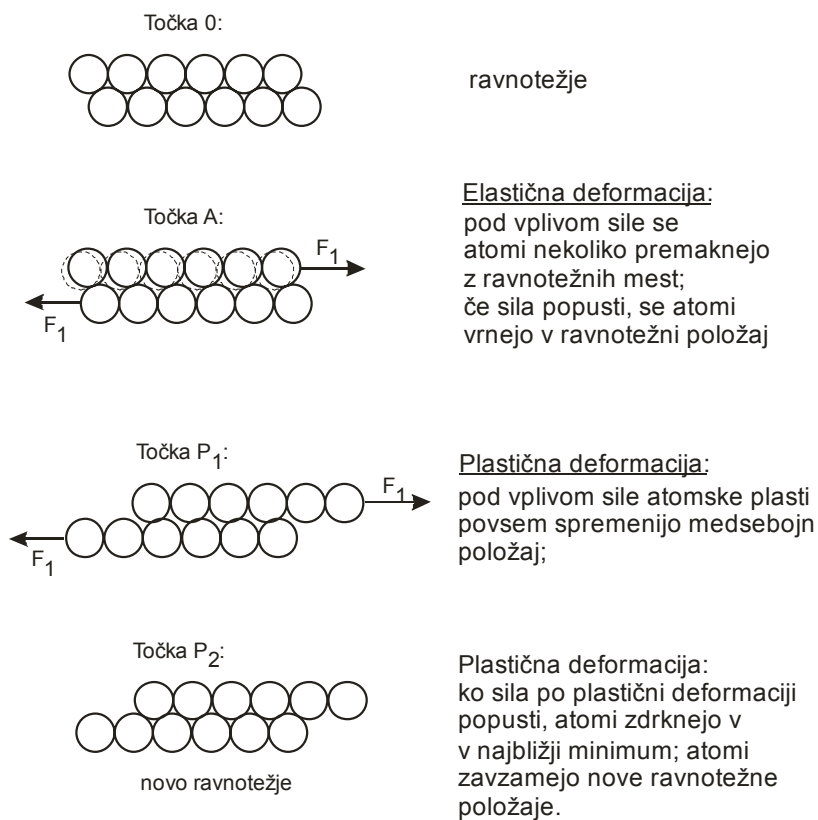
4.1 Atomistična razlaga elastične deformacije

Omenili smo že, da je v področju elastične deformacije relativni raztezek sorazmeren natezni napetosti. Velja torej zveza:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4.1)$$

Sorazmernostni faktor E imenujemo *elastični* ali *Youngov* modul, enačba (4.1) pa je poznana kot Hookov zakon.

Če poskušamo opisno razložiti pojav elastičnega in plastičnega področja na sliki 4.1, si lahko v grobem pomagamo s shemo na sliki 4.2. Sosednji plasti atomov se v ekastičnem področju nekoliko razmakneta, ko silo odsranimo, plasti zdrkneta v začetni položaj. Po plastični deformaciji pa so atomske plasti že tako razmaknjene, da povratek v začetni položaj ni več možen.



Slika 4.2. Približna razlaga elastičnega in plastičnega področja na sliki 4.1.

Gornja razlaga glede elastičnosti ne velja za polimerne materiale. Elastičnost teh namreč ni posledica večanja ravnotežne meddelčne razdalje, temveč upogibanja ogljikovih vezi znotraj dolgih verig (glej poglavje Polimeri). Elastični modul polimerov je običajno 10 do 300 krat manjši od elastičnega modula kovin (glej Tabelo 4.1).

Tabela 4.1. Elastični modul in temperatura tališča nekaterih materialov.

Material	Tališče/ ^o C	Elastični modul/GPa
Kalij	63	3.5
Svinec	328	14
magnezij	649	45
aluminij	660	70
Baker	1083	110
Železo	1535	200
Volfram	3410	410
Al ₂ O ₃	2045	345
Beton	-	14
SiO ₂ (kvarc)	1710	310
Guma	-	0.003-0.07

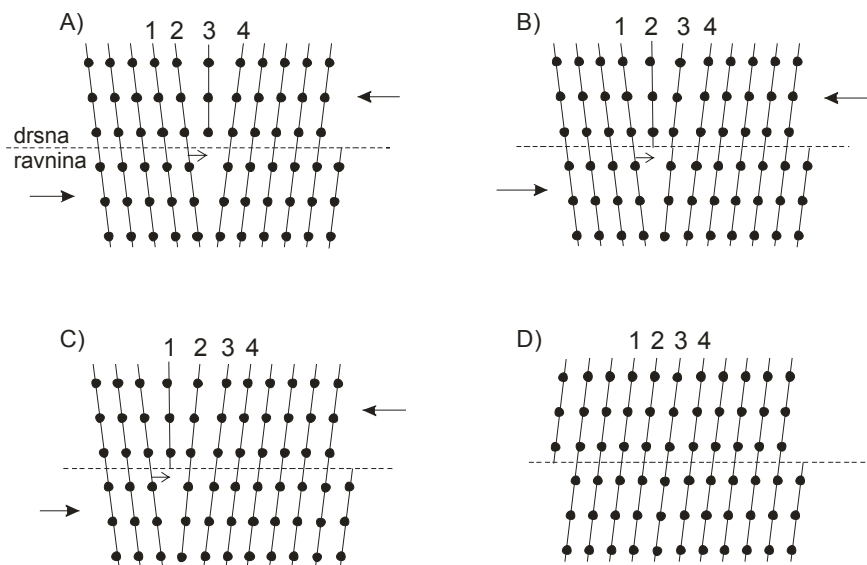
4.2 Plastična deformacija

Plastična deformacija je ireverzibilna. To pomeni, da po končanem delovanju mehanske sile preizkušaneč ostane trajno deformiran. Omenili smo že, da do deformacije pride, ker gradniki (atomi, ioni, molekule) znotraj preizkušanca v ravnotežju (t.j. v pogojih, ko nanje ne deluje zunanja sila) zavzamejo drugačen medsebojni položaj, kot so ga imeli pred obremenitvijo (glej shemo 4.2). V nadaljevanju bomo videli, da je taka razlaga precej teoretična. V praksi moramo upoštevati gibanje dislokacij pod vplivom zunanje mehanske sile.

4.2.1 Zdrs po mehanizmu gibanja dislokacij

Vpliv strižne obremenitve na potovanje robnih dislokacij je shematsko prikazan na sliki 4.3. Dislokacija potuje od enega konca kristala do drugega postopoma, praktično od ene plasti atomov do naslednje itd. Za premik dislokacije od ene plasti do druge je potrebna relativno majhna sila. Celoten premik je torej sestavljen iz velikega števila majhnih premikov, za katere je potrebne znatno manjša sila.

Zdrs po mehanizmu gibanja lahko primerjamo z gibanjem gube na dolgi preprogi. Iz izkušnje vemo, da dolg težko peprego precej lažje premaknemo za določeno razdaljo, če na začetku preproge napravimo gubo in jo potiskamo do drugega konca preproge. Na ta način uporabimo precej manjšo moč, kot bi bila potrebna, če bi želeli premakniti naenkrat celotno preprogo. S premikanjem gube celotno delo, ki je potrebno za premik cele preproge za dano razdaljo, razdelimo na veliko število “delnih premikov”, ki zahtevajo precej manjšo moč kot hkraten premik celotne preproge.



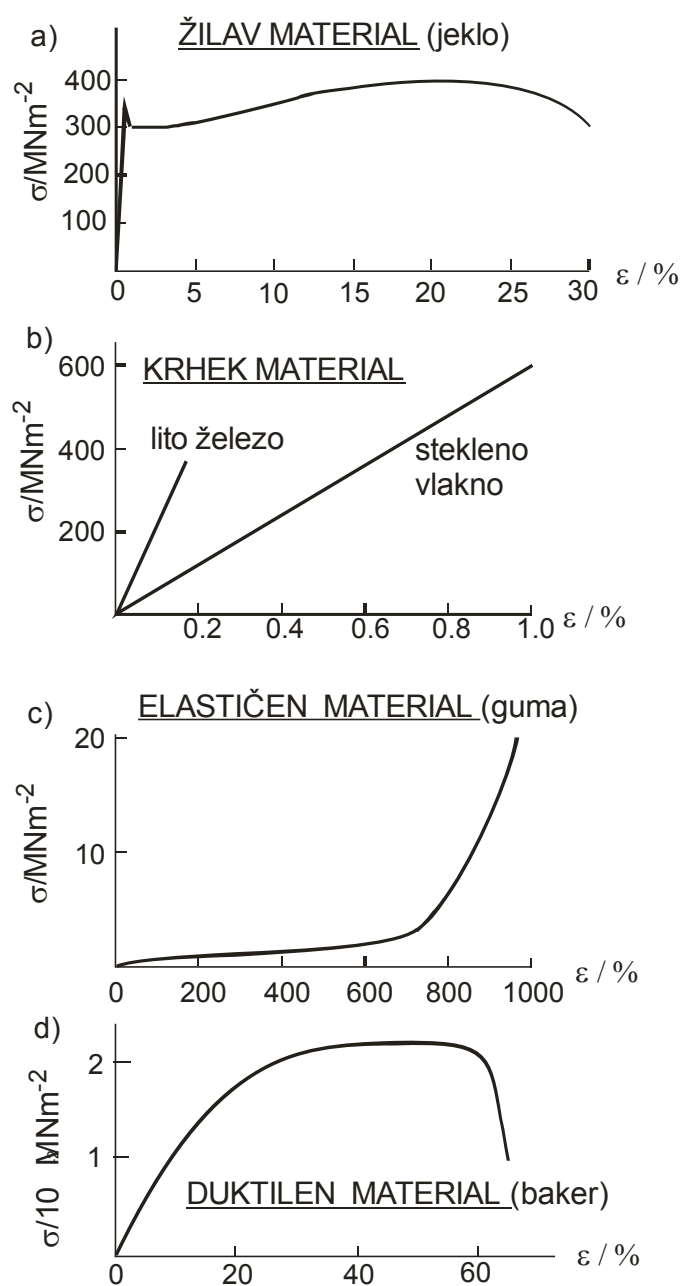
Slika 4.3. Shematski prikaz zdrsa po mehanizmu gibanja dislokacij.

4.3 Definicije nekaterih mehanskih lastnosti

Nekatere tipične mehanske lastnosti lahko definiramo tako, da se neposredno sklicujemo na značilnosti krivulje *natezna napetost - relativni raztezek*.

1. Žilavost materiala je sorazmerna s površino pod krivuljo natezna napetost- relativni raztezek do zloma materiala. Torej: čim večja je omenjena površina, bolj žilav je material. Materialu z majhno žilavostjo pravimo krhek material.
 2. Elastičnost je neposredno povezana z elastičnim modulom: čim manjši je elastični modul, tem bolj je material elastičen.
 3. Duktilnost materiala je sorazmerna z vrednostjo relativnega raztezka pri zlomu materiala.
 4. Trdnost materiala ima več pomenov (glej sliko 4.1 (c)). Maksimalna trdnost je vrednost natezne napetosti v poročju plastičnosti materiala, zlomna trdnost pa vrednost natezne napetosti pri zlomu materiala.
- Pomembna mehanska lastnost je tudi trdota, ki pa ni vezana na krivuljo natezna napetost-relativni raztezek. Trdota je odpornost materiala proti razenju. Odvisna je predvsem od kemijske vezi, ker pri preizkusu trdote material razimo na zelo majhni površini, ki je primerljiva z velikostjo pozameznega zrna polikristalinične snovi.

Na sliki 4.4 so prikazane krivulje *natezna napetost - relativni raztezek* za (a) jeklo (žilav material) (b) lito železo in steklo (krhka materiala), c) gumo (elastičen material) in d) baker (duktilen material). Opazimo, da pri obeh krhkih materialih ni plastične deformacije. Nasprotno je za jeklo značilna velika površina pod krivuljo *napetost-raztezek*. Za gumo je značilno, da se raztegne za več kot 1000 % začetne vrednosti.



Slika 4.4. Primeri krivulj *natezna napetost - relativni raztezek* za materiale z različnimi mehanskimi lastnostmi.

5 Fazni diagrami

5.1 Komponenta, ravnotežje, faza, agregatno stanje, fazni diagram

Molekula vode (H_2O) je sestavljena iz dveh atomov vodika in enega atoma kisika. Pri sobni temperaturi je voda tekočina, sestavljena izključno iz molekul vode. Snov, ki je sestavljena izključno iz istovrstnih osnovnih kemijskih gradnikov (atomov, ionov, molekul), imenujemo *komponenta*.

Če so zunanji pogoji (tlak, temperatura) dovolj dolgo nespremenjeni, postanejo fizikalne in kemijske lastnosti v vsakem izbranem volumnu vode (ki vsebuje vsaj nekaj deset molekul vode) enake in se s časom ne spreminjajo več. V takem primeru pravimo, da je sistem (v našem primeru voda) v *ravnotežnem stanju* oziroma *ravnotežju*.

Če vodo ohladimo na 0°C , se začne spreminjati v led; v ravnotežnem stanju pri 0°C in tlaku 1 atm je del vode v tekočem, drugi del pa v trdnem stanju. Kemijska sestava tekoče in trdne faze je identična, obe sta sestavljeni samo iz molekul vode - v obeh primerih torej gre za isto komponento. Različne pa so njune fizikalne lastnosti: led je trd in ima manjšo gostoto. Vzrok za različne lastnosti je različna prostorska razporeditev gradnikov (oz. različna struktura) molekul vode v ledu oziroma tekoči vodi.

Če opazujemo strukturo in/ali lastnosti v področju, kjer se voda in led stikata, ugotovimo, da nobena od obeh značilnosti ni enaka kot v notranjosti tekoče vode oziroma ledu.

Na osnovi opisanih lastnosti vode postavimo splošne definicije, ki veljajo za poljuben sistem:

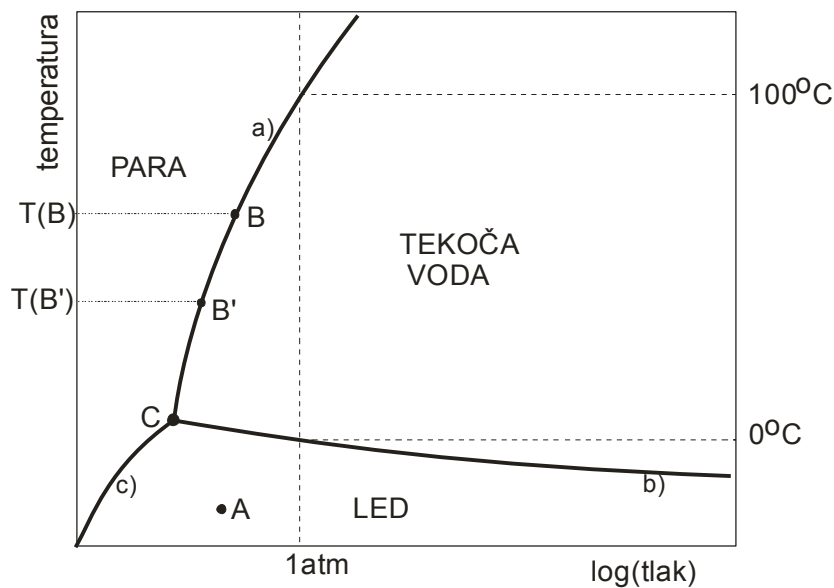
- Če je sistem pri danih pogojih (temperatura, tlak, sestava) v ravnotežju, je *faza* omejeno področje, znotraj katerega so struktura in kemijske ter fizikalne lastnosti povsod enake. Za fazo je značilno, da se pri spreminjanju ravnotežnih pogojev (temperature, tlaka, sestave) struktura ter fizikalne in/ali kemijske lastnosti (lahko) zvezno spreminjajo.
- Če pride pri spreminjanju ravnotežnih pogojev do nezveznih sprememb lastnosti dane faze, se je zgodil *fazni prehod* (prvotna faza se je spremenila v drugo fazo).
- Področje med dvema sosednjima fazama, v katerem pri ravnotežnih pogojih struktura ter fizikalne in/ali kemijske lastnosti niso enake lastnostim ene od obeh faz, se imenuje *fazna meja*.

Pri 100°C voda začne prehajati v plinsko stanje - paro. V ravnotežju je pri 100°C in tlaku 1 atm del vode v tekočem, drugi del pa v plinastem stanju. Nad 100°C je voda samo v plinastem, pod 0°C samo v trdnem, med 0 in 100°C pa samo v tekočem stanju. Trdno, tekoče in plinasto stanje imenujemo z eno besedo *agregatna stanja*. Ker so fizikalne lastnosti različnih agregatnih stanj različne, znotraj posameznih agregatnih stanj pa povsod enake, je vsako od agregatnih stanj vode hkrati tudi faza.

Videli smo že, da se fazni prehod pri vodi zgodi pri točno določeni temperaturi. Iz vsakdanjega življenja pa vemo, da začne včasih voda prehajati v paro (začne vreti) že pri temperaturi precej pod 100°C . Vzrok za to je nižji zračni tlak. Fazni prehodi vode so torej odvisni od dveh spremenljivk: temperature in tlaka.

Diagram, ki podaja fazne prehode kot funkcijo različnih spremenljivk, se imenuje *fazni diagram*. Pomembna zahteva pri konstrukciji faznega diagrama je, da morajo vse točke diagrama ustrezati ravnotežnemu stanju sistema, ki ga diagram opisuje.

Fazni diagram vode prikazuje slika 5.1. Spremenljivki sta tlak in temperatura. Krivulje ustrezajo pogojem, ko sta v sistemu v ravnotežju hkrati dve fazi. Krivulja a) na primer označuje pogoje, pri katerih sta v ravnotežju led in tekoča voda, krivulja b) ustreza pogojem ravnotežja med tekočo in plinasto fazo, krivulja c) pa ravnotežju med trdo in plinasto fazo. Pri pogojih, ki ustrezajo točki, kjer se vse krivulje združijo (točka C), so v ravnotežju vse tri vodne faze. Omenjeno točko imenujemo *trojna točka* vode.



Slika 5.1. Fazni diagram vode.

5.2 Dvo- ali večkomponentni sistemi

V naravi redko srečamo snovi, ki bi vsebovale eno samo komponento. Večina snovi je sestavljena iz dveh ali več komponent. V tem poglavju nas zanima, kaj se zgodi, ko prideta v stik dve komponenti (ne glede na to, v kateri fazi se nahajata). Navajamo nekaj možnosti:

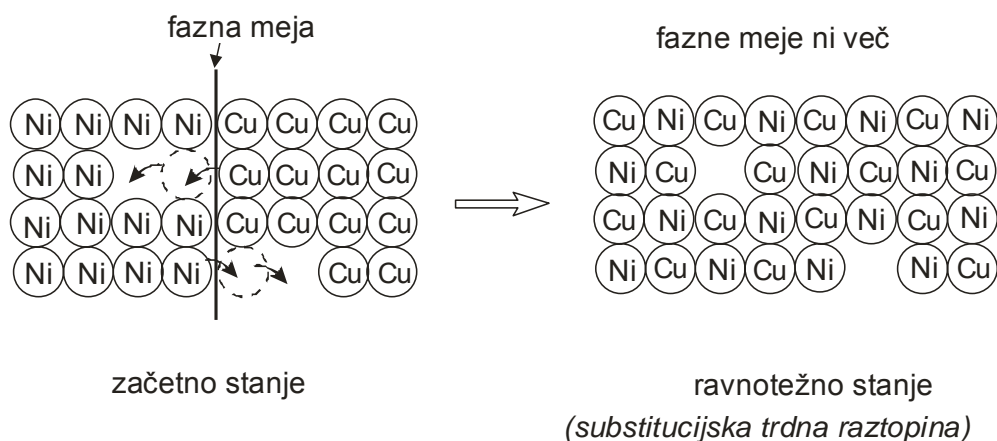
- Noben gradnik prve komponente se ne pomeša med gradnike druge komponente, obe komponenti ostaneta kemijsko homogeni, med njima nastane le ostra, jasno izražena fazna meja (ker sta komponenti hkrati tudi fazi); pravimo, da se komponenti ne *mešata*.
- Molekule prve in druge komponente se med seboj povsem pomešajo; katerakoli izbrana volumna, ki vsebujeta molekule obeh komponent, opazujemo, vselej ugotovimo, da so njune lastnosti (fizikalne in kemijske) povsem enake. Hkrati opazimo, da so vsaj nekatere lastnosti novostale *zmesi* različne od lastnosti izhodiščnih komponent (ki sta hkrati tudi fazi). To pa sta že zadostna pogoja, da novostalo zmes proglasimo za posebno fazo.
- Komponenti med seboj delno ali v celoti kemijsko zreagirata, pri čemer nastane ena ali več novih faz.

Do katere od gornjih možnosti bo ob stiku dveh danih komponent prišlo, je, poleg od kemijske narave komponent, odvisno od pogojev (temperatura, tlak) ter od razmerja množin obeh komponent. Razmerje množin je torej dodaten parameter, ki ga pri enofaznem diagramu vode seveda ni bilo. Ker večino poskusov, pri katerih proučujemo lastnosti dvo- ali večkomponentnih snovi, izvajamo pri praktično konstantem tlaku (cca 1 atm), običajno upoštevamo kot spremenljivki pri izdelavi dvokomponentnega faznega diagrama le i) temperaturo in ii) razmerje množin obeh komponent. V posebnih primerih pa podajamo tudi tridimenzionalne fazne diagrame, kjer vsaka od osi predstavlja eno neodvisno spremenljivko (temperaturo, sestavo, tlak).

Če je ena od komponent voda in ji kot drugo komponento dodamo etanol, dobimo dvokomponentni sistem, v katerem se komponenti popolnoma mešata, in sicer v vseh utežnih razmerjih. Če namesto etanola uporabimo za drugo komponento fenol, ugotovimo, da se pri sobni temperaturi komponenti mešata le, kadar je njuno utežno razmerje $0.05 < m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{etanol}) < 0.95$. Pri vseh ostalih utežnih razmerjih sta v sistemu dve ločeni fazi - voda in fenol. Z višanjem temperature, se voda in fenol mešata v vedno večjem območju utežnih razmerij, nad 65°C pa se ti dve komponenti mešata v vseh razmerjih.

5.3 Trdna raztopina

Podobno kot komponente v tekoči fazi interagirajo tudi komponente v trdni fazi: se mešajo, se ne mešajo (ali se le delno mešajo), kemijsko reagirajo. Oglejmo si, kaj se zgodi, če damo v stik monokristal Ni in Cu (slika 5.2).

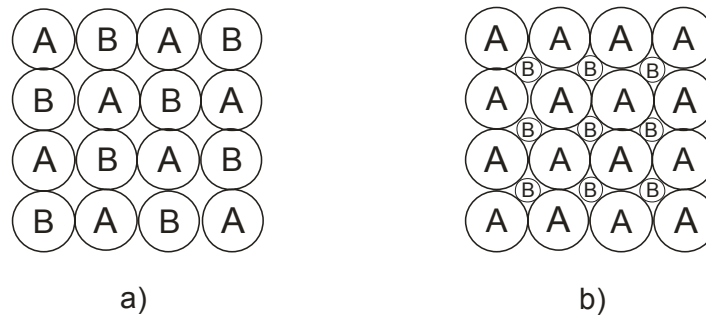


Slika 5.2. Shematski prikaz nastanka substitucijske trdne raztopine.

Sprva je fazna meja med obema komponentama (ki sta hkrati tudi fazi) ostra. Nato zaradi vibriranja atomov in določenega števila napak v obeh kristalnih mrežah pride do prehajanja atomov Ni v bakrovo kristalno mrežo in atomov Cu v nikljevo kristalno mrežo. Fazna meja naposled povsem izgine. Iz začetnih dveh faz je torej nastala ena sama nova faza, ki nima niti lastnosti Ni niti Cu, ampak posebne lastnosti. Po analogiji s tekočimi raztopinami, imenujemo opisano fazo *trdna raztopina* Ni v Cu ali Cu v Ni (t.j. topljenca v topilu, pri čemer je topilo

tista snov, katere delež v raztopini je večji). Trdna raztopina Ni v Cu nastane pri vseh njihovih utežnih razmerjih, podobno kot pri vodi in etanolu.

Glede na to, na katera mesta v originalni kristalni rešetki dane komponente se vgradijo atomi druge komponente, obstajata dve vrsti trdnih raztopin (slika 5.3): *substitucijske* (a) in *intersticijske* (b) trdne raztopine. V prvem primeru atomi druge komponente zamenjajo atome prve komponente na njihovem rednem mestu v kristalni rešetki, v primeru intersticijske raztopine pa se atomi druge komponente vgradijo v praznine med atome prve komponente. Raztopina Cu v Ni oziroma Ni v Cu je substitucijska.



Slika 5.3. Razlika med (a) substitucijsko in (b) intersticijsko trdno raztopino.

Da pride do nastanka trdnih raztopin, morajo biti izpolnjeni nekateri pogoji. Potrebne pogoje za nastanek substitucijskih trdnih raztopin imenujemo tudi *Hume-Rothery-jeva pravila* in se glasijo približno takole:

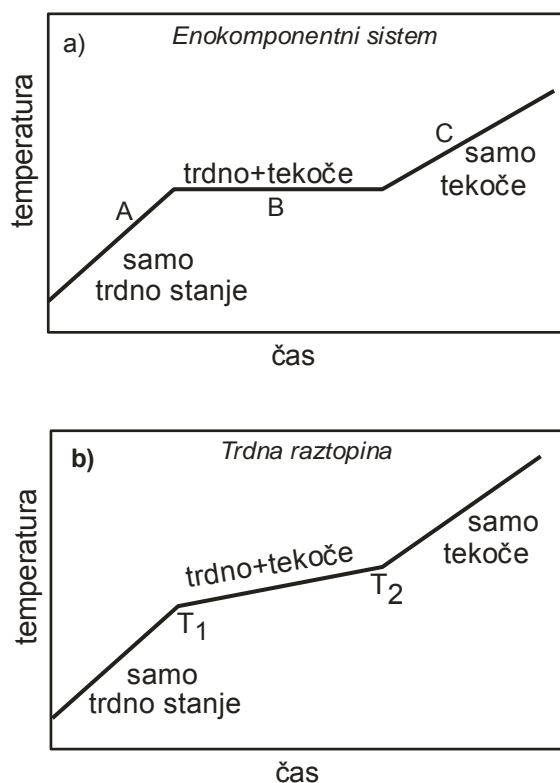
1. Izhodiščni komponenti morata imeti isto kristalno strukturo.
2. Radiji atomov obeh komponent se ne smejo razlikovati za več kot 15%.
3. Atomi obeh komponent morajo imeti isto valenco.
4. Atomi obeh komponent morajo imeti podobno elektronegativnost (oziroma komponenti ne smeta med seboj kemijsko reagirati).

Če eno od gornjih pravil ne velja, je možna le delna topnost ene komponente v drugi. Ni in Cu zadostita vsem 4 pravilom: oba imata fcc kristalno strukturo, radij atoma Cu znaša 0.128 nm, radij Ni je enak 0.125 nm (razlika znaša 2.3% glede na Cu), oba sta dvovalentna, Cu in Ni med seboj ne tvorita kemijske spojine.

5.4 Dvokomponentni fazni diagram

5.4.1 Talilni diagram

Omenili smo že, da v dvokomponentnem faznem diagramu kot neodvisni spremenljivki obravnavamo temperaturo in sestavo, tlak pa kot konstanto. Zanima nas na primer, pri kateri temperaturi se faza dane sestave (t.j. z danim utežnim razmerjem komponent) tali oziroma, točneje, kdaj je trdna faza dane sestave v ravnotežju z ustrežno tekočo fazo - podobno kot je pri 0°C led v ravnotežju s tekočo vodo.



Slika 5.4. Idealizirana oblika talilnega diagrama za a) enokomponentni sistem in b) trdno raztopino.

Temperaturo, pri kateri trdna faza začne prehajati v tekočo (ali obratno), najenostavneje določimo na podlagi *talilnega diagrama* (slika 5.4). Talilni diagram dobimo na naslednji način:

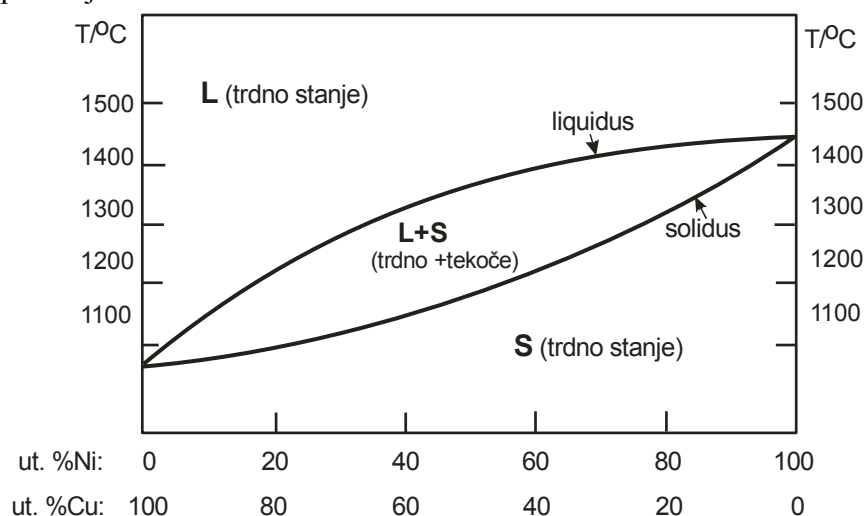
Temperaturo grelca, s katerim segrevamo vzorec, spreminjamo s konstantno hitrostjo (na primer vsakih 10 s se temperatura grelca dvigne za 1°C). Denimo, da je prenos toplote z grelca na vzorec hiter. Potem ima vzorec, dokler je ves v trdnem stanju, skoraj enako temperaturo kot grelec. Če nanašamo temperaturo vzorca kot funkcijo časa segrevanja, dobimo za graf ravno črto, katere naklon je enak grelni hitrosti (krivulja A na sliki 5.4(a)). Zaradi lažjega razumevanja najprej predpostavimo, da je obravnavana faza enokomponentna. Potem se pri temperaturi tališča naklon talilne krivulje nezvezno spremeni in ves čas taljenja znaša 0° (krivulja B na sliki 5.4(a)). Vsa dovedena toplota z grelca se namreč porablja za taljenje trdne faze. Ali drugače: naklon je enak 0° zato, ker je temperatura vzorca enaka temperaturi tališča vse dotlej, dokler sta v sistemu hkrati prisotni obe fazi, t.j. tekoča in trdna. Ko se ves vzorec stali, začne njegova temperatura spet naraščati in v diagramu dobimo črto C na sliki 5.4 (a).

Če je faza, ki jo segrevamo, dvo- ali večkomponentna, je naklon med temperaturo T_1 in T_2 (glej sliko 5.4(b)) različen od 0°. Vzroke za to si bomo ogledali na konkretnem dvokomponentnem sistemu Ni-Cu.

5.4.2 Popolna topnost v trdnem

Omenili smo že, da se Ni in Cu raztapljata drug v drugem pri vseh razmerjih, pri čemer nastane nova faza. Zanima nas, kakšen je fazni diagram dobljene trdne raztopine.

Atomi bakra se "raje" talijo pri nižjih temperaturah kot atomi Ni. Zato je v talini, ki najprej nastane, veliko bakrovih in le malo nikljevih atomov. Hkrati se seveda delež niklja v preostanku trdne faze povečuje. Zato se med taljenjem povečuje tudi temperatura tališča trdnega preostanka. Pri določeni temperaturi, ki je višja od tališča čistega bakra, a nižja od tališča čistega niklja, se stali vsa trdna faza. Od te temperature navzgor postane talilni diagram spet podoben talilnemu diagramu enokomponentnega sistema (premica pod določenim kotom). Ker se torej trdna raztopina tali v določenem temperaturnem intervalu, je v faznem diagramu smiselno podati meje tega intervala: spodnja meja ustreza temperaturi, pri kateri se vzorec začne taliti, zgornja pa temperaturo, pri kateri se stali celoten vzorec. Tako dobimo fazni diagram, kakršen je prikazan na sliki 5.5. Leva ordinatna os predstavlja čisti Cu, desna pa čisti Ni. Temperaturni tališča sta ostri in zato podani kot točka na osi. Krivuljo, ki povezuje temperature pričetka taljenja za vse sestave, imenujemo *solidus*, krivuljo, ki povezuje vse temperature, pri katerih se stali celoten vzorec, pa *likvidus*. Pod krivuljo *solidus* je pri vseh sestavah v sistemu prisotna samo trdna faza, ki jo označimo s črko S (angl.: *solid*). Nad krivuljo *likvidus* je pri vseh sestavah v sistemu prisotna samo tekoča faza, ki jo označimo s črko L (angl.: *liquid*). V področju med obema krivuljama sta prisotni tako tekoča kot trdna faza, zato to področje označimo z: L + S.



Slika 5.5. Fazni diagram Ni-Cu. Pomen simbolov je razviden s slike.

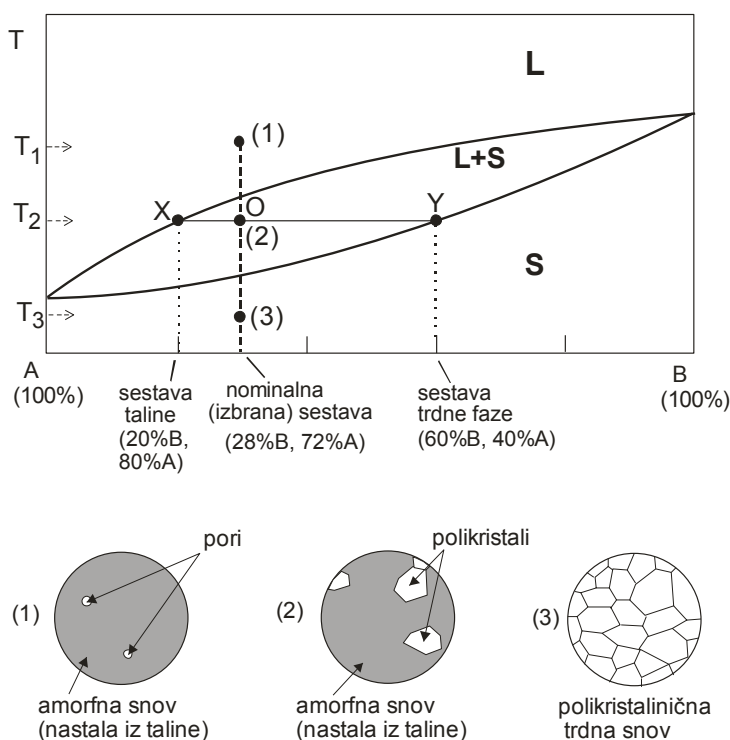
Pomen različnih področij v faznem diagramu si najlažje predstavljamo, če shematsko narišemo spreminjanje mikrostrukture pri segrevanju ali hlajenju vzorca dane sestave (slika 5.6).

- Nad krivuljo *likvidus* (točka (1)) obstaja le ena faza, in sicer kot talina. Komponenti sta pomešani na molekularnem nivoju. Če talino ohladimo na sobno temperaturo in pod

mikroskopom opazujemo njeno strukturo, vidimo amorfno snov; ker ohlajanje običajno ni ravnotežno, so v amorfni matrici lahko prisotne tudi pore (shema (1) na sliki 5.6).

- Nekoliko pod krivuljo likvidus (točka (2)) je talina v ravnotežju z majhno količino trdne faze. Sestava taline je enaka sestavi v presečišču izoterme T_2 s krivuljo likvidus (točka X; sestava je torej 20% B in 80%A). Sestava trdne faze v točki (2) je enaka sestavi v presečišču izoterme T_2 s krivuljo solidus (točka Y).
- Pri nadaljnjem nižanju temperature je v talini vedno večji delež bakra, saj se presečišča ustreznih izoterm s krivuljo likvidus (t.j. točka X) pomikajo vedno bolj proti levi. Hkrati je vedno večji tudi delež bakra v trdni fazi, saj se proti levi pomika tudi presečišče izoterm s krivuljo solidus (t.j. točka Y). Obenem velja, da se z nižanjem temperature večja delež trdne faze, dokler se pri prehodu skozi krivuljo solidus ne strdi celoten vzorec (točka (3)).

Izkaže se, da v področju L+S za katerokoli temperaturo poleg sestave tekoče in trdne faze določimo tudi masni delež tekoče in trdne faze. V ta namen uporabljamo t.im. pravilo vzvoda.



Slika 5.6. Razvoj mikrostrukture pri ohlajanju taline dvokomponentnega sistema (točke 1-3) ter grafična ponazoritev pravila vzvoda (točke X, O, Y).

Pravilo vzvoda

Pravilo vzvoda je dobilo ime zaradi analogije z enačbo za vzvod, kakršno poznamo iz mehanike.

Masni delež trdne faze v točki O na sliki 5.6 je enak:

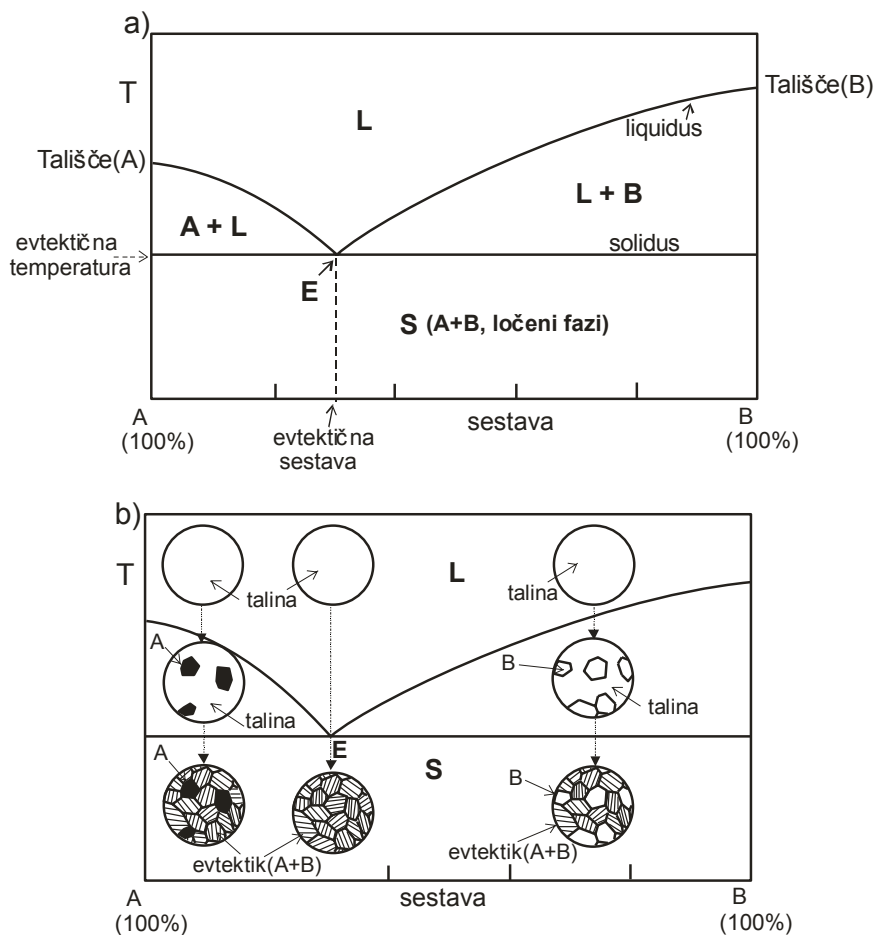
$$\frac{m_{trd}}{m_{tek} + m_{trd}} = \frac{m_{trd}}{m_{tot}} = \frac{\overline{XO}}{\overline{XY}}$$

Masni delež tekoče faze v točki *O* pa znaša:

$$\frac{m_{tek}}{m_{tot}} = \frac{\overline{OY}}{\overline{XY}}$$

V konkretnem primeru je masni delež trdne faze enak $(28-20)/(60-20) = 0.20$, masni delež tekoče faze pa $(60-28)/(60-20) = 0.8$.

5.4.3 Popolna netopnost v trdnem



Slika 5.7. a) Fazni diagram za popolno netopnost v trdnem. b) Razvoj mikrostrukture pri ohlajanju treh tipičnih sestav za popolno netopnost v trdnem. Evtektik je sestavljen iz finih lamel komponente A in B.

Doslej smo obravnavali primer, ko se dve trdni komponenti mešata v vseh razmerjih. Druga skrajnost bi bil primer, ko se trdni komponenti sploh ne mešata, ampak ostaneta ves čas ločeni z ostro fazno mejo (noben gradnik dane komponente ne preide čez fazno mejo v drugo komponento). V tem primeru govorimo o *popolni netopnosti v trdnem*. Tem lastnostim se še najbolj približa sistem Al-Si.

Idealni fazni diagram, ki prikazuje popolno netopnost v trdnem, je narisana na sliki 5.7 (a). Vidimo, da je krivulja solidus popolnoma vodoravna, t.j. trdna faza se vselej začne raztapljati pri isti temperaturi, ne glede na to, kakšna je sestava. Pod krivuljo solidus sta obe komponenti ločeni, v sistemu sta dve ločeni fazi A + B. Krivulja likvidus se v določeni točki (točka E) dotika krivulje solidus. To pomeni, da v tej točki trdna faza preide neposredno v tekočo fazo, oziroma da je tališče pri tej sestavi ostro določeno, podobno kot pri čisti komponenti A ali B. Točko E imenujemo *evtektična točka*, ustrezno sestavo *evtektična sestava*, ustrezno temperaturo pa *evtektična temperatura* (slednja je pravzaprav identična krivulji solidus). Nad krivuljo likvidus je samo tekoča faza L, komponenti sta torej pomešani na molekulskem nivoju. V področju med krivuljama likvidus in solidus, levo od evtektične točke, sta v ravnotežju trdna komponenta A in tekoča faza, torej A + L. Zanimivo je, da je trdna komponenta vedno čista komponenta A, medtem ko je sestava tekoče faze odvisna od temperature in se spreminja od evtektične sestave (takoj nad krivuljo solidus) do dane nominalne sestave. V področju med krivuljama likvidus in solidus, desno od evtektične točke, sta v ravnotežju trdna komponenta B in tekoča faza, torej B + L.

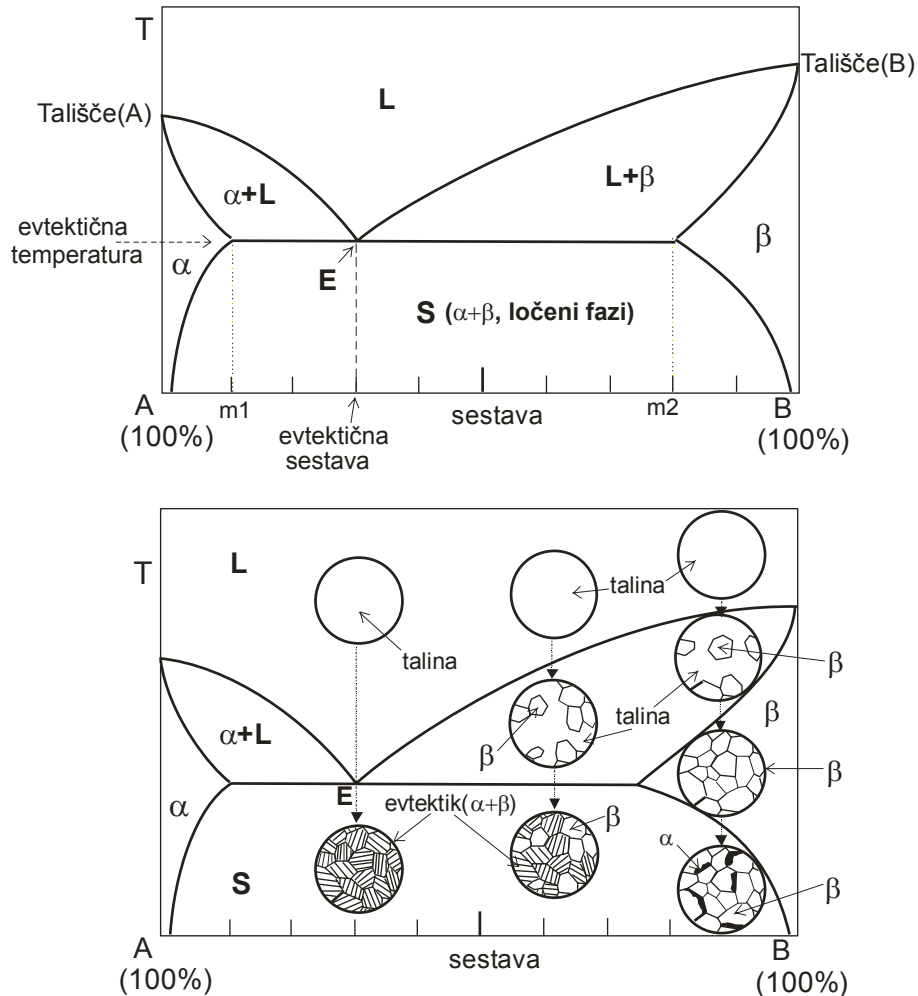
Na sliki 5.7 (b) so shematsko prikazane nekatere tipične mikrostrukture, ki jih opisuje fazni diagram popolne netopnosti v trdnem. Mikrostrukture nad krivuljo solidus so primerljive z mikrostrukturami, ki smo jih navedli za fazni diagram popolne trdne topnosti. Pod krivuljo solidus pa je mikrostruktura precej drugačna: tanke plasti čiste faze A in čiste faze B se med seboj izmenjujejo znotraj posameznih zrn polikristalinične snovi. Do te fine porazdelitve obeh faz pride zato, ker sta v tekoči fazi obe komponenti pomešani med seboj na molekulskem nivoju in med strjevanjem difuzija ni dovolj hitra, da bi se novonastali trdni fazi A in B prostorsko bolj ločili (podrobneje opisujemo mehanizem nastanka evtektika v poglavju Železo in njegove zlitine).

5.4.4 Realni fazni diagram - delna topnost v trdnem

V večini realnih primerov se vsaka od obeh trdnih komponent le delno topi v drugi. Na primer v svincu se topi največ 19% kositra, v kositru pa največ 2.5 % svinca.

Fazni diagram, ki prikazuje delno topnost v trdnem, je predstavljen na sliki 5.8 (a). Področje trdne raztopine B v A je desno od leve ordinatne osi in ga označimo z α (ker v raztopini prevladuje komponenta A, tudi kristalna struktura je enaka kot pri komponenti A). Opazimo lahko, da se največ komponente B raztopi v A prav pri evtektični temperaturi (točka m_1). Nominalno sestavo, ki ustreza točki m_1 imenujemo *meja trdne topnosti B v A* ali *maksimalna trdna topnost B v A*. Področje trdne raztopine A v B je levo od desne ordinatne osi in ga označimo z β (prevladujoča komponenta je B, kristalna struktura je enaka kot kristalna struktura komponente B). Maksimalna trdna topnost A v B ustreza sestavi v točki m_2 . Desno od točke m_1 in levo od točke m_2 poteka vodoravna krivulja solidus, podobno kot pri popolni netopnosti v trdnem. Pod krivuljo solidus sta v sistemu ločeni trdni fazi $\alpha + \beta$. Mikrostruktura področja $\alpha + \beta$ je podobna mikrostrukturi v področju A + B v primeru popolne netopnosti v trdnem, le da sta α in β fazi vsaka posebej sestavljeni tako iz komponente A kot komponente

B. Analogno kot pri popolni netopnosti v trdnem definiramo evtektično točko E. Pod krivuljo likvidus, levo od evtektične točke, sta v ravnotežju fazi $\alpha + L$, desno od evtektične točke pa fazi $L + \beta$. Masni delež tekoče in ustrezne trdne faze (α ali β) izračunamo po pravilu vzvoda. Pri tem sestavo taline odčitamo iz presečišča ustrezne izoterme s krivuljo likvidus, sestavo trdne faze pa iz presečišča izoterme s krivuljo, ki loči čisto fazo α od področja $\alpha + L$, oziroma s krivuljo, ki loči čisto fazo β od področja $L + \beta$.



Slika 5.8. a) Fazni diagram za delno topnost v trdnem. b) Razvoj mikrostrukture pri ohlajanju treh tipičnih sestav za primer delne topnosti v trdnem.

Na sliki 5.8 (b) so shematsko prikazane nekatere mikrostrukture, ki jih opisuje fazni diagram delne topnosti v trdnem. Razvoj mikrostrukture, ki ustreza prehodu skozi evtektično točko, je enak kot v primeru popolne netopnosti, le da sta ustrezni fazi zdaj $\alpha+\beta$ (namesto A+B, glej sliko 5.7 (b)). Analogna ugotovitev velja za razvoj mikrostrukture pri sestavi okoli 60%B, 40%A (primerjaj s sliko 4.8 (b), razvoj mikrostrukture na desni). Nov pa je razvoj mikrostrukture, ki gre skozi fazo β (slika 4.9 (b), desno). Najprej se iz taline izloča le faza β . V področju β je v sistemu le trdna polikristalinična faza β . Pri dovolj nizki temperaturi (pri

prehodu črte, ki razmejuje S in β) pa se na mejah med zrn izloči še faza α . Količino izložene faze α lahko, tako kot vedno, izračunamo po pravilu vzvoda.

5.5 Kinetika faznih transformacij

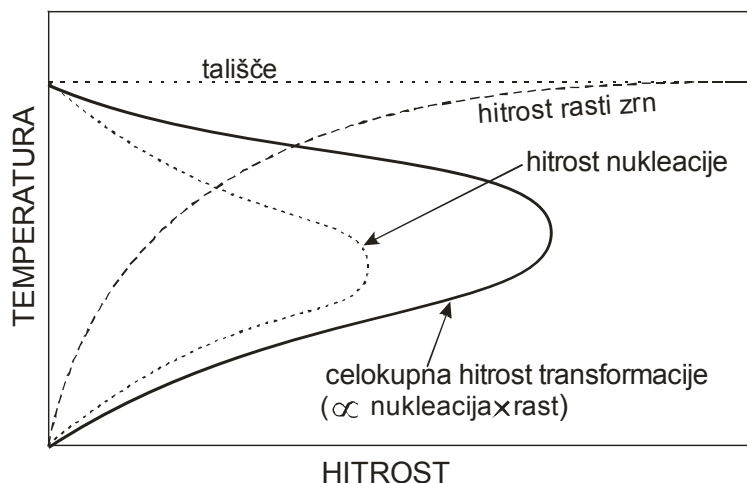
V prejšnjem poglavju smo videli, da dvokomponentni fazni diagrami prikazujejo, katere faze obstajajo v sistemu pri dani sestavi in dani temperaturi (tlak je bil po dogovoru vedno enak 1 atm.). Bistvena predpostavka pri konstrukciji faznih diagramov je bila, da je sistem pri danih pogojih v termodinamskem ravnotežju. Ta predpostavka v realnosti pogosto ne drži. Znan primer je kaljenje železa oziroma nekaterih drugih kovin. Pri kaljenju dani material na hitro ohladimo z visoke na nizko temperaturo, pri čemer bi pri določeni vmesni temperaturi - glede na fazni diagram - moralo priti do fazne transformacije. Ker nekateri tipi faznih transformacij lahko potečejo le tako, da snov potuje z enega do drugega mesta, je za to, da transformacija v celoti poteče, potreben določen čas. Pri hitrem ohlajanju ta čas ni na razpolago, zato transformacija, ki jo pričakujemo na osnovi faznega diagrama, ne poteče. Rezultat je zelo nestabilna struktura, ki je daleč od termodinamskega ravnotežja.

Če torej želimo obravnavati poleg ravnotežnih tudi nekatere neravnotežne (vendar realistične) faze, oziroma ustrezne mikrostrukture, moramo poleg faznega diagrama poznati tudi časovni potek ohlajanja, morebitnega ponovnega segrevanja itd.

5.5.1 Nukleacija in rast

Obravnavali bomo mehanizem nastanka nove trdne faze iz homogene taline.

Prva stopnja pri nastanku trdne faze je nukleacija oziroma nastanek zelo majhnih delcev trdne faze v matrici izhodne taline. Hitrosti nukleacije iz taline je odvisna od: i) hitrosti difuzije delcev k nukleacijskemu jedru in ii) prispevka k hitrosti nukleacije zaradi (ne)stabilnosti tekoče faze. Pod celokupno hitrost nukleacije razumemo število nukleusov, ki nastanejo v časovni enoti.



Slika 5.9. Hitrost nukleacije, rasti zrn in celokupna hitrost fazne transformacije kot funkcije temperature.

Druga stopnja nastanka trdne snovi iz taline je rast zrn, ki so nastala pri procesu nukleacije. Podobno kot na hitrost nukleacije, tudi na hitrost rasti zrn odločilno vpliva hitrost difuzije ustreznih delcev iz taline k rastočim zrnom.

Celokupna hitrost nastajanja trdne faze iz taline je sorazmerna tako s hitrostjo nukleacije kot s hitrostjo rasti zrn (slika 5.9 - polna črta). Maksimum za celokupno hitrost nastajanja trdne snovi (transformacije) je sicer pri nekoliko višji temperaturi od maksimuma za hitrost nukleacije, a še vedno znatno pod temperaturo tališča.

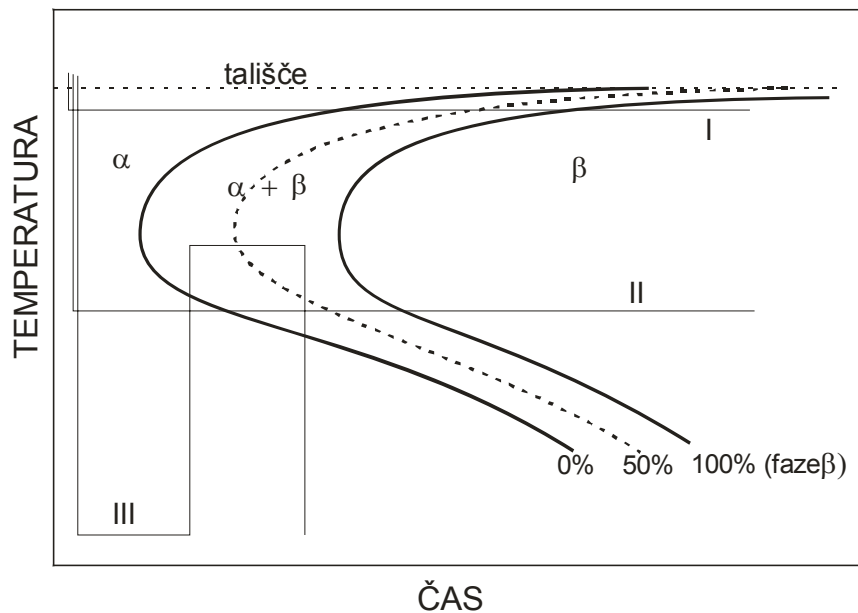
5.5.2 Diagrami TTT

Včasih nas namesto hitrosti transformacije bolj zanima čas, ki je potreben, da transformacija pri dani temperaturi poteče do dane stopnje (t.j. čas, v katerem se izbrani delež taline transformira v trdno snov). Ni težko ugotoviti, da v primeru, ko na absciso os namesto hitrosti nanašamo omenjeni čas, dobi polna krivulja na sliki 5.9 (b) zrcalno obliko.

Na sliki 5.10 je shematsko prikazana družina krivulj, ki prikazuje temperaturno odvisnost časa, ki je potreben, da poteče transformacija do izbrane stopnje. Stopnja transformacije je v tem primeru parameter, ki je konstanten za vsako posamezno krivuljo, njegova vrednost pa narašča, ko se pomikamo od skrajno leve proti skrajno desni krivulji, kjer vrednost doseže 100%. Družino takih krivulj imenujemo diagram TTT (temperatura, transformacija, čas (ang.: time)).

Diagram TTT postane močno orodje za študij kinetike faznih transformacij, ko nanj poleg omenjenih krivulj nanesimo še krivuljo hitrosti ohlajanja dane faze. Na sliki 5.10 so narisane tri tipične krivulje ohlajanja poljubne faze. Krivulja I) ponazarja hitro ohlajanje na temperaturo tik pod tališčem dane faze, nato pa temperatura ostane konstantna. Celokupna transformacija v tem primeru poteka relativno počasi. S slike 5.9 razberemo, da je pri tej temperaturi počasna stopnja nukleacija, medtem ko je rast zrn hitra. To pomeni, da v časovni enoti nastane le malo jeder nove faze, vendar pa ta relativno hitro rastejo. Zato so zrna, ki so nastala pri transformaciji, velika. Obraten primer predstavlja krivulja II), ki ustreza hitri ohladitvi približno na temperaturo, kjer je hitrost nukleacije največja (primerjaj sliko 5.9), rast zrn pa že relativno počasna. V tem primeru nukleacija dominira - nastane veliko število jeder, ki počasi rastejo - in nastala nova faza vsebuje zelo majhne kristale. Krivulja III) ponazarja bolj zapleteno temperaturno obdelavo izhodne faze: najprej talino hitro ohladimo na nizko temperaturo (zakalimo), tako da transformacija, ki jo napove fazni diagram, ne more poteči, ker ni časa za difuzijo delcev znotraj taline. Ker je ohlajena talina daleč od termodinamskega ravnotežja, v njej pride do precejšnjih mehanskih napetosti, ki lahko povzročijo določene strukturne spremembe. To se zgodi na primer tako, da se atomi izhodiščne faze nekoliko premaknejo z ravnotežnih mest, ki so jih zavzemali v prvotni strukturi. Tako majhni premiki nimajo nobene zveze z difuzijo in se zgodijo zelo hitro (znotraj 10^{-4} s). Kljub temu, da so premiki majhni, lahko rečemo, da je nova struktura drugačna od izhodiščne in je torej nastala nova faza. Opisani proces spreminjanja strukture imenujemo brezdifuzijska fazna transformacija. Najbolj znana med njimi je martenzitna transformacija. Če temperaturo zopet dvignemo, se novonastala faza, ki ni ravnotežna in jo fazni diagram ne opisuje, polagoma transformira v termodinamsko pogojeno fazo, ki jo napove fazni diagram. Če temperaturo spet znižamo, še preden se vsa neravnotežna faza spremeni v ravnotežno, se proces transformacije

ustavi in dobimo mešanico obeh omenjenih faz (t.j. neravnotežne podhlajene taline in ravnotežne faze, ki ustreza faznemu diagramu).



Slika 5.10. Diagram TTT ter 3 različni režimi ohlajanja taline (I, II, III). Za podrobnosti glej tekst.

Diagrami TTT, kombinirani s krivuljami ohlajanja izbrane faze, so zelo pomembni za razumevanje nastanka različnih neratovnežnih (ne-termodinamskih) mikrostruktur, in s tem lastnosti, železa, aluminija, keramike itd.

6 KOVINE - STRUKTURA IN LASTNOSTI

6.1 ŽELEZO IN JEKLA

Železo in zlitine železa z ogljikom (jekla) predstavljajo več kot 90% kovin, ki so danes v uporabi. Glavni vzrok za to so mehanske lastnosti jekel, ki jih lahko kontroliramo v širokih intervalih:

- a) trdnost lahko spreminjamo od 200 MPa - 4000 MPa
- b) trdota variira od 175 do 850 VHN.

Poleg mehanskih lahko kontrolirano spreminjamo tudi magnetne lastnosti jekel ter vplivamo na njihovo korozijsko odpornost.

Posledica mehanskih lastnosti so možnosti obdelovanja, ki so večje kot pri katerikoli drugi kovini.

1. Pomembnejše vroče obdelave:

- vlivanje v kalupe
- valjanje v tanke pločevine
- kovanje
- ekstrudiranje ali vlek

2. Pomembnejše hladne obdelave:

- valjanje
- obrezovanje (žaganje, struženje)

Poleg tega lahko jekla tudi spajamo:

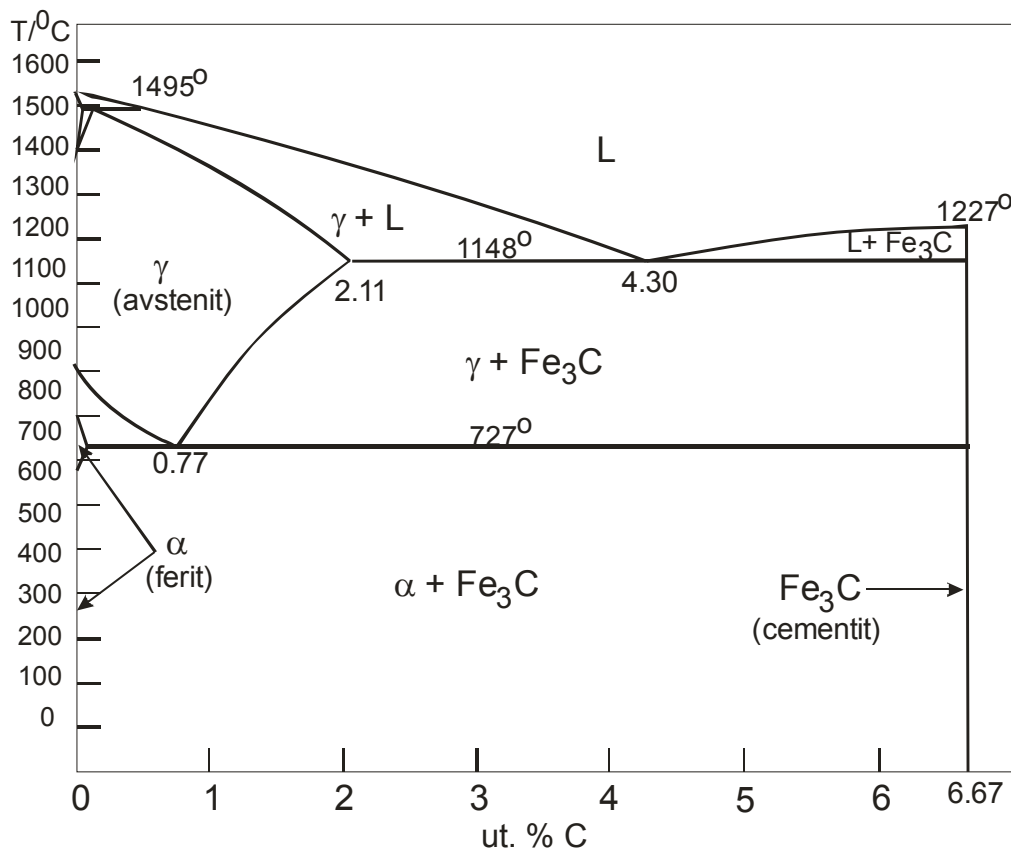
- varjenje
- kovičenje
- vijachenje

Navedene lastnosti so v veliki meri posledica mikrostrukture jekel, ki je odvisna tako od sestave kot od načina toplotne obdelave.

6.1.1 Fazni diagram železo-ogljik

Železo tvori z ogljikom pri 6.67% ogljika novo spojino Fe_3C , ki jo imenujemo tudi cementit. Fazni diagram železo-cementit (slika 5.1) je pomemben vsaj zaradi treh razlogov: a) podaja glavne lastnosti tehnološko najpomembnejših zlitin, b) je eden od najbolj podrobno proučevanih faznih diagramov in c) podobne transformacije, kot nastopajo v tem faznem diagramu, srečamo tudi v mnogih drugih faznih diagramih.

Fazna ravnotežja med cementitom in čistim ogljikom (grafitom) tehnološko niso zanimiva, zato jih ne obravnavamo.



Slika 6.1. Fazni diagram železo-cementit. Po posebnem dogovoru v primeru železa podajamo na abscisni osi ut. % ogljika (ne cementita!).

Čisto železo. Tališče čistega železa je 1538°C . Do 906°C je osnovna celica kristala železa telesno centrirana kocka (TCK). Tako strukturo železa imenujemo tudi $\alpha\text{-Fe}$ ali ferit. Nad 906°C se osnovna celica železa spremeni v ploskovno centrirano kocko (PCK). Imenujemo jo $\gamma\text{-Fe}$ ali avstenit. Nad 1400°C osnovna celica spet postane TCK - pri tej temperaturi TCK strukturo železa imenujemo $\delta\text{-Fe}$. Nekoliko nad 760°C preidejo feromagnetne lastnosti železa v paramagnetne. To pomeni, da nad 760°C železa ne moremo trajno namagnetiti. Čisto železo je premehko (Brinellova trdota = $60\text{kp}/\text{mm}^2$) in ima premajhno korozijsko obstojnost, da bi ga uporabljali v vsakdanji tehnologiji.

Jekla. Maksimalna trdna topnost ogljika v železu s feritno strukturo je pri 727°C in znaša $0.02\% \text{ C}$. Ustrezne trdne raztopine med 0 in $0.02\% \text{ C}$ imenujemo feritna jekla.

Maksimalna trdna topnost ogljika v železu z avstenitno strukturo je pri 1148°C in znaša $2.11\% \text{ C}$. Ustrezne trdne raztopine imenujemo avstenitna jekla.

Večina tehnološko pomembnih jekel vsebuje pod 1% ogljika (strukturna jekla na primer med 0.2 in 0.3% ogljika).

Lita železa. Če je ogljika več kot 2.11% , se pri nobeni temperaturi ne more ves raztopiti v železu; presežek ostane bodisi v talini (nad 1148°C) ali pa se izloči kot cementit in torej nastane zmes avstenitnega jekla in cementita. Zmesi avstenitnega jekla in cementita med približno 2 in 4.5% ogljika imenujemo lita železa.

Eitektik. V faznem diagramu železo-ogljik je evtektična točka pri sestavi 4.30% C in temperaturi 1148°C. Pri evtektični sestavi talina preide neposredno v popolnoma trdno zmes po reakciji:



Zmes na desni (ki ustreza evtektični sestavi) imenujemo ledeburit.

Evtektoid. Evtektoidna točka je pri sestavi 0.77% in temperaturi 727°C. Pri evtektoidni sestavi preide trdna avstenitna faza v zmes dveh trdnih faz po reakciji:



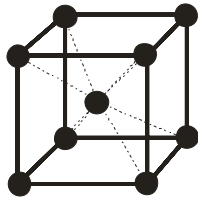
Zmes na desni (ki ustreza evtektoidni sestavi) imenujemo perlit.

6.1.2 Primerjava feritne in avstenitne strukture

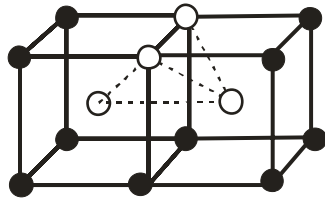
Omenili smo že, da v feritu železovi atomi tvorijo telesno centrirano kocko (TCK), v avstenitu pa imajo strukturo ploskovno centrirane kocke (PCK). V obeh primerih železo z ogljikom tvori intersticijsko trdno raztopino, t.j. pri strjevanju taline se ogljik namesti v ustrezna intersticijska mesta ene ali druge strukture.

V prejšnjih poglavjih smo že omenili, da je zasedenost prostora v TCK okoli 68%, v PCK pa okoli 74% (najgostejši sklad). Zato bi na prvi pogled morda pričakovali, da se bo v ferit lahko vgradilo več ogljikovih atomov kot v avstenit. Iz faznega diagrama na sliki 6.1 pa je očitno, da je dejanska situacija ravno obratna - v gostejšo avstenitno strukturo se lahko vgradi okoli 100 krat več ogljika kot v redkejšo feritno. Navidezni paradoks postane razumljiv, če si podrobneje ogledamo sliko 6.2. Na podlagi te slike ugotovimo, da so v TCK samo tetraedrske praznine (intersticije), medtem, ko so v PCK poleg tetraedrskih prisotne tudi oktaedrske praznine. Slednje so precej večje in vanje lahko vgradimo atom z radijem, ki znaša 41 % radija železa (v tetraedrsko gre atom z radijem le 29 % radija železa). Ogljikov atom je sicer precej velik (62 % radija železa), vendar ga vseeno lažje vrinemo v oktaedrsko kot tetraedrsko praznino. Zato v PCK lahko vgradimo več ogljika (do 2%) kot v TCK (le 0.02%).

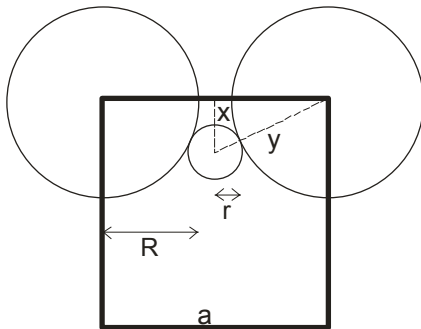
TCK (ferit)



$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atoma/celico}$$



tetraedrska praznina



$$x^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = y^2$$

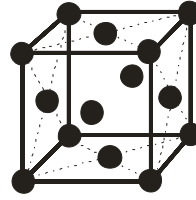
$$x = \frac{a}{4} \quad y = r + R$$

telesna diagonala:
 $d = a \sqrt{3} = 4R$

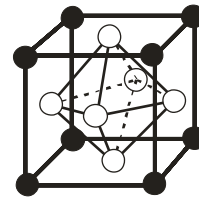
Združimo gornje enačbe:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{5}{3}} - 1 = 0.291$$

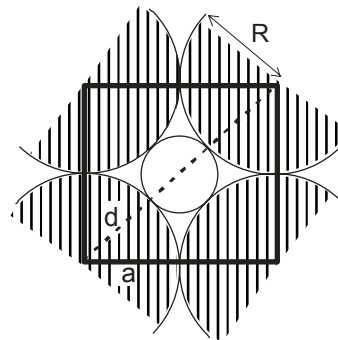
PCK (avstenit)



$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomi/celico}$$



oktaedrska praznina



$$a = 2R$$

$$d = a \sqrt{2} = 2r + 2R$$

$$\frac{r}{R} = 0.414$$

$$R(\text{Fe}) = 0.124 \text{ nm}$$

$$r(\text{C}) = 0.077 \text{ nm}$$

$$\frac{r}{R} = 0.621$$

Slika 6.2. Primerjava velikosti praznin v telesno (TCK) in ploskovno (PCK) centrirani kocki. Oktaedrska praznina v PCK je večja od tetraedrske v TCK, zato se vanjo lažje vgradi ogljik.

6.1.3 Ravnotežne mikrostrukture sistema Fe-C (zelo počasno ohlajanje avstenita oziroma taline)

Pri zelo počasnem ohlajanju taline ali trdne raztopine, ki obstaja pri visokih temperaturah (na primer avstenita) napovedi faznega diagrama dobro veljajo. Na sliki 6.3 je shematsko prikazan razvoj mikrostrukture pri ohlajanju 4 tipičnih sestav v Fe-C diagramu.

1. Najenostavnejši je primer (b), ki ustreza ohlajanju evtektoidne sestave in ga opisuje enačba (6.2). Nad evtektoidno točko je prisoten samo polikristaliničen avstenit. Pod evtektoidno točko iz avstenita nastanejo tanke plasti (lamelle) cementita in ferita, ki se pri rasti nalagajo izmenično ena na drugo. Utežni odstotek cementita in ferita izračunamo iz pravila vzvoda, pri čemer upoštevamo, da je v feritu 0.02% ogljika, v cementitu ga je 6.67%, v evtektoidni sestavi pa 0.77%:

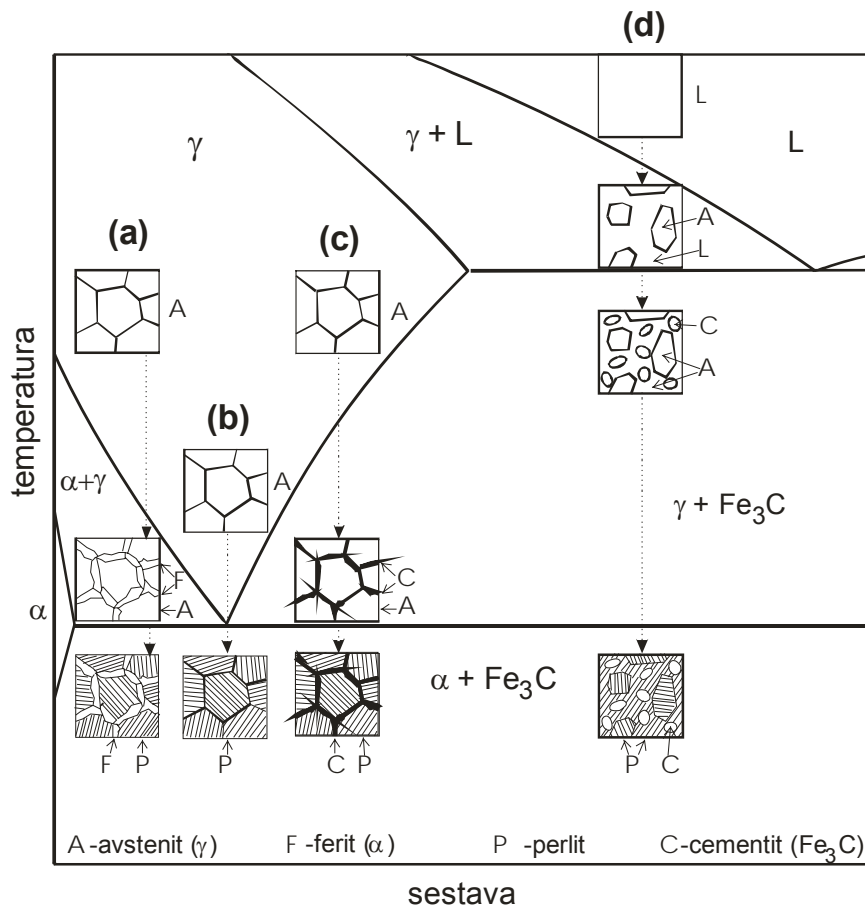
$$\text{delež ferita} = (6.67 - 0.77) / (6.67 - 0.02) \times 100 = 88.7\% \quad (6.3)$$

V perlitu je torej precej več ferita kot cementita, zato so plasti slednjega precej tanjše (na sliki 6.3 so predstavljene kot črne črte, med tem ko je cementit preostalo belo območje).

2. Primer (a) na sliki 6.3 ponazarja ohlajanje avstenita z manjšo vsebnostjo ogljika kot jo ima evtektoidna sestava. Ko avstenit toliko ohladimo, da pride v področje $\alpha + \gamma$, se začne na mejah med zrnji avstenita izločati ferit. Z uporabo pravila vzvoda takoj ugotovimo, da se izloči tem več ferita, čim nižja je temperatura. Prav tako ugotovimo, da se izloči tem več ferita, čim nižja je vsebnost ogljika v izhodnem avstenitu. Ko preidemo evtektoidno temperaturo, se iz vsega preostalega avstenita izloči lamelarna struktura perlita.

3. Primer (c) na sliki 6.3 podaja ohlajanje avstenita z večjo vsebnostjo ogljika kot jo ima evtektoidna sestava. Ko pri ohlajanju pridemo v področje $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$, se na mejah med avstenitnimi zrnji začne izločati cementit. Izločeni cementit je na sliki 6.3 prikazan kot odebeljene fazne meje med zrnji avstenita. Ko preidemo evtektoidno temperaturo, se iz vsega preostalega avstenita izloči lamelarna struktura perlita.

4. Primer (d) na sliki 6.3 podaja ohlajanje taline z večjo vsebnostjo ogljika od 2.11%. Skladno s predhodnimi definicijami pri ohlajanju take taline ne dobimo jekla, temveč litino. Nad krivuljo likvidus sta obe komponenti, železo in ogljik, v tekočem stanju in med seboj pomešani na molekularnem nivoju. Pod krivuljo likvidus se začnejo iz taline izločati kristali avstenita. Pod evtektično temperaturo se vsa preostala talina pretvori v evtektično zmes, imenovano ledeburit (52% avstenita z vsebnostjo ogljika 2.11% in 48% Fe_3C z vsebnostjo ogljika 6.67%). V tem trenutku sta torej v sistemu 2 mikrostrukturno različni vrsti avstenita - večji kristali, ki so izločali nad evtektično temperaturo in manjši, ki so se izločili kot del ledeburita pod evtektično temperaturo. Pri nadaljnjem ohlajanju nekoliko naraste vsebnost cementita - na račun avstenita. Pod evtektoidno temperaturo se, podobno kot v prejšnjih primerih, ves avstenit pretvori v perlit. Tako ostanejo v sistemu le še cementit iz ledeburita in perlit. Prvi je bele barve, zato ima celotna litina belkast videz in jo imenujemo bela litina.



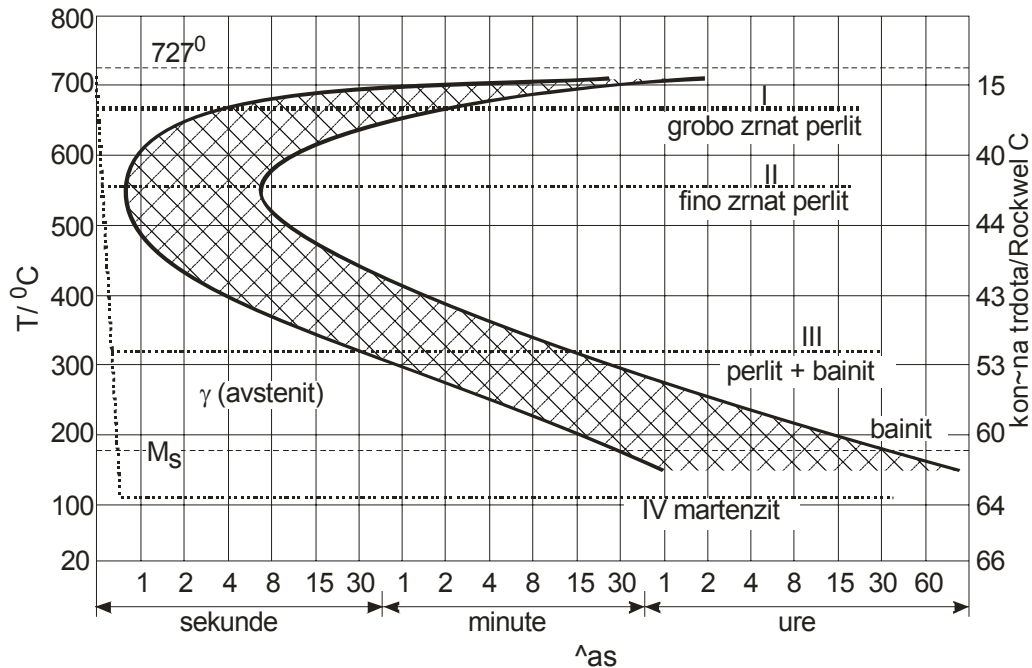
Slika 6.3. Razvoj mikrostrukture pri ravnotežnem (počasnem) ohlajanju taline železo-ogljik s 4 različnimi sestavami. Za podrobnejši komentar glej tekst.

5. Če ohlajanje v območju med 2 in 4.3 % ogljika poteka zelo počasi ali če je v začetni talini okoli 3% Si, se pod eutektično temperaturo precejšen del ogljika izloči kot grafit in ne kot cementit. To daje litini temnejši videz, zato jo imenujemo tudi siva litina. Je relativno mehka in krhka, vendar jo je lahko obdelovati.

6.1.4 Razvoj mikrostrukture sistema Fe-C pri neravnotežnem ohlajanju avstenita

Pri končnih hitrostih ohlajanja avstenita oziroma taline so za razumevanje mikrostrukturnih značilnosti nastalih faz zelo pomembni TTT diagrami. Na sliki 6.4 je prikazan TTT diagram za transformacijo avstenita eutektoidne sestave v ustrezne faze, ki nastanejo pod eutektoidno temperaturo (727°C). Levo od leve polne krivulje je področje izhodnega avstenita, desno od desne polne krivulje pa je področje, ki ustreza 100% transformaciji avstenita v ustrezne faze oziroma, točneje, zmes faz. Šrafirano območje predstavlja delno transformacijo izhodnega avstenita v končne produkte transformacije.

- Krivulja I označuje potek transformacije pri temperaturi, ki je le malo nižja od evtektoidne temperature. Transformacija poteka relativno počasi, počasna stopnja pa je nukleacija (glej poglavje Kinetika faznih transformacij). Končni produkt transformacije je grobo zrnat perlit.
- Če transformacija poteka pri okoli 600°C (krivulja II), se že po ca. 8 s avstenit pretvori v fino zrnat perlit. Fina zrnatost je posledica hitre nukleacije in relativno počasne rasti zrn.

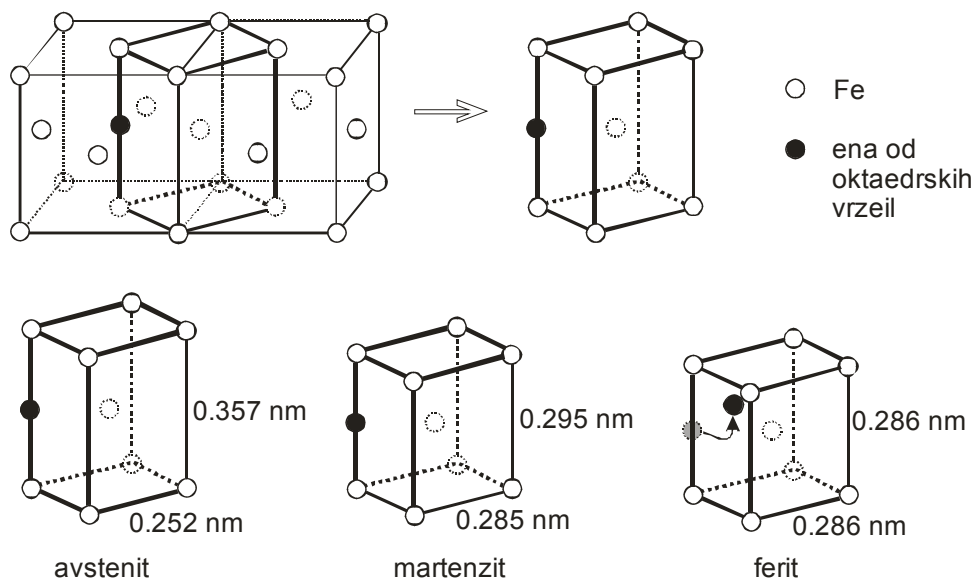


Slika 6.4. TTT diagram za avstenit evtektoidne sestave. Mikrostrukture, ki nastopijo pri različnih režimih ohlajanja (I, II, III, IV) so podrobneje opisane v tekstu.

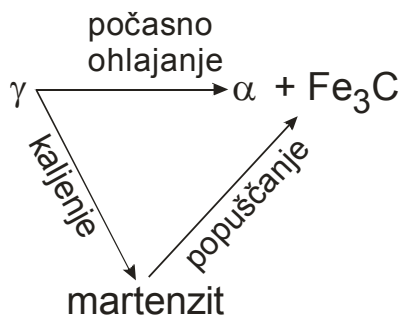
- Pri temperaturah okoli 250-350°C (krivulja III) nastane zmes ferita in cementita, ki nima več lamelarne perlitne mikrostrukture, temveč ima cementit obliko zelo drobnih kroglastih kristalčkov, ki so dispergirani v matrici ferita. Tako mikrostrukturo imenujemo *bainit*.
- Če avstenit ohladimo zelo hitro (najmanj tako hitro, da se izognemo levi krivulji na TTT diagramu) do temperature, označene z M_s (angl.: martensite start), ali pa pod to temperaturo, pride do brezdifuzijske fazne transformacije, ki jo imenujemo *martenzitna transformacija*, nastala mikrostruktura pa se imenuje *martenzit* (krivulja IV). Do martenzitne transformacije pride zaradi velike težnje železove fcc strukture, da se pri temperaturi pod 727°C spremeni v bcc strukturo. Pri čistem železu se ta sprememba zgodi tako, da se atomi fcc strukture premaknejo v točno določenih kristalografskih smereh za točno določeno razdaljo. Vsi premiki se zgodijo v drobnem delčku sekunde (okoli 10^{-7} s). Primerjava med fcc, bcc in martenzitno strukturo je prikazana na sliki 6.5. Navedeni parametri celic veljajo le za evtektoidno sestavo (0.77% C), medtem ko so vrednosti parametrov za druge sestave nekoliko drugačne.

Na osnovi slike 6.5 lahko rečemo, da struktura martenzita predstavlja nekakšno vmesno strukturo med fcc in bcc, pri čemer je bolj podobna slednji. Vzrok za to, da ne more nastati prava bcc struktura, je v tem, da je na razpolago premalo časa, da bi se ogljikovi atomi lahko

premaknili s kristalografskega mesta, ki ga zasedajo pred transformacijo (črne točke na sliki 6.5) na nova ravnotežna mesta.



Slika 6.5. Zgoraj: Avstenitna struktura, narisana v taki obliki, ki omogoča primerjavo z drugimi Fe-strukturami. Spodaj: Primerjava struktur avstenita, martenzita in ferita.



Slika 6.6. Relacija med avstenitom (γ), martenzitom in zmesjo ferita (α) in cementita (Fe_3C).

V gornji obravnavi TTT diagrama smo zajeli le nekaj tipičnih mikrostruktur jekel, ki jih dobimo pri neravnotežnem ohlajanju avstenita eutektoidne sestave. Jasno je, da je možnih načinov ohlajanja zelo veliko, zato je veliko tudi število končnih mikrostruktur jekel. Dodatne mikrostrukture (in s tem lastnosti) dobimo s temperaturno obdelavo martenzita. Prav zaradi tega je jeklo eden najbolj uporabnih materialov.

6.1.5 Primeri toplotnih obdelav jekel

Od številnih načinov toplotnih obdelav jekel navajamo le nekaj najbolj značilnih primerov:

- a) počasno ohlajanje ali *popuščanje* avstenita vodi do nastanka grobega perlita majhne trdote (med 100 in 200 BHN),
- b) ohlajanje avstenita na zraku se imenuje *normaliziranje*. Pri normaliziranju nastane perlit (trdota 289 VHN),
- c) pri zelo hitrem ohlajanju ali *kaljenju* avstenita nastane martenzit (850 VHN),
- d) če martenzit zopet segrejemo oziroma *temperiramo* na 400-500°C, se del martenzita pretvori v ferit in cementit (trdota pade na 400 VHN),
- e) segrevanje v intervalu 1050°C (nekaj dni) se imenuje *difuzijsko žarenje*. Material se pri tem homodgenizira, vendar pa precej naraste velikost zrn (100-200 μm). Zato so tolerance pri obdelavi, na primer brušenju, zelo velike,
- f) pri *normalnem žarenju* izmenično spreminjamo temperaturo nad in pod evtektoidno temperaturo (avstenit prehaja v ferit in obratno). Zaradi neprestanih napetosti velika zrna popokajo,
- g) cementiranje je segrevanje nizkoogljčnih jekel (0.05 do 0.5% C) na temperaturo med 850⁰ in 900⁰ C ob prisotnosti trdnih tekočih ali plinastih ogljikovih spojin, ki pri omenjenih temperaturah sproščajo ogljik. Ta difundira v površino jekla in ga obogati. Debelina površinskega sloja, obogatenga z ogljikom je pri dani temperaturi sorazmerna s časom cementiranja.

6.1.6 Mehanizem utrjevanja s hladno obdelavo jekel

Temperaturne obdelave niso edini način, s katerim lahko spreminjamo mehanske lastnosti jekel. Eden najpomembnejših načinov za utrjevanje kovin je *napetostno utrjevanje s hladno obdelavo*. Vrste sodobnih hladnih obdelav smo našeli že v uvodu, klasičen primer take obdelave je kovanje. Pri napetostnem utrjevanju s hladno obdelavo kovino (v našem primeru jeklo) vnašamo dislokacije. Povečana koncentracija dislokacij pomeni sicer večjo nestabilnost (zaradi višje energije), vendar pa se hkrati zmanjša gibljivost dislokacij, kar v končni fazi vodi do povečane trdnosti.

6.1.7 Legirana jekla

Legirana jekla vsebujejo poleg železa in ogljika še vsaj en element. Če je vsebnost tega elementa (oziroma skupna vsebnost več dodanih elementov) manjša od 5%, imenujemo taka jekla nizko legirana, sicer pa visoko legirana jekla. Lastnosti prvih so podobna lastnostim nelegiranih jekel, lastnosti visoko legiranih jekel pa imajo pogosto posebne lastnosti. Nekateri dodani elementi, kot so krom, molibden, volfram, titan itd., premaknejo prehod ferit-avstenit k višjim temperaturam. Ustrezna jekla imajo zato skoraj izključno feritno obliko. Nasprotno pa večje koncentracije niklja oziroma mangana premaknejo prehod ferit-avstenit k nižjim temperaturam, zato so ustrezna jekla stabilna v avstenitni obliki celo pri sobni temperaturi. Znan primer avstenitnega jekla je nerjavno jeklo z 8.5% Ni in 18% Cr. To jeklo združuje v sebi mnoge dobre lastnosti drugih jekel: obstojnost proti koroziji v zraku, vodi in celo v prisotnosti

mnogih kemikalij, veliko žilavost, ostane trdno tudi pri nizkih temperaturah, je diamagnetno, se da dobro variti.

6.2 ALUMINIJ IN ZLITINE

Aluminij je najbolj razširjena kovina v zemeljski skorji (7.5%) in drugi najpomembnejši konstrukcijski material zaradi:

- visoke korozijske odpornosti (zaradi pasivacije površine ne rjavi)
- nizke gostote (2.7 g/cm^3)

Njegove pomanjkljivosti:

- a) nizko tališče (660°C)
- b) je mehek material (BHN 15-25 kp/mm^2)
- c) trdnost z naraščanjem temperature hitro pada.

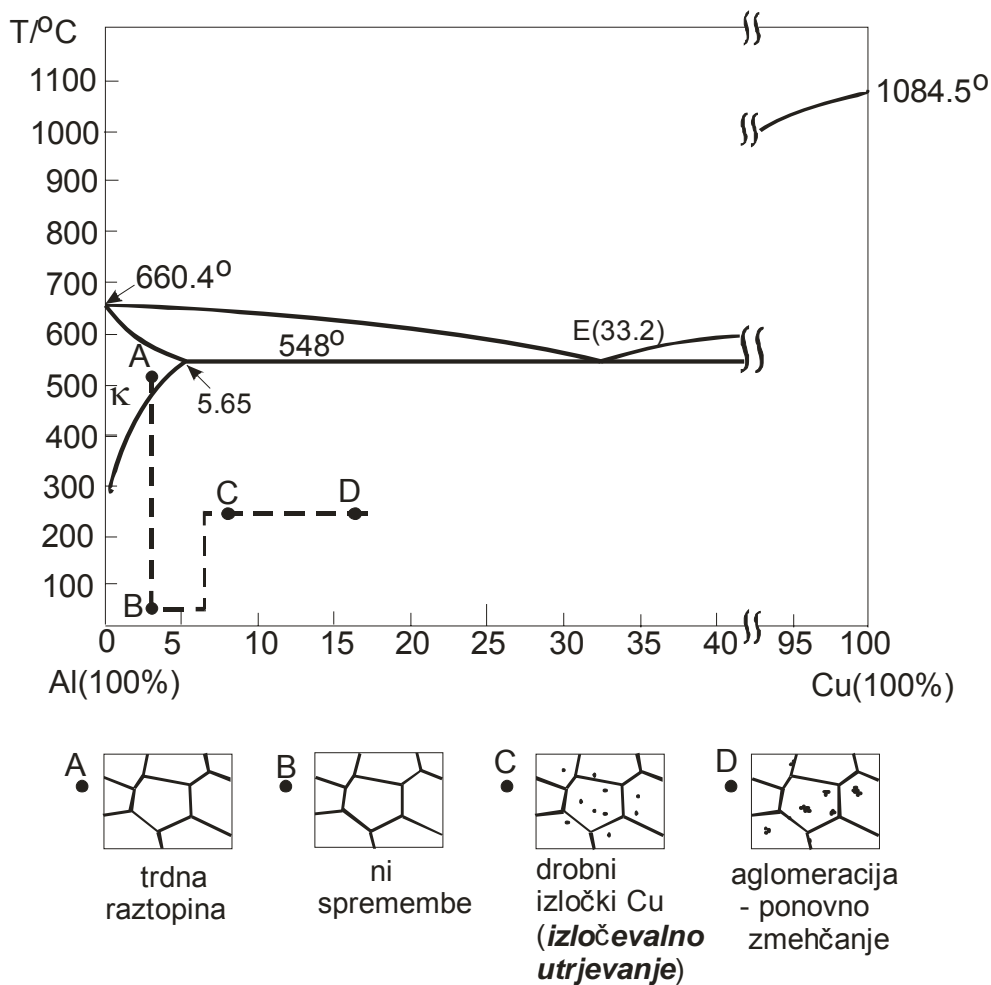
6.2.1 Fazni diagram aluminij-baker

Na sliki 6.7 je prikazan del faznega diagrama Al-Cu, v katerem prevladuje vsebnost Al. Trdna raztopina Cu v Al z maksimalno trdno topnostjo pri 5.65%, je po dogovoru označena s κ (včasih tudi z ω). Gre za substitucijsko trdno raztopino (radij Al = 0.143 nm, radij Cu = 0.128 nm; razlika znaša okoli 12%).

V zvezi s faznim diagramom Al-Cu se bomo osredotočili predvsem na spreminjanje mikrostrukture pri ohlajanju trdne raztopine κ . Vzemimo trdno raztopino s sestavo 5 % Cu, 95 % Al).

a) Če je ohlajanje dovolj počasno, da je sistem ves čas blizu ravnotežja, se pri ohlajanju na mejah med zrni izhodne polikristalinične trdne raztopine izloči spojina CuAl_2 , ki v faznem diagramu Al-Cu nastopa v čisti obliki pri okoli 46% Cu.

b) Pri kaljenju na nizko temperaturo (glej prehod iz točke A v B na sliki 6.7) postane sistem Al-Cu zelo prenasičen s Cu in s tem termodinamsko nestabilen. Obstaja težnja, da bi se izločil CuAl_2 , vendar zaradi zelo počasne difuzije do izločanja nove faze praktično ne pride. Če sistem segrejemo do primerne temperature (prehod od točke B v točko C na sliki 6.7), se hitrost difuzije nekoliko poveča, vendar ostane še vedno dovolj majhna, da atomi Cu iz sredine posameznega zrna le počasi napreduje proti mejam med zrni, kjer bi se moral oboriti kot CuAl_2 , če bi bil sistem v ravnotežju. Zaradi počasne (a vendar končno hitre) difuzije, se večina nove faze (CuAl_2) izloči v obliki drobnih kristalčkov enakomerno po vsem volumnu snovi (diagram C na slik 6.7). Drobni kristalčki nove faze predstavljajo oviro za potovanje dislokacij pri mehanski obremenitvi, zato je tak material bolj trden kot podhlajena trdna raztopina (primer: natezna trdnost podhlajene trdne raztopine s 5% Cu znaša 31 kp/mm^2 , pri segrevanju na 160°C se natezna trdnost poveča na 38 kp/mm^2 ; (natezna trdnost čistega Al znaša 14 kp/mm^2)). Povečanje trdnosti zaradi enakomernega obarjanja nove faze pri segrevanju podhlajenih trdnih raztopin imenujemo *izločevalno (obarjalno) utrjevanje*. Ta način utrjevanja srečamo pri številnih zlitinah, pa tudi pri keramičnih materialih. V konkretnem primeru utrjeno trdno raztopino Cu v Al imenujemo *duraluminij*.



Slika

6.7. Del faznega diagrama Al-Cu in shematski prikaz poteka izločevalnega utrjevanja.

Če obravnavani sistem predolgo pustimo na povišani temperaturi (prehod iz točke C v točko D na sliki 6.7, pride do rasti zrn nove faze. To pomeni, da največja zrnca dispergirane faze CuAl₂ začno rasti, in sicer na račun vseh ostalih, ki se manjšajo ter nazadnje izginejo. Končni rezultat je, da v sistemu ostane manjše število velikih zrn faze CuAl₂. Taka porazdelitev tuje faze v matrici osnovne faze predstavlja manjšo oviro za potovanje dislokacij kot porazdelitev, v kateri je veliko število manjših zrn. Zato trdnost duraluminija pri predolgotrajnem segrevanju zopet pade (v najslabšem primeru na enako vrednost kot jo ima čisti Al, t.j. 14 kp/mm²).

6.3 BAKER IN ZLITINE

Baker ima odlično specifično električno prevodnost (nizko specifično električno upornost) (Tabela 6.1).

Bakrove zlitine

1. Zlitina bakra in cinka, ki vsebuje najmanj 55% Cu, se imenuje medenina.
2. Zlitine bakra in kositra se imenujejo broni. Broni se izvrstno ulivajo.
3. Zlitina 98% bakra in 2% berilija ima veliko trdnost (nad 1000 MPa) in ne iskri.

Tabela 6.1. Specifična upornost nekaterih kovin.

Kovina	Specifična upornost / $10^6 \Omega\text{cm}$
Srebro	1.59
Baker	1.67
Aluminij	2.65
Cink	5.92
Nikelj	6.84
Železo	9.71
Svinec	20.65

Baker je mehek material (natezna trdnost znaša 20-25 kp/cm²), je korozijsko obstojen in se ga da lahko obdelovati. Uporablja se kot prevodni material, v tiskanih vezjih ipd.

6.4 OSTALE KOVINE

- Cink se uporablja za elektrokemijsko zaščito jekel pred korozijo (cinkanje), za dekoracijo ter v zlitinah (medenina).
- Kobalt se je v kombinaciji z WC dolgo uporabljal kot vidija (zelo trd material)
- magnezijeve zlitine se zaradi nizke gostote uporabljajo v vesoljski tehniki; zaradi hcp strukture Mg so ustrezne zlitine bolj krhke kot na primer Al zlitine (fcc struktura)
- titan ima dobro korozijsko odpornost zaradi tvorbe pasivnega filma na njegovi površini. Zlitin z Al in Mg imajo manjšo gostoto kot železove zlitine, zato se uporabljajo v vesoljski tehniki
- Mo, Re, Ta, W so odporni proti visokim temperaturam, vendar je njihova uporaba, zaradi reaktivnosti s kisikom, omejena na inertne atmosfere.

7 KERAMIČNI MATERIALI

Keramične materiale lahko razdelimo na *tradicionalno* (ali grobo) keramiko (velikotonažna opeka, porcelan, keramične ploščice) in *fino* keramiko (praktično vse ostale vrste keramike). Obstaja tudi delitev keramike na njeno funkcionalnost (Tabela 7.1).

Tabela 7.1. Klasifikacija keramike po funkciji.

fukcija	tip materiala in sestava	uporaba
električna	izolatorji (Al_2O_3 , BeO, MgO)	substrat za upore, za navitja, v elektroniki
	polprevodniki (BaTiO_3 , SiC, ZnO- Bi_2O_3 , V_2O_5 , oksidi prehodnih kovin)	NTC, PTC, CTR termistorji (razni senzorji, stikala ipd.)
	feroelektriki (BaTiO_3 , SrTiO_3)	keramični kondenzatorji
	piezoelektriki (PZT)	piezoelektrični generatorji, vibratorji, oscilatorji
	ionski prevodniki ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2)	natrijeve baterije, kisikovi senzorji, pH metri, gorivne celice
magnetna	feriti	temperaturni senzorji, magneti
kemijska	plinski senzorji (ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2)	detektorji in alarmne napr. za pline
	senzorji za vlago ($\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$)	mikrovalovne pečice
	elektrode (titanati, boridi, sulfidi)	produkcija aluminija, klora, fotokemijski procesi
termična	ZrO_2 , TiO_2	infrardeči radiatorji
mehanska	orodja (Al_2O_3 , TiC, TiN)	keramična orodja, noži, umetni diamanti
	termično odporni materiali (SiC, Al_2O_3 , SiN_4)	turbinske lopatice, nosilci, toplotni izmenjevalci, lončki
	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, porcelan	konstrukcijski materiali
optična	transparentni Al_2O_3	visokotlačne parne svetilke
	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$	laserji
	PLZT keramika	elementi za svetlobni spomin, video displaye, svetlobni ventili
estetska	ploščice, izdelki iz porcelana	

Iz tabele 7.1 je razvidno, da večino keramičnih materialov predstavljajo oksidi (oziroma zmes oksidov) in karbidi. Vendar v najširšem pomenu besede med keramične materiale štejemo tudi vse materiale s strukturo, ki je sorodna v tabeli navedenim spojinam, na primer diamant, ogljik, sulfide, halide, nitride itd. Keramični materiali so trdi in krhki. Lahko so kristalinični ali amorfni. Tipičen primer je SiO₂, ki ga v kristalinični obliki srečamo kot kvarc, v amorfni pa kot steklo.

Tabela 7.2. Delež najpogostejših elementov v zemeljski skorji.

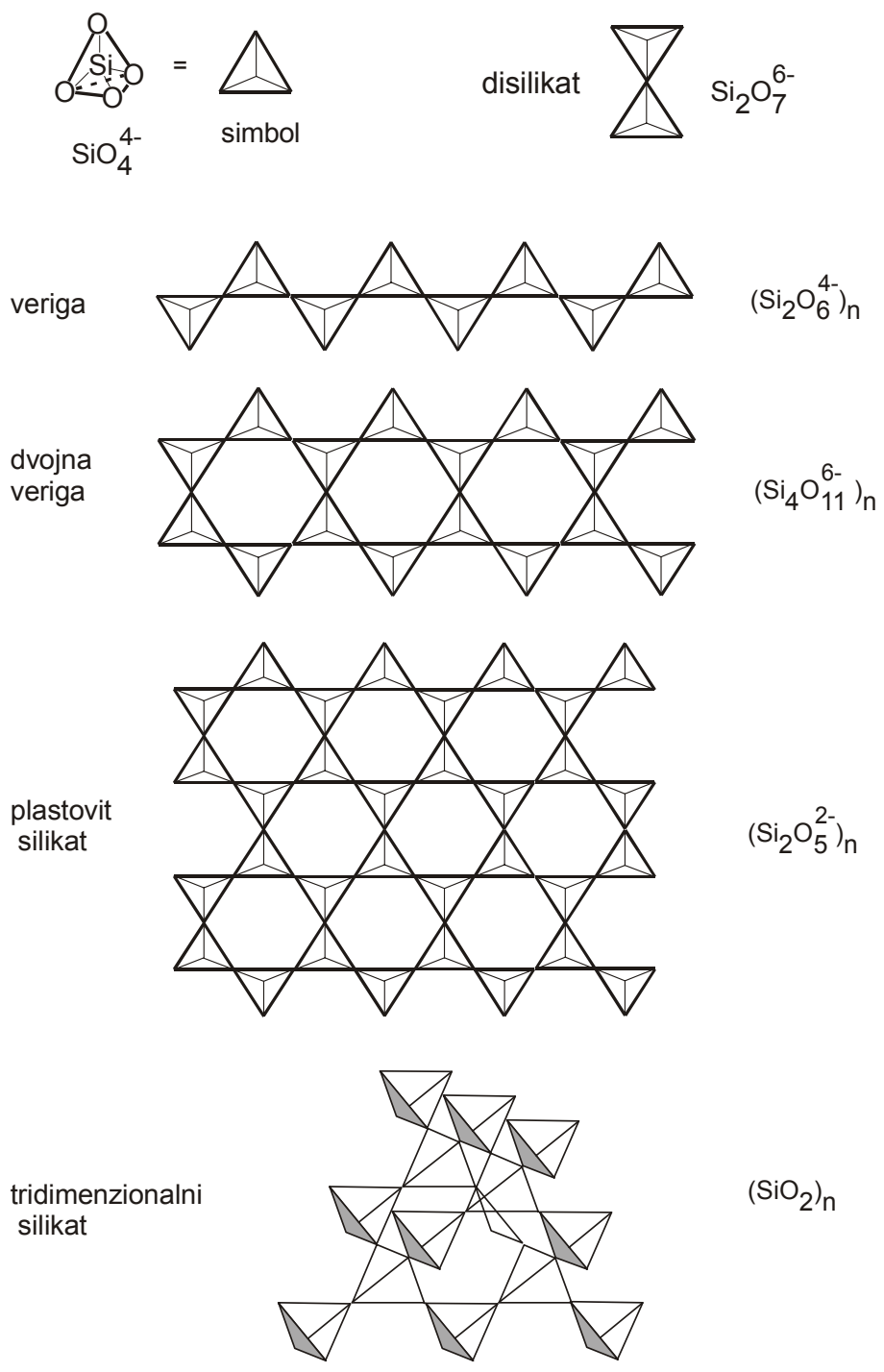
element	delež	element	delež	element	delež	element	delež
O	0.4660	Mn	0.00100	Ni	8.0×10^{-5}	Pb	1.5×10^{-5}
Si	0.2772	F	0.00070	Zn	6.5×10^{-5}	Ga	1.5×10^{-5}
Al	0.0813	S	0.00052	N	4.6×10^{-5}	Th	1.0×10^{-5}
Fe	0.0500	Sr	0.00045	Ce	4.6×10^{-5}	Sm	7×10^{-6}
Ca	0.0363	Ba	0.00040	Cu	4.5×10^{-5}	Gd	6×10^{-6}
Na	0.0283	C	0.00032	Y	4.0×10^{-5}	Pr	6×10^{-6}
K	0.0259	Cl	0.00020	Li	3.0×10^{-5}	Sc	5×10^{-6}
Mg	0.0209	Cr	0.00020	Nd	2.4×10^{-5}	Hf	5×10^{-6}
Ti	0.0044	Zr	0.00016	Nb	2.4×10^{-5}		
H	0.0014	Rb	0.00012	Co	2.3×10^{-5}		
P	0.00118	V	1.1×10^{-4}	La	1.8×10^{-5}		

7.1 Tradicionalna keramika

Osnovna gradiva v tradicionalni keramiki so silikati. Razmerje radijev silicijevega in kisikovega iona znaša $r(\text{Si}^{4+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.039\text{nm}/0.132\text{nm} = 0.295$. Pričakujemo, da bo ion Si^{4+} tetraedrsko koordiniran z ioni O^{2-} . Dejansko je najmanjša strukturna enota silikatov tetraeder SiO_4^{4-} (slika 7.1). Lastnost SiO_4^{4-} tetraedrov je, da se preko oglišč povezujejo v verige (enojne ali dvojne), v obroče, plasti ali v tridimenzionalne strukture (slika 7.1). Ker si pri povezovanju tetraedri delijo določeno število oglišč, se ustrezno spremeni nominalna kemijska formula nastalih silikatnih struktur (na primer: $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$, ipd.). Po pričakovanju so najpogostejši kationi, ki jih srečamo v silikatih, kationi tistih kovin, ki so prisotne v največjem deležu v zemeljski skorji (glej tabelo 7.2): Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Ti^{4+} .

Tradicionalna keramika je pripravljena iz treh izhodnih materialov:

1. okoli 50% delež predstavlja *glina* (sestavljena je iz alumosilikatov),
2. okoli 25% delež predstavlja *talilo* (alkalijski silikati),
3. okoli 25% delež predstavlja *pustilo* (kremen).



Slika 7.1. Nekaj značilnih struktur silikatov.

Glina

Eden najpomembnejših mineralov v glini je kaolinit, katerega struktura v veliki meri določa mehanske in električne lastnosti gline. Kaolinit je alumosilikat hidrat z nominalno kemijsko sestavo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. S stališča strukture je nekoliko bolj ustrezna naslednja formula:

$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-} \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, kjer $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ predstavlja posamezno silikatno plast (gre za plastovit silikat), kationi $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ pa predstavljajo sosednjo plast, ki nevtralizira negativni naboj silikatne plasti. Vendar tudi ta zapis predstavlja poenostavitev dejanske strukture, ki je preveč zapletena za obravnavo v tem študijskem sklopu. Poudarjamo le, da so v strukturi ponavljajoče se strukturne enote, ki imajo različen elektrostatski naboj. Plastovita struktura kaolinita je vzrok za veliko plastičnost glin (posamezne plasti drsijo druga ob drugi).

V vodni disperziji se nekateri Si^{4+} ali Al^{3+} (ali oboji) kationi zamenjajo z alkalijskimi ali zemljoalkalijskimi. Posledica je, da pride v plasteh kaolinita do primanjkljaja pozitivnega naboja - plasti kaolinita postanejo negativno nabite. Negativni naboj kaolinitnih plasti nevtralizirajo kationi v vodni raztopini. Na fazni meji kaolinit/vodna raztopina nastane električna dvojna plast, katere posledica je stabilnost suspenzije kaolinita v vodi.

Talilo

Talilo ima velik pomen pri sintranju keramike. Za pravilen potek sintranja je mora imeti talilo primerno temperaturo tališča (okoli 900°C). Podrobneje obravnavamo vlogo talila v odstavku o sintranju keramike.

Pustilo

Vloga pustila je predvsem ta, da odpravi plastičnost gline. Prisotnost delcev pustila med plastmi kaolinita namreč prepreči njihovo drsenje. Običajno kot pustilo uporabljajo kremen.

7.1.1 Priprava keramičnih materialov

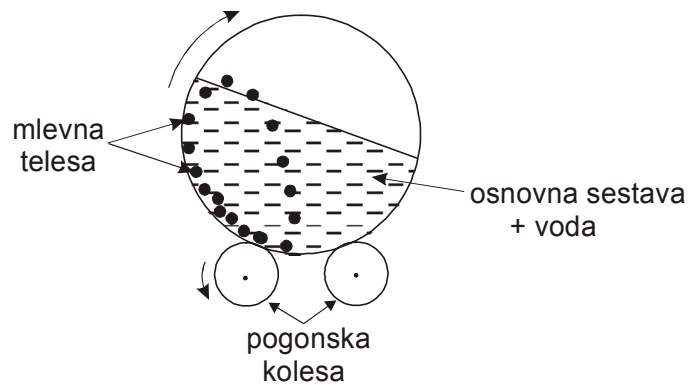
Izmed mnogih možnih načinov priprave keramičnega materialov navajamo le tipičen primer:

- 1. faza: mletje oziroma homogenizacija

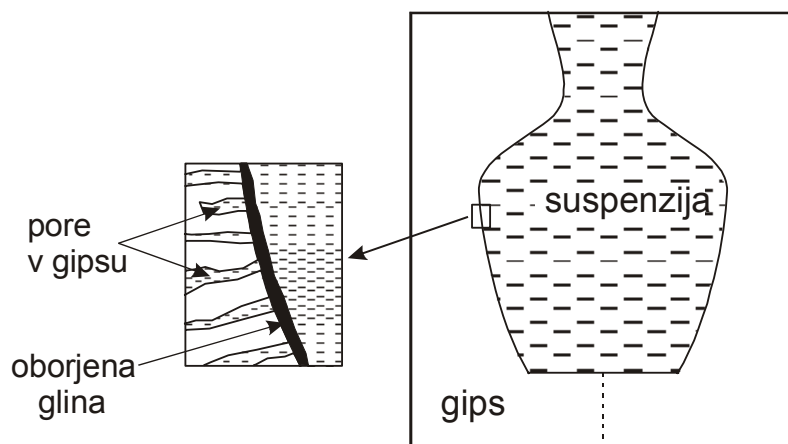
Mletje običajno poteka v krogelnih mlinih. V mlin damo osnovno sestavo keramike (glino, talilo in pustilo), trde mlevne kroglice oziroma palice in dolijemo vodo (slika 7.2). Dejavniki, ki vplivajo na mletje, so: obodna hitrost mlina, razmerje velikosti mlevnih teles in delcev materiala, ki ga meljemo, viskoznost materiala, ki ga meljemo, odstotek napolnjenosti mlina itd. Končni rezultat mletja je suspenzija osnovnih sestavin. Suspenzija mora biti stabilna - ne sme se posesti.

- 2. faza: vlivanje v kalupe (pri izdelavi zahtevnejših oblik)

Pri izdelavi keramičnih produktov zahtevnejših oblik (primer je straniščna školjka), suspenzijo vlivamo v kalupe iz gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) s poroznostjo med 40 in 50% (slika 6.4). Sam kalup sestoji iz dveh ali več med seboj spetih delov, kar omogoči lažjo kasnejšo odstranitev. V kalup vlijemo suspenzijo. Pore v gipsu zaradi kapilarnih sil srkajo vodo iz suspenzije, zato se na steni steni kalupa nabira trdna oborina gline. Ko oborina doseže željeno debelino, preostalo suspenzijo izlijemo in odstranimo kalup.



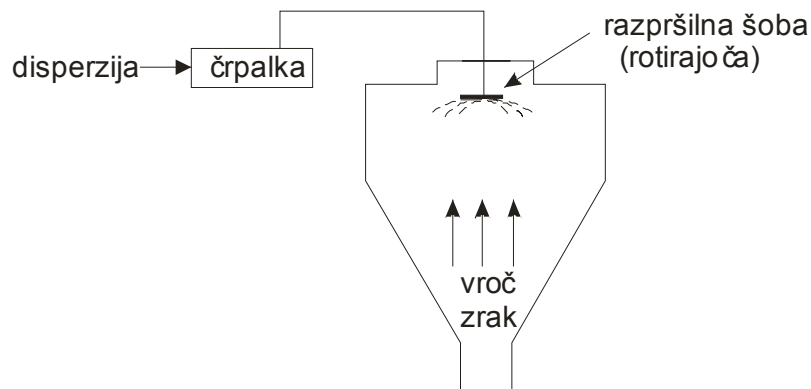
Slika 7.2. Mletje v kroglnem mlinu (1. faza).



Slika 7.3. Vlivanje v kalupe (2.faza).

- 3. faza: sušenje

Pri izdelavi preprostejših oblik, na primer ploščic, 2. fazo izpustimo. Suspenzijo posušimo v razpršilnem sušilniku (slika 6.5). Suspenzija vstopa v sušilnik preko razpršilne šobe, pri čemer nastajajo drobne kapljice. S spodnje strani razpršilnika (to je le ena od možnih izvedb) pihamo vroč zrak. Ker imajo kapljice zelo veliko površino, sušenje poteka hitro. Končni rezultat sušenja je granulāt, ki se nabira na dnu sušilnika. Velikost posameznih granul je odvisna od parametrov v sušilniku (temperature, velikosti kapljic) ter predhodnega sušenja itd.



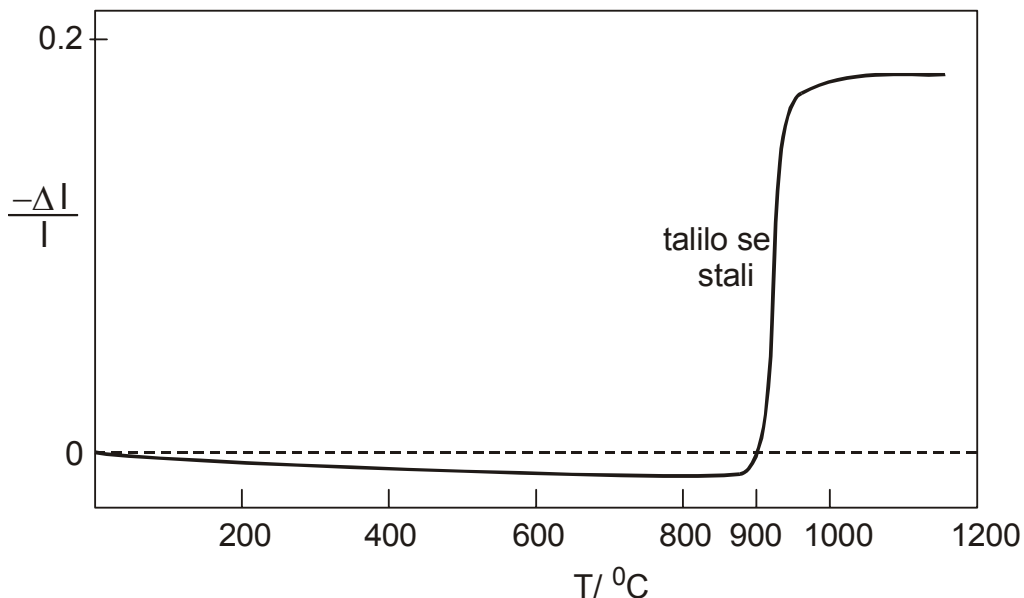
Slika 7.4. Sušenje v razpršilnem sušilniku.

- 4. faza: stiskanje

Granulat stisnemo v stiskalnici. Namen stiskanja je povečati gostoto materiala, t.j. zmanjšati njegovo poroznost. Gostota je približno sorazmerna s pritiskom v stiskalnici. Ob iztisku se gostota spet zmanjša, ker se vzorec nekoliko razširi. Ob koncu stiskanja ima vzorec okoli 35-40 % poroznost.

- 5. faza: žganje ali sintranje

Namen žganja je zgostiti keramiko oziroma zmanjšati njeno poroznost na najmanjšo možno mero. Na sliki 7.5 je prikazana tipična odvisnost negativnega relativnega raztezka (negativni raztezek lahko imenujemo tudi skrček) keramičnega vzorca v odvisnosti od temperature.



Slika 7.5. Relativni skrček (negativni raztezek) keramičnega vzorca kot funkcija temperature.

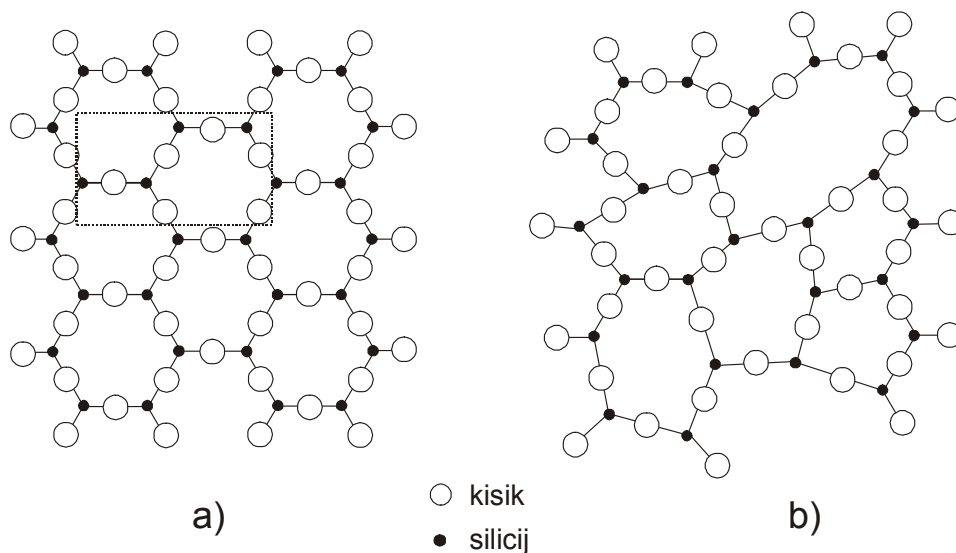
Do temperature okoli 900°C se vzorec nekoliko razteza (negativni raztezek je negativen). To je pričakovan rezultat, saj se večina materialov z naraščajočo temperaturo razteza. Pri okoli 900

$^{\circ}\text{C}$ pa se vzorec v ozkem temperaturnem intervalu znatno skrči, lahko tudi do 20% začetne vrednosti. Vzrok za krčenje je ta, da se pri okoli 900°C temperaturi stali talilo. Raztaljeno talilo v stiku s preostalim trdnim materialom vnese v sistem nove sile, ki v končni fazi povzročijo skrček materiala. Gre za kapilarne sile, kakšne potiskajo tudi tekočino po slamici ali po drevesnih žilah. Jakost površinskih sil poznamo tudi iz vsakdanjega življenja, Vemo, na primer, da je težko razmakniti dve ravni plošči (iz stekla ipd.), med katerima je tanka plast vode.

7.2 Steklo - amorfna keramika

Stekla so nekristalinični (amorfni) keramični materiali, sestavljeni iz zmesi oksidov, običajno na osnovi silikatov ali boratov.

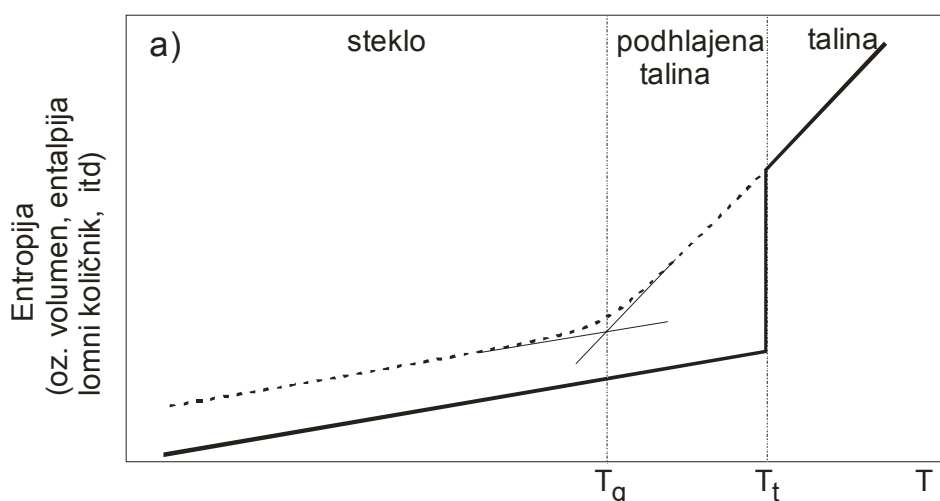
Primer stekla z najenostavnejšo kemijsko sestavo in strukturo je silicijev dioksid (kvarčno steklo). Če talino silicijevega oksida ohlajamo dovolj počasi, da je sistem ves čas v ravnotežju, nastane pod 1710°C (t.j. pod temperaturo tališča) kristaliničen tridimenzionalni silicijev dioksid s kristobalitno strukturo. Če pa talino silicijevega oksida ohlajamo prehitro, da bi se lahko vzpostavil red dolgega dosega, nastane amorfni silicijev dioksid oziroma kvarčno steklo, v katerem v skrajnem primeru obstaja red le še na atomskih razdaljah (t.j. v območju 0.2 - 1.0 nm). Razlika med strukturo kristaliničnega in amorfne silicijevega dioksida je shematsko prikazana na sliki 7.6 (zaradi preglednosti smo narisali strukturi le v dveh dimenzijah). Obema strukturama je skupno to, da so vsi silicijevi atomi koordinirani s tremi (v treh dimenzijah s štirimi) kisikovimi atomi, vsi kisikovi atomi pa so koordinirani z dvema silicijevima atomoma. Dodatno za kristalinično strukturo ugotovimo, da lahko s translacijo majhne strukturne enote (na primer enote znotraj pikčastega pravokotnika) opišemo celotno strukturo. Ta ugotovitev ne velja za strukturo stekla, ki na razdaljah, večjih od nekaj atomskih razdalj, ne kaže urejenosti.



Slika 7.6. a) Kristalinična in b) amorfna struktura silicijevega oksida. Zaradi lažje predstave sta prikazani le dve dimenziji obeh struktur (dejansko pa gre za tipična tridimenzionalna silikata, glej sliko 7.1).

Razlika v strukturi kristaliničnega in amorfne SiO_2 ima za posledico razlike v nekaterih lastnostih obeh vrst materialov. Na sliki 7.7 (a) je shematsko prikazan potek entropije pri ohlajanju taline SiO_2 ali sorodnega keramičnega materiala (vse krivulje na sliki 7.7 pa veljajo tudi za mnoge polimerne materiale). Pri ravnotežnem ohlajanju (polna črta) se entropija pri temperaturi tališča skokovito zmanjša - material preide iz precej neurejene strukture taline v zelo urejeno kristalinično strukturo (v primeru SiO_2 se na primer kisikovi atomi iz neurejene strukture razporedijo v strukturo najgostejšega sklada itd.).

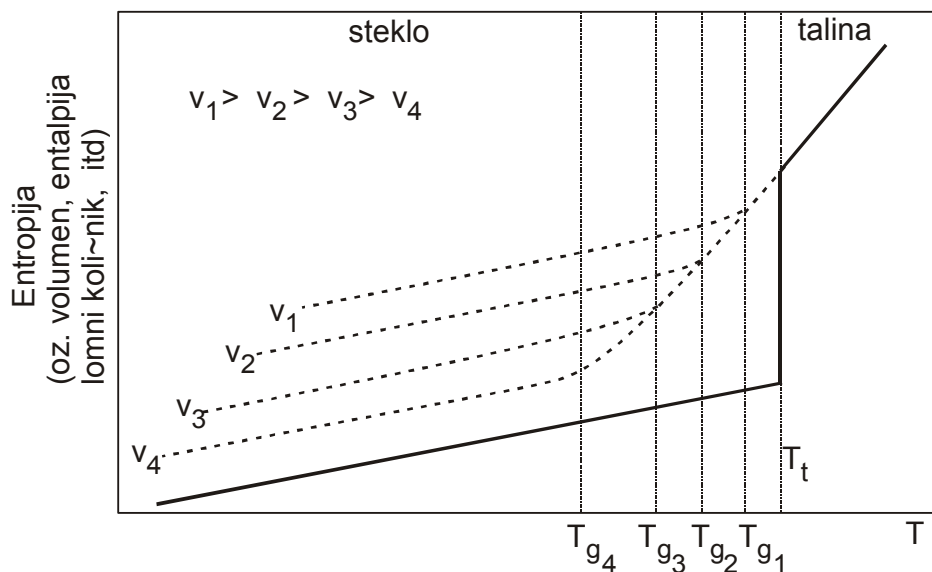
Naklon krivulje entropija (S)-temperatura (T) je za trdno stanje precej manjši kot za tekoče, ker se red v trdnem stanju z nižanjem temperature le počasi povečuje. Če je ohlajanje hitrejše od ravnotežnega, se entropija spreminja v skladu s črtkano črto na sliki 7.7 (a). Vidimo, da se naklon črtkane krivulje ne spremeni do temperature T_g , ki je nižja od temperature tališča T_t . Temperaturo T_g imenujemo temperatura steklastega prehoda (angl.: glass transition temperature). Naklon se ne spremeni, ker se do T_g ne spreminjajo glavne strukturne značilnosti, ki so še vedno take kot jih ima talina. Zato snov v območju med T_t in T_g imenujemo tudi *podhlajena talina*. Pri temperaturi, nižji od T_g , se naklon črtkane krivulje zmanjša in postane podoben naklonu polne krivulje, ki ustreza kristaliničnemu stanju snovi. Snovi, katerih entropija ima podoben temperaturni potek kot črtkana črta na sliki 7.7 (a), in se nahajajo pri temperaturi nižji od T_g , imenujemo s splošnim izrazom *stekla*.



Slika 7.7. a) Temperaturna odvisnost entropije, (oz. specifičnega volumna, entalpije ipd.) pri ravnotežnem (polna črta) in neravnotežnem (črtkana črta) ohlajanju taline silikata.

Podoben temperaturni potek kot entropija imajo tudi druge veličine, na primer specifični volumen (volumen masne enote snovi), lomni indeks, entalpija itd.

Temperatura steklastega prehoda T_g za dano snov ni enolično določena. Njena vrednost je odvisna od hitrosti ohlajanja (slika 6.12). Čim hitrejše je ohlajanje, tem bolj neurejena je struktura nastalega stekla (manj je časa za vzpostavitev reda dolgega ali vsaj srednjega dosega). Zato so vrednosti entropije, ki ga ima steklo pri dani temperaturi večje pri večji hitrosti ohlajanja (primerjaj krivulje v_1 do v_4).



Slika 7.8. Potek krivulje entropija (oz. specifični volumen, entalpija, lomni količnik itd.) - temperatura pri različnih hitrostih ohlajanja taline silikata.

V tabeli 7.3 so prikazane vrednosti tališč in temperatur T_g za nekatere materiale.

Tabela 7.3. Temperatura tališča (T_t) in temperatura steklastega prehoda (T_g) za nekatere silikatne in polimerne materiale.

Material	$T_t/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
kvarčno steklo	1720	~1200
okensko steklo	900	540
borosilikatno steklo	1000	570
polietilen	110...140	-68
PVC	80...160	75
naravni kavčuk	-	-40...+20

7.2.1 Sestava stekel

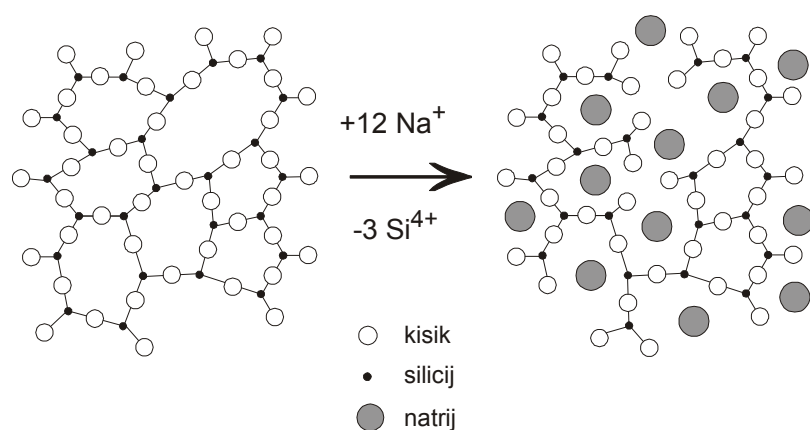
Omenili smo že, da so stekla sestavljena iz oksidov. Glede na vlogo, ki jo imajo v strukturi stekla, okside razdelimo v tri skupine: *tvorce mreže* (network formers), *intermediatorje* in *modifikatorje mreže* (network modifiers) (tabela 7.4).

Tvorci mreže so oksidi, ki lahko samostojno tvorijo steklo. Primer je SiO_2 , katerega amorfno strukturo smo že obravnavali na sliki 7.1 (b). Amorfna struktura tvorcev mreže ima precej velike praznine, ki jih običajno zapolnijo kationi alkalijskih ali zemljoalkalijskih oksidov. Na sliki 7.9 je shematsko prikazana sprememba amorfne strukture SiO_2 potem, ko smo mu dodali

natrijev oksid. Zaradi ohranitve električne nevtralnosti materiala moramo pri uvedbi 4 Na⁺ kationov hkrati odstraniti 1 Si⁴⁺ ion. Odstranitev silicijevega iona pa ima za posledico prekinitev tridimenzionalne silikatne mreže na tem mestu. Zato alkalijske, zemljoalkalijskih in sorodne okside imenujemo tudi modifikatorji mreže. Ker ima dodatek modifikatorjev mreže za posledico odstranitev določenega števila silicijevih kationov, postanejo vezi v osnovni strukturi stekla v povprečju šibkejše, zmanjša se viskoznost, poveča pa se kemijska reaktivnost (t.j. zmanjša se kemijska odpornost). Zaradi zmanjšane viskoznosti je modificirana stekla pri dani temperaturi lažje oblikovati.

Tabela 7.4. Oksidacijsko in koordinacijsko število ter relativna jakost vezi za nekatere tipične tvorce, modifikatorje in intermedijatorje stekel.

Oksid	Oksidacijsko število kationa	Koordinacijsko število kationa	Jakost vezi (relativne vrednosti)
<i>Tvorci mreže</i>			
SiO ₂	4	4	106
B ₂ O ₃	3	3	119
<i>Modifikatorji</i>			
Na ₂ O	1	6	20
K ₂ O	1	9	13
Li ₂ O	1	4	36
CaO	2	8	32
MgO	2	6	37
BaO	2	8	33
<i>Intermedijatorji</i>			
Al ₂ O ₃	3	4	90
Al ₂ O ₃	3	6	60
PbO	2	2	73
PbO ₂	4	6	39



Slika 7.9. Sprememba silikatne strukture pri dodatku NaO (shematski prikaz v dveh dimenzijah).

Nekateri dodani kationi ne zasedejo praznin, temveč v osnovni tridimenzionalni mreži zamenjajo Si^{4+} ion. V tem primeru ustrezne okside (glej tabelo 7.4) imenujemo *intermediatorji*. Različna vloga tvorcev, intermediatorjev in modifikatorjev pri tvorbi strukture stekel stekel postane še bolj očitna, če primerjamo jakost vezi med kationom in kisikom v danem oksidu: pri tvorcih je jakost teh vezi največja, pri modifikatorjih pa najmanjša.

7.2.2 Pomembnejša komercialna stekla

Sestava pomembnejših komercialnih silikatnih stekel je prikazana v tabeli 7.5.

- Kvarčno steklo je zelo čist SiO_2 . Ker ne vsebuje modifikatorjev mreže, je kemijsko odporno do temperatur nad 1000°C . Ima majhen temperaturni razteznostni koeficient, zato tudi pri hitrem ohlajanju ne počí.
- Borosilikatna stekla (na primer Pyrex) vsebujejo 2 tvorca mreže: SiO_2 in B_2O_3 . Majhen odstotek dodanih modifikatorjev predstavlja kompromis, ki omogoča relativno lahko obdelovanje in ohranja dobro odpornost končnega produkta.
- Največji delež v produkciji stekla predstavlja okensko steklo in steklo za steklenice (container).
- Glazure so steklene prevleke na keramičnih izdelkih.
- Emajli so steklene prevleke na kovinah, katerih glavna vloga je zaščititi površino kovine pred korozijo.

Tabela 7.5. Sestava tipičnih komercialnih silikatnih stekel.

Steklo	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	ZnO	PbO	drugo
Kvarčno	100									
borosilikatno	76	13	4	5	1					1
Okensko	72		1	14	8	4				1
steklenice	73		2	14	10					1
fiber-glass	54		15		22					1
Glazura	60		16		7		11	6		
bakreni emajl	34	3	4				17		42	

7.3 STEKLO - KERAMIKA

Snovi, ki jih imenujemo s skupnim imenom *steklo-keramika*, so v osnovi stekla, ki jih temperaturno obdelamo na tak način, da iz popolnoma amorfne nastane pretežno kristalinična struktura. Proces je spontan, saj je ravnotežna struktura vselej kristalinična (glej poglavje stekla, slika 1). Končni produkt je sestavljen iz okoli 90% kristalinične snovi, preostali amorfni material pa se razporedi po mejah med zrni. Zaradi take mikrostrukture je steklo-keramika praktično brez por. Zrna so običajno reda velikosti od 0.1 do $1.0 \mu\text{m}$. Zaradi odsotnosti por ima steklo-keramika zelo dobre mehanske lastnosti, zaradi nizkega temperaturnega razteznostnega koeficienta pa je odporna na hitre temperaturne spremembe.

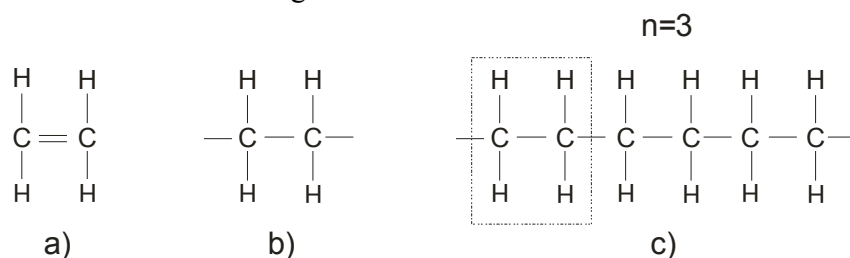
Fino zrnatost stekla-keramike dosežemo z dodatki oksidov (na primer TiO_2) v obliki zelo majhnih, a številnih zrn, ki služijo kot nukleacijska jedra. Hitrost nukleacije je zato hitra, nastane veliko število majhnih zrn primerljivih dimenzij. Če nukleacijskih jeder ne bi dodali, bi prišlo do preferenčne nukleacije na majhnem številu energijsko najugodnejših mest, kar bi imelo za posledico grobo zrnat material s precej slabšimi mehanskimi lastnostmi. V tabeli 7.6 je navedenih nekaj tipičnih sestav komercialnih steklo-keramičnih produktov.

Tabela 7.6. Tipična sestava steklo-keramičnih produktov.

Steklo-keramika	SiO_2	Li_2O	Al_2O_3	MgO	ZnO	B_2O_3	TiO_2	P_2O_5
$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	74	4	16				6	
$\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$	73	11		7		6		3
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	65		19	9			7	

8 POLIMERNI MATERIALI

Molekule, ki so sestavljene iz velikega števila gradnikov (atomov, ionov), imenujemo s splošnim izrazom *makromolekule*. *Polimeri* so snovi, ki so zgrajene iz takih makromolekul, v katerih se določena strukturna enota (iz majhnega števila gradnikov) velikokrat ponovi. Strukturna enota polimerov se imenuje “*mer*”. Meri so med seboj povezani s kovalentnimi vezmi, molekule pa s sekundarnimi kemijskimi vezmi (van der Waalsova, vodikova vez ipd.). Molekule polimerov običajno vsebujejo med 1000 in 100 000 gradnikov, tipična molekulska masa znaša med 10^4 in 10^6 g/mol.



Slika 8.1. a) Molekula etena. b) Etilenski radikal. c) Polietilen (n=3).

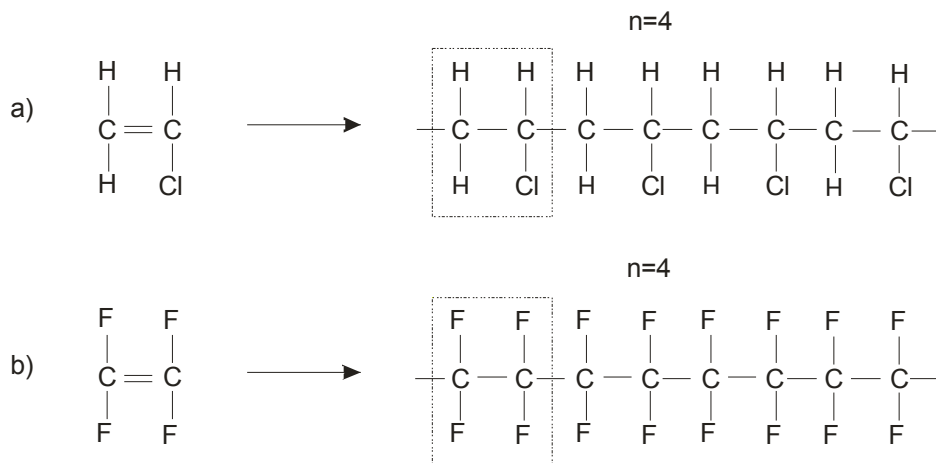
Nastanek polimerov iz merov najlažje prikažemo na najpreprostejšem primeru: polietenu (polietilenu). Na sliki 8.1 (a) je prikazana molekula etilena (etena). Če se dvojna vez med ogljikoma pretrga, nastane etilenski radikal (slika 8.1 (b)). Povezava “n” etilenskih radikalov vodi do nastanka polietilena s *stopnjo polimerizacije* “n” (slika 8.1 (c)). Z naraščajočim “n” se spreminjajo lastnosti polietilena. Eten (monomer) je na primer plin z vreliščem -105°C . Če je “n” med 3 in približno 8, je ustrezen polietilen pri sobni temperaturi tekoč. Ko je “n” nad 10, je polietilen voskast, nad 1000 pa postane pravi trden material, ki ima tipične lastnosti polimerov.

Če za izhodišče namesto etena izberemo drugo molekulo, dobimo polimer z drugačno sestavo; na primer iz vinila dobimo polivinil, iz tetrafluoroetena dobimo politetrafluoroetilen (teflon) ipd. (glej sliko 8.2).

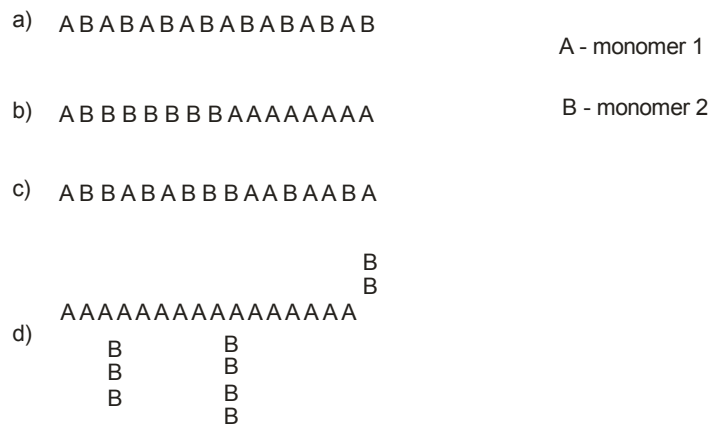
Če za izhodišče vzamemo dva ali več različnih monomerov, se končni produkt polimerizacije imenuje *kopolimer*. Glede na razpored monomerov v molekuli ločimo med izmenjajočimi se (alternirajočimi) kopolimeri, blok kopolimeri, naključnimi kopolimeri in kopolimeri s pripajanjem (graft) (slika 8.3).

Glede na obliko posamezne polimerne molekule ločimo med

- linearnimi
 - razvejanimi in
 - zamreženimi
- polimeri (slika 8.4).



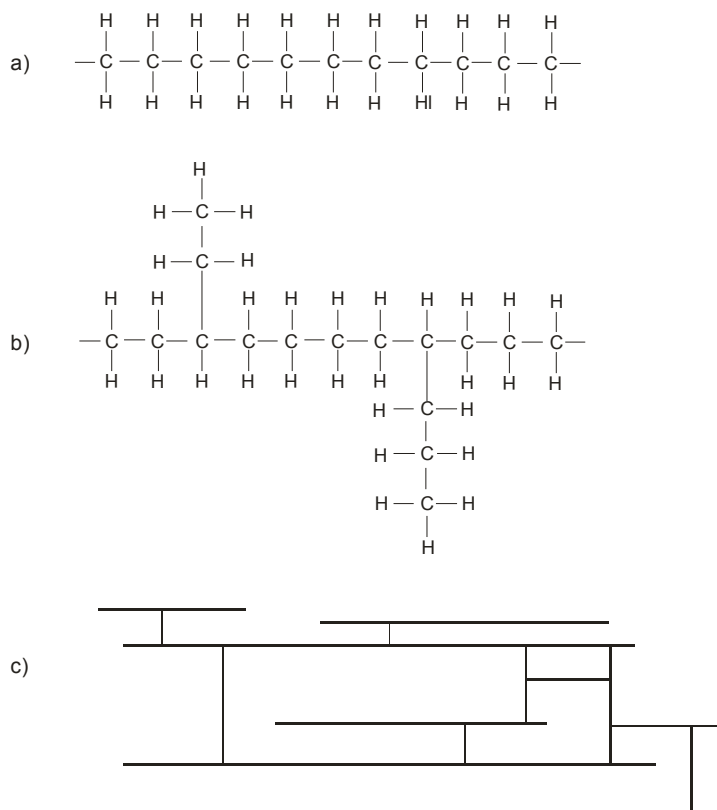
Slika 8.2. a) Vinil (levo) in polivinil (desno). b) Tetrafluoroeten (levo) in politetrafluoroeten (teflon) (desno).



Slika 8.3. Vrste kopolimerov glede na razpored monomerov. a) Izmenjajoči se (alternirajoči), b) blok, c) naključni in d) kopolimer s pripajanjem (graft).

8.1 Polimerizacija

Navajamo eno od možnih definicij *polimerizacije*: Polimerizacija je proces, pri katerem z združitvijo dveh ali več monomerov nastane molekula z enako sestavo, kot jo imajo monomeri, njena molekulska masa pa je enaka celoštevilčnemu mnogokratniku molekulskih mas izhodnih monomerov.

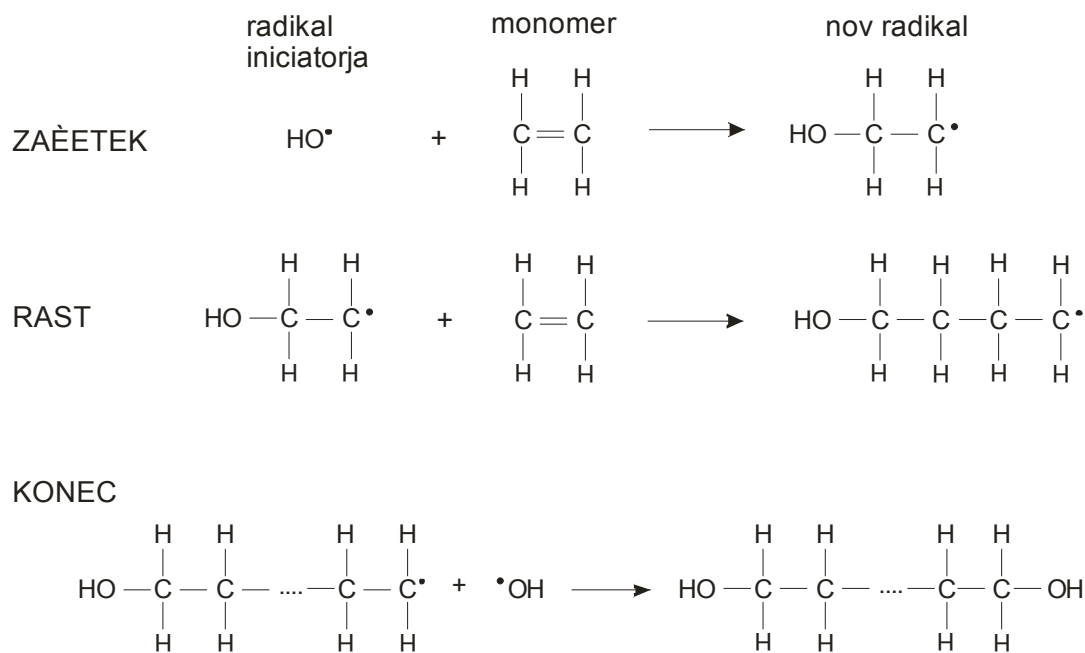


Slika 8.4. Vrste polimerov glede na obliko polimerne molekule. a) Linearni, b) razvejani in c) zamreženi.

V splošnem obstajata dve vrsti polimerizacije: *verižna (adicijska)* in *stopenjska (kondenzacijska)*.

Verižno polimerizacijo običajno sproži posebna snov, ki jo dodamo monomerom in jo imenujemo iniciator. Primeri iniciatorjev so: amonijev persulfat, azobis-izobutilnitril, benzoil peroksid itd. Iniciator najprej razpade na dva ali več radikalov. Radikal iniciatorja reagira z monomerom, pri čem nastane nov radikal, ki je poleg iz iniciatorja sestavljen tudi iz monomera. Novi radikal reagira z naslednjim monomerom itd. (slika 7.5). Verižna polimerizacija je zelo hitra (tipičen čas, v katerem poteče = 1 ms).

Pri stopenjski polimerizaciji monomeri zreagirajo na tak način, da se pri tem sprosti tretja snov (pogosto voda). Reakcija je postopna, najprej zreagirata dva monomera, nato nastali dimer zreagira z naslednjim monomerom itd. Ker se izloča določena snov, se sestava polimera nekoliko razlikuje od sestave monomerov. Primeri polimerov, ki nastanejo s stopenjsko polimerizacijo so: poliestri, poliamidi (najloni), polisiloksani (silikoni) itd.

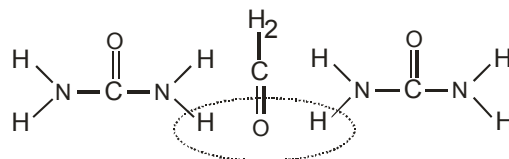
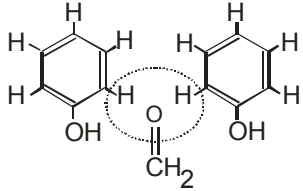
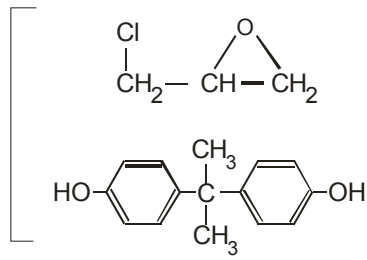
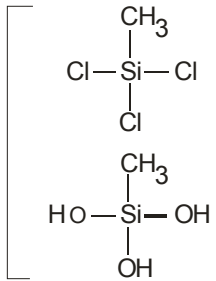


Slika 8.5. Primer verižne polimerizacije.

8.2 Struktura, mikrostruktura in mehanske lastnosti polimerov

Polimeri so lahko kristalinični, amorfni, lahko pa so tudi samo delno kristalinični (semikristalinični). Razlika med kristalinično in amorfno strukturo linearnega polimera je shematsko prikazana na sliki 8.6. S slike je razvidno, da posamezne polimerne verige niso ravne, temveč vsaj v določenem segmentu ukrivljene, in sicer tako v amornem kot v kristaliničnem stanju. Ukrivljanje je posledica rotacij okoli C-C vezi (slika 8.7 (b)). Pri dani temperaturi zaradi termične energije nenehno prihaja do rotacij. Zato v ravnotežju verige v povprečju niso ravne.

Sposobnost ukrivljanja verig ima velik vpliv na mehanske lastnosti polimerov. Če linearni polimer natezno obremenimo, se del ukrivljenih verig delno ali v celoti zravna; ko natezna obremenitev popusti, se molekule spet ukrivijo - odtod elastične lastnosti linearnih polimerov. Razvejane in zamrežene polimere je zaradi stranskih povezav med verigami precej težje raztegniti, zato so praviloma manj elastični oziroma celo neelastični. Zelo znan primer zmanjšanja elastičnosti zaradi zamreženja je vulkanizacija gume (slika 8.8).

Ime polimera	Monomer	Uporaba
Aminoplasti		lepila v lesni industriji, impregnacija in obdelava papirja, tekstila, usnja, laki, barve, stikala, pene za izolacijo
Fenolformaldehidne smole		vtičnice, telefoni, volani, držala, veziva za vezane plošče in laminatne, pene za izolacijo, plošče za tiskano vezje
Epoksidne smole		laki za antikorozivno zaščito avtomobilov, notranja prevleka pločevink, dvokomponentna lepila (Araldit, UHU), veziva, laminati, konstrukcije
Poliuretani (tudi termoplasti)	$\text{OCN} - \text{R}_1 - \text{NCO} + \text{HO} - \text{R}_2 - \text{OH}$	pene, elastomeri, vlakna
Silikoni		lepila, elastomeri, hidravlične tekočine, emajli

Slika 8.9. Primeri duromerov.

8.2.2 Termoplasti (plastomeri)

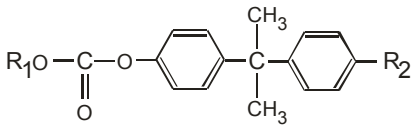
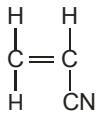
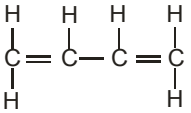
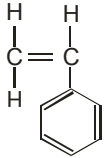
Termoplasti so polimeri, ki pri segrevanju postanejo mehki, pri kasnejšem ohlajanju pa ponovno postanejo trdi. Prehod trdo-mehko se običajno ponavlja tudi pri večkratnem segrevanju in ohlajanju. Termoplastične lastnosti imajo predvsem linearni polimeri. Pri segrevanju termična energija prevlada nad energijo sekundarnih vezi, zato verige že pri majhni obremenitvi (pri majhni dodatni energiji) zlahka drsijo ena preko druge. V poglavju "Sekundarne vezi" smo videli, da so van der Waalove vezi reda velikosti 1-10 kJ/mol. Po drugi strani lahko hitro izračunamo, da termična energija $R \cdot T$ že pri 100°C znaša okoli 3

kJ/mol , torej postane primerljiva z energijo van der Waalsovih vezi. Dejansko obstaja mnogo polimerov, ki postanejo plastični pri okoli 100°C ali celo pri nižji temperaturi.

Nekaj primerov termoplastov je prikazanih na sliki 8.10.

Ime polimera	Monomer	Uporaba
Polietilen	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	filmi, vlakna, niti, posode, sodi, steklenice, cevi, pipe, prevleke žic in kablov, pene, voski, termolepila
Polivinil klorid	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	gradbeništvo, talne obloge konstrukcije (fasade, okna, rolete, strehe), pakiranje, električne izolacije, igrače
Polipropilen	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ohišja za TV, zaboji, letalska, avtomob. oprema, medicinski pribor (steklenice), plošče, folije, filmi, vlakna, cevi
Polistiren	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	pakiranje, deli elektr. aparatov, notranjost hladilnikov, telefoni, deli sesalcev, izolatorji, nosilci tuljav, ohišja za ure, fotoaparate
Politetrafluoroetilen (teflon)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	cevi, obloge, črpalke (odporne proti kemikalijam), ležaji, tesnila, protetika, vesoljska tehnika, elektroizolacija, obloge posod
Polimetakrilat	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	organsko steklo (reklame, ure, aparati), zobna protetika, obloge v gradbeništvu, cevi
Poliestri	$\text{HO}-\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}-\text{O}-\text{H} \quad \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$	magnetni trakovi, vlakna, filmi
Nylon (poliamidi)	$\text{H}-\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_6-\text{N}-\text{H} \quad \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{(CH}_2\text{)}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$	tekstilna vlakna (Nylon, Perlon), konstrukcije, nova vlakna (Kevlar), deli strojev, avtomobilov (

(nadaljevanje na naslednji strani)

Ime polimera	Monomer	Uporaba
Polikarbonati		strešni elementi, zasteklitev, armaturne plošče v avtu, v fotografski tehniki, releji, v medicini
ABS		akrilonitril (graft)
		butadien (veriga)
		stiren (graft)
		ohišja aparatov, telefoni, sesalci za prah, kopirni stroji, dia projektorji, fotoapatrati, magnetofoni, gramofoni, avtomobilski deli, obloge v avtobusih, vlakih, letalih, igrače, kovčki

Slika 8.10. Primeri termoplastov.

Pri ohlajanju taline termoplasta pride do povsem analognih pojavov, kakršne smo obravnavali pri ohlajanju taline silikatov. Pri ravnotežnem ohlajanju termoplasti pri temperaturi tališča T_t kristalizirajo (entropija, volumen, entalpija, lomni indeks se skokovito zmanjšajo). Pri neravnotežnem ohlajanju se talina termoplasta podhladi, entropija, volumen, itd. se enakomerno manjšajo do temperature T_g , ko polimerne molekule postanejo toge, t.j. ne morejo se več translacijsko premikati, rotirati itd. Zato se pri temperaturah, nižjih od T_g , prej navedene veličine manjšajo precej počasneje kot nad T_g .

Na osnovi znanih T_t in T_g vrednosti za dani termoplast lahko torej sklepamo o nekaterih njegovih lastnostih. Običajno nas zanima predvsem relacija med T_g in T_t ter lastnostmi pri sobni temperaturi, pri kateri materiale najbolj pogosto uporabljamo. Iz ugotovitev v prejšnjem odstavku lahko skonstruiramo naslednja "pravila":

1. Če sta tako T_t kot T_g nižji od sobne temperature, je dani polimer tekoč.
2. Če je T_t višja, T_g pa nižja od sobne temperature, je polimer bodisi podhlajena talina bodisi kristaliničen.
3. Če sta tako T_t kot T_g višja od sobne temperature ima dani polimer lastnosti, podobne steklu (je krhek, trd itd.).

Posebej zanimiv je primer, naveden pod točko 2., z lastnostmi podhlajene taline, ki v sebi združuje mehanske lastnosti tako taline kot trdne snovi. Te lastnosti obravnavamo pod naslovom viskoelastična deformacija.

8.2.3 Viskoelastična deformacija (korelacija z elastičnostjo, anelastičnostjo in viskoznostjo)

Če podhlajeno talino počasi natezno obremenimo, se ta najprej hitro raztegne za določeno vrednost, nato pa se polagoma razteza do velikih raztezkov. Začetni raztezek je posledica elastičnih, nadaljnji pa anelastičnih in viskoznih lastnosti amorfne taline. Elastičnost, anelastičnost in viskoznost materiala lahko ponazorimo z nadomestnimi shemami, v katerih nastopajo različne kombinacije dveh elementov: vijačne vzmeti in hidravličnega elementa (slika 8.11, desna stran):

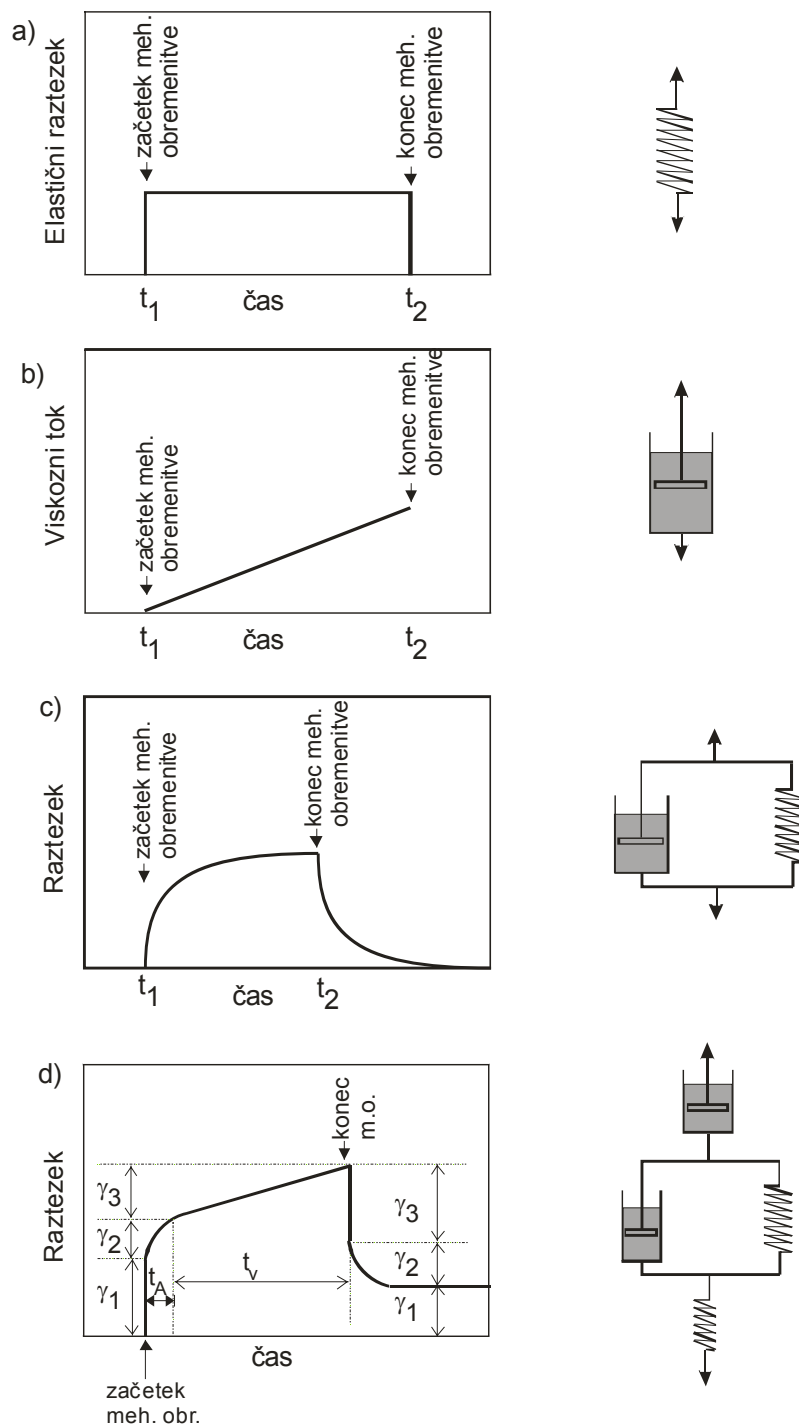
1. *Elastične* lastnosti opišemo z nadomestno shemo, v kateri nastopa le vzmet. Raztezek sledi obremenitvi hipoma oziroma tako hitro, da z običajnimi metodami ne moremo določiti časa, ki je pretekel od trenutka, ko uporabimo strižno (ali natezno) napetost do trenutka, ko se je vzmet raztegnila za dano vrednost (slika 8.11 (a)).

2. *Viskozne* lastnosti opišemo s hidravličnim elementom (slika 8.11 (b)). Pri stalni strižni napetosti raztezek γ sorazmeren s časom t .

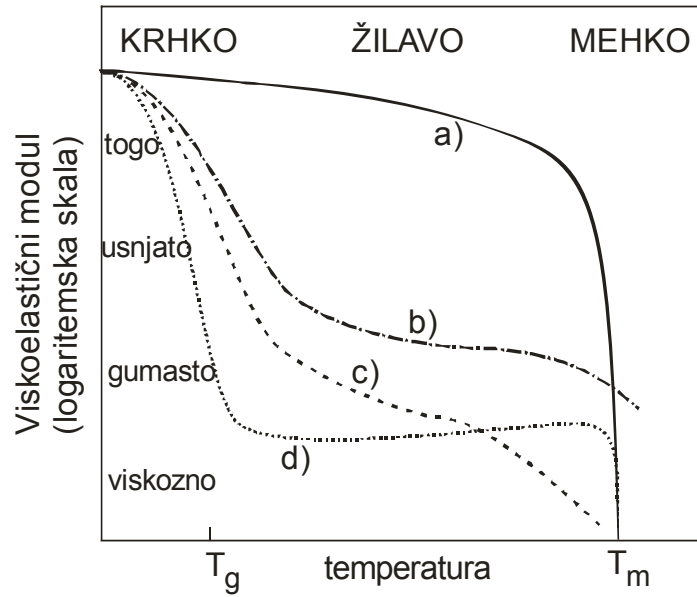
3. *Anelastične lastnosti* lahko opišemo z nadomestno shemo, v kateri sta vzmet in hidravlični element postavljena vzporedno (slika 8.11 (c)). Za tako shemo ugotovimo naslednji značilnosti: a) raztezek vzmeti je vedno enak raztezkju hidravličnega elementa in b) celotna strižna napetost τ se porazdeli na delež, ki deluje na vzmet, τ_1 , in na delež, ki deluje na hidravlični element, τ_2 .

4. Viskoelastične lastnosti polimerov oziroma drugih podhlajenih talin predstavimo z nadomestno shemo na sliki 8.11 (d). Celotni raztezek je enak vsoti raztezkov posameznih serijskih prispevkov. Istočasno z obremenitvijo se material elastično raztegne za γ_1 . Nato se material v času t_A raztegne zaradi anelastične deformacije γ_2 . Po času t_A nastopi časovno obdobje t_v , znotraj katerega se material razteza le še zaradi viskoznosti.

Ker se s spreminjanjem raztezka spreminja mehanizem, po katerem pride do raztezanja, je smiselno uvesti posebno veličino, ki povezuje te mehanizme. Taka veličina je viskoelastični modul, ki ga definiramo kot razmerje med celotno strižno obremenitvijo celotnim raztezkom podhlajene taline. Na sliki 8.12 so prikazani viskoelastični moduli v odvisnosti od temperature za različne tipe polimernih materialov. Oblika krivulj je podobna za vse navedene primere, razen za kristalinični polimer. Pod T_g imajo vsi materiali zelo velik viskoelastični modul, kar pomeni, da so togi in krhki - podobni steklu. Pri srednjih temperaturah (okvirno $T_g < T < T_t$) ima polimer anelastične lastnosti. Pri $T > T_t$ so polimeri viskozni. S slike 8.11 (a) je razvidno, da kristalinični polimeri nimajo anelastičnega področja. Nad T_g viskoelastični modul polikristaliničnega polimera rahlo pada, pri T_t pa naglo pade v področje viskoznosti. Podobne krivulje dobimo za druge polikristalinične materiale in tudi kovine.



Slika 8.11. Odvisnost raztezka od časa po obremenitvi materiala za: a) elastičen material, b) viskozen material, c) anelastičen material in d) viskoelastičen material. Na desni so podane ustrezne nadomestne sheme.



Slika 8.12. Viskoelastični modul kot funkcija temperature za: a) kristaliničen, b) zamrežen, c) amorfen polimer in d) elastomer.

8.2.4 Elastomeri

S slike 7.12 (d) je razvidno, da obstajajo polimeri, katerih viskoelastični modul je v anelastičnem področju (med T_g in T_t) še posebej majhen. Ti materiali se torej močno raztezajo že pri majhni mehanski napetosti. Pravimo jim elastomeri. Primeri so naravne in sintetične gume.