

**Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani  
Kemijski inštitut, Ljubljana**

# **UVOD V ZNANOST O MATERIALIH ZA INŽENIRJE**

Učbenik za dodiplomske študente Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Fakultete  
za fiziko in Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani

**Miran Gaberšček, Janko Jamnik, Stane Pejovnik**

Ljubljana, 2008

## UVOD V ZNANOST O MATERIALIH ZA INŽENIRJE

Nerecenziran učbenik za dodiplomske študente Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo,  
Fakultete za fiziko in Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani

Izdajatelj in založnika:

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani in Kemijski inštitut, Ljubljana

Pisci besedil: Miran Gaberšček, Janko Jamnik, Stane Pejovnik

© Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani in  
Kemijski inštitut, Ljubljana

CIP - Kataložni zapis o publikaciji  
Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana

620.1/.2(075.8)

GABERŠČEK, Miran

Uvod v znanost o materialih za inženirje : [učbenik za  
dodiplomske študente Fakultete za kemijo in kemijsko  
tehnologijo,  
Fakultete za fiziko in Naravoslovnotehniške fakultete  
Univerze v

Ljubljani] / Miran, Gaberšček, Janko Jamnik, Stane  
Pejovnik. -

Ponatis. - Ljubljana : Kemijski inštitut : Fakulteta za  
kemijo in  
kemijsko tehnologijo, 2008

ISBN 978-961-6104-11-1 (Kemijski inštitut)

1. Jamnik, Janko 2. Pejovnik, Stane

238179584

# **UVOD V ZNANOST O MATERIALIH ZA INŽENIRJE**

Učbenik za dodiplomske študente Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Fakultete  
za fiziko in Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani

**Miran Gaberšček, Janko Jamnik, Stane Pejovnik**

Ljubljana, 2008

ISBN 978-961-6104-11-1



9 789616 104111

# KAZALO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | ZGRADBA SNOVI.....   | 4  |
| 1.1   | Atom .....   | 4  |
| 1.1.1 | Thomsonov model atoma .....  | 4  |
| 1.1.2 | Rutherfordov model atoma.....  | 4  |
| 1.1.3 | Bohrov model atoma .....   | 5  |
| 1.1.4 | Preverjanje Bohrovega modela atoma.....  | 6  |
| 1.1.5 | Kvantno mehanska razlaga zgradbe atoma .....   | 7  |
| 1.1.6 | Zgradba polielektronskih atomov .....  | 11 |
| 1.1.7 | Nekatere fizikalne lastnosti elementov.....  | 14 |
| 1.2   | Kemijska vez .....   | 15 |
| 1.2.1 | Mehanistična obravnava ionske vezi.....  | 16 |
| 1.2.2 | Mehanistična obravnava kovalentne vezi.....  | 21 |
| 1.2.3 | Kvantno mehanska obravnava kovalentne (in ionske) vezi .....                                       | 22 |
| 1.2.4 | Kovinska vez .....   | 24 |
| 1.2.5 | Izolatorji in polprevodniki .....  | 27 |
| 1.2.6 | Hibridizacija .....  | 29 |
| 1.3   | Sekundarne vezi.....   | 30 |
| 2     | Razporeditev osnovnih gradnikov trdne snovi v prostoru - kristalne strukture, mikrostruktura ..... | 34 |
| 2.1   | Kristalna struktura monokristalov .....  | 35 |
| 2.1.1 | Mrežne lege, kristalne smeri, kristalne ravnine (Millerjevi indeksi).....                          | 38 |
| 2.1.2 | Kristalna struktura kovin .....  | 40 |
| 2.1.3 | Gostota elementov (v trdnem stanju) in atomski radij .....   | 44 |
| 2.1.4 | Osnovne celice nekaterih spojin.....   | 44 |
| 2.2   | Kristalna struktura polikristaliničnih snovi .....   | 46 |
| 2.2.1 | Tvorba kali (nukleacija) in rast zrn iz taline.....  | 47 |
| 2.2.2 | Mikrostruktura .....   | 49 |
| 2.2.3 | Primerjava nekaterih značilnosti monokristalov in polikristaliničnih snovi                         | 49 |
| 2.3   | Napake v kristalni strukturi .....   | 50 |
| 2.3.1 | Točkaste napake .....  | 50 |
| 2.3.2 | Linijske in planarne napake.....   | 52 |
| 2.4   | DIFUZIJA V TRDNEM.....   | 53 |
| 3     | Mehanske lastnosti snovi.....  | 59 |
| 3.1   | Atomistična razlaga elastične deformacije .....  | 61 |
| 3.2   | Plastična deformacija.....   | 64 |
| 3.2.1 | Mehanizem plastične deformacije .....  | 66 |
| 3.3   | Definicije nekaterih mehanskih lastnosti.....  | 68 |
| 3.4   | Primeri krivulj <i>natezna napetost - relativni raztezek</i> za različne materiale ...             | 70 |
| 4     | Fazni diagrami .....   | 71 |
| 4.1   | Komponenta, ravnotežje, faza, agregatno stanje, fazni diagram.....                                 | 71 |
| 4.2   | Dvo- ali večkomponentni sistemi .....  | 73 |
| 4.3   | Trdna raztopina.....   | 74 |
| 4.4   | Dvokomponentni fazni diagram .....   | 77 |
| 4.4.1 | Talilni diagram .....  | 77 |
| 4.4.2 | Popolna topnost v trdnem .....   | 78 |
| 4.4.3 | Popolna netopnost v trdnem .....   | 82 |
| 4.4.4 | Realni fazni diagram - delna topnost v trdnem.....   | 83 |
| 4.4.5 | Eitektoidni diagram .....  | 85 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.4.6 | Fazni diagram, kjer izhodiščni komponenti tvorita novo kemijsko spojino                        | 86  |
| 4.5   | Kinetika faznih transformacij .....  | 87  |
| 4.5.1 | Nukleacija in rast .....   | 87  |
| 4.5.2 | Diagrami TTT .....   | 89  |
| 5     | KOVINE - STRUKTURA IN LASTNOSTI .....  | 91  |
| 5.1   | ŽELEZO IN JEKLA .....  | 91  |
| 5.1.1 | Fazni diagram železo-ogljik .....  | 91  |
| 5.1.2 | Primerjava feritne in avstenitne strukture .....   | 93  |
| 5.1.3 | Ravnotežne mikrostrukture sistema Fe-C (zelo počasno ohlajanje avstenita oziroma taline) ..... | 95  |
| 5.1.4 | Razvoj mikrostrukture sistema Fe-C pri neravnotežnem ohlajanju avstenita                       | 97  |
| 5.1.5 | Primeri toplotnih obdelav jekel .....  | 100 |
| 5.1.6 | Mehanizem utrjevanja s hladno obdelavo jekel .....   | 101 |
| 5.1.7 | Legirana jekla .....   | 101 |
| 5.2   | ALUMINIJ IN ZLITINE .....  | 101 |
| 5.3   | BAKER IN ZLITINE .....   | 103 |
| 5.4   | OSTALE KOVINE .....  | 103 |
| 6     | KERAMIČNI MATERIALI .....  | 104 |
| 6.1   | Tradicionalna keramika .....   | 105 |
| 6.1.1 | Priprava keramičnih materialov .....   | 108 |
| 6.1.2 | Mehanizem sintranja v prisotnosti tekoče faze .....  | 110 |
| 6.2   | Steklo - amorfna keramika .....  | 113 |
| 6.2.1 | Sestava stekel .....   | 116 |
| 6.2.2 | Pomembnejša komercialna stekla .....   | 117 |
| 6.3   | STEKLO - KERAMIKA .....  | 118 |
| 7     | POLIMERNI MATERIALI .....  | 119 |
| 7.1   | Polimerizacija .....   | 120 |
| 7.2   | Struktura, mikrostruktura in mehanske lastnosti polimerov .....                                | 122 |
| 7.2.1 | Duroplasti (duromeri) .....  | 124 |
| 7.2.2 | Termoplasti (plastomeri) .....   | 125 |
| 7.2.3 | Viskoelastična deformacija (korelacija z elastičnostjo, anelastičnostjo in viskoznostjo) ..... | 127 |
| 7.2.4 | Elastomeri .....   | 130 |
| 8     | ELEKTRIČNE LASTNOSTI MATERIALOV .....  | 131 |
| 8.1   | Dielektriki in prevodniki .....  | 131 |
| 8.2   | Dielektriki .....  | 131 |
| 8.2.1 | Vrste dielektrične polarizacije .....  | 131 |
| 8.2.2 | Dielektrik v homogenem stacionarnem električnem polju .....                                    | 134 |
| 8.2.3 | Dielektrik v izmeničnem električnem polju .....  | 135 |
| 8.2.4 | Dielektrične izgube .....  | 136 |

# 1 ZGRADBA SNOVI

## 1.1 Atom

Danes poznamo več milijonov različnih snovi. Podrobnejše raziskave teh snovi pokažejo, da so skoraj vse sestavljene iz omejenega števila enostavnejših snovi. Še več, z ustrezno kemijsko reakcijo lahko praktično vsako snov razstavimo na njene enostavnejše komponente. Na osnovi mnogih poskusov so kemiki ugotovili, da 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. Zgradba atoma vpliva na mnoge lastnosti ustreznega elementa in posredno tudi na snovi, ki vsebujejo ta element.

### 1.1.1 Thomsonov model atoma

Pred okoli 200 leti so Charles Augustin de Coulomb (1736-1806), Alessandro Giuseppe Volta (1745-1827), Michael Faraday (1791-1867) in drugi začeli sistematsko proučevati električne pojave v snovi, kot so elektrostatski privlak oziroma odboj, elektroliza in podobno. Privlačne in odbojne sile so pripisali majhnim delcem v snovi - pozitivnim in negativnim nabojem. Enako nabiti delci se odbijajo, nasprotno nabiti pa privlačijo. Eden prvih, ki je ugotovil, da so naboji sestavni deli atomov, je bil John Joseph Thomson, ki je leta 1899 pokazal, da svetloba pod določenimi pogoji iz atomov kovine izbija negativne delce<sup>1</sup>, ki jih je imenoval elektroni. Na osnovi znanih eksperimentalnih podatkov je Thomson postavil približno tak model atoma: pozitivni naboji so trdne krogle, 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 Maxwelllovo elektrodinamiko. Slednja je namreč napovedovala, da bi zaradi pospešenega gibanja (nihanja, kroženja) elektroni morali izgubljati energijo in zgradba atoma bi se sčasoma porušila.

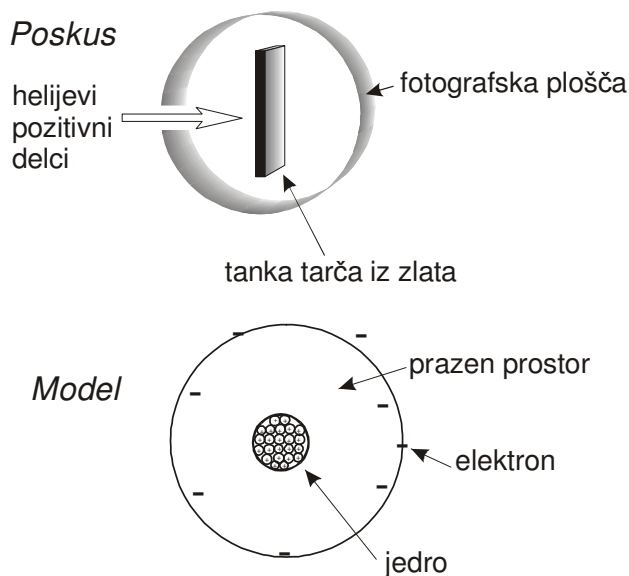
### 1.1.2 Rutherfordov model atoma

Leta 1911 je Ernest Rutherford napravil poskus, ki naj bi pokazal, kakšen je dejanski razpored nabojev v atomu (slika 1.1). Uporabil je tanko tarčo iz zlata, jo obdal s fotografskim filmom in obstreljeval s pozitivno nabitimi helijevimi delci, ki jih imenujemo tudi žarki  $\alpha$ . 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

---

<sup>1</sup> Ta pojav, ki ga imenujemo fotoefekt, je že leta 1887 odkril Heinrich Hertz, vendar je bil Thomson prvi, ki je fotoefekt povezal z zgradbo atoma.

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  $\alpha$  (te žarke, ki smo jih prej označili kot helijevi pozitivni delci, zdaj lahko definiramo kot jedra helijevih atomov).



Slika 1.1. Rutherfordov poskus, ki je dokazal, da je v atomu veliko praznega prostora, ter shematski prikaz Rutherfordovega modela atoma.

### 1.1.3 Bohrov model atoma

Na osnovi Rutherfordovega in še nekaterih poskusov, je Niels Bohr leta 1913 postavil nov model atoma (slika 1.2). Model sestoji iz trditev, ki jih Bohr ni mogel neposredno dokazati, in jih zato imenujemo tudi postulati<sup>2</sup>:

1. Elektron (negativno nabit delec) kroži okoli pozitivno nabitega jedra brez izgube energije. Krožni tiri imajo lahko samo točno določen radij.
2. Vrtilna količina krožečega elektrona je mnogokratnik kvantne enote  $h/2\pi$ :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

kjer je  $m$  masa elektrona,  $v$  njegova hitrost,  $r$  radij krožne tirnice, in  $h$  Planckova konstanta ( $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js).

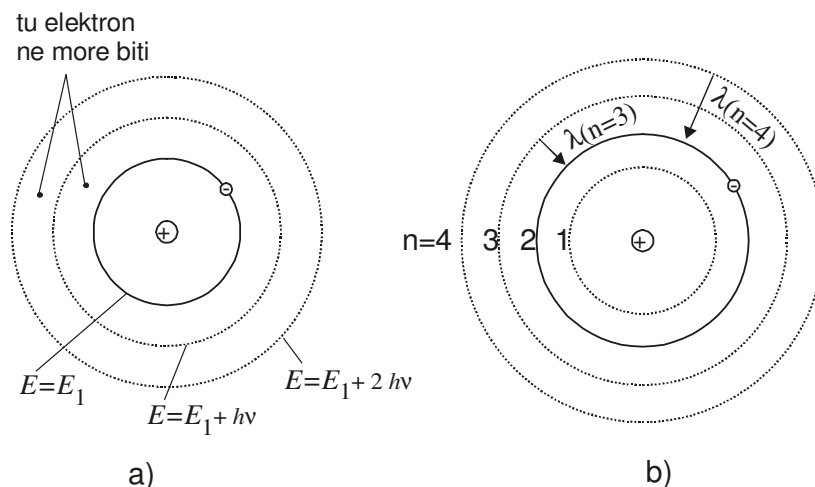
3. Če elektron prejme 1 kvant energije  $h \cdot \nu$  (pri čemer je  $\nu$  frekvenca prejete energije), preide na tirnico z večjim radijem. Ali z enačbo:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (1.2)$$

kjer sta  $E_2$  in  $E_1$  energiji elektrona na tirnici z večjim oziroma manjšim radijem. Če se elektron vrne na prvotno tirnico, pri tem odda enak kvant energije  $h \cdot \nu$ .

<sup>2</sup> postulat (lat. postulatatum = zahteva): trditev, ki ni dokazljiva, se pa zdi verjetna.

Pri prvem postulatu je presenetljivo to, da pri kroženju elektrona ni nikakršne izgube energije, pri tretjem pa, da se energija elektrona, in s tem radij krožnice, lahko spremeni samo skokoma (slika 1.2a).



Slika 1.2. a) Bohrov model atoma. b) Razlaga Balmerjevega spektra na osnovi Bohrovega modela atoma.

### 1.1.4 Preverjanje Bohrovega modela atoma

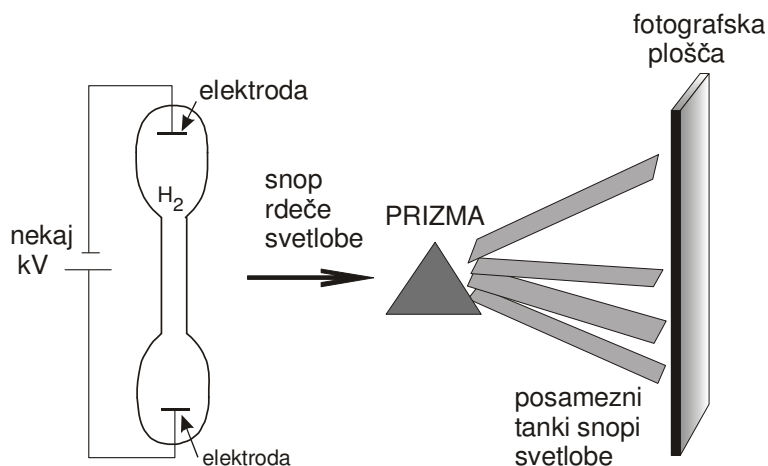
Čeprav je slonel na nedokazljivih trditvah, je Bohrov model kmalu postal splošno priznan, ker je uspešno razložil črtasti emisijski (sevalni) spekter vodikovega atoma. Če vodikovim atomom dodajamo energijo, na primer v obliki zunanega električnega polja, začnejo oddajati svetlobo (slika 1.3). Če del oddane (izsevane) svetlobe usmerimo skozi optično prizmo, dobimo na zaslonu za prizmo množico črt, od katerih vsaka ustreza točno določeni valovni dolžini v izsevani svetlobi. J. J. Balmer je pokazal, da valovno dolžino  $\lambda$  nekaterih črt lahko opišemo z enačbo:

$$\frac{1}{\lambda} = R_D \left[ \left( \frac{1}{2} \right)^2 - \left( \frac{1}{n} \right)^2 \right] \quad (1.3)$$

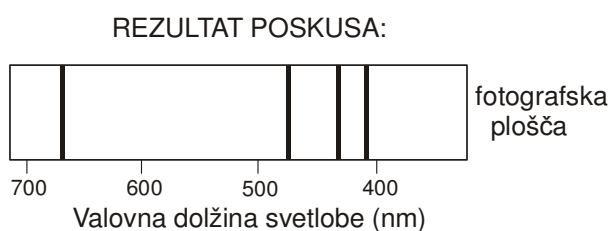
kjer je  $R_D$  Rydbergova konstanta in znaša  $1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ,  $n$  pa naravno število, večje od 2. Z uporabo Bohrovega modela atoma je bilo moč najti enostaven fizikalni pomen za Balmerjevo enačbo (slika 1.2b): vsaka črta, t.j. vsaka valovna dolžina v izsevani svetlobi, ustreza prehodu elektrona s tirnice z večjim na tirnico z manjšim radijem. V konkretnem primeru  $n$  v enačbi (1.3) pove številko tirnice, s katere je elektron prešel na tirnico številka 2 (odtod 2 v imenovalcu prvega člena na desni strani enačbe). Ker je bilo črt v spektru več kot jih je napovedala enačba (1.3), je Rydberg to enačbo posplošil tako, da je opisala prehode s katerekoli tirnice z večjim na katerokoli tirnico z manjšim radijem:

$$\frac{1}{\lambda} = R_D \left[ \left( \frac{1}{m} \right)^2 - \left( \frac{1}{n} \right)^2 \right] \quad (1.4)$$

kjer je  $m$  številka tirnice z manjšim radijem, zato mora veljati  $m < n$ . Parametra  $m$  oziroma  $n$  se imenujeta tudi glavno kvantno število.



GEISSLER-jeva oz.  
(PLUCKER-jeva) cev



Slika 1.3. Poskus, ki je potrdil pravilnost Bohrovih postulatov v primeru atoma vodika.

Bohrov model uspešno razloži spektre elementov oziroma ionov z enim samim elektronom, na primer  $H$ ,  $Ne^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$  itd., medtem ko spektrov elementov z več elektroni enačba (1.4) ne opiše več zadovoljivo. Če damo snov v magnetno polje, pride do odstopanj med Bohrovim modelom in eksperimentalnimi podatki že pri enoelektronskih atomih. Zato je Arnold Sommerfeld krožne tirnice v Bohrovem modelu nadomestil z eliptičnimi, pri čemer je poleg glavnega kvantnega števila moral uvesti še eno - tako imenovano stransko kvantno število. Kasneje so za zadovoljivo razlago spektrov alkalijskih kovin morali dodati še tretje (magnetno) in četrto (spinsko) kvantno število. Uvedba vedno večjega števila kvantnih parametrov je torej izhajala iz sprotnih popravkov 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.

### 1.1.5 Kvantno mehanska razlaga zgradbe atoma

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

#### 1.1.5.1 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 posameznega kvanta  $E$  je sorazmerna s frekvenco izsevane svetlobe  $\nu$ :

$$E = h\nu \quad (1.5)$$

kjer je  $h$  Planckova konstanta. Energija svetlobe (oziroma vsakega elektromagnetnega valovanja) s frekvenco  $\nu$  znaša torej lahko 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.

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.

#### 1.1.5.2 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  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.6)$$

Enačba (1.6) 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.).

#### 1.1.5.3 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.

#### 1.1.5.4 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 ( $\psi$ ). V naslednjem podpoglavju predstavljamo matematični zapis valovne funkcije in nekaj tipičnih rešitev, nato pa si bomo ogledali njihov fizikalni pomen.

### Valovna enačba in njene rešitve\*

Stacionarna (časovno neodvisna) valovna enačba za vodikov atom ima naslednjo obliko:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.7)$$

kjer je  $\psi \equiv \psi(x, y, z)$  valovna funkcija,  $x, y$  in  $z$  so prostorske koordinate,  $m$  masa,  $h$  Planckova konstanta,  $E$  celotna energija sistema in  $V$  potencialna energija.

Enačba (1.7) je homogena linearna parcialna diferencialna enačba drugega reda. Ker je  $\psi$  funkcija treh spremenljivk ( $x, y, z$ ), vsebuje rešitev tri neodvisne parametre, ki lahko zavzamejo le določene (diskretne) vrednosti. Po analogiji z diskretizacijo elektromagnetnega valovanja na kvante, imenujemo te parametre kvantna števila. Za razliko od Bohrovega modela in njegovih popravkov, kjer so bila kvantna števila postulirana, so v Schrödingerjevem modelu naravna posledica reševanja matematične enačbe.

Rešitev enačbe (1.7) je enostavnejša in si jo lažje grafično predstavljamo, če namesto kartezičnih uporabimo polarne koordinate ( $r, \Theta, \phi$ ). Navajamo rešitve za tri dovoljene vrednosti kvantnih števil  $n$  (glavno kvantno število),  $l$  (stransko kvantno število) in  $m_l$  (magnetno kvantno število):

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \quad \Psi(r, \Theta, \phi) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (1.8a)$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0 \quad \Psi(r, \Theta, \phi) = \left(\frac{1}{32\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos(\Theta) \quad (1.8b)$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 1 \quad \Psi(r, \Theta, \phi) = \left(\frac{1}{32\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin(\Theta) \cos(\phi) \quad (1.8c)$$

kjer je  $Z$  naboj jedra in  $a_0 = h^2/(4p^2 m e^2)$ . Veličina  $a_0$  ima enoto [m], njen fizikalni pomen pa je pri nekaterih rešitvah za  $\psi$  (glej sliko 1.4a) analogen radiju krožnice v Bohrovem modelu atoma. Zato  $a_0$  včasih imenujemo Bohrov radij.

Podobne rešitve bi lahko zapisali še za druge kombinacije kvantnih števil. Ta imajo lahko naslednje vrednosti:

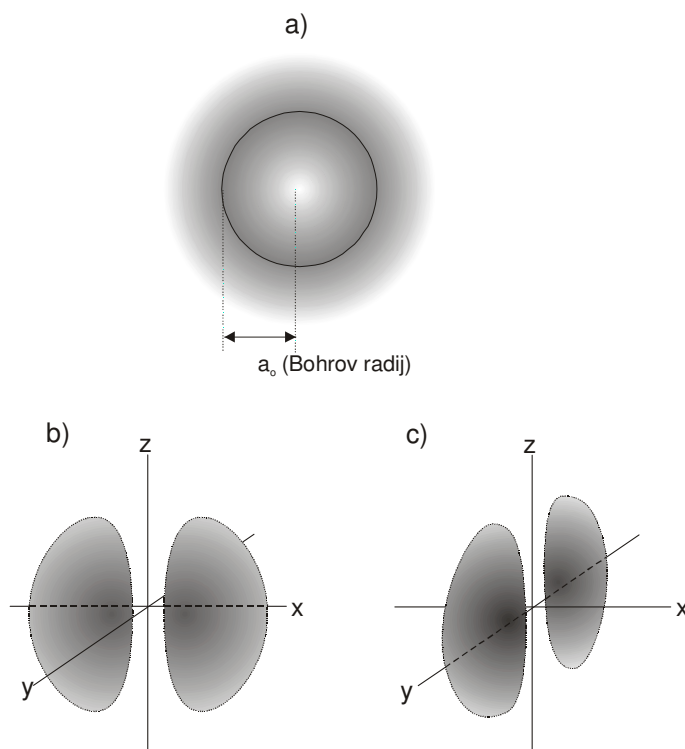
$$n: 1, 2, 3, \dots, n$$

$$l: 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_l: -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

## Fizikalni pomen valovne funkcije

Valovna funkcija  $\psi$  nima fizikalnega pomena. Če pa  $\psi$  kvadriramo in jo pomnožimo z elementom prostornine  $dV = 4\pi r^2 dr$ , dobimo izraz, ki je sorazmeren z verjetnostjo, da je elektron znotraj danega prostorninskega elementa, v konkretnem primeru 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 1.4. 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  $2p_y$ ).

Slika 1.4a shematsko prikazuje verjetnost, izračunano na osnovi enačbe (1.8a). 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 1.4b in 1.4c shematsko prikazujeta porazdelitev verjetnosti nahajanja elektrona za rešitve (1.8b) in (1.8c). 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.

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 1.4a-c tem večje, čim večje bi bilo ustrezno glavno kvantno število. Večkrat glavno kvantno število imenujemo lupina ali obla, čeprav ta predstava ni povsem ustrezna. V kemiji glavno kvantno število označimo z naravnimi števili: 1, 2, 3 itd.
2. Stransko kvantno število določa obliko orbitale. Če je njegova vrednost 0, je orbitala sferno simetrična, kot na primer na sliki 1.4a, za vrednost 1 dobimo obliki, kakršni sta na sliki 1.4b in 1.4c, itd. V kemiji za stransko kvantno število uporabljamo namesto številke črke. Veljajo naslednje identitete:  $0 \equiv s$ ,  $1 \equiv p$ ,  $2 \equiv d$ ,  $3 \equiv f$ .
3. Magnetno kvantno število pove, kako je orbitala orientirana v prostoru. Primer različnega magnetnega števila prikazujeta sliki 1.4b in 1.4c. Obe obliki sta enaki (ker je enako stransko kvantno število), orientacija pa je različna. V kemiji magnetno kvantno število označujemo z indeksom, ki ga dodamo črki, ki predstavlja stransko kvantno število, na primer:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{z^2}$ , itd.

Na osnovi prej navedenih dovoljenih vrednosti kvantnih števil in kemijskih oznak, ki smo jih pravkar uvedli, zapišimo nekaj primerov orbital:

$1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ,  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ ,  $3d_{xz}$ , itd.

Iz točk 1.-3. lahko izvedemo na primer tudi takšne sklepe: Orbitala  $3s$  je večja od orbitale  $1s$ , obe pa sta sferno simetrični. Orbitali  $3s$  in  $3p_z$  sta po velikosti primerljivi, imata pa različno obliko. Orbitali  $3p_y$  in  $3p_z$  imata podobno velikost in obliko, sta pa v prostoru različno orientirani.

## 1.1.6 Zgradba polielektronskih atomov

### 1.1.6.1 Uvod

Dosedanja obravnava je temeljila na eksaktni rešitvi enačbe (1.7) in se je nanašala samo na vodikov atom. Za atome, ki imajo več kot en elektron, eksaktna rešitev ustrezne valovne enačbe ni možna (problem treh 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. Privlak jedra na nekatere oblike orbital bolj vpliva kot na druge. Ugotovili so, da pri istem glavnem kvantnem številu energija orbital narašča v smeri  $s < p < d < f$ .<sup>3</sup> Zaradi hkratne odvisnosti energije od glavnega in stranskega kvantnega se včasih zgodi, da je energija  $s$  ali  $p$  orbital z večjim glavnim kvantnim številom manjša od energije  $d$  ali  $f$  orbital z manjšim glavnim kvantnim številom. To je razvidno tudi iz razvrstitve orbital po naraščajoči energiji, ki velja za večino elementov:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d < 5f$

<sup>3</sup> Za vodikov atom je bila energija odvisna le od glavnega kvantnega števila. S stališča energije bi za vodikov atom lahko zapisali:  $s = p = d = f$ .

Zapisani vrstni red je zelo pomemben za razumevanje zgradbe periodnega sistema elementov in nekaterih lastnosti elementov. Pred obravnavo periodnega sistema elementov je potrebno pojasniti še nekatere značilnosti večelektronskih atomov.

#### 1.1.6.2 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  $\uparrow\downarrow$ .

#### 1.1.6.3 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.

#### 1.1.6.4 Hundovo pravilo

Tudi Hundovo pravilo izvira iz spektroskopskih podatkov. Glasi se: Elektroni zasedejo maksimalno možno število orbital z enako energijo. Ker na energijo večelektronskih atomov vplivata le glavno in stransko kvantno število (glej poglavje 1.1.6.1), imajo enako energijo orbitale z enakim glavnim in stranskim ter poljubnim magnetnim kvantnim številom. Primeri takih orbital so:  $3p_x$ ,  $3p_y$  in  $3p_z$ .

#### 1.1.6.5 Periodni sistem elementov

##### Elektronska konfiguracija atomov

Na podlagi razvrstitve orbital po naraščajoči energiji, ki smo jo navedli v poglavju 1.1.6.1, Paulijevega izključitvenega principa in Hundovega pravila lahko za vsak atom napovemo, kakšna bo razvrstitev elektronov po orbitalah oziroma elektronska konfiguracija. Nekaj primerov prikazuje Tabela 1.1.

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.

Tabela 1.1 Elektronska konfiguracija nekaterih elementov v osnovnem stanju.

| št.elektro-<br>nov | ele-<br>ment | 1s | 2s | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> | 2p <sub>z</sub> | 3s | 3p <sub>x</sub> | 3p <sub>y</sub> | 3p <sub>z</sub> | 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            | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓              | ↑↓              | ↑↓              | ↑↓ | ↑↓              | ↑↓              | ↑↓              | ↑  |

### 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 pozitiven 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.

### 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 (zunanji "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.

V zvezi s periodnim sistemom elementov so pogosto podane nekatere veličine, katerih pomen je potrebno pojasniti:

- a) Izotopi. Vsi atomi danega elementa imajo enako število protonov. Število nevtronov pa lahko nekoliko variira. Atomom z istim številom protonov in različnim številom nevtronov pravimo izotopi. Izotop elementa X označimo z  ${}^v_u X$ , kjer je  $u$  število protonov (vrstno število),  $v$  pa vsota števil protonov in nevtronov (masno število) v danem izotopu.
- b) Relativna atomska masa. Omenili smo že, da k masi atoma prispevajo praktično samo protoni in nevtroni. Vendar masa atoma ni enaka vsoti mas teh delcev, ker se pri tvorbi jedra sprosti precej energije, s čimer se zmanjša celokupna masa (po znani relaciji  $E = mc^2$ , kjer je  $E$  sproščena energija,  $m$  masa, ki se pretvori v energijo,  $c$  pa svetlobna hitrost). Zaradi tega mase atomov ne moremo izraziti z enostavnimi števili, ki bi se navezovala na strukturo atoma (na primer z masnim številom). Ker v praksi običajno nimamo opravka s posameznimi atomi, temveč z elementi, ki so zmes različnih izotopov, se zveza med strukturo posameznega atoma in maso, ki jo imajo "v povprečju" atomi v dejanskem (realnem) elementu, še bolj zaplete. Zato so uvedli veličino, ki se imenuje relativna atomska masa (ali kratko: atomska masa). Leta 1961 je komisija pri IUPAC določila, da je enota za relativno atomsko maso  $1/12$  mase izotopa  ${}^{12}_6\text{C}$ . Atomska masa elementa je podana z razmerjem med povprečno maso atomov izotopov, ki tvorijo element, in enoto za atomsko maso.

## 1.1.7 Nekatere fizikalne lastnosti elementov

### 1.1.7.1 Ionizacijska energija

Energija, ki jo moramo dovesti, da odstranimo elektron iz izoliranega atoma v plinastem agregatnem stanju, se imenuje ionizacijska energija. Z drugimi besedami: to je razlika v energiji med orbitalo z glavnim kvantnim številom  $n = \infty$  in orbitalo z najvišjo energijo od zasedenih orbital v atomu.

Iz gornje definicije sledi, da se pri ionizaciji odstrani iz atoma elektron z najvišjo energijo. Iz atoma lahko odstranimo več elektronov zaporedoma, a vselej tistega z najvišjo energijo. Zato pričakujemo, da se pri ionizaciji orbitale praznijo po obratnem vrstnem redu kot so se polnile. Z nekaj izjemami to pravilo drži.

Iz tabele 1.2 je razvidno, da ionizacijska energija po skupini pada, po periodi pa praviloma narašča. To pravilo ne velja povsem za elemente prehoda. Najlažje odstranimo elektron iz atoma cezija, najtežje pa iz atoma helija.

Tabela 1.2. Ionizacijske energije (zgornja vrednost) za odstranitev prvega elektrona iz nekaterih atomov ( $\text{MJmol}^{-1}$ ) in elektronske afinitete (spodnja vrednost), ki se sprostijo, če tem atomom dodamo 1 elektron ( $\text{kJmol}^{-1}$ ).

|                     |                 |                 |                   |                  |                   |                    |                  |
|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| H (1.31)<br>(72.8)  |                 |                 |                   |                  |                   |                    | He (2.37)<br>(0) |
| Li (0.52)<br>(59.8) | Be(0.89)<br>(0) | B(0.80)<br>(27) | C (1.09)<br>(122) | N (1.40)<br>(-7) | O (1.31)<br>(141) | F (1.68)<br>(327)  | Ne (2.08)<br>(0) |
| Na(0.49)<br>(52.7)  |                 |                 |                   |                  |                   | Cl (1.25)<br>(349) | Ar (1.52)<br>(0) |
| K (0.42)<br>(48.4)  |                 |                 |                   |                  |                   | Br (1.14)<br>(325) | Kr (1.35)<br>(0) |
| Rb (0.40)<br>(46.9) |                 |                 |                   |                  |                   | I (1.01)<br>(295)  | Xe (1.17)<br>(0) |
| Cs (0.38)<br>(45.5) |                 |                 |                   |                  |                   |                    |                  |

S tem, ko iz atoma odstranimo enega ali več elektronov, postane ta navzven pozitivno nabit, saj je število elektronov zdaj manjše od števila protonov. Električno nabiti atomi se imenujejo ioni, če je njihov naboj pozitiven, so to kationi, sicer anioni.

#### 1.1.7.2 Elektronska afiniteta

Elektronska afiniteta ( $E_a$ ) je energija, ki se sprosti, ko dodamo izoliranemu atomu v plinastem agregatnem stanju en elektron. Pri tem dobimo anion z neto nabojem, ki je enak naboju elektrona. V tabeli 2 so podane vrednosti za elektronsko afiniteto nekaterih atomov. Iz primerjave definicij za ionizacijsko energijo in elektronsko afiniteto lahko sklepamo, da gre za sorodni veličini. Povezavo med obema najpreprosteje pokažemo, če zapišemo ustrezni splošni enačbi:



Gre torej za isto veličino, katere ime je odvisno od tega, v katero smer reakcija poteče.

## 1.2 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.

## 1.2.1 Mehanistična obravnava ionske vezi

Tvorbo ionskega kristala iz izhodnih elementov si lahko predstavljamo takole (Haber-Bornov cikel):

1. Atomu kovine M in atomu nekovine X dovedemo energijo in ju prevedemo v plinasto agregatno stanje,  $M_{(g)}$  in  $X_{(g)}$ .
2. Atomu kovine odvzamemo elektron, pri čemer porabimo ionizacijsko energijo. Atomu nekovine dodamo elektron, pri čemer se sprosti elektronska afiniteta. Nastaneta iona  $M_{(g)}^+$  in  $X_{(g)}^-$ . Postopek izvedemo tako, da sta delca ves čas dovolj narazen, da med njima ne pride do interakcije.
3. Iona  $M_{(g)}^+$  in  $X_{(g)}^-$  postavimo na redni mesti v kristalni strukturi. Pri tem se sprosti energija, ki se imenuje energija kristalne mreže (v konkretnem primeru podana za 1 ionski par).

Postopek ponavljamo, dokler ne dobimo poljubno velikega kristala MX.

Predpostavimo, da obstajajo med ioni v kristalu MX samo elektrostatske sile. Za silo  $F$  med dvema ionoma z naboje  $Z_1$  in  $Z_2$  in medsebojno razdaljo  $r$  velja Coulombov zakon  $F = Z_1 Z_2 / (4\pi\epsilon_0 r^2)$ , kjer je  $e_0$  osnovni naboj. Elektrostatska energija (oziroma elektrostatski potencial)  $U_e$  med tema dvema ionoma je definirana kot:

$$U_e = \int_0^U dU_e = - \int_{\infty}^r F dr = - \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0} \left[ -\frac{1}{r} \right]_{\infty}^r = \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.10)$$

Pri izbiri integracijskih mej smo upoštevali dogovor, da je elektrostatska energija na neskončni medsebojni razdalji enaka 0. Velja še omeniti, da je po gornji definiciji elektrostatska energija zaradi privlaka negativna, saj v tem primeru  $Z_1 Z_2 < 0$ .

Ker ionski kristal ni sestavljen iz izoliranih ionskih parov, temveč so v njem pozitivni in negativni ioni razvrščeni v urejeno tridimenzionalno strukturo (glej poglavje Struktura trdne snovi), vsak ion interagira z več sosednjimi ioni. Za elektrostatsko energijo "ionskega para" znotraj take strukture v principu še vedno velja enačba (1.10), le da jo je potrebno pomnožiti s konstanto, ki predstavlja popravek zaradi elektrostatske interakcije opazovanega "ionskega para" z ostalimi ioni v strukturi. To konstanto imenujemo Madelungova konstanta ( $A$ ), njena vrednost običajno znaša od 1.5 do 5. Za kristal, sestavljen iz 1 mola (t.j. Avogadrovega števila  $N_A$ ) "ionskih parov", lahko enačbo (1.10) zapišemo kot:

$$U_e = \frac{A N_A Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.11)$$

Ravnotežne strukture ionskega kristala ni možno opisati samo z enačbama (1.10) oziroma (1.11), t.j. z elektrostatsko energijo. To dejstvo spet najlažje razložimo na primeru izoliranega ionskega para. Če bi med dvema ionoma obstajal samo elektrostatski privlak, bi se centra nabojev obeh ionov kmalu približala na razdaljo 0, pozitivni in negativni naboj bi se izničila, s tem pa bi izginila tudi interakcija med ionoma. Do tega ne pride, ker se elektronske orbitale obeh ionov močno odbijajo. Odbojne sile med orbitalami niso posledica elektrostatskega odboja med elektroni, temveč dejstva, da v nobenem sistemu 2 elektrona ne moreta imeti enakih vseh 4 kvantnih števil (glej

poglavje 1.1.6.3 Paulijev izključitveni princip). Energijo zaradi tega odboja podaja Bornova enačba:

$$U_o' = \frac{B}{r^n}, \quad \text{za 1 ionski par} \quad (1.12a)$$

$$U_o = \frac{N_A B}{r^n} \quad \text{za 1 mol} \quad (1.12b)$$

kjer sta B in n konstanti. Vrednost konstante n je odvisna predvsem od velikosti iona (oziroma atoma) in znaša od 5 (He) do 12 (Xe, Au<sup>+</sup>).

Celotno energijo 1 mola ionskega kristala predstavlja vsota enačb (1.11) in (1.12b):

$$U_{\text{tot}} = \frac{A N_A Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_A B}{r^n} \quad (1.13)$$

$U_{\text{tot}}$  imenujemo energija kristalne mreže. Odvisnost  $U_{\text{tot}}$  od razdalje  $r$  prikazuje slika 1.5. Kristal je v ravnotežju, ko  $U_{\text{tot}}$  zavzame minimalno vrednost  $U_{\text{tot}}^0$ , ki ustreza medionski razdalji  $r_0$ . Če je  $r < r_0$ , začnejo prevladovati odbojne sile (črtkana krivulja), pri  $r > r_0$  pa privlačne elektrostatske sile (pikčasta krivulja).

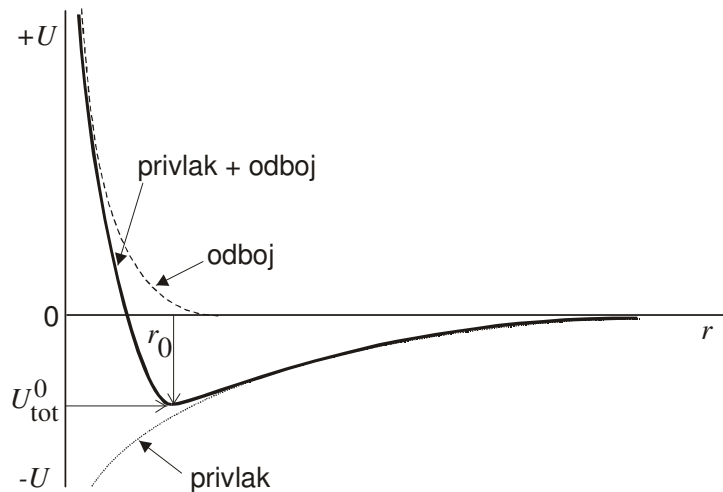
Vrednost za  $r_0$  dobimo z odvajanjem enačbe (1.13) po  $r$  in upoštevanjem, da je odvod v minimumu enak 0. Rezultat se glasi:

$$r_0 = \sqrt[n-1]{-\frac{n B 4\pi\epsilon_0}{A Z_1 Z_2}} \quad (1.14)$$

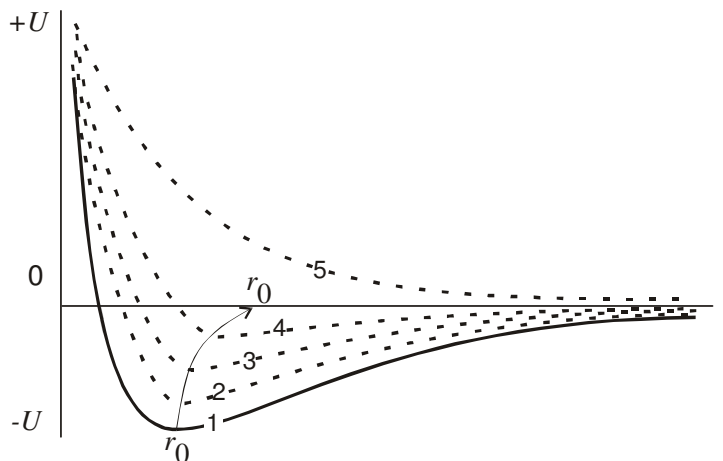
Enačbo (1.14) vstavimo v enačbo (1.13) in dobimo izraz za minimalno (t.j. ravnotežno) energijo kristalne mreže:

$$U_{\text{tot}}^0 = \frac{A N_A Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{N_A B}{r_0^n} = \frac{A N_A Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0} \left[ -\frac{n B 4\pi\epsilon_0}{A Z_1 Z_2} \right]^{-\frac{1}{n-1}} + N_A B \left[ -\frac{n B 4\pi\epsilon_0}{A Z_1 Z_2} \right]^{-\frac{n}{n-1}} \quad (1.15)$$

Ker imajo različni kristali različne vrednosti parametrov  $n$ ,  $B$ ,  $A$ ,  $\epsilon_0$ ,  $Z_1$  in  $Z_2$ , imajo tudi različne vrednosti za  $r_0$  in  $U_{\text{tot}}^0$ . Iz enačb (1.14) in (1.15) razberemo, da na primer večji naboj ionov  $Z_1$  in  $Z_2$  pomeni manjši  $r_0$  in nižjo (bolj negativno) vrednost  $U_{\text{tot}}^0$ . To je smiseln rezultat, saj večji naboj "sili" ione bolj skupaj (manjši  $r_0$ ), ti pa so v kristalu bolj čvrsto povezani (nižja  $U_{\text{tot}}^0$ ). Enako na obe veličini vpliva tudi Madelungova konstanta  $A$ .



Slika 1.5. Odvisnost energije kristalne mreže ( $U_{tot}$ ) od medionske razdalje  $r$  (glej enačbo (1.13)).



Slika 1.6. Družina krivulj  $U_{tot} - r$  za različne vrednosti ravnotežne razdalje  $r_0$  (glej enačbo (1.15)).

Nekatere lastnosti materialov lahko bolj nazorno obravnavamo, če na podlagi enačbe (1.15) narišemo družino krivulj  $U_{tot} - r$  za različne vrednosti snovnih parametrov (slika 1.6). Z večanjem  $U_{tot}^0$  se tudi večja  $r_0$ , kot to napoveduje enačba (1.15) (enakost na levi; ob primerjanju enačbe in slike ne smemo pozabiti, da je produkt  $Z_1 Z_2 < 0$ ). Opozarjamo, da ta zveza ni linearna, ampak približno hiperbolična, t.j.  $U_{tot}^0 \propto r_0^{-1}$  (člen, ki vsebuje  $r_0^{-n}$ , lahko zanemarimo). Iz enačbe (1.15), oziroma družine krivulj na sliki 1.6, lahko sklepamo na naslednje lastnosti ionskih kristalov:

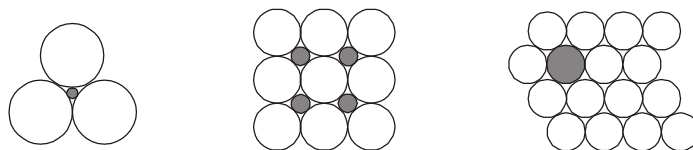
- temperatura tališča: če je vez močna (zelo negativna  $U_{tot}^0$ ), moramo kristalu dovesti veliko energije, da razpade (t.j., da  $U_{tot}^0$  postane večja od 0). Če je dovedena energija termična, to pomeni, da imajo ionski kristali z močno vezjo višjo temperaturo tališča kot tisti s šibko vezjo,
- razteznostni koeficient: če je vez močna, se pri dodatku energije  $\Delta U$  ravnotežna razdalja  $r_0$  le malo poveča in je razteznostni koeficient majhen (slika 1.6, prehod od krivulje 1 do krivulje 2); če je vez šibka, se pri enakem dodatku energije ( $\Delta U$ )

ravnotežna razdalja  $r_0$  znatno spremeni - razteznostni koeficient je velik (slika 1.6, 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.

### 1.2.1.1 Koordinacijsko število pri ionski vezi

V kristalu se ioni lahko razporedijo na različne načine. S slike 1.7, ki prikazuje nekaj možnih razporeditev ionov v eni ravnini, je razvidno, da je dana razporeditev precej odvisna od razmerja ionskih radijev<sup>4</sup> kationov in anionov.



Slika 1.7. 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. Enostavno je izračunati, kolikšno mora biti idealno razmerje radijev za koordinacijo 6 in 8:

#### - koordinacija 6

Na sliki 1.8a) je 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. Za izračun idealnega razmerja radijev za koordinacijo 6 zadostuje, če narišemo samo planarni del kristalne strukture (slika 1.8a). Radij anionov (v našem primeru so to sive kroglice) označimo z  $R$ , radij kationa (bele kroglice) pa z  $r$ . Osnovnica  $a$  vrisanega kvadrata je dolga  $2R$ , diagonala pa  $2R + 2r$ . Ali z enačbami:

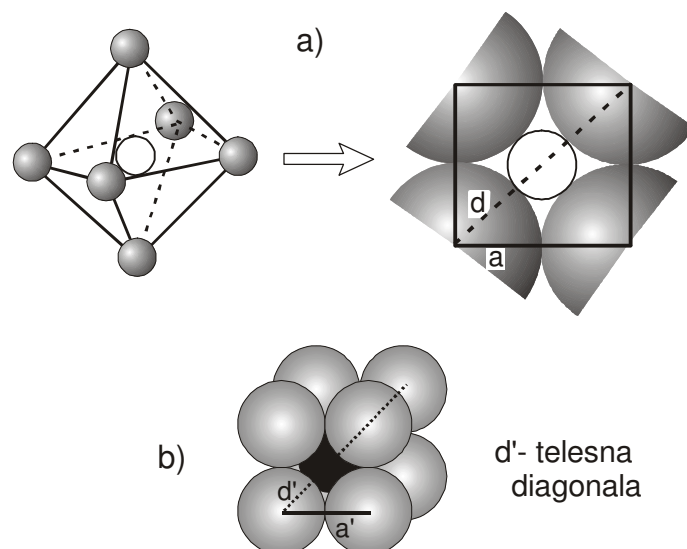
$$a = 2R \quad (1.16)$$

$$a\sqrt{2} = 2R + 2r \quad (1.17)$$

Enačbo (1.16) vstavimo v enačbo (1.17) in dobimo:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0.414 \quad (1.18)$$

<sup>4</sup> Ker je težko definirati dimenzije orbital (glej poglavje 1.1.5.4), so težave tudi pri definiciji radija ionov oziroma atomov. Običajno te radije določimo posredno - najprej določimo ravnotežne razdalje med centri ionov v različnih kristalih in od tod izračunamo "radije" ustreznih ionov.



Slika 1.8. 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.

- koordinacija 8

Osnovnica  $a'$  je pri koordinaciji 8 (slika 1.8b) enaka  $2R'$ , namesto diagonale kvadrata pa vzamemo diagonalo kocke:

$$a' = 2R' \quad (1.19)$$

$$a'\sqrt{3} = 2R' + 2r' \quad (1.20)$$

Razmerje radijev torej znaša:

$$\frac{r'}{R'} = \sqrt{3} - 1 = 0.732 \quad (1.21)$$

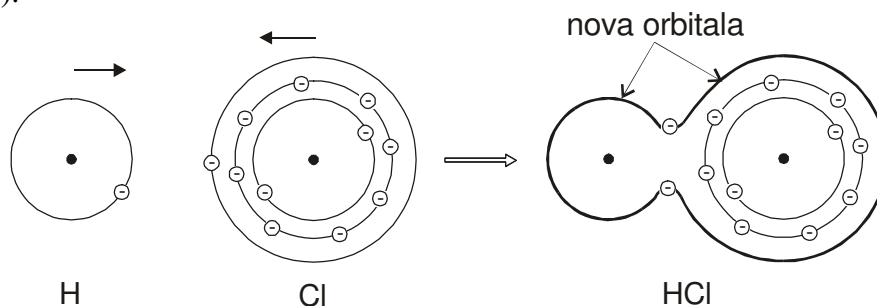
Izpeljava za ostale koordinacije je nekoliko zahtevnejša in je ne obravnamo. Ustrezne vrednosti so podane v tabeli 1.3. V naravi se redko zgodi, da je razmerje radijev enako ali vsaj zelo blizu idealnemu. V grobem velja pravilo, da kationi in anioni v danem kristalu lahko zavzamejo vsako koordinacijo, 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 1.3. Razmerje radijev kationov in anionov in ustrezna koordinacija.

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

## 1.2.2 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. Iz tabele 1.2 je razvidno, da je energija, potrebna za ionizacijo vodikovega atoma, približno 2.6 krat večja od energije ionizacije natrijevega atoma. Zato ni presenetljivo, da vodikov atom ne odda elektrona klorovemu v enaki meri kot se to zgodi pri natriju v NaCl (glej poglavje 1.2.1). 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 1.9).

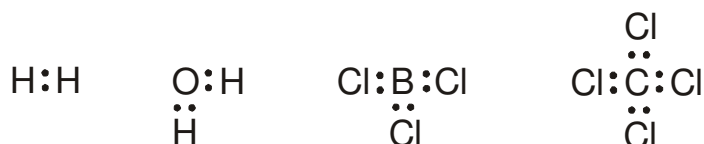


Slika 1.9. Mehanistični model nastanka molekule HCl iz atomov H in Cl.

Ker je tak položaj elektrona energetsko ugodnejši kot v vodikovi 1s ali klorovi 2p orbitali, ga poskušajo zavzeti tudi drugi elektroni iz omenjenih orbital. Izkaže pa se, da ta energetsko ugodnejši položaj lahko zasedeta največ 2 elektrona<sup>5</sup>, medtem ko ostali elektroni ostanejo na istih mestih kot so bili pred interakcijo. Ker se torej 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. 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 1.10 podajamo nekaj primerov kovalentne vezi.



Slika 1.10. Primeri kovalentne vezi. Vsak par krožcev označuje 1 elektronski par.

<sup>5</sup> Energetsko ugodnejša področja v okolici interagirajočih atomov lahko definiramo tudi kot molekulske orbitale (glej poglavje 1.2.3.2). Enako kot pri atomskih orbitalah velja tudi tu Paulijev izključitveni princip, posledica česar je, da sta v eni molekulske orbitali lahko največ 2 elektrona z različnima spinoma.

### 1.2.3 Kvantno mehanska obravnava kovalentne (in ionske) vezi

Kvantitativne parametre kovalentne vezi (npr. energijo vezi, medatomska razdalja itd.) lahko izračunamo le, če poznamo ustrezno kvantno mehansko teorijo. Danes sta uveljavljeni dve nekoliko različni teoriji, ki pa dasta podobne vrednosti parametrov, zato ju obravnavamo kot enakovredni. Prva je teorija valenčne vezi (VV), druga pa teorija molekularskih orbital (MO).

#### 1.2.3.1 Teorija valenčne vezi\*

Teorija valenčne vezi je nastala neposredno iz Lewisovih predpostavk o kovalentni vezi. Valovno funkcijo molekule dobimo s kombinacijo valovnih funkcij elektronov v atomih, iz katerih molekula nastane. Denimo, da želimo izračunati valovno funkcijo  $H_2$ , ki nastane iz dveh izoliranih vodikovih atomov. Valovno funkcijo prvega atoma označimo s  $\Psi_{A(1)}$ , drugega pa s  $\Psi_{B(2)}$ , pri čemer imata obe obliko enačbe (1.8). Indeks A in B označujeta jedri atomov, številki v oklepajih pa ustrezna elektrona. V primeru, da sta atoma izolirana, valovna funkcija znaša:

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)} \quad (1.22)$$

Ko sta atoma dovolj blizu, da pride med njima do kvantne interakcije, je elektron (1) lahko nekaj časa v bližini jedra A, preostali čas pa v bližini jedra B. Enako velja za elektron (2). Ustrezna valovna enačba torej znaša:

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \cdot \Psi_{B(1)} \quad (1.23)$$

Ker smo dovolili, da elektrona zamenjata položaja, se energija sistema ustrezno zmanjša, zmanjša pa se tudi razdalja med jedroma atomov. Na primer energija, ki ustreza enačbi (1.22), znaša -24 kJ/mol, energija, ki sledi iz enačbe (1.23) pa -303 kJ/mol. Ustrezni medjedrni razdalji znašata 90 pm oziroma 86.9 pm. Zato je smiselna trditev, da prehod z enačbe (1.22) na (1.23) pomeni, da je med atomoma nastala interakcija oziroma vez.

Enačba (1.23) vodikove molekule ne opiše povsem zadovoljivo. Eksperimentalni vrednosti za energijo vezi in medjedrno razdaljo za vodikovo molekulo namreč znašata -458 kJ/mol oziroma 74.1 pm. Ujemanje teoretičnih vrednosti z eksperimentalnimi podatki lahko izboljšamo, če upoštevamo možnost, da sta v določenih trenutkih lahko oba elektrona na istem jedru, kar z enačbo zapišemo takole:

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \cdot \Psi_{B(1)} + \lambda (\Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \cdot \Psi_{B(2)}) \quad (1.24)$$

Prvi in drugi člen opisujeta situacijo, ko je v bližini vsakega jedra po en elektron, tretji in četrti člen pa upoštevata možnost, da sta oba elektrona na jedru A oziroma B. Zdaj lahko kvantitativno definiramo kovalentni in ionski značaj kemijske vezi:

- prva dva člena v enačbi (1.24) opisujeta kovalentni prispevek h kemijski vezi
- tretji in četrti člen v enačbi (1.24) predstavljata ionski prispevek h kemijski vezi.

Parameter  $\lambda$  v enačbi (1.24) je pri vodikovi molekuli manjši od 1, kar pomeni, da je ionski značaj manj izražen od kovalentnega.

Energija, ki ustreza enačbi (1.24), znaša -365 kJ/mol, medjedrna razdalja pa 74.3 pm, kar je že precej boljši približek. Z nadaljnjimi popravki valovne funkcije lahko ujemanje z eksperimentom še izboljšamo.

### 1.2.3.2 Teorija molekularskih orbital\*

Pri teoriji VV smo elektronsko strukturo molekule opisali s kombiniranjem valovnih funkcij atomov, ki to molekulo tvorijo. Pri teoriji MO pa postopamo podobno kot pri opisu atomov, le da namesto enega jedra za izhodišče vzamemo sistem dveh ali več atomskih jeder na ravnotežni razdalji. Sistemu jeder dodajamo elektrone, ki se namesto v atomske razvrščajo v molekulske orbitale (t.j. orbitale, ki so skupne vsem jedrom v molekuli). Analogija med molekularskimi in atomskimi orbitalami je razvidna tudi iz oznak za orbitale - namesto s, p, d,... za molekulske orbitale uporabljamo ustrezne grške črke:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,... Tako kot za atomske veljata tudi za molekulske orbitale Paulijev izključitveni princip in Hundovo pravilo. Enako kot pri atomih velja tudi pri molekulah, da valovne funkcije ne moremo izračunati eksplicitno, če je v sistemu več kot 1 elektron (problem 3 teles). V tem primeru uporabimo eno od aproksimativnih metod, na primer LCAO (linear combination of atomic orbitals = linearna kombinacija atomskih orbital). Možni sta 2 osnovni linearni kombinaciji atomskih orbital:

$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad (1.25a)$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \quad (1.25b)$$

$\Psi_b$  imenujemo vezna orbitala ( $b \equiv$  bonding),  $\Psi_a$  pa antivezna ( $a \equiv$  antibonding). Celotna valovna funkcija je enaka produktu valovnih funkcij za posamezen elektron. Za celotno vezno molekularsko orbitalo v  $H_2$  torej dobimo:

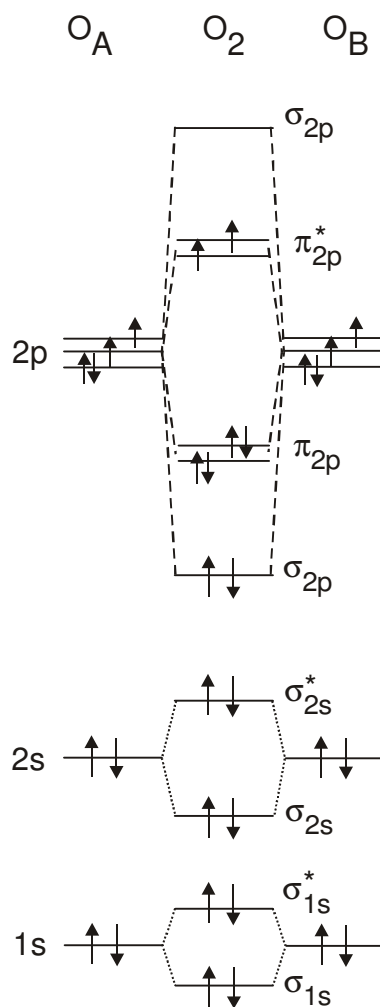
$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_{b(1)} \Psi_{b(2)} = [\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}][\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}] = \\ &= \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} + \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Rezultat teorije MO je podoben kot smo ga dobili pri teoriji VV. Enačbi (1.26) in (1.24) imata povsem enako obliko, razlikujeta se le za parameter  $\lambda$ . Vendar tudi ta razlika odpade, če v teoriji MO upoštevamo medsebojni odboj elektronov.

Ena od razlik med VV in MO je, da pri slednji lahko izračunamo tudi antivezne orbitale (na primer če postopek v enačbi 1.26 ponovimo z enačbo 1.25b). Za antivezne orbitale je značilno, da je verjetnost nahajanja elektrona med jedri v molekuli enaka 0.

Elektronsko konfiguracijo po teoriji MO večkrat prikažemo grafično (slika 1.11). Vezne molekulske orbitale imajo nižje energije od ustreznih atomskih orbital, antivezne pa višje. Tako konfiguracijo imajo na primer žlahtni plini. S slike 1.11 razberemo, da pri kisiku orbitala  $\sigma_{2p}^*$  sploh ni zapolnjena, v orbitalah  $\sigma_{2p}^*$  pa sta 2 nesparjena elektrona (t.j. z vzporednima spinoma in skoraj enako energijo). Prav ta 2 elektrona sta, na primer, vzrok za to, da je molekula kisika paramagnetna.

Če je elektronov v sistemu dovolj, da zapolnijo tako vezne kot antivezne orbitale (npr.  $\sigma_{1s}$  in  $\sigma_{1s}^*$ ), se privlak in odboj zaradi kemijske vezi izničita in interakcije oziroma kemijske vezi ni.



Slika 1.11. Poenostavljen prikaz nastanka MO iz atomskih orbital za molekulo kisika (nismo upoštevali mešanja s in p orbital ipd.).

## 1.2.4 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.

### 1.2.4.1 Mehanistična obravnava kovinske vezi

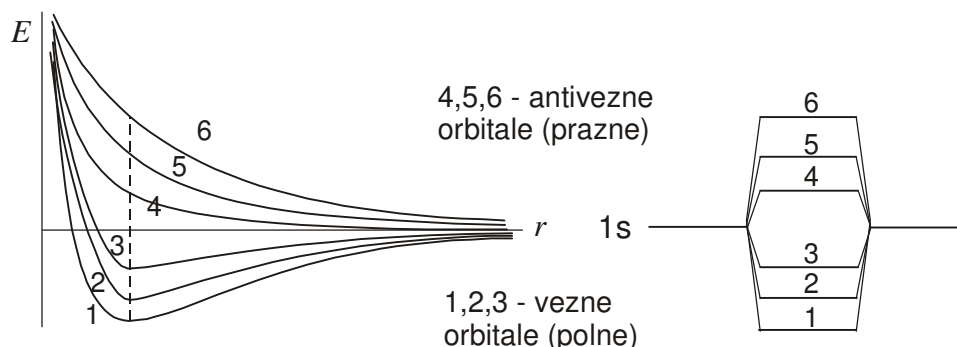
Elementarne kovine so sestavljene iz istovrstnih atomov (ionov). V takem primeru ionski tip vezi ni možen, saj ni na razpolago atomov, ki bi elektrone preferenčno oddajali in takih, ki bi te elektrone prejeli. V principu je možen nastanek kovalentne vezi in molekul kovine, podobno kot na primer pri vodik. 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.

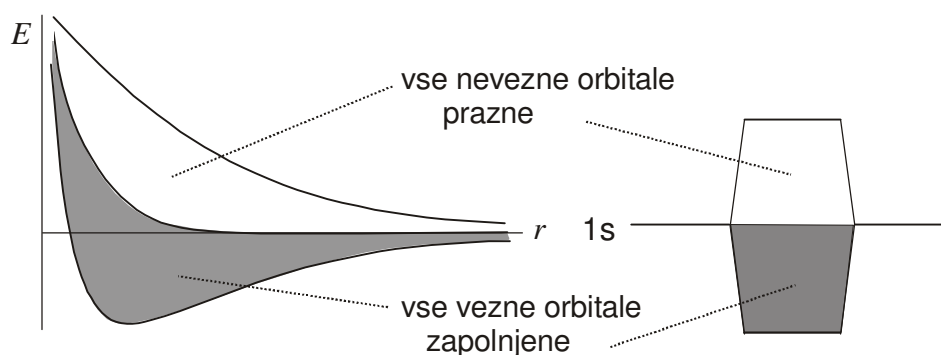
#### 1.2.4.2 Kvantno-mehanska obravnava kovinske vezi (teorija pasov)

Obravnavali bomo kovino z najpreprostejšo elektronsko konfiguracijo - litij, čeprav je podobna obravnava možna tudi za druge kovine. Uporabili bomo nekatere ugotovitve, ki smo jih navedli pri teoriji MO.

Elektronska konfiguracija litija je  $1s^2 2s^1$ . Interakcijo  $1s$  atomskih orbital in tvorbo ustreznih  $1\sigma$  molekulskih orbital bomo zanemarili, ker so v tem primeru zasedene tako vezne kot antivezne orbitale in  $1\sigma$  orbitala nič ne prispeva h kemijski vezi. Interakcijo dveh  $2s$  atomskih orbital prikazuje slika 1.12. Na levi je podan graf, ki prikazuje energijo obeh molekulskih orbital kot funkcijo medjedrne razdalje, na desni pa je grafično prikazan nastanek  $2\sigma$  orbital iz  $2s$  orbital. Če interagira 6 Li atomov, nastane 6 ustreznih  $\sigma$  orbital, 3 vezne in 3 antivezne. Vse vezne so zapolnjene, antivezne pa prazne. Če je na razpolago Avogadrovo število (1 mol) atomov, nastane enako število veznih in antiveznih orbital (slika 1.13). Energijski nivoji se zaradi velikega števila orbital le malo razlikujejo. Zato namesto o posameznih, diskretnih, energijskih nivojih govorimo o skoraj zveznem energijskem pasu.



Slika 1.12. Interakcija  $2s$  orbital šestih litijevih atomov. Energije na desni ustrezajo energijam pri ravnotežnih medjedrnih razdaljah (minimumih) na levi.

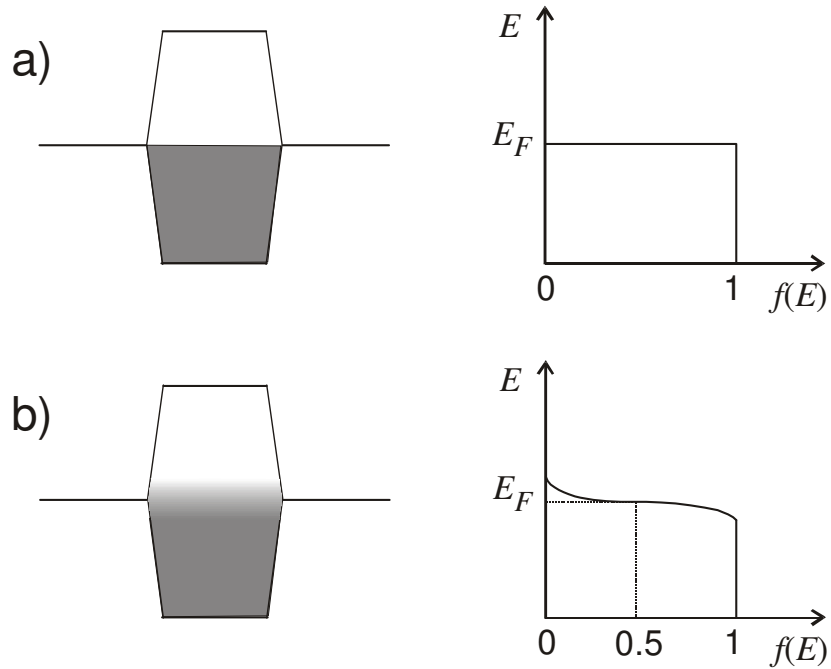


Slika 1.13. Interakcija zelo velikega števila litijevih atomov (na primer 1 mola). Energija bližnjih molekulskih orbital je tako zelo podobna, da lahko namesto o posameznih MO govorimo kar o pasu. Z elektroni je zapolnjena točno polovica energijskega pasu (t.j. vse vezne MO).

Energijski pas je v primeru litija zapolnjen točno do polovice – če je temperatura 0 K. Pri višjih temperaturah določeno število elektronov zasede višje energijske nivoje (nad polovico energijskega pasu). Zasedenost energijskega nivoja  $E$  z elektroni, v odvisnosti od temperature, podaja Fermijeva funkcija:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (1.27)$$

kjer je  $E_F$  Fermijeva energija,  $k_B$  Boltzmannova konstanta in  $T$  temperatura.



Slika 1.14. a) Shematski prikaz energijskega pasu in Fermijeve funkcije za litij pri 0 K, b) Energijski pas in Fermijeva funkcija pri  $T > 0$  K.

Iz primerjave enačbe (1.27) in slike 1.14a je hitro razvidno, da pri 0 K  $E_F$  ustreza prav energiji, ki deli zasedene in nezasedene orbitale. Vidimo tudi, da je  $f(E)$  pri vseh  $E < E_F$  enaka 1 (zasedenost je 100%), pri vseh  $E > E_F$  pa je njena vrednost 0 (zasedenost je 0 %). Pri  $T > 0$  K  $f(E)$  ni več stopničasta, temveč preide od vrednosti 1 do vrednosti 0 v določenem energijskem intervalu (slika 14b). V tem primeru je  $E_F$  v sredini tega intervala, vrednost  $f(E_F)$  pa znaša 0.5 (zasedenost energijskega nivoja  $E_F$  z elektroni je torej točno 50%).

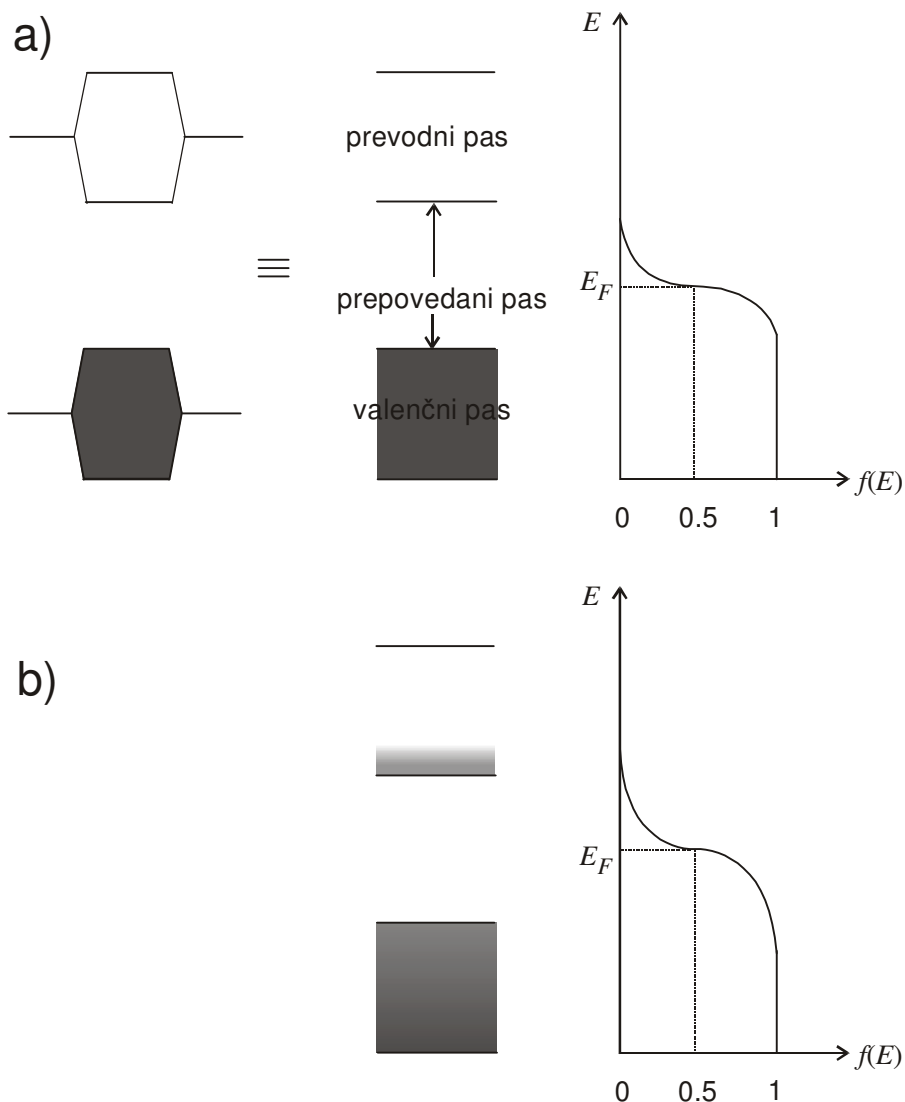
Če litij vzbujamo (npr. z električnim poljem), se energija elektronov ustrezno poveča. To pomeni, da se nekateri elektroni preselijo na višje nivoje in se pomaknejo v smeri zunanega polja. Ker se energijski nivoji med seboj le malo razlikujejo, zadošča že zelo majhna zunanja energija, da se elektroni premaknejo. Na ta način razložimo veliko električno prevodnost kovin.

### 1.2.5 Izolatorji in polprevodniki

Za izolatorje je značilno, da imajo energijske pasove, ki nastanejo s kombinacijo ustreznih atomskih orbital, popolnoma zapolnjene z elektroni (slika 1.15 a). Pod vplivom zunanega električnega polja zato ne more priti do neto premika elektronov, električni tok skozi izolator je enak 0. Ker se kombinirajo tudi prazne atomske orbitale (katerih energije so seveda višje od energij polnih orbital), imajo izolatorji pri višjih energijah tudi prazne pasove. Situacijo lahko popišemo s Fermijevo funkcijo, katere potek je shematsko prikazan na sliki 1.15a. V tem primeru je Fermijeva energija na sredini med polnim pasom z najvišjo in praznim pasom z najnižjo energijo. Ker je »spodnji« energijski pas popolnoma poln, »zgornji« pa popolnoma prazen, je očitno, da Fermijeva funkcija spremeni vrednost od 1 do 0 v območju med obema pasovoma.

Obstajajo materiali, pri katerih Fermijeva funkcija postane manjša od 1 že v spodnjem pasu in zavzame vrednost 0 šele znotraj zgornjega pasu (slika 1.15b). Taki materiali se imenujejo polprevodniki, »spodnji« in »zgornji« pas pa v tem primeru imenujemo *valenčni oziroma prevodni pas*. V primeru silicija valenčni pas nastane s kombinacijo 3s ter 3p orbital silicijevega atoma, prevodni pas pa s kombinacijo 3d orbital, ki so v primeru silicijevega atoma prazne. Energijska razlika med prevodnim in valenčnim pasom je  $105 \text{ kJ mol}^{-1}$ . V splošnem tej energijski razliki pravimo širina prepovedanega pasu (prepovedanega zato, ker v njem elektroni ne morejo obstajati). Če silicij izpostavimo zunanjemu električnemu polju, postanejo elektroni v prevodnem oziroma luknje v valenčnem pasu nosilci neto električnega toka. Opisani tip polprevodnikov imenujemo lastni polprevodniki.

Lastni polprevodniki in izolatorji se pravzaprav razlikujejo le v širini prepovedanega pasu. Kot primer polprevodnika smo že navedli silicij, primer izolatorja pa je diamant (ogljik), v katerem »valenčni pas« nastane iz 2s in 2p orbital ogljikovega atoma, »prevodni pas« pa iz njegovih 3s orbital. Energijska razlika med obema pasovoma znaša  $580 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Prepovedani pas je tako širok, da Fermijeva funkcija znotraj njega zavzame vse vrednosti med 1 in 0, posledica pa je, da diamant ne more prevajati električnega toka (prevodnost je manjša od  $10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).



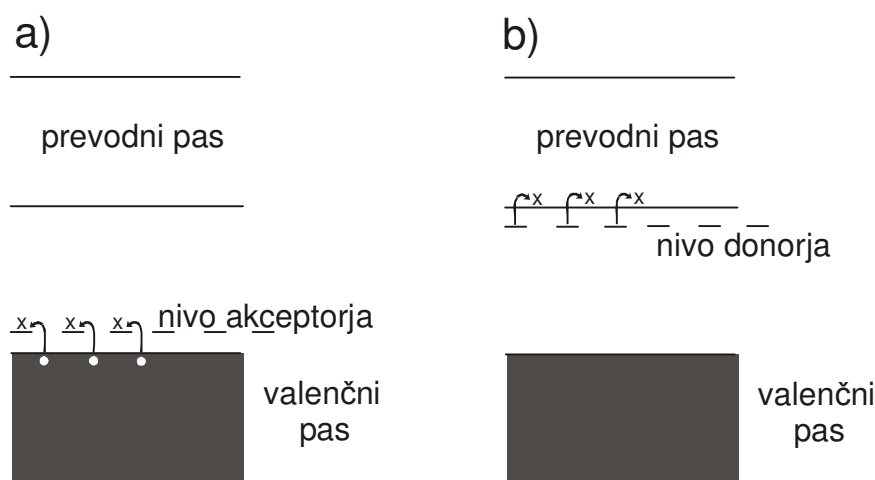
Slika 1.15. a) Energijski pasovi in Fermijeva funkcija za izolator, b) Energijski pasovi in Fermijeva funkcija za polprevodnik.

### 1.2.5.1 Primesni polprevodniki

Lastni polprevodniki sicer prevajajo električni tok, vendar je njihova specifična prevodnost relativno majhna (specifična upornost čistega Si znaša  $1.7 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , v praksi uporabne vrednosti pa znašajo okoli  $1 - 1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Specifična prevodnost je majhna zato, ker je koncentracija elektronov v prevodnem pasu (ter lukenj v valenčnem) majhna. To koncentracijo lahko povečamo, če lastnim polprevodnikom dodamo element z več ali manj elektroni na najvišjih orbitalah kot jih imajo sami. Denimo, da v siliciju določeno število Si atomov zamenjamo z enakim številom B atomov, ki imajo na najvišjih orbitalah 3 elektrone, od katerih je en nesparjen. Situacijo opišemo z energijskim diagramom, kakršen je prikazan na sliki 1.16a. Pri risanju diagrama upoštevamo dejstvo, da je B bolj elektropozitiven od Si, kar se odraža v nekoliko višji energiji atomskih energijskih nivojev bora glede na energijo Si pasu. Vseeno sta nivoja dovolj blizu, da pri vzburjanju z zunanjim električnim poljem elektroni iz valenčnega Si pasu zapolnijo prazna mesta v B orbitalah, s tem pa ustvarijo luknje v valenčnem pasu. Nastale elektronske luknje lahko prevajajo tok, ker jih lahko zapolnijo elektroni s podobno energijo, pri čemer nastanejo nove luknje, ki jih spet zapolnijo naslednji

elektroni itd. Opisani tip polprevodnikov imenujemo primesni polprevodniki; njihova prevodnost je sorazmerna s koncentracijo zamenjanih oziroma dodanih (dopiranih) atomov. Primesni prevodniki, ki prevajajo predvsem zaradi lukenj v valenčnem pasu, se imenujejo primesni polprevodniki tipa p (ker imajo luknje pozitiven naboj).

Če v lastni polprevodnik vnesemo atome z več elektroni na zunanjih orbitalah kot jih ima sam, in so ti atomi hkrati nekoliko bolj elektronegativni, dobimo primesni polprevodnik tipa n (slika 1.16b). Primer primesi tipa n v siliciju je fosfor. Večja elektronegativnost primesnega atoma pomeni nekoliko nižjo energijo kot jo ima prevodni pas. Ob električnem (pa tudi temperaturnem itd.) vzbujanju preidejo nesparjeni fosforjevi elektroni v nezasedeni prevodni pas silicija, kjer lahko prevajajo električni tok na enak način kot elektroni v kovini. Primesni prevodniki, ki prevajajo na opisani način, se imenujejo primesni polprevodniki tipa n (ker imajo elektroni negativen naboj).



Slika 1.16. a) Energijski nivoji za primesni polprevodnik tipa p, b) energijski nivoji za primesni polprevodnik tipa n.

### 1.2.6 Hibridizacija

Omenili smo že, da je elektronska konfiguracija atoma ogljika v osnovnem stanju  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ . Pričakujemo, da bo atom ogljika zaradi dveh nesparjenih elektronov v večini spojin dvovalenten. Pregled ogljikovih spojin pa pokaže, da je ogljik v skoraj vseh spojinah štirivalenten. Pri tem so koti med vsemi 4 vezmi najpogosteje enaki ( $109.5^\circ$ ), kar navaja na sklep, da so vezi enakovredne. Tega pojava ne moremo razložiti s poenostavljeno predstavo, po kateri eden od 2s elektronov preide v prazno  $2p_z$  orbitalo, s čimer nastanejo 4 nesparjeni elektroni. V tem primeru bi bile sicer 3 vezi (nastale iz treh 2p elektronov) enakovredne, četrta (ki bi nastala iz 2s elektrona) pa bi morala biti precej drugačna. Pojav 4 ekvivalentnih vezi lahko razložimo z modelom hibridizacije. Model predpostavlja, da enakovredne molekulske vezi nastanejo z linearno kombinacijo atomskih s in p orbital. Od tod ime hibridizacija ("mešanje" različnih tipov atomskih orbital). V primeru ogljika torej kombiniramo eno s in tri p orbitale, pri čemer nastanejo štiri nove in enakovredne  $sp^3$  orbitale, od katerih vsaka vsebuje 1 elektron.

Včasih srečamo trivalentne spojine, v katerih so 3 vezi razporejene v isti ravnini, med njimi pa je kot  $120^\circ$ . Tako konfiguracijo razložimo s hibridizacijo dveh p in ene s orbitale ( $sp^2$  hibridizacija, primer je eten). Po analogiji obstajajo še  $sp$  (kot  $180^\circ$ ),  $dsp^3$  itd. hibridizacije.

### 1.3 Sekundarne vezi

Če plin ohladimo na dovolj nizko temperaturo, se utekočini. To pomeni, da med molekulami plina (npr. med posameznimi molekulami N<sub>2</sub> 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 1.14, tabela 1.4):

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

Pri tem definiramo *dipol* kot molekulo, v kateri, zaradi asimetrične sestave oziroma razporeditve atomov, centra pozitivnega in negativnega naboja ne sovpadata. Dipol lahko nastane tudi v prvotno nevtralni, simetrični molekuli, če pride v bližino iona oziroma dipola; v tem primeru govorimo o *induciranem dipolu*. *Disperzijske sile* med dvema nevtralnima molekulama nastanejo zaradi trenutnih neravnovesij med pozitivnim in negativnim nabojem znotraj posameznih nevtralnih molekul; neravnovesja imajo za posledico nastanek majhnega trenutnega dipola, ki takoj inducira nasproten dipol v sosednji molekuli. Disperzijske sile imenujejo tudi Londonove disperzijske sile ali pa van der Waalsove sile. Pri *odbojnih silah* gre za sile med elektroni zaradi Paulijevega izključitvenega principa. V nekaterih spojinah je vodikov atom vezan na 2 ali več sosednjih atomov; samo ena od vezi je kovalentna, vse ostale pa so šibkejše in daljše od kovalentne - imenujemo jih *vodikova vez*.

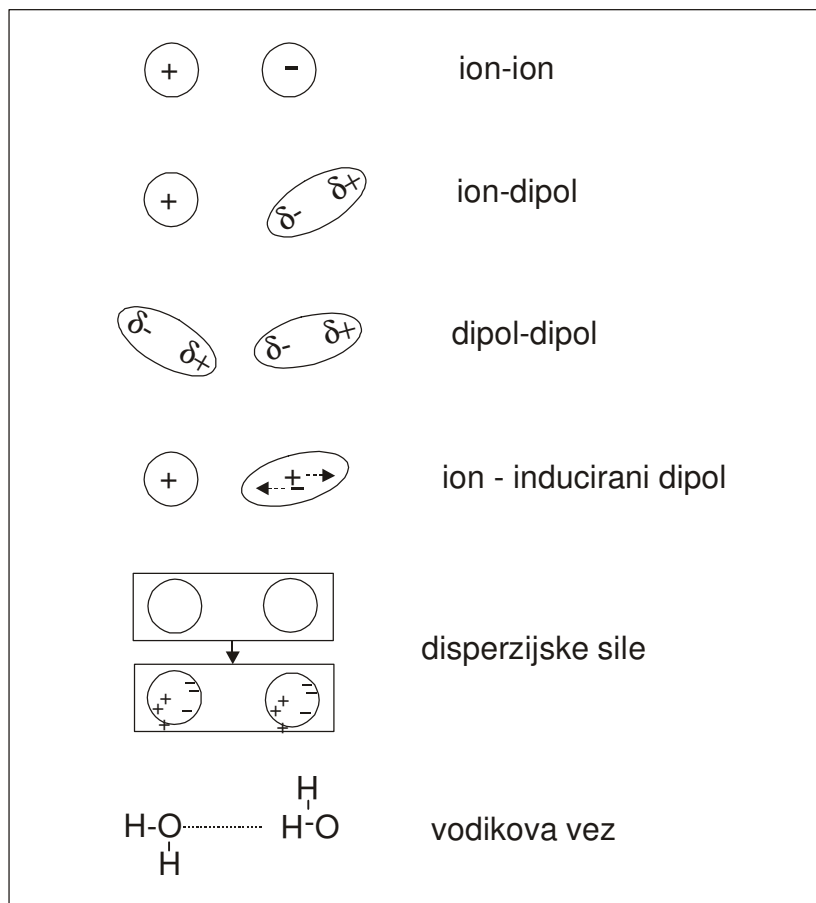
Tabela 1.4. Jakost sekundarnih vezi in odvisnost energije od meddelčne (medatomske oziroma medmolekulske) razdalje. Za primerjavo navajamo tudi podatka za kemijsko (ionsko) vez.

| Tip vezi                 | Jakost (opisno) | Spreminjanje energije z meddelčno razdaljo $r$ |
|--------------------------|-----------------|--|
| Ionska vez (kemijska)    | zelo močna      | $1/r$  |
| Ion-dipol                | močna           | $1/r^2$  |
| Dipol-dipol              | srednje močna   | $1/r^3$  |
| Ion-inducirani dipol     | šibka           | $1/r^4$  |
| Disperzijska interakcija | zelo šibka      | $1/r^6$  |
| Odboj elektronov         |                 | $1/r^{12}$                                     |
| Vodikova vez             | zelo šibka      | $\approx 1/r^2$                                |

Podobno kot pri ionski vezi lahko tudi za sekundarne vezi skonstruiramo funkcijo, ki prikazuje odvisnost celotne vezne energije sistema od razdalje. Najbolj znana je Lennard-Jonesova zveza, ki povezuje energijo privlaka zaradi disperzijske interakcije in odbojno energijo elektronov, in sicer kot funkciji meddelčne razdalje  $r$ :

$$E_{sek} = -\frac{K_1}{r^6} + \frac{K_2}{r^{12}} \quad (1.28)$$

kjer sta  $K_i$  konstanti. Za Ar, na primer,  $K_1 = 10.37 \times 10^{-78} \text{ Jm}^6$  in  $K_2 = 16.16 \times 10^{-135} \text{ Jm}^{12}$ . Odtod dobimo za ravnotežno razdaljo  $r_0 = 0.382 \text{ nm}$  in za ravnotežno energijo  $E_{sek}^0 = -0.999 \text{ kJ/mol}$ .



Slika 1.17. Primeri sekundarnih vezi.

### 1.3.1.1 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.

### 1.3.1.2 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. Za oceno energije vezi v trdnem stanju včasih zadostuje, da spravimo snov v plinasto stanje (jo uparimo), na primer:



kjer leva stran enačbe predstavlja delca A in B v trdnem stanju, povezana s kemijsko vezjo, desna stran pa ista delca v plinastem stanju. Energija vezi je vedno pozitivna veličina, ker moramo levi strani energijo dovesti, da vez v trdnem stanju prekinemo.

Če primerjamo energijo vezi z energijo kristalne mreže (poglavje 1.2.1), ugotovimo, da gre za sorodni veličini. Razlika je v predznaku in v tem, da energijo vezi podajamo za izolirano vez (ne upoštevamo interakcij delcev, ki ju vez povezuje z okoliškimi delci), pri energiji kristalne mreže pa smo upoštevali tudi vpliv sosednjih ionov (vpliv smo podali z Madelungovo konstanto) na celotno energijo sistema. Iz definicije energije vezi sledi, da je vez tem močnejša, čim višja je njena energija.

### 1.3.1.3 Energija vezi, tališče in vrelišče

V tabeli 1.5 so navedeni podatki za energijo vezi, dolžino vezi ter tališče in vrelišče nekaterih snovi z danimi vezmi.

Tabela 1.5. Korelacija med energijo vezi ter tališčem in vreliščem ustrezne snovi.

| Vež    | Tip vezi           | Energija vezi/kJmol <sup>-1</sup> | meddelčna razdalja/pm | tališče/ <sup>0</sup> C | vrelišče/ <sup>0</sup> 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<br>(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                      |

Iz tabele 1.5 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<sup>6</sup>. 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

<sup>6</sup> Trditev je točna le v prvem približku. Zveze med vibracijsko energijo in temperaturo se na primer zapletejo, če je snov v opazovanem temperaturnem območju polimorfna (nastopa v več alotropskih modifikacijah).

pretrga. Korelacija med energijo vezi v trdnem in temperaturo vrelišča je nekoliko bolj zapletena; približno pa velja, da čim višja je energija reakcije (1.29) za dano snov, tem višje je njeno vrelišče.

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. To je v navideznem nasprotju z izrazom v tabeli 1.4, ki pravi, da energija disperzijske vezi pada z  $r^6$ . Izkaže se, da ta zveza sicer popolnoma velja, vendar pa je pri disperzijskih silah potrebno upoštevati še eno lastnost delcev, t.j. polarizabilnost. Ta je tem večja, čim večji je delec. Vpliv naraščanja polarizabilnosti na energijo vezi je celo večji od padanja te energije zaradi večanja medjedrne razdalje, zato je vez pri večji medjedrni razdalji (t.j. med večjimi atomi) močnejša.

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. Odstopanja so posledica predvsem dveh vzrokov:

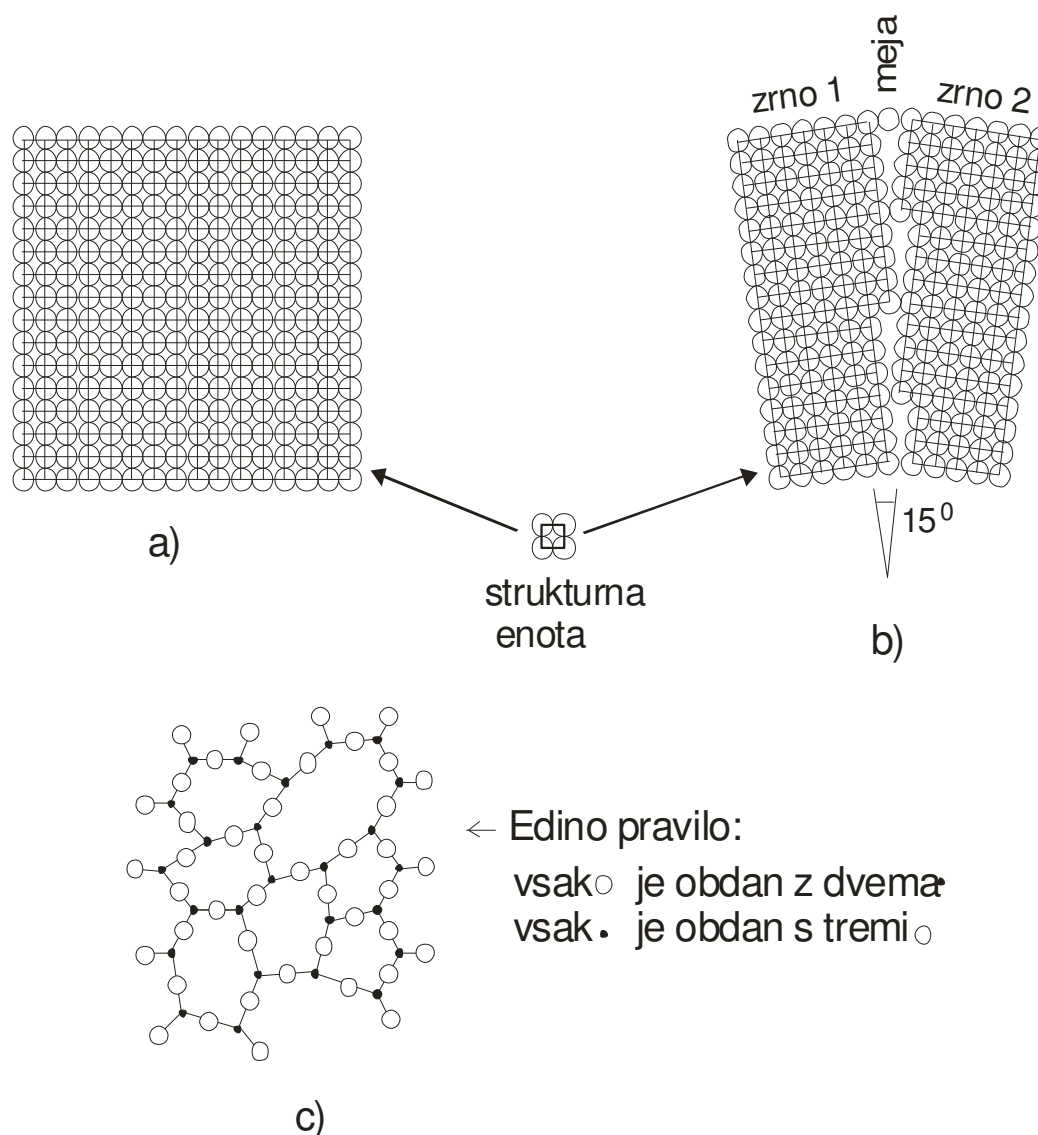
- Primarne vezi redko nastopajo v "čisti" obliki; ponavadi je dana vez kombinacija različnih tipov vezi, npr. ionske in kovalentne (srebrovi halidi), kovalentne in vodikove ( $H_2O$ ,  $NH_3$ , fenol), kovalentne in disperzijske (polimeri), ipd.
- Energija, ki jo moramo dovajati, da se snov stali in/ali upari, je običajno manjša od energije vezi. To je posledica dejstva, da delci v talini oziroma v plinastem stanju še vedno čutijo medsebojno interakcijo, čeprav je ta manjša kot v trdnem stanju. Da pretrgamo vez v trdnem, moramo torej dodati le razliko v energijah med delci v trdnem in tekočem (oziroma plinastem). Na ta način lahko razložimo višja vrelišča nekaterih kovalentnih spojin (npr. diamanta (oziroma grafita) in  $SiO_2$ ) v primerjavi z vrelišči ionskih snovi ( $NaF$ ,  $NaCl$ ). V plinski fazi namreč večina ionov ionske snovi nastopa v parih kation-anion, torej ioni niso ločeni na način, kot ga predpostavlja enačba (1.29). Izračun pokaže, da je zato potrebno ionskemu kristalu dovesti le okoli 25-30% vrednosti mrežne energije, da se kristal upari. Če pa želimo upariti trdno snov s kovalentno vezjo, se mora večina vezi popolnoma pretrgati. Zato je potrebno kovalentnim snovem, ki imajo sicer primerljive vrednosti energij vezi kot ionske snovi, dovesti več energije, da jih uparimo.

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.  $Na^+Cl^-$ ).

## 2 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 2.1. Shematski dvodimenzionalni prikaz urejenosti gradnikov (krogcev) v a) monokristalih, b) polikristalih in c) amorfni snoveh.

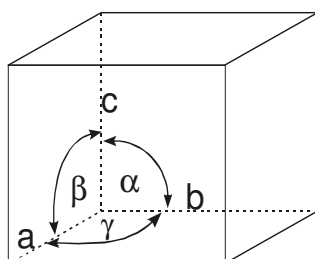
1. Za *monokristale* je značilno, da v njih vlada red dolgega dosega; celotno kristalno strukturo monokristala na primer dobimo tako, da izbrani vzorec (osnovno celico, glej poglavje 2.1) pravilno popiše celoten monokristal, če ga translacijsko premikamo v vseh smereh prostora (slika 2.1a).
2. V *polikristaliničnih 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 zrn, o "kotu med zrn" ipd. Ker so meje med zrn strukturno bolj neurejene

kot sama zrna, imajo največkrat tudi drugačne mehanske, transportne, električne, termodinamske in druge lastnosti. Tipične dimenzije zrn v polikristaliničnih materialih znašajo od 0.1  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ .

3. V *amorfnih snoveh* vlada red kratkega dosega, strogi strukturni red vlada le na majhnih področjih, ki vsebujejo največ nekaj deset gradnikov (slika 2.1 c). 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 ohladitvi se v takih materialih ravnotežno, t.j. kristalinično, stanje vzpostavlja zelo počasi).

## 2.1 Kristalna struktura monokristalov

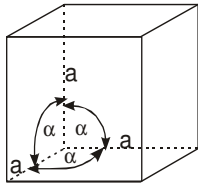
Osnovna celica monokristalov (enovitih kristalov) mora imeti tako obliko, da lahko samo s translacijskim premikanjem te celice zapolnimo ves prostor. To pomeni, da mora imeti strukturna enota obliko telesa, ki ima po dve in dve ploskvi vzporedni; če so vse ploskve obenem tudi ravne, imenujemo tako telo paralelepiped. *Osnovna celica* danega kristala je 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  $\alpha$ ,  $\beta$  in  $\gamma$  (slika 2.2). Osnovne celice imajo lahko 7 oblik, ki se imenujejo *kristalni sistemi* (ali *singonije*) (slika 2.3). 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 2.4).



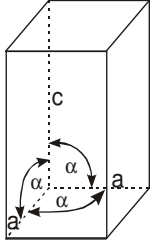
Slika 2.2. Oznake robov in kotov v osnovni celici.

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 razporeditev<sup>7</sup> gradnikov. Imenujemo jih Bravaisove mreže (slika 2.4).

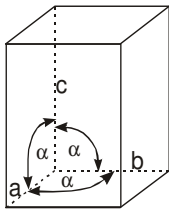
<sup>7</sup> Na prvi pogled se morda zdi, da je možnih razporeditev več kot 14. Vendar preverjanje pokaže, da so nekatere možne kombinacije identične – v tem primeru upoštevamo le eno od njih.



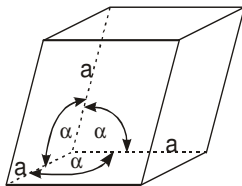
kubična:  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



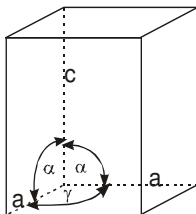
tetragonalna:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



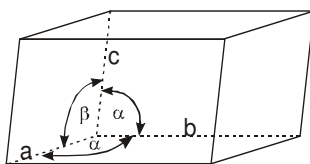
ortorombska:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



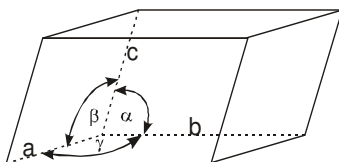
romboedrična:  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



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

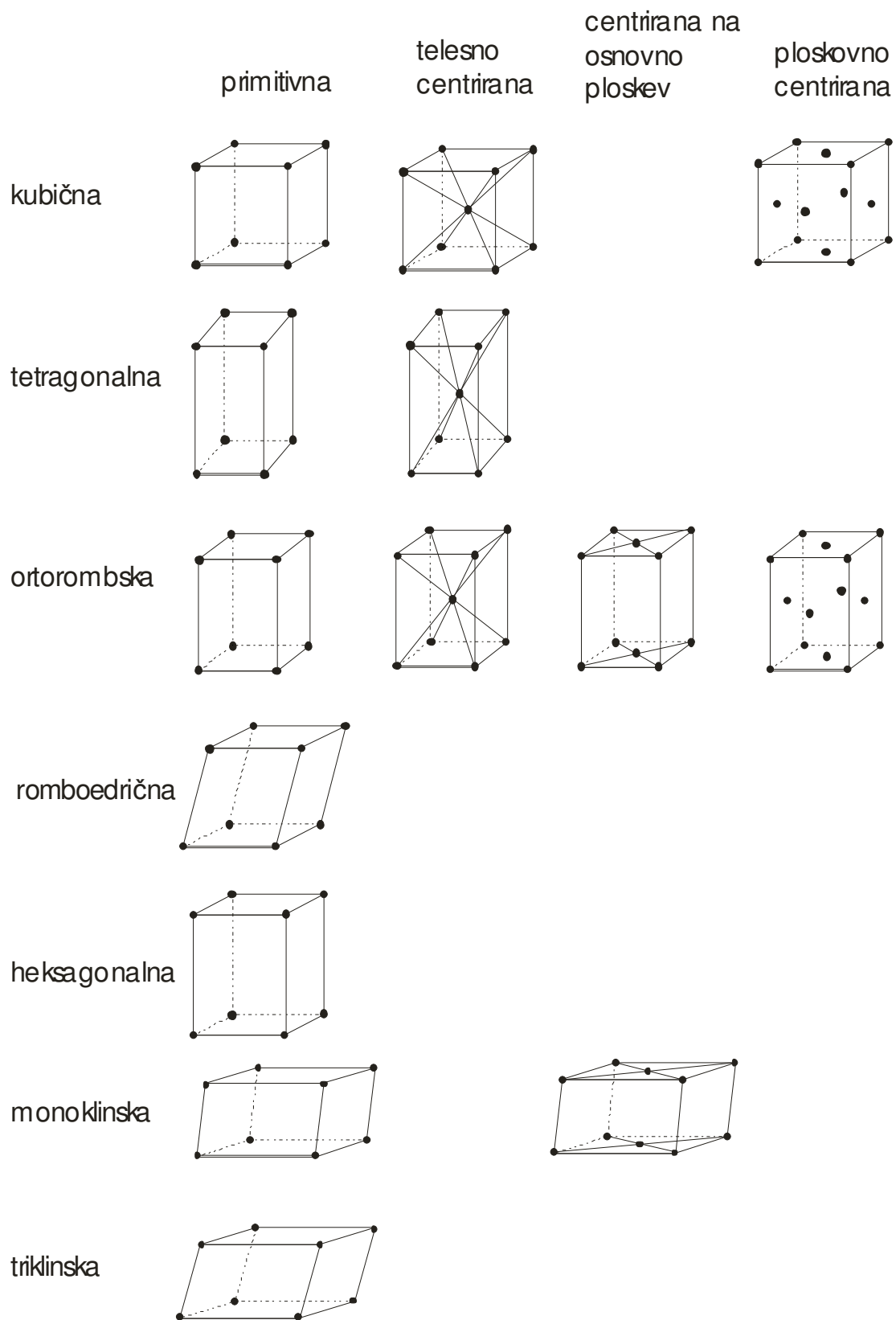


monoklinska:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



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

Slika 2.3. Kristalni sistemi.



Slika 2.4. Bravaisove mreže.

### 2.1.1 Mrežne lege, kristalne smeri, kristalne ravnine (Millerjevi indeksi)

#### Mrežne lege

Položaj gradnika v oziroma izven dane celice označimo s setom treh števil. Vsako od števil pove oddaljenost od izhodišča osnovne celice, in sicer prvo v smeri x (ki je podaljšani rob a), drugo v smeri y (podaljšani rob b) in tretje v smeri z (podaljšani rob c). Enota za oddaljenost od koordinatnega izhodišča je kar dolžina ustreznega roba. Primeri mrežnih leg so podani na sliki 2.5 (a).

#### Kristalografske smeri

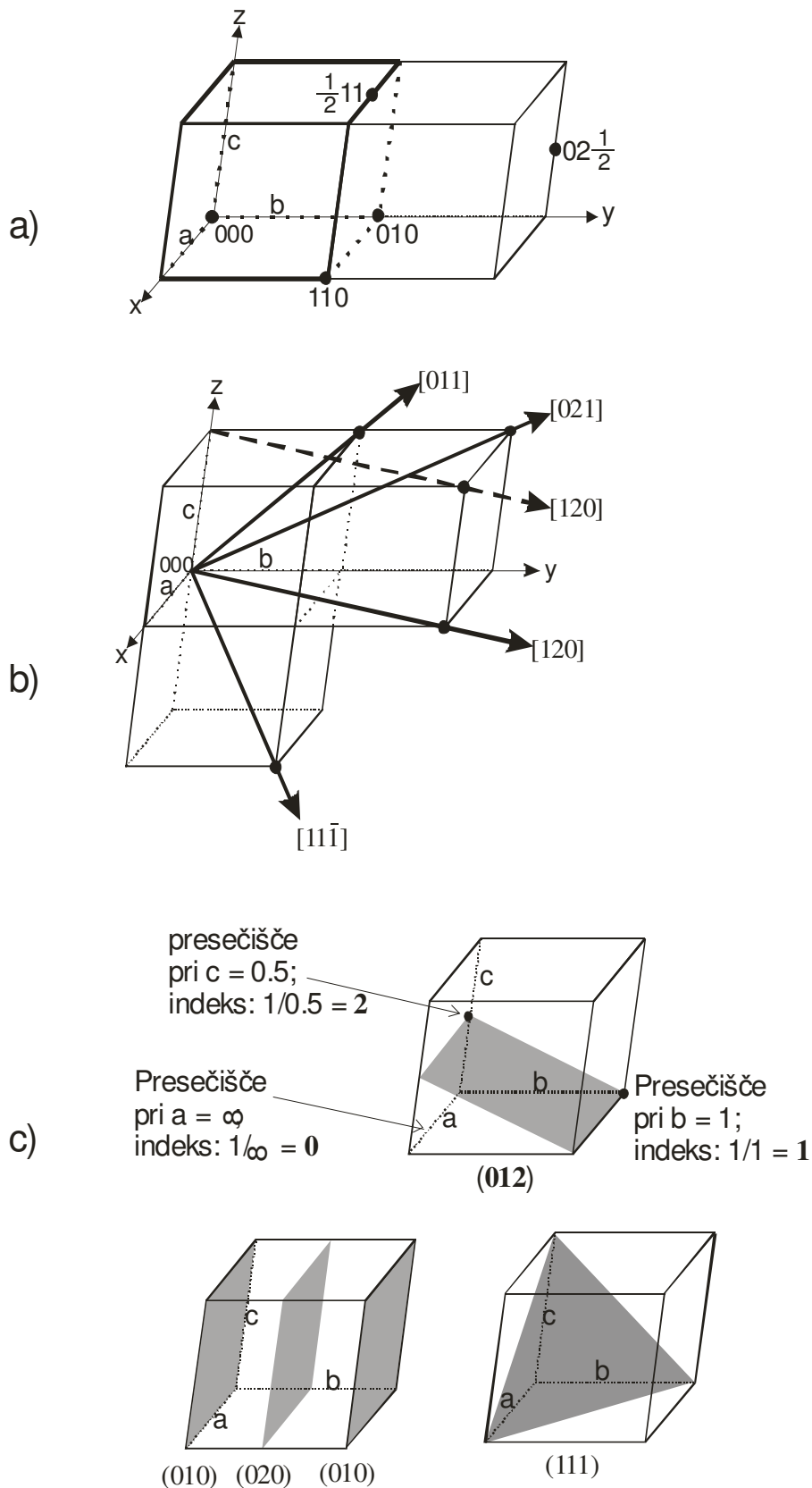
Pri obravnavi monokristalov večkrat želimo označiti določeno smer v prostoru glede na položaj danega monokristala oziroma njegove osnovne celice. Dano smer opišemo z ustreznim poltrakom, katerega začetek postavimo v izhodišče opazovane osnovne celice (v mrežno lego 000) ter določimo mrežno lego, skozi katero gre poltrak in ustreza setu najmanjših možnih celih števil. Ta set, zapisan v oglatem oklepaju, predstavlja kristalografsko smer. Kot primer navajamo kristalografsko smer [111]. To je najmanjši možni set celih števil za poltrak, ki gre sicer tudi skozi lege  $1/4$   $1/4$   $1/4$ ,  $1/2$   $1/2$   $1/2$ , 222, 333 itd. Če je katero od števil, ki določajo lego, negativno, to označimo s črto nad ustreznim številom v oglatem oklepaju (glej sliko 2.5 (b)).

#### Kristalografske ravnine in Millerjevi indeksi

Dano ravnino (ter tudi druge ravnine, ki so tej ravnini paralelne) v monokristalu po dogovoru opišemo z Millerjevimi indeksi. Te določimo na naslednji način:

1. Najprej določimo presečišča opazovane ravnine z osmi x, y in z. Denimo, da smo dobili števila  $3/2$ , 2 ter 1.
2. Določimo obratne vrednosti dobljenih presečišč, t.j. v konkretnem primeru:  $2/3$ ,  $1/2$  in  $1/1$ .
3. Poiščemo najmanjši skupni imenovalec dobljenih ulomkov:  $4/6$ ,  $3/6$ ,  $6/6$ . Števci tako zapisanih ulomkov so Millerjevi indeksi, t.j. 4, 3, 6.

Millerjeve indekse podajamo v zavutih oklepajih. Nekaj primerov je prikazanih na sliki 2.5 (c).



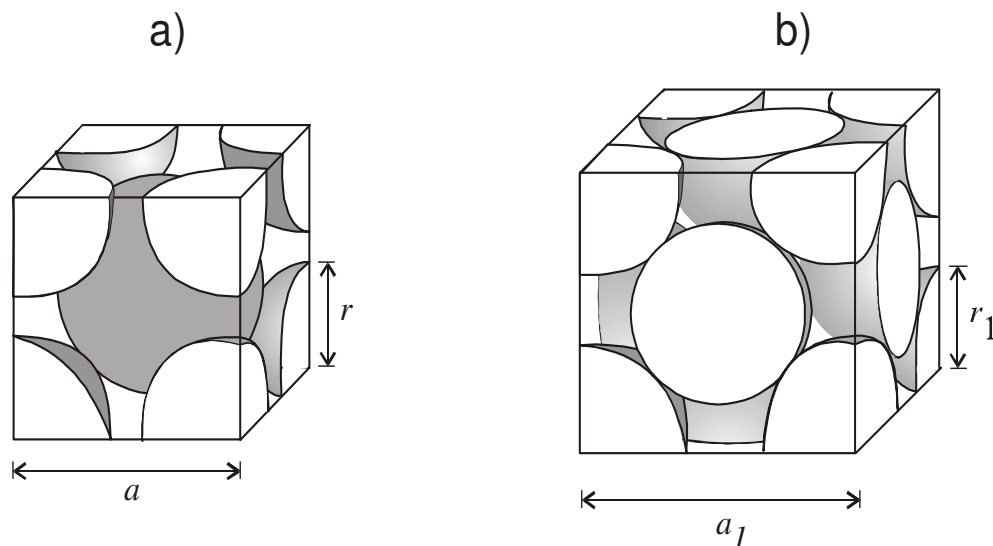
Slika 2.5. a) Primeri oznak lege gradnikov glede na dano (narisano s poudarjenimi robovi) osnovno celico. b) Oznake nekaterih smeri v monokristalu glede na dano osnovno celico z izhodiščem  $000$  in robovi  $a$ ,  $b$  in  $c$ . c) Primeri oznak kristalnih ravnin in določitev ustreznih Millerjevih indeksov.

## 2.1.2 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 2.6. 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.

- a) Telesno centrirana kubična osnovna celica kovine je prikazana na sliki 2.6 (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 2.6a je moč enostavno izračunati volumski delež, ki ga zasedajo atomi v celotnem volumnu kovine z dano osnovno celico. Dolžina osnovnice kocke naj bo enaka  $a$ , radij atomov pa  $r$ . Telesna diagonala kocke  $d$  potem znaša:

$$d = a\sqrt{3} = 4r \quad (2.1)$$

Celoten volumen osnovne celice (kocke) je enak:

$$V_{tot} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 \quad (2.2)$$

volumen, ki ga zasedajo atomi (t.j. ekvivalent 2 atomoma), pa:

$$V_{at} = 2 \cdot \frac{4\pi r^3}{3} \quad (2.3)$$

Volumski delež atomov potem znaša:

$$x = \frac{V_{at}}{V_{tot}} = \frac{\pi(\sqrt{3})^3}{24} = 0,6802 \quad (2.4)$$

$x$  v enačbi (2.4) imenujemo tudi faktor zapolnitve. V tck torej atomi zapolnjujejo le nekaj več kot  $2/3$  volumna kovine, preostala tretjina pa je prazen prostor. Kristalno strukturo tck imajo naslednje kovine:  $\alpha$ -Fe, V, Cr, Mo, W, Ba, Nb, Li, Na, K, Cs.

- b) Ploskovno centrirano osnovno celico (pck) prikazuje slika 2.6b. 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 je povsem analogen izračunu za tck celico. Osnovnica kocke naj bo zdaj enaka  $a_1$ ,  $r_1$  pa je radij atomov. Diagonala ploskve  $d_1$  je enaka

$$d_1 = a_1\sqrt{2} = 4r_1 \quad (2.5)$$

Celotni volumen kocke znaša

$$V_{tot,1} = a_1^3 = \left(\frac{4r_1}{\sqrt{2}}\right)^3 \quad (2.6)$$

volumen, ki ga zasedajo 4 atomi v osnovni celici, pa:

$$V_{at,1} = 4 \cdot \frac{4\pi r_1^3}{3} \quad (2.7)$$

Volumski delež atomov je torej enak:

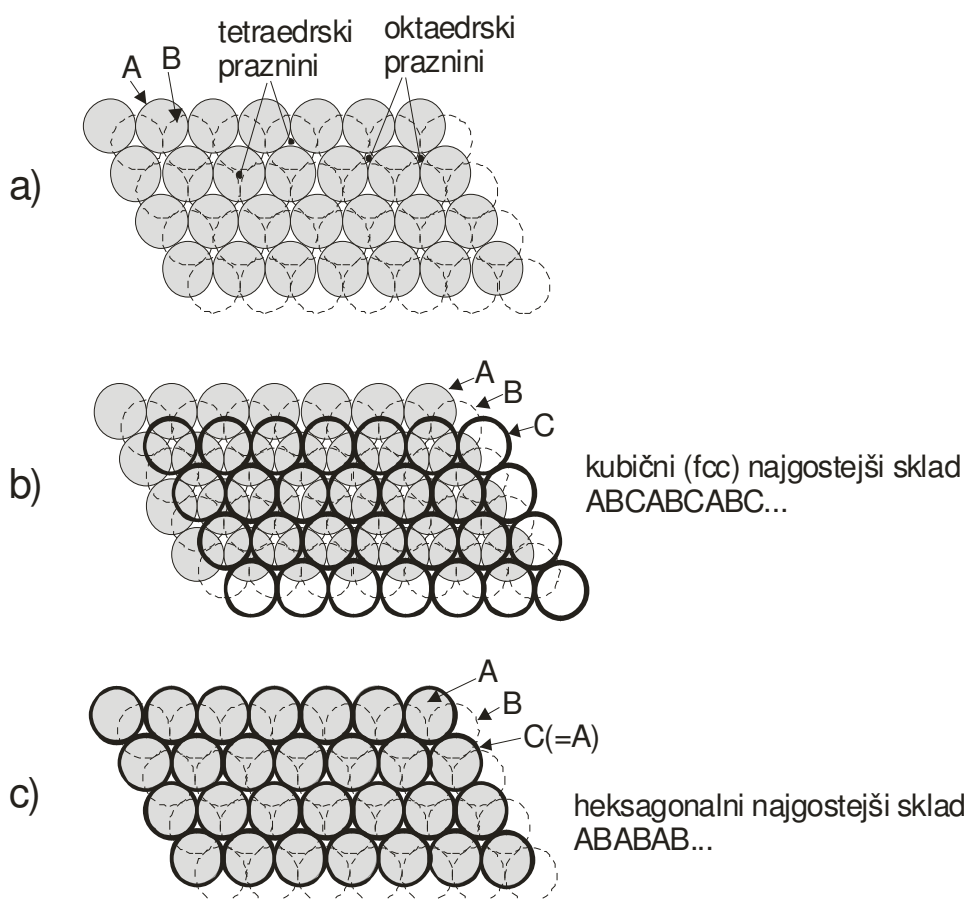
$$x_1 = \frac{V_{at,1}}{V_{tot,1}} = \frac{\pi(\sqrt{2})^3}{12} = 0,7405 \quad (2.8)$$

V pck je torej volumski delež atomov večji kot v v tck osnovni celici. Faktor zapolnitve, ki smo ga izračunali za pck, je faktor zapolnitve, ki ga imajo najgostejši zlogi (skladi) enako velikih kroglastih objektov. Kristalno strukturo pck imajo naslednje kovine:  $\alpha$ -Fe, Al, Ni, Cu, Ag, Pt, Au, Pb, Ca, Sr, Pd.

- c) Izračun volumskega deleža atomov  $x_2$  v heksagonalni osnovni celici je nekoliko bolj zapleten kot v prejšnjih dveh primerih, zato navajamo le rezultat:  $x_2 = 0,7405$ ; torej ista vrednost kot pri pck. Izkaže se, da je to nasploh najvišji možni volumski delež, ki ga lahko enako velike krogle zavzamejo v danem volumnu. Zato pck in heksagonalno strukturo imenujemo tudi *najgostejši zlog (sklad)*. Najgostejši zlog ima koordinacijo 12 (glej poglavje 1.2.1, 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.

## Najgostejši zlogi

Kristalno strukturo najgostejših zlogov včasih ponazorimo tako, da namesto osnovnih celic rišemo atome v plasteh. Na sliki 2.7a sta prikazani 2 plasti najgosteje 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 2.7a lahko razberemo, da je tetraedrskih praznin dvakrat več kot oktaedrskih (v konkretnem primeru 36 tetraedrskih in 18 oktaedrskih). S sklepanjem lahko tudi ugotovimo, da je število vseh oktaedrskih praznin enako številu vseh atomov v danem kristalu (pri tem seveda zanemarimo zlom simetrije na zunanjih ploskvah kristala). Poleg števila praznin je, na primer pri nastanku intersticijskih trdnih raztopin, pomembna tudi njihova velikost. O tem podrobneje govorimo v poglavju (Trdne raztopine).



Slika 2.7. a) Dve plasti gosto zloženih atomov. Črtkane krogle so naložene na sive. b) Kubični najgostejši zlog. Atomi v plasti C so nad oktaedrskimi ravninami, ki jih tvorita plasti A in B. c) Heksagonalni najgostejši zlog. Atomi plasti C so točno nad atomi plasti A.

Tabela 2.1. Nekateri fizikalni in kemijski podatki za izbrane elemente.

| Element     | Vrstno št. | Relativna atomska masa | Tališče/ <sup>0</sup> C | Gostota /gcm <sup>-3</sup> | Krist. strukt. | At. radij /pm |
|-------------|------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|---------------|
| aluminij    | 13         | 26.98                  | 660.4                   | 2.70                       | pck            | 143           |
| antimon     | 51         | 121.75                 | 630.7                   | 6.69                       | romb.          | 161           |
| arzen       | 33         | 74.92                  | 613(subl.)              | 5.72                       | romb.          | 125           |
| baker       | 29         | 63.55                  | 1083.4                  | 8.92                       | pck            | 128           |
| barij       | 56         | 137.33                 | 725                     | 3.65                       | tck            | 217           |
| berilij     | 4          | 9.01                   | 1278                    | 1.85                       | hcp            | 114           |
| bizmut      | 83         | 208.98                 | 271.3                   | 9.80                       | romb.          | 182           |
| bor         | 5          | 10.81                  | 2300                    | 2.46                       |                | 97            |
| cezij       | 55         | 132.91                 | 28.4                    | 1.90                       | tck            | 265           |
| cink        | 30         | 65.39                  | 419.6                   | 7.14                       | hcp            | 133           |
| cirkonij    | 40         | 91.22                  | 1852                    | 6.51                       | hcp            | 158           |
| germanij    | 32         | 72.61                  | 937.4                   | 5.32                       | dia. kub.      | 122           |
| indij       | 49         | 114.82                 | 156.6                   | 7.31                       | fct            | 157           |
| iridij      | 77         | 192.22                 | 2410                    | 22.65                      | pck            | 135           |
| itrij       | 39         | 88.91                  | 1523                    | 4.47                       | hcp            | 181           |
| kadmij      | 48         | 112.41                 | 320.9                   | 8.64                       | hcp            | 150           |
| 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           |
| molibden    | 42         | 95.94                  | 2617                    | 10.28                      | tck            | 136           |
| natrij      | 11         | 22.99                  | 97.8                    | 0.97                       | tck            | 186           |
| nikelj      | 28         | 58.69                  | 1453                    | 8.91                       | pck            | 125           |
| ogljik      | 6          | 12.01                  | 3550                    | 3.51                       | heks.          | 77            |
| osmij       | 76         | 190.2                  | 3045                    | 22.61                      | hcp            | 135           |
| paladij     | 46         | 106.42                 | 1554                    | 12.02                      | pck            | 137           |
| platina     | 78         | 195.08                 | 1772                    | 21.45                      | pck            | 138           |
| renij       | 75         | 186.21                 | 3180                    | 21.03                      | hcp            | 138           |
| rodij       | 45         | 102.91                 | 1966                    | 12.41                      | pck            | 134           |
| rubidij     | 37         | 85.47                  | 38.9                    | 1.53                       | tck            | 251           |
| rutenij     | 44         | 101.07                 | 2310                    | 12.45                      | hcp            | 134           |
| skandij     | 21         | 44.96                  | 1539                    | 2.99                       | pck            | 160           |
| selen       | 34         | 78.96                  | 221                     | 4.82                       | heks.          | 116           |
| 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           |
| stroncij    | 38         | 87.62                  | 769                     | 2.63                       | pck            | 215           |
| 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           |

### 2.1.3 Gostota elementov (v trdnem stanju) in atomski radij

Na osnovi dosedanje obravnave kristalne strukture ugotovimo naslednje: če poznamo razporeditev delcev v osnovni celici in njene dimenzije (oziroma dimenzije delcev), lahko na osnovi znane molske mase elementa in njegove kristalne strukture izračunamo njegovo gostoto:

- a) Volumen osnovne celice  $v_{tck}$  podaja enačba (2.2). Ker sta v eni osnovni celici 2 atoma, "pripada" enemu atomu le polovica tega volumna, t.j.  $v_{tck} = (1/2)V_{tot}$ . (Poudarjamo, da je v  $v_{tck}$  vključen tako volumen atoma kot tudi temu atomu pripadajoči volumen praznega prostora!). Gostota je intenzivna veličina in je torej vseeno ali jo računamo za en delec ali za makroskopske količine snovi. Če računamo gostoto enega delca, dobimo naslednji izraz:

$$\rho_{tck} = \frac{m}{v_{tck}} = \frac{M}{N_A} \frac{1}{v_{tck}} = \frac{2M}{N_A} \left( \frac{\sqrt{3}}{4r} \right)^3 \quad (2.9)$$

kjer je  $m$  masa delca,  $M$  je molska (atomska) masa danega monokristala,  $N_A$  pa je Avogadrovo število.

- b) Za volumen osnovne celice  $v_{pck}$  velja enačba (2.6), volumen, ki pripada 1 atomu  $v_{pck}$ , pa je štirikrat manjši (v osnovni celici so 4 atomi). Gostota torej znaša:

$$\rho_{pck} = \frac{m}{v_{pck}} = \frac{M}{N_A} \frac{1}{v_{pck}} = \frac{M}{N_A} \frac{\sqrt{2}}{8r^3} \quad (2.10)$$

Enačba (2.10) velja tudi za elemente, katerih osnovna celica je hcp.

Seveda lahko enačbi (2.9) in (2.10) uporabimo tudi v obratnem smislu kot sta predstavljeni zgoraj, t.j. za izračun radijev atomov na osnovi znanih gostot materialov (elementov) in njihovih atomskih mas. Gostote nekaterih elementov, njihova relativna atomska masa, tališča, radiji atomov teh elementov in ustrezne strukture osnovnih celic so podane v tabeli 2.1.

### 2.1.4 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:

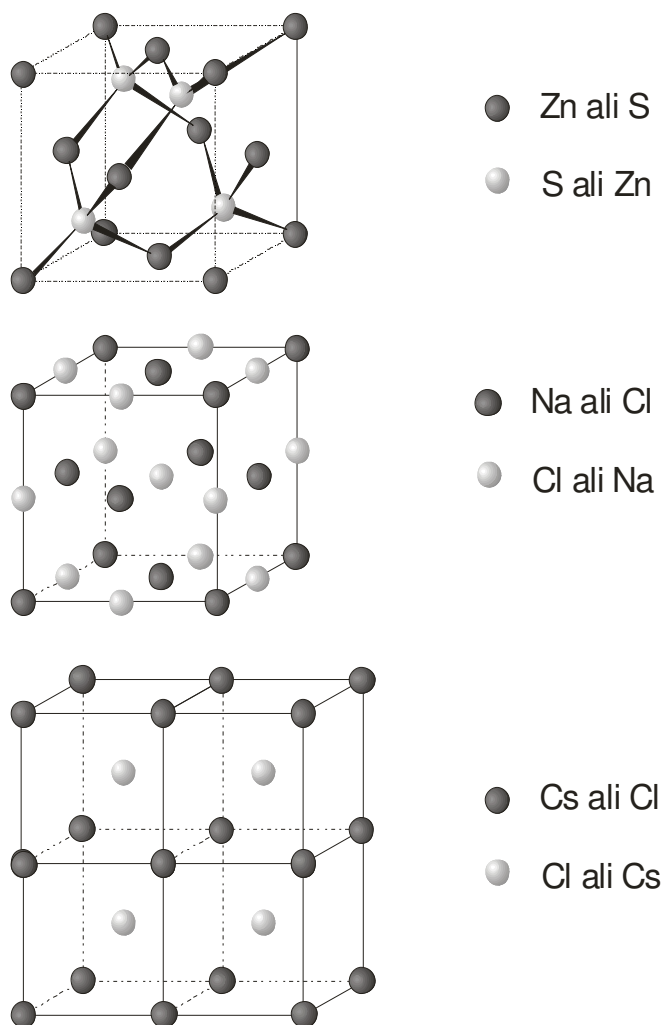
- moramo upoštevati, da so v osnovni celici gradniki vsaj 2 različnih tipov (npr. v osnovni celici NaCl morata biti zastopana tako  $\text{Na}^+$  kot  $\text{Cl}^-$ ),
- imajo različni gradniki lahko različne radije in s tem različne koordinacije (glej poglavje 1.2.1 Mehanistična obravnava ionske vezi).

Na sliki 2.8 so predstavljene 3 osnovne celice za spojine tipa MX. Kristalna struktura ZnS (slika 2.8a) ima koordinacijo 4, NaCl (slika 2.8b) ima koordinacijo 6, CsCl (slika 2.8c) 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) (glej tabelo 2.2). 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).

Tabela 2.2. Razmerje ionskih radijev, pričakovana in dejanska koordinacija za nekatere ionske spojine tipa MX. Razmerja v drugem stolpcu vsebujejo ustrezne ionske radije v pikometrih. Zgornja teoretična meja za koordinacijo 4 znaša 0.414, za koordinacijo 6 pa 0.732 (glej poglavje 1.2.1).

| Spojina (MX) | razmerje ionskih radijev (M:X) | Pričakovana koordinacija | dejanska koordinacija |
|--------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| ZnS          | 83:174 = 0.48                  | 6                        | 4                     |
| BeO          | 54:132 = 0.41                  | 4                        | 4                     |
| BeS          | 54:174 = 0.31                  | 4                        | 4                     |
| CuF          | 96:133 = 0.72                  | 6                        | 4                     |
| NaCl         | 98:181 = 0.54                  | 6                        | 6                     |
| KBr          | 133:196 = 0.68                 | 6                        | 6                     |
| RbCl         | 149:181 = 0.82                 | 8                        | 6                     |
| CsCl         | 165:181 = 0.91                 | 8                        | 8                     |
| CsBr         | 165:196 = 0.84                 | 8                        | 8                     |



Slika 2.8. 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 2.4, 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 2.8 (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.

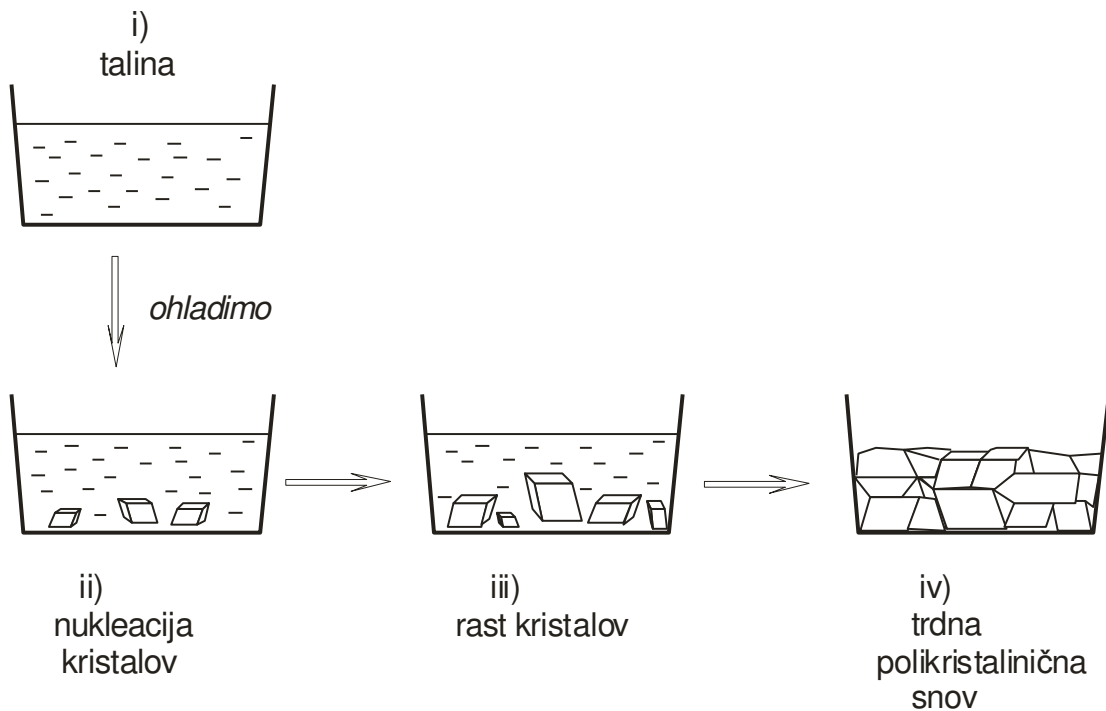
## 2.2 Kristalna struktura polikristaliničnih snovi

Snovi redko nastopajo v monokristalinični obliki. Izjemi, ki ju pogosteje srečamo v vsakdanjem življenju, sta na primer monokristal SiO<sub>2</sub> (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 2.9. Shematski prikaz nastanka polikristalinične snovi iz taline.

### 2.2.1 Tvorba kali (nukleacija) in rast zrn iz taline

Nastanek trdne faze v talini pomeni dve bistveni spremembi v celotni energiji sistema:

1. Prosta entalpija sistema se poveča, ker vanj vnesemo novo fazno mejo (mejo med trdno snovjo in talino), ki prej v sistemu ni obstajala.
2. Prosta entalpija sistema se zmanjša v tistem področju sistema, kjer talino nadomesti trdna faza. (Prosta entalpija trdne faze je pri dani temperaturi in tlaku manjša od proste entalpije tekoče faze pri istih pogojih).

Povečanje proste entalpije zaradi nastanka fazne meje med novonastalim kroglastim kristalom (s površino  $4\pi r^2$ ) in talino opišemo z naslednjo enačbo:

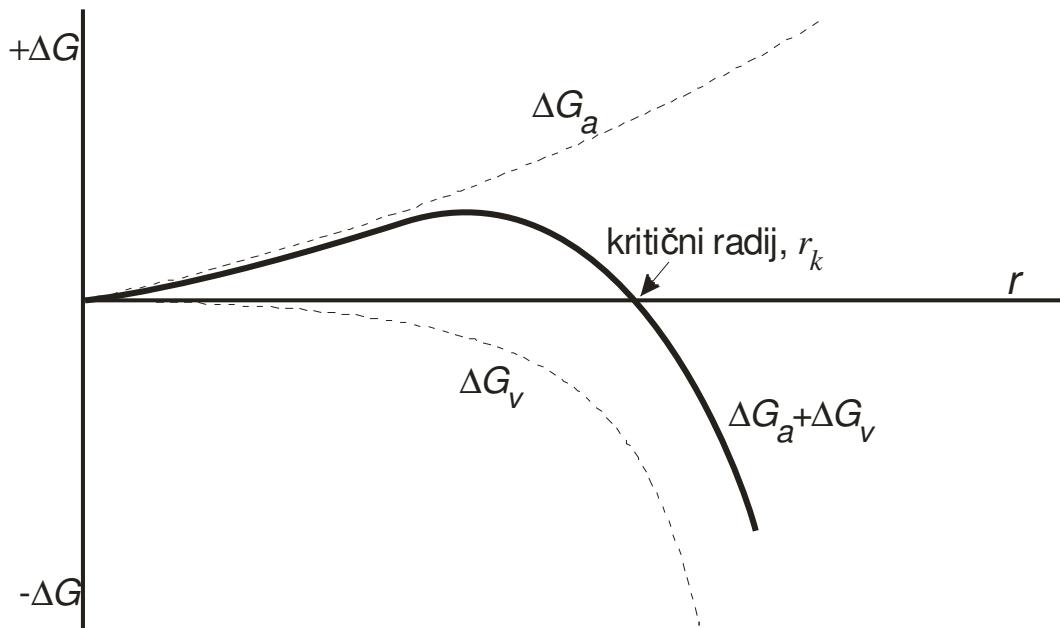
$$\Delta G_a = +4\pi r^2 \Delta g_a \quad (2.11)$$

kjer je  $\Delta g_a$  sprememba proste entalpije pri nastanku dane fazne meje v homogeni matrici taline na površinsko enoto te fazne meje.

Zmanjšanje proste entalpije zaradi nastanka volumna kroglaste trdne faze (z volumnom  $4/3\pi r^3$ ) iz ustreznega volumna taline zapišemo kot:

$$\Delta G_v = -\frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v \quad (2.12)$$

kjer je  $\Delta g_v$  sprememba proste entalpije zaradi nastanka enote volumna trdne faze iz enote volumna tekoče faze.



Slika 2.10. Odvisnost spremembe proste entalpije pri izločanju kroglastega kristala iz taline v odvisnosti od radija tega kristala.

Celotna sprememba proste entalpije sistema je enaka vsoti prispevkov (2.11) in (2.12). Slika 2.10 prikazuje odvisnost celotne spremembe proste entalpije pri nastanku trdnega kroglastega kristala iz taline v odvisnosti od radija tega kristala. Pri majhnih radijih prevladuje pozitiven prispevek zaradi nastanka nove površine (fazne meje), pri večjih radijih pa začne prevladovati negativen prispevek zaradi nastanka volumna trdne faze, ki nadomesti ustrezen volumen taline. Nad kritičnim radijem  $r_k$  je novonastali kristal termodinamsko stabilen, ker postane takrat sprememba proste entalpije sistema negativna (nastajanje trdne snovi je energijsko bolj ugodno kot njeno raztapljanje). Pri vseh radijih, manjših od  $r_k$ , je nastajanje trdne faze iz taline energijsko neugodno in delci s takim radijem v ravnotežju pravzaprav ne bi smeli obstajati. Stopnja nastajanja trdne snovi do kritičnega radija se običajno imenuje *tvorba kali (nukleacija)*, nadaljnja stopnja večanja tega kristala pa *rast* kristala.

Velja ocena, da kritičnega radija ne dosežemo, če se ne združi vsaj 100 atomov (ali drugih ustreznih osnovnih gradnikov). Slika 2.10 napoveduje, da se mora teh 100 atomov združiti naenkrat in ne postopno, saj, denimo, kristal iz 90 atomov termodinamsko ne more obstajati. Verjetnost, da se v homogeni talini naenkrat združi 100 atomov je zelo majhna. Zato ne preseneča eksperimentalno dejstvo, da lahko talino, katere lastnosti se približujejo lastnostim "idealne taline", podhladimo precej pod temperaturo tališča, ne da se začeli izločati kristalčki trdne faze. Za zelo čisto vodo so na primer ugotovili, da jo lahko podhladimo do  $-40^{\circ}\text{C}$ , ne da bi se začel izločati led. Postavi se vprašanje: zakaj se v običajnih razmerah taline vendarle strdijo približno pri temperaturi tališča in jih ni treba znatno podhlajati? Razlog je v tem, da je v običajnih talinah vsaj nekaj trdnih nečistoč, ki služijo kot nukleacijska jedra, na katerih se začne izločati trdna snov. Poenostavljena razlaga vpliva nukleacijskih jeder na nukleacijo in rast kristalov iz matične raztopine je takale: trdne nečistoče že imajo fazno mejo s talino, prav tako že imajo določen radij; zato se mora na takem jedru združiti relativno majhno število atomov taline, da je kritični radij presežen. V takih pogojih je nukleacija izredno olajšana in celoten proces strjevanja kontrolira rast kristalov.

### 2.2.2 Mikrostruktura

Omenili smo že, da imajo zrna v polikristaliničnih materialov lahko zelo različne dimenzije. Prav tako imajo lahko 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*.

### 2.2.3 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  $30^\circ$  oziroma  $90^\circ$ , 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*.

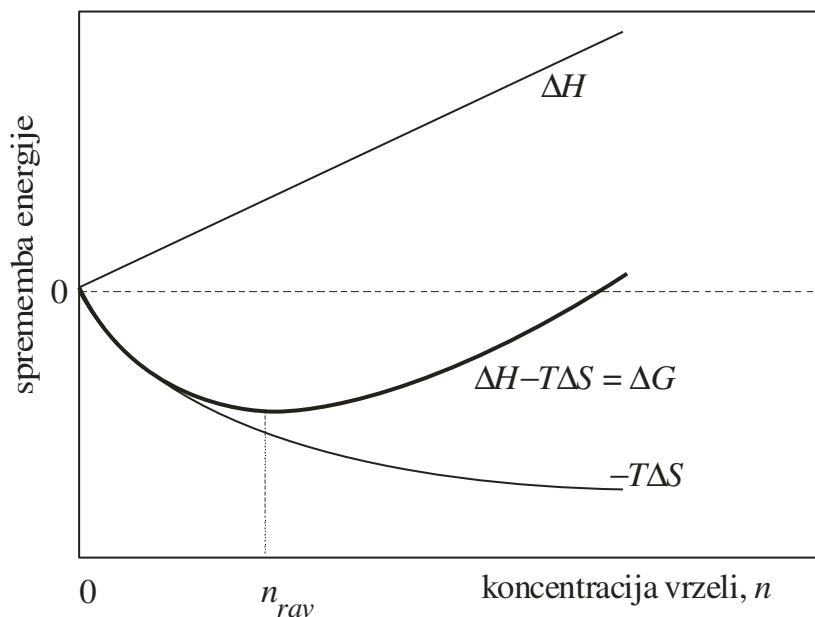
Na lastnosti monokristalov v glavnem vplivata vrsta in jakost kemijskih in sekundarnih vezi, ker so to edine sile v sistemu, k delujejo na makroskopskem nivoju. Na lastnosti polikristaliničnih snovi pa poleg tega odločilno vpliva mikrostruktura. Primer: če z mehansko silo delujemo na monokristal, bo 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.

## 2.3 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.

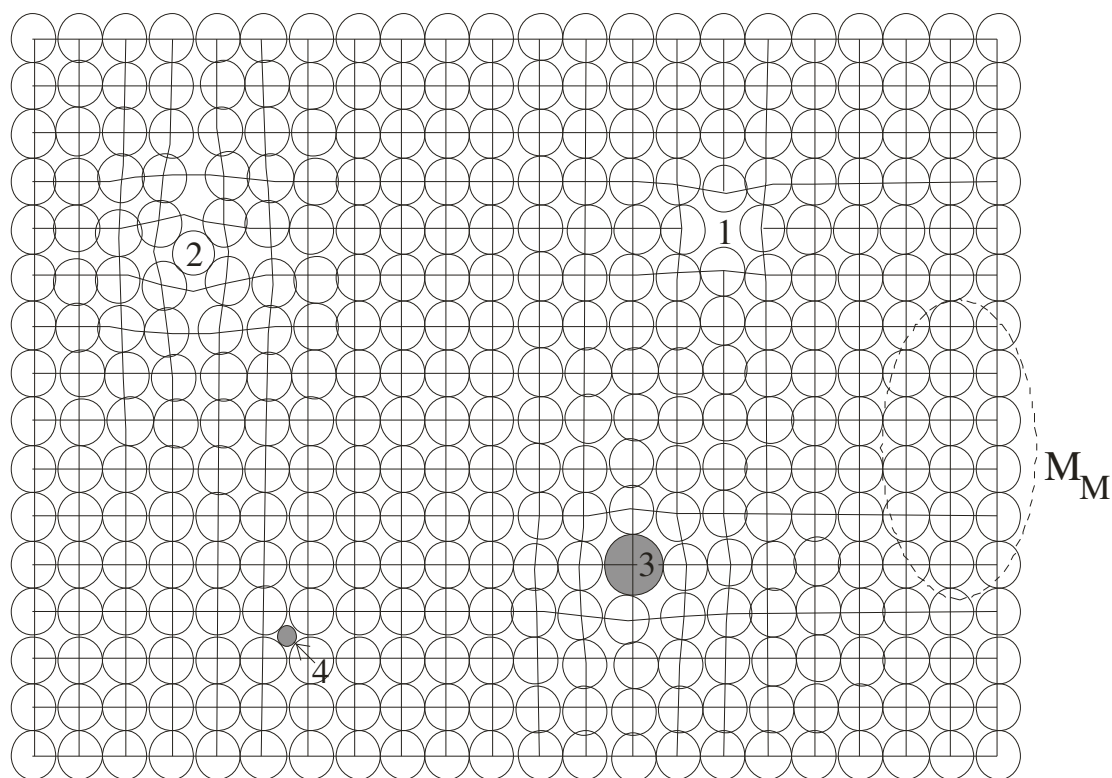
### 2.3.1 Točkaste napake

Točkaste napake razdelimo na atomske in elektronske. Tu se bomo omejili na obravnavo atomskih točkastih napak. Njihov izvor je termodinamski. Oglejmo si to na primeru kovine. V kovini točkasta napaka nastane tako, da se 1 atom premakne iz notranjosti monokristala kovine na njegovo površino. Pri tem procesu se entalpija monokristala poveča ( $\Delta H > 0$ ), saj interakcije med delci zdaj niso več optimalne (tako v okolici vrzeli kot v okolici obeh novih atomov na površini se poruši simetrija vezi itd.). Poveča pa se tudi konfiguracijska entropija, t.j.  $\Delta S > 0$ , ker vnos napake v sistem povečuje število možnih razporeditev gradnikov, med katere moramo zdaj prišteti tudi napako. Velikost prirastka entalpije in konfiguracijske entropije je odvisna od števila vnešenih napak. To odvisnost smo prikazali na sliki 2.11. Predpostavili smo, da je temperatura konstantna in namesto krivulje za  $\Delta S$  smo narisali produkt  $-T\Delta S$ . Vsota  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  je prikazana s polno črto. Sistem je v ravnotežju pri minimalni vrednosti  $\Delta G$ . Vidimo, da se to zgodi pri koncentraciji  $n_{rav}$ . V danem sistemu (z znanim  $\Delta G$  za tvorbo napak) je  $n_{rav}$  odvisna le od temperature. Pri temperaturi 0 K je  $n_{rav} = 0$ , nato pa s temperaturo narašča kot:  $n_{rav} \propto \exp(-1/T)$ . Do točkastih napak torej pride kljub temu, da je sistem pri danih pogojih v ravnotežju. Zato včasih pravimo, da je izvor točkastih napak termodinamski.



Slika 2.11. Shematski potek spremembe entalpije ( $\Delta H$ ), entropije ( $\Delta S$ ) in proste entalpije ( $\Delta G$ ) pri nastanku točkastih napak (vrzeli) v monokristalu v odvisnosti od njihove koncentracije ( $n$ ). Temperatura je konstantna.

Na sliki 2.12 so prikazane najbolj enostavne oblike atomskih točkastih napak.



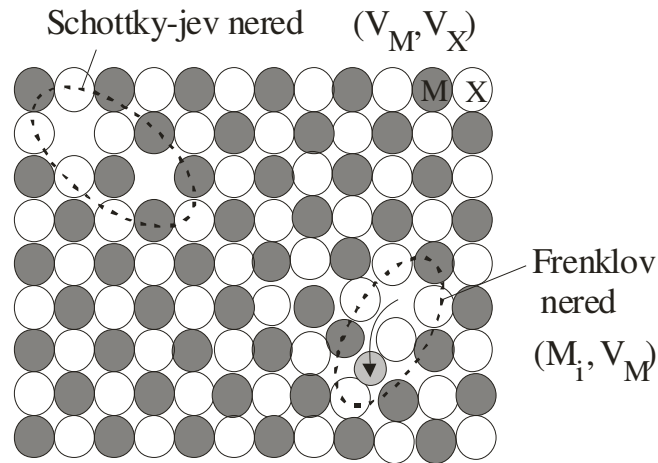
1-  $V_M$       2-  $M_i$       3-  $T_M$       4-  $T_i$

Slika 2.12. 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 2.12 (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 sliko 2.12, 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 gradiki 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 2.13. 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).

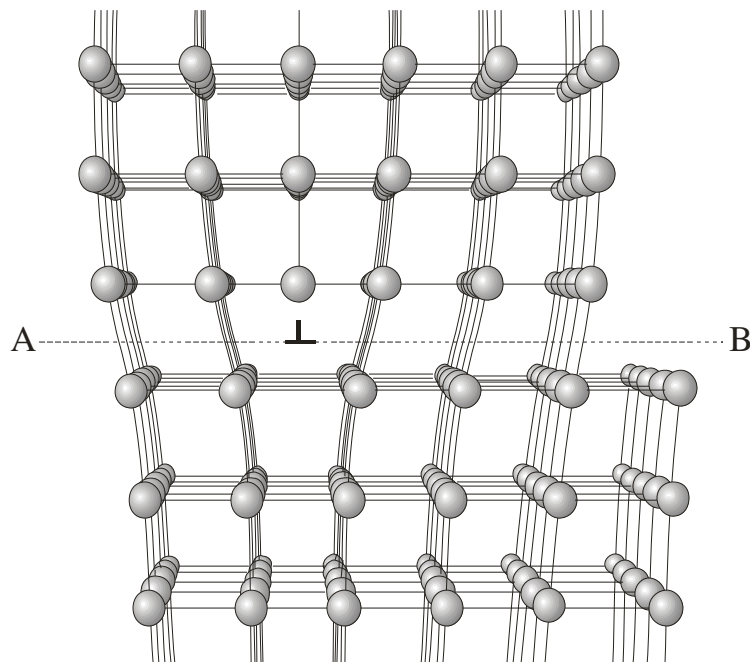


Slika 2.13. Primer simetričnega (Schottky-jev) in asimetričnega (Frenklov) nereda v ionskem kristalu MX.

Od asimetričnih neredov omenjamo le Frenklov nered (slika 2.13), ki je značilen predvsem za srebrove halide (AgBr, AgJ). Nastanek Frenklovega 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.

### 2.3.2 Linijske in planarne napake

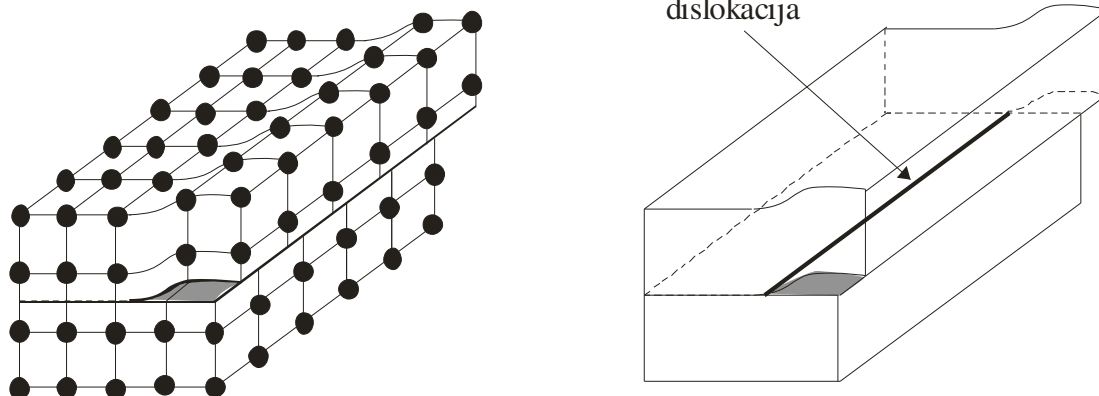
Linijske in planarne napake niso povezane s termodinamskim razvnotežjem v snovi. Nastanejo na primer zaradi neravnotežne rasti kristalov iz taline, pare ali raztopine. Linijske in planarne napake imajo velik vpliv na fizikalne in mehanske lastnosti snovi.



Slika 2.14. Robna dislokacija. Robna dislokacija je premica, ki poteka skozi presečišče znaka  $\perp$ , pravokotno na ravnino lista.

Pomembna linijska napaka je *robna dislokacija* (slika 2.14). 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→B ali obratno (glej poglavje Mehanske lastnosti).



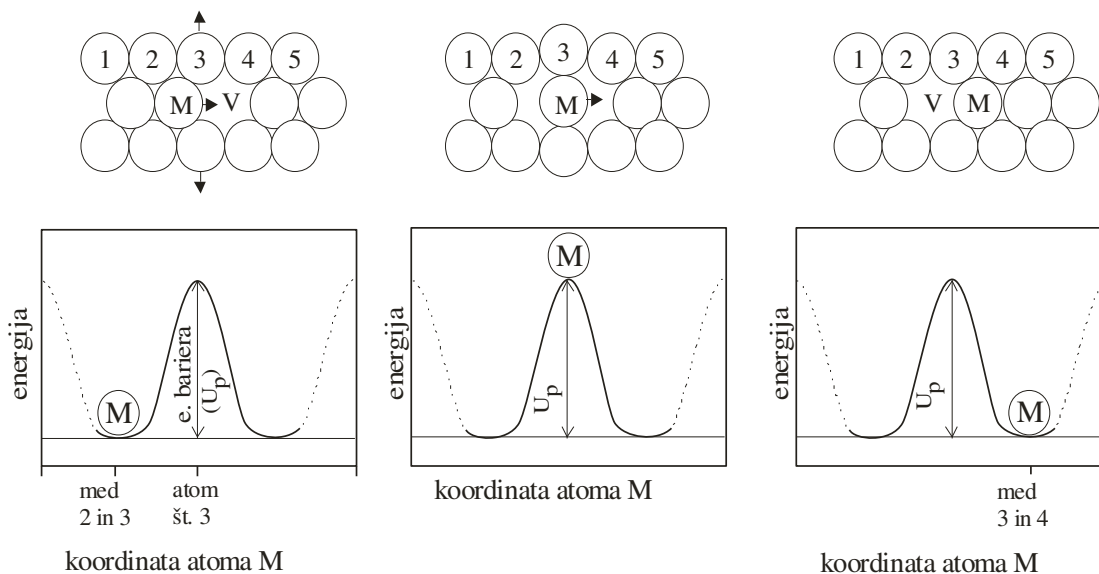
Slika 2.15. Vijačna dislokacija.

Druga pomembna linijska napaka je *vijačna dislokacija* (slika 2.15). 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).

## 2.4 DIFUZIJA V TRDNEM

Prisotnost točkastih napak v kristalnih strukturah ima za posledico dve pomembni lastnosti trdnih snovi: prenos snovi ter električno prevodnost v trdnem. V tem poglavju nas zanima, kako v trdni snovi poteka prenos snovi z difuzijo.

Pri katerikoli temperaturi, različni od 0 K, gradniki v trdni snovi niso v vsakem trenutku točno na rednem mestu kristalne strukture, ampak zaradi končne termične energije okoli te lege vibrirajo. Težišča vibrirajočih gradnikov pa se praktično ne spreminjajo in ustrezajo pozicijam v ustrezni Bravaisovi mreži. Če bi bila kristalna struktura idealna, vibracije ne bi omogočale nobene spremembe medsebojnih položajev gradnikov (točneje njihovih težišč) v kristalni strukturi. Ker pa so v kristalni strukturi prisotne točkaste napake (denimo, da je to vrzel na rednem mestu), lahko gradnik, ki je v neposredni bližini vrzeli, zasede prazno redno mesto, t.j. zapolni vrzel. S tem spremeni svoj položaj tako gradnik kot tudi vrzel - vrzel se seveda premakne v nasprotni smeri od gradnika. Na sliki 2.16 zgoraj je prikazan premik atoma M, z začetnega položaja za 1 mesto proti desni. Enako upravičeno lahko trdimo, da ta slika predstavlja premik vrzeli V za eno mesto proti levi. Gradnik (oziroma vrzel) mora pri premiku premagati energijsko bariero, saj se ne more premakniti drugače, kot da ustrezno “razrine” sosednje gradnike (srednja shema na sliki 2.16).



Slika 2.16. Shematski prikaz premika atoma M za eno redno mesto z leve proti desni. Nakazane so energijske spremembe pri omenjenem premiku.

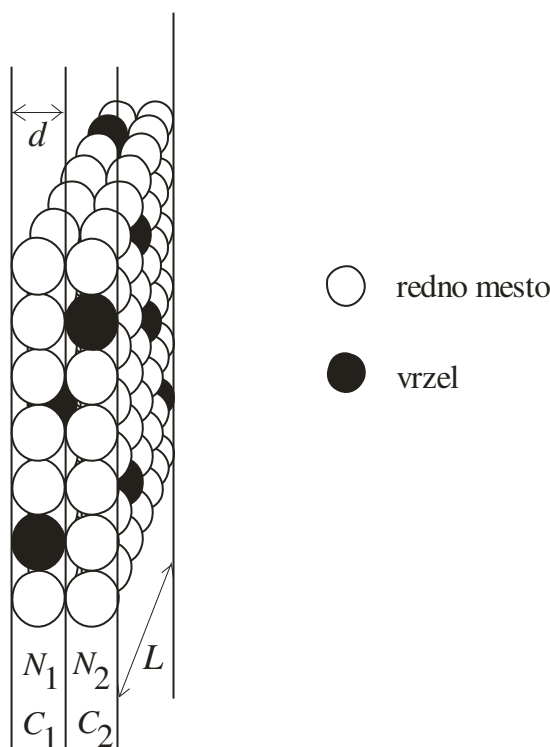
Če na sistem ne deluje nobena neto gonilna sila, ni razloga, da gradnik prej ali slej ne bi skočil spet nazaj na prvotno mesto itd. Število preskokov posameznega gradnika čez energijsko bariero na časovno enoto imenujemo frekvenca ( $f$ ) skokov preko bariere. Ta je odvisna od višine energijske bariere  $U_p$  in od frekvence vibracij atoma v ravnotežnem stanju  $\nu$ :

$$f = \nu e^{-\frac{U_p}{kT}} \quad (2.13)$$

Do neto prehoda določenega števila gradnikov (oziroma vrzeli) z enega področja v kristalu v drugo področje pride, če je med tema dvema področjema razlika v koncentraciji defektov (v našem primeru vrzeli). Denimo, da sta ti dve področji sosednji kristalni ravnini (slika 2.17). Število vrzeli v levi ravnini je  $N_1$ , v desni pa  $N_2$ . Širina vsake od ravnin je enaka premeru gradnika  $d$ . Kristal je kocka z osnovnico  $L$ . Koncentracijo vrzeli v levi in desni ravnini potem zapišemo kot:

$$C_1 = \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_1}{L^2 d} \quad (2.14a)$$

$$C_2 = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_2}{L^2 d} \quad (2.14b)$$



Slika 2.17. Dve izbrani plasti atomov v monokristalu, ki ima obliko kocke z robom  $L$ . V realnih kristalih je koncentracija vrzeli precej manjša kot bi sklepali s slike (običajno je delež vrzeli v nedopiranih monokristalih le  $10^{-12}$  -  $10^{-8}$ ).

Število preskokov z leve na desno na časovno enoto je tem večje, čim večje je število defektov na levi ( $N_1$ ). Število preskokov z desne na levo na časovno enoto je tem večje, čim večje je število defektov na desni ( $N_2$ ). Obenem je število preskokov na eno ali drugo stran sorazmerno frekvenci vibriranja. Dano situacijo opišemo z naslednjo zvezo:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} f N_1 - \frac{1}{2} f N_2 = \frac{1}{2} f L^2 d (C_1 - C_2) \quad (2.15)$$

kjer je  $dN/dt$  število neto prehodov iz ravnine z večjo koncentracijo ( $C_1$ ) v ravnino z manjšo koncentracijo ( $C_2$ ). Faktor  $1/2$  vpeljemo zato, ker pri vsaki od kristalnih plasti štejemo preskoke samo v eno smer (pri desni plasti, na primer, ne štejemo preskokov na desno).

Desno stran enačbe (2.15) pomnožimo in delimo z  $d$ , ter na obeh straneh delimo z  $L^2$ :

$$\frac{dN}{L^2 dt} = -\frac{1}{2} f d^2 \frac{(C_2 - C_1)}{d} \quad (2.16)$$

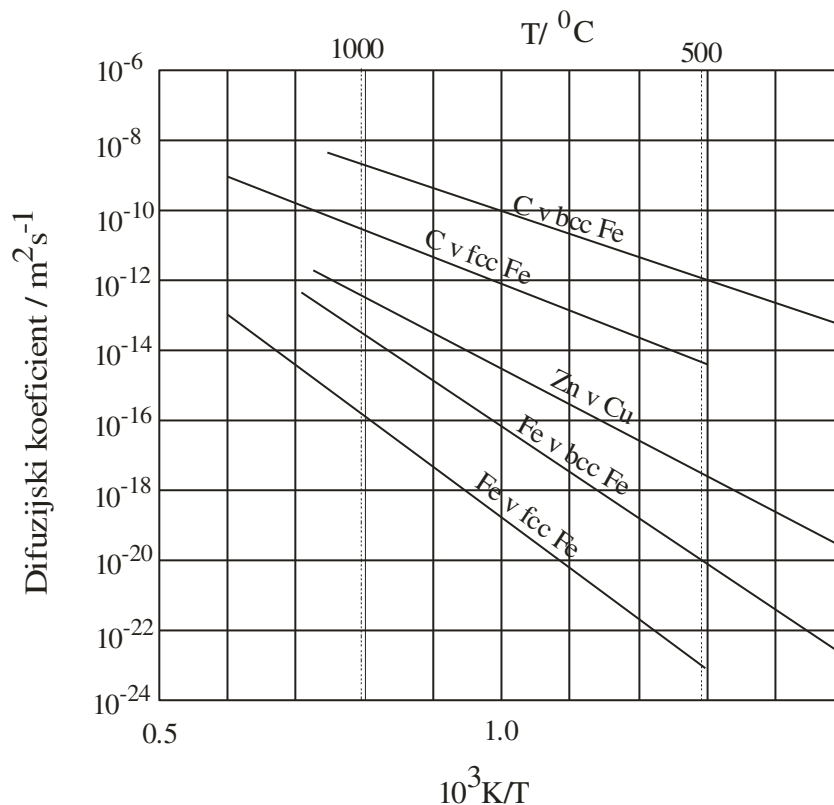
Veličino  $dN/(L^2 dt)$  imenujemo fluks in jo običajno označimo z  $j$ . Kvocient  $(C_2 - C_1)/d$  posplošeno zapišemo kot  $\Delta C / \Delta x$ , kjer je  $\Delta C$  razlika koncentracij vrzeli za poljubni vzporedni plasti atomov na poljubni razdalji  $\Delta x$ . Produkt  $1/2 f d^2$  imenujemo difuzijski koeficient  $D$ . Enačba (16) zdaj postane:

$$j = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (2.17)$$

oziroma v infinitezimalni obliki:

$$j = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.18)$$

Enačbo (2.17) oziroma (2.18) imenujemo 1. Fickov zakon. Negativni predznak na desni pove, da fluks teče v smeri od večje koncentracije k manjši (fluks je pozitiven le, če je odvod na desni negativen).



Slika 2.18. Nekaj primerov izmerjenih temperaturnih odvisnosti difuzijskega koeficienta, ki jih lahko opišemo z Arrheniusovo zvezo (2.20).

Če frekvenco  $f$  izrazimo z enačbo (2.13) in to vstavimo v enačbo (2.16), dobimo za difuzijski koeficient naslednji izraz:

$$D = D_0 e^{-\frac{U_p}{kT}} \quad (2.19)$$

kjer  $D_0 = 1/2 v d^2$ . Enačbe, ki so istega tipa kot enačba (19), imenujemo Arrheniusova zveza. Veličino v števcu ulomka v eksponentu (v našem primeru  $U_p$ ) v splošnem imenujemo aktivacijska energija, veličino pred eksponentom (n.pr.  $D_0$ ) pa predeksponencialni faktor. Arrheniusovo zvezo pogosto predstavimo grafično, pri čemer na graf nanašamo logaritem odvisne spremenljivke (v našem primeru  $D$ ) v odvisnosti od recipročne temperature, t.j.:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{U_p}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.20)$$

Dobimo torej premico z negativnim naklonom, ki znaša  $-U_p/k$ , začetna vrednost pa je enaka  $\ln D_0$ . Nekaj primerov Arrheniusovih grafov za difuzijski koeficient različnih

delcev je prikazanih na sliki 2.18, ustrezne vrednosti parametrov  $U_p$  in  $D_0$  pa so podane v tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Vrednosti  $D_0$  in  $U_p$  (glej enačbo 2.19 ali 2.20) za nekatere primere difuzije.

| Difundirajoči gradnik | Material, v katerem poteka difuzija | $D_0$<br>/m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | $U_p$<br>/kJmol <sup>-1</sup> |
|-----------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------|
| ogljik                | tck železo                          | 220×10 <sup>-6</sup>                     | 122                           |
| ogljik                | pck železo                          | 20×10 <sup>-6</sup>                      | 142                           |
| cink                  | baker                               | 34×10 <sup>-6</sup>                      | 191                           |
| železo                | tck železo                          | 200×10 <sup>-6</sup>                     | 240                           |
| železo                | pck železo                          | 22×10 <sup>-6</sup>                      | 268                           |
| baker                 | aluminij                            | 15×10 <sup>-6</sup>                      | 126                           |
| aluminij              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 2.8×10 <sup>-3</sup>                     | 477                           |
| kisik                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0.19                                     | 636                           |
| magnezij              | MgO                                 | 24.9×10 <sup>-6</sup>                    | 330                           |
| kisik                 | MgO                                 | 4.3×10 <sup>-9</sup>                     | 344                           |

Tipičen primer difuzijskega procesa je nastanek trdne raztopine, ki jo obravnavamo v poglavju 3. Hitrost nastanka trdne raztopine je odvisna od vrednosti difuzijskih koeficientov gradnikov izhodnih komponent v matrici (gmoti) vsake od komponent. Če želimo izračunati hitrost nastanka trdne raztopine, moramo poleg 1. Fickovega zakona upoštevati še kontinuitetno enačbo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (2.21)$$

Kontinuitetna enačba je posledica dejstva, da se masa ne more izničiti: če v sistem na primer priteka več snovi kot jo iz njega odteka (desna stran enačbe (2.21) je večja od 0), se mora koncentracija te snovi znotraj sistema s časom povečevati (leva stran enačbe (2.21) postane prav tako večja od 0) in obratno. S kombiniranjem kontinuitetne enačbe (2.21) in 1. Fickovega zakona (2.18) dobimo naslednji izraz:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.22)$$

Ker se v splošnem difuzijski koeficient  $D$  lahko spreminja s krajem, ga ne moremo avtomatično izpostaviti pred prvo odvajanje na desni. Denimo, da v našem primeru spreminjanje  $D$  s krajem lahko zanemarimo. Potem enačba (2.22) postane:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

Enačba (2.23) se imenuje 2. Fickov zakon.

Če rešimo 2. Fickov zakon za dane začetne in robne pogoje, pričakujemo, da bomo dobili izraz, ki bo povedal, kako se pri danem difuzijskem procesu koncentracija spreminja s časom in krajem. Najpreprostejšo rešitev dobimo za začetne in robne pogoje, ki opisujejo naslednjo situacijo: ob času  $t = 0$  damo v stik komponenti A in B tako velikih dimenzij, da lahko difuzija ene komponente v drugo lahko poteka neomejeno dolgo časa. Denimo, da lahko poteka le difuzija gradnikov komponente A v komponento B, medtem ko gradniki B ne morejo difundirati v komponento A.

Obenem predpostavimo, da je difuzija gradnikov A znotraj same komponente A zelo hitra in je pri obravnavi ni potrebno upoštevati. Koordinatno izhodišče postavimo tako, da  $x = 0$  označuje stik (fazno mejo) med obema komponentama.

Začetni pogoj je naslednji:

$$C = 0 \text{ za vse } x, \quad (2.24)$$

Robna pogoja sta:

$$\begin{aligned} x = 0, C &= C_0 \text{ in} \\ x = \infty, C &= 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

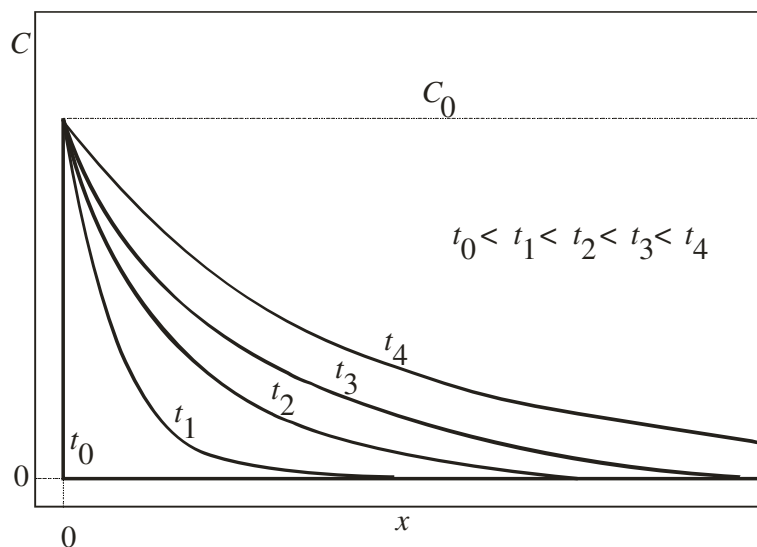
Rešitev za  $C(x, t)$  potem znaša:

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.26)$$

kjer

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (2.27)$$

$\operatorname{erf}(z)$  imenujemo verjetnostni integral (angl. "error function"), ker ta izraz (oziroma zelo podobne izraze) pogosto uporabljajo pri verjetnostnem računu. Za naše namene je dovolj, če ugotovimo, da gre za integral, ki se ga ne da analitično izračunati, temveč so njegove vrednosti podane v tabelah, ki jih najdemo v matematičnih priročnikih. Na osnovi takih tabel lahko narišemo graf, ki prikazuje spreminjanje koncentracije s krajem in časom (slika 2.19). Na abscisni osi je kraj ( $x$ ), na ordinatni osi je koncentracija, čas pa v grafu nastopa kot parameter. Ob času  $t = 0$  v komponenti B še ni nobenega gradnika A. Takoj zatem začnejo gradniki A prodirati v komponento B. Koncentracija delcev A najhitreje narašča v tistem delu komponente B, ki je blizu fazne meje. Čim dlje od fazne meje smo v fazi B, tem kasneje začne naraščati koncentracija gradnikov A. Koncentracija torej z razdaljo pada, ne glede na opazovani čas (razen za  $t = 0$  in  $t = \infty$ , ko je koncentracija gradnikov A povsod v komponenti B enaka 0 oziroma  $C_0$ ).



Slika 2.19. Koncentracijski profil komponente A v komponenti B ob različnih časih po začetku difuzije (tak potek napove enačba (2.27)).

### 3 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 3.1 (a) je shematsko predstavljena običajna oblika vzorca oz. preizkušanca, kakršno uporabimo pri nateznostnem poskusu. Preizkušavec vpnemo v stiskalnico (oziroma natezalnico) in njegova konca vlečemo vsaksebi. Zasedujemo silo, ki je potrebna da preizkušavec raztegnemo za določeno dolžino. *Natezno napetost*  $\sigma$  definiramo kot silo  $F$ , s katero vlečemo preizkušavec, na enoto začetnega preseka preizkušanca  $A_0$ , t.j.:  $\sigma = \frac{F}{A_0}$ . *Relativni raztezek*  $\varepsilon$  definiramo kot  $\varepsilon = 100 \frac{\Delta l}{l}$ , kjer je  $l$  začetna dolžina,  $\Delta l$  pa sprememba dolžine preizkušanca. Faktor 100 uporabimo zato, da relativni raztezek navajamo neposredno v odstotkih začetne dolžine.

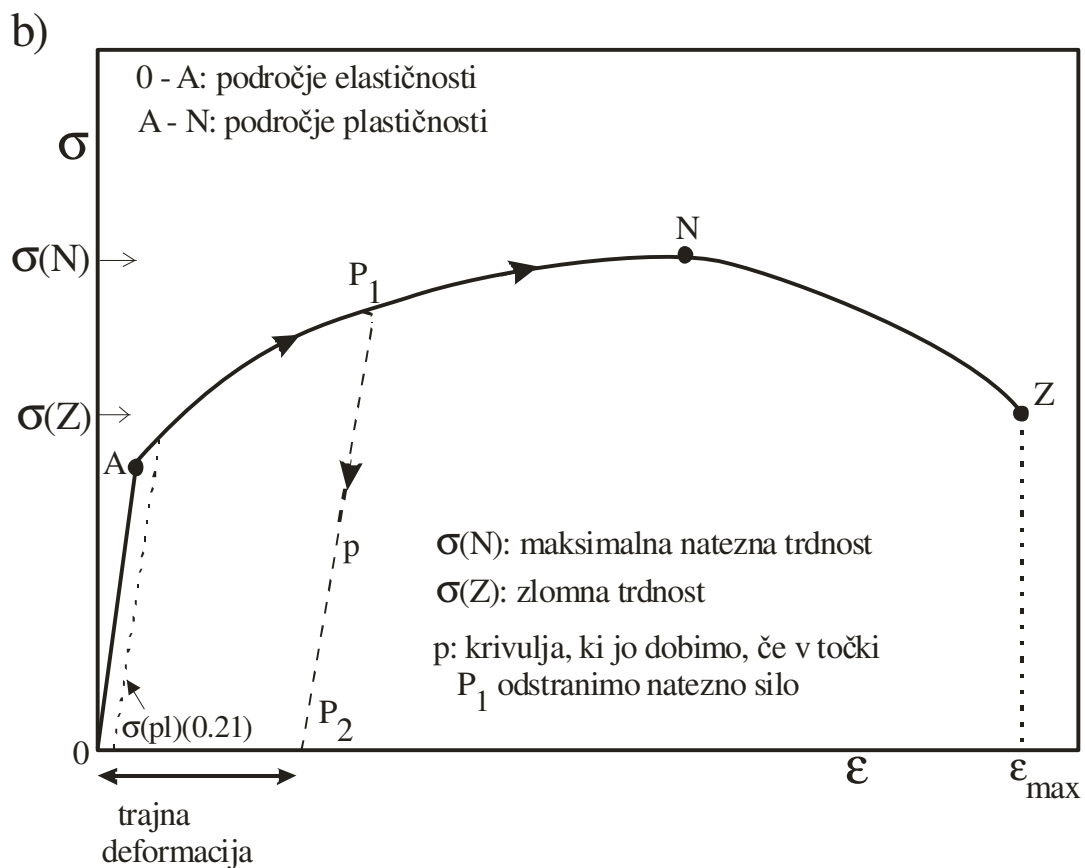
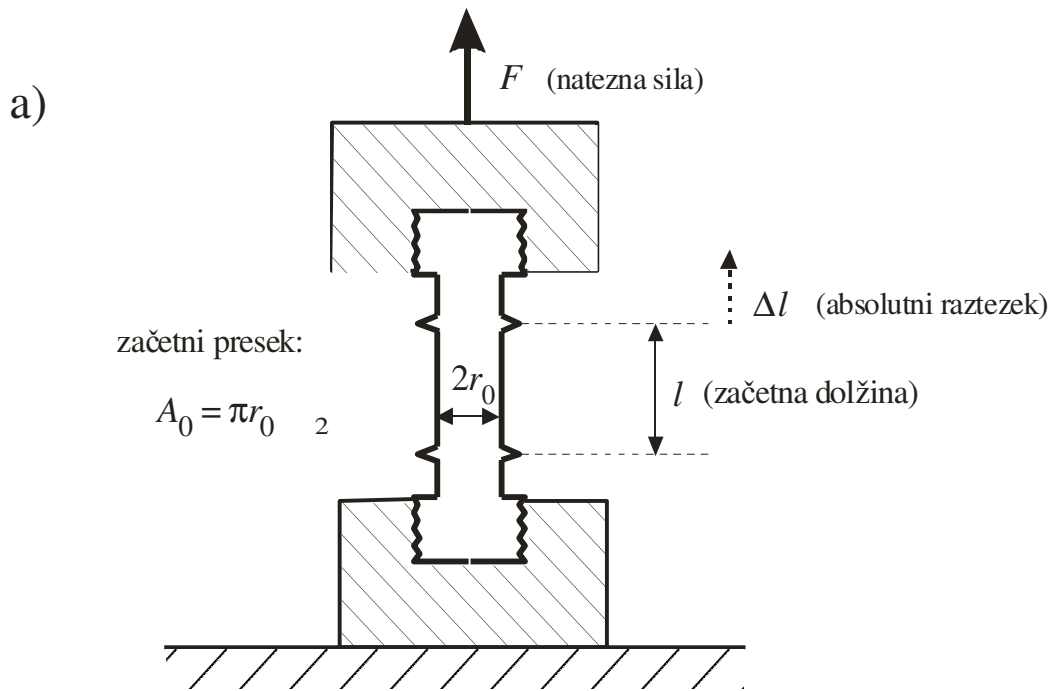
Tipična krivulja, kakršno dobimo pri nateznostnem poskusu, je prikazana na sliki 3.1 (b). V začetku se preizkušavec deformira (razteguje) na *elastični* način (področje od izhodišča koordinatnega sistema do točke A). Za elastično deformacijo je značilno:

- a) da je relativni raztezek sorazmeren natezni napetosti,
- b) da preizkušavec zavzame začetno dolžino, če odstranimo natezno napetost,
- c) da je deformacija trenutna. To pomeni, da če spremenimo natezno napetost z vrednosti  $\sigma_1$  na  $\sigma_2$ , se raztezek istočasno (brez časovnega zamika) spremeni z vrednosti  $\varepsilon_1$  na  $\varepsilon_2$ .

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

Med točko N in Z se natezna napetost, ki je potrebna za nadaljnje raztezanje preizkušanca, manjša. Do tega pride zato, ker se preizkušavec 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  $\sigma_{max}$  in jo imenujemo *natezna trdnost*.

V točki Z se preizkušavec zlomi, zato ustrezno natezno napetost  $\sigma_z$  imenujemo *zlomna trdnost*.



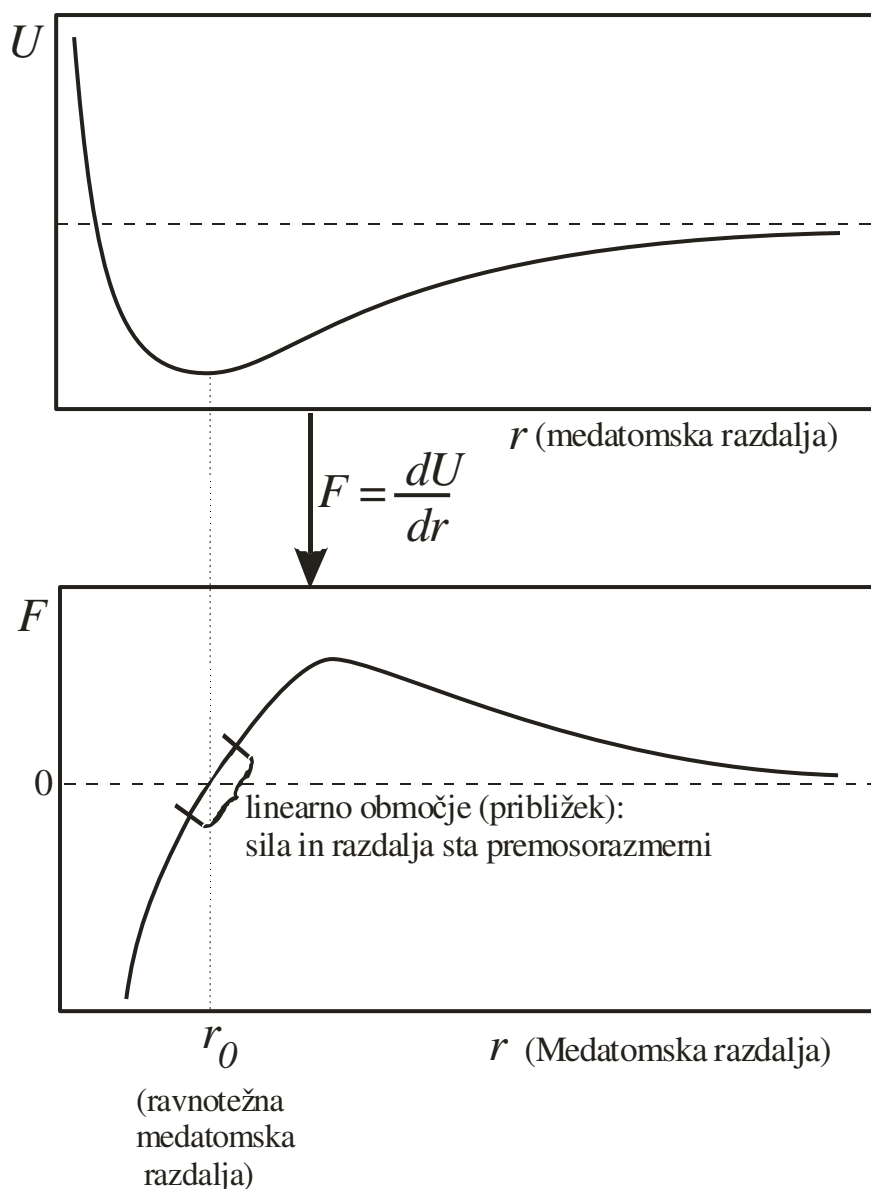
Slika 3.1. a) Nateznostni poskus. b) Tipičen potek grafa relativni raztezek ( $\epsilon$ ) - natezna napetost ( $\sigma$ ) za polikristalinični preizkušaneec.

### 3.1 Atomistična razlaga elastične deformacije

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

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.1)$$

Sorazmernostni faktor  $E$  imenujemo *elastični* ali *Youngov* modul, enačba (3.1) pa je poznana kot Hookov zakon.



Slika 3.2. Graf mrežna energija-medatomska razdalja in njegov odvod, t.j. sila-medatomska razdalja ( $F-r$ ). V bližini ravnotežne medatomske razdalje  $r_0$  je graf  $F-r$  linearen, in ga zadovoljivo opiše enačba (3.1).

Elastično deformacijo enostavno razložimo na osnovi grafa, ki prikazuje odbojne ter privlačne sile, ter njihovo vsoto, med gradniki (atomi, ioni ali molekulami) v

preizkušancu. Podoben graf smo že natančneje obravnavali pri razlagi energije kristalne rešetke v ionskih kristalih (glej poglavje 1.2.1).

Ker enačba (3.1) obravnava silo in ne energije, ustrezno transformiramo tudi graf (slika 3.2) in podamo meddelčno silo  $F$  v odvisnosti od meddelčne razdalje  $r$ . Enačba, ki podaja celotno silo (privlačno + odbojno) v odvisnosti od razdalje, je v bistvu odvod enačbe celotna energija - razdalja (glej enačbo 1.12):

$$F = \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} = \frac{A N_A Z_1 Z_2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} - \frac{N_A B}{r^{n+1}} \quad (3.2)$$

kjer sta  $A$  in  $B$  konstanti,  $N_A$  Avogadrovo število,  $Z_1$  in  $Z_2$  naboj kationa in aniona in  $\epsilon_0$  dielektrična permitivnost vakuumu. V ravnotežju je celotna sila enaka 0, razdalja pa  $r_0$  (glej sliko 3.2). Enačba (12) postane:

$$\frac{A N_A Z_1 Z_2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^2} = \frac{N_A B}{r_0^{n+1}} \quad (3.3)$$

Pri meddelčnih razdaljah, ki se le malo razlikujejo od  $r_0$ , poteka graf  $F - r$  skoraj linearno (glej sliko 3.2). V tem primeru lahko zapišemo:

$$\sigma \approx \frac{\Delta F}{(2r_0)^2} \quad (3.4)^*$$

in

$$\epsilon \approx \frac{\Delta r}{r_0} \quad (3.5)^*$$

kjer je  $\Delta r$  sprememba meddelčne razdalje pri spremembi sile  $\Delta F$ . V enačbi (3.4) smo površino, na katero deluje sila  $F$ , definirali kot površino kvadrata, ki je očitna krogu s polmerom radija  $r_0$ . Na ta način upoštevamo, da sila deluje tudi na prazen prostor med atomi in ne le na atome.

Elastični modul je podan z razmerjem enačb (3.4) in (3.5):

$$E \approx \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\Delta F}{\Delta r (4r_0)} = \frac{1}{4r_0} \left( \frac{dF}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (3.6)^*$$

Enakost povsem na desni velja zaradi privzetka, da je pri majhnih odstopanjih  $r$  od  $r_0$  krivulja  $F - r$  linearna. Odvod na desni izračunamo iz enačbe (2):

$$\left( \frac{dF}{dr} \right)_{r=r_0} = -\frac{A N_A Z_1 Z_2}{2 \pi \epsilon_0 r_0^3} + n(n+1) \frac{N_A B}{r_0^{n+2}} \quad (3.7)^*$$

Z upoštevanjem enakosti (3.3) lahko enačbo (3.7) zapišemo v krajši obliki:

$$\left( \frac{dF}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{(n-1) A N_A Z_1 Z_2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^3} \quad (3.8)^*$$

Elastični modul je torej enak:

$$E = \frac{(n-1)A N_A Z_1 Z_2}{16\pi \epsilon_0 r_0^4} \quad (3.9)$$

Enačba (3.9) napoveduje, da bo elastični modul ionskih kristalov padal s četrto potenco ravnotežnega radija med delci,  $r_0$ , in naraščal z naraščajočim nabojem ionov. V poglavju 1.2.1 smo videli, da velik naboj delca in majhna meddelčna razdalja pomenita, da je energija kristalne rešetke zelo negativna, t.j. da je vez močna. Močna vez pa ima za posledico visoko tališče dane spojine. Torej lahko sklepamo, da bodo ionski kristali, ki imajo visoko tališče, imeli tudi velik elastični modul<sup>8</sup>. Iz tabele 3.1 je razvidno, da to ugotovitev lahko posplošimo tudi na druge materiale.

Tabela 3.1. Elastični modul in temperatura tališča nekaterih materialov.

| Material                       | Tališče/ <sup>o</sup> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2045                    | 345                 |
| beton                          | -                       | 14                  |
| SiO <sub>2</sub> (kvarc)       | 1710                    | 310                 |
| guma                           | -                       | 0.003-0.07          |

Čeprav torej enačba (3.9) točno napove predvsem elastični modul ionskih kristalov (na primer alkalijskih halidov), pa se izkaže, da odvisnost  $E \propto r_0^{-4}$  velja tudi za nekatere lahke kovine, na primer Li, Na, K. Za težje kovine so ugotovili odvisnost  $E \propto r_0^{-8}$ , za kovalentne kristale pa  $E \propto r_0^{-6}$ . Zveza (3.9) torej v teh primerih ne velja, še vedno pa velja kvalitativna ugotovitev, da manjša kot je meddelčna razdalja, večji je elastični modul, t.j. manj se material elastično raztegne pri dani mehanski sili. Nobena od gornjih ugotovitev glede elastičnega modula 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.

<sup>8</sup> Opozarjamo, da velik elastični modul pomeni majhen raztezek pri dani sili.

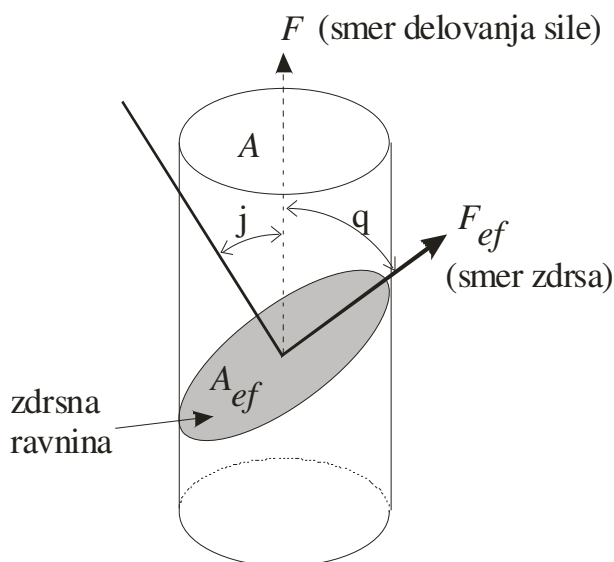
### 3.2 Plastična deformacija

Plastična deformacija je ireverzibilna. To pomeni, da po končanem delovanju mehanske sile preizkušanec ostane trajno deformiran. 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. Videli bomo, da do premika atomov pride zaradi potovanja dislokacij pod vplivom zunanje mehanske sile.

Plastična deformacija se začne pri natezni napetosti, ki je enaka oziroma večja od meje plastičnosti. Izkaže pa se, da tako definirana meja plastičnosti ni univerzalen kriterij za oceno dejanske meje plastičnosti materiala, ker je odvisna od tega, kakšen je kot med vektorjem delujoče sile na material in vektorjem, ki kaže v smer zdrse ravnine (slip plane) (slika 3.3). Pri tem je zdrsa ravnina definirana kot ravnina, ki loči atome, katerih medsebojni ravnotežni položaj se po plastični deformaciji spremeni. Če torej omenjenega kota ne poznamo, nam podatek o meji plastičnosti ne koristi. S slike 3.3 je razvidno, da je efektivna sila  $F_{ef}$ , ki deluje na zdrso ravnino (ploskev ?), enaka:

$$F_{ef} = F \cos(\Theta) \quad (3.10)$$

kjer je  $\Theta$  kot med vektorjem zunanje sile  $F$  in vektorjem, ki kaže v smer zdrsa.



Slika 3.3. Vektor delujoče sile na material v splošnem ni vzporeden z zdrso ravnino.

Ploskev, na katero deluje efektivna komponenta sile, je večja od osnovne ploskve  $A$  in znaša:

$$A_{ef} = \frac{A}{\cos(\varphi)}$$

(3.11)

kjer je  $\varphi$  kot med normalnima vektorjema na ploskvi  $A$  in  $A_{ef}$ .

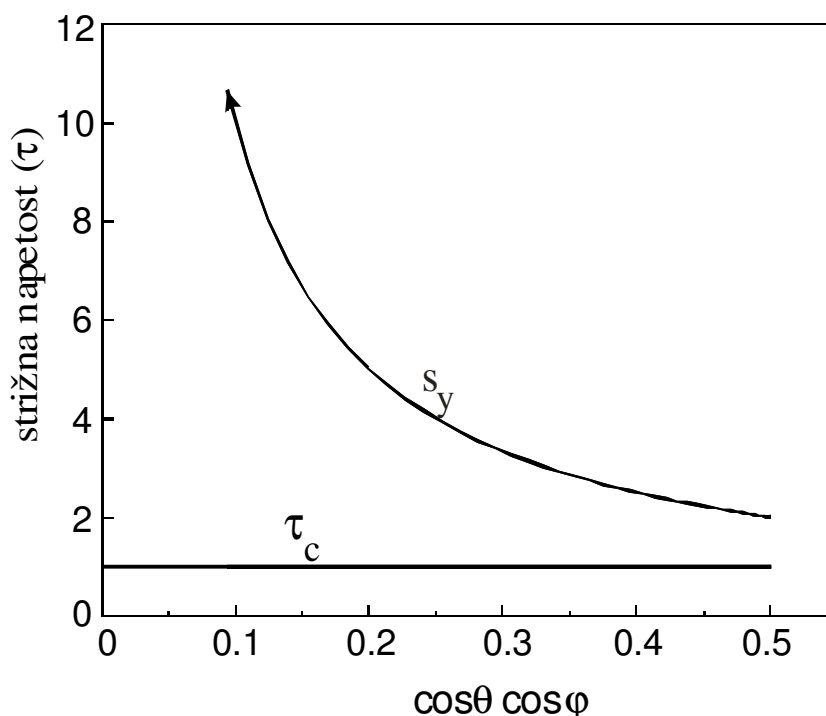
“Efektivna” napetost  $\tau$  je razmerje med efektivno silo  $F_{ef}$  in efektivno površino  $A_{ef}$ :

$$\tau = \frac{F_{ef}}{A_{ef}} = \sigma \cos\theta \cos\varphi \quad (3.12)$$

$\tau$  imenujemo tudi “resolved shear stress”, enačbo (3.12) Schmidov zakon, produkt “ $\cos\theta \cos\varphi$ ” pa Schmidov faktor. Pri izpeljavi enačbe (3.12) smo upoštevali tudi zvezo  $\sigma = F/A$ . Do zdrsa pride pri napetosti  $\sigma_y$  ko  $\tau$  doseže kritično vrednost:  $\tau_c = \sigma_y \cos\theta \cos\varphi$ .  $\sigma_y$  imenujemo tudi meja plastičnosti. Maksimalno vrednost  $\tau$  v odvisnosti od obeh kotov izračunamo tako, da odvajamo enačbo (3.12) po omenjenih kotih in dobljeni izraz izenačimo z 0. Dobimo:

$$\cos\theta = \cos\varphi \quad (3.13)$$

Ker  $|\theta| + |\varphi| = 90^\circ$  za vse vrednosti obeh kotov, je edina rešitev enačbe (3.13)  $\theta = \varphi = 45^\circ$ . Slika 3.4 prikazuje  $\tau_c$  in  $\sigma_y$  v odvisnosti od Schmidovega faktorja  $\cos\theta \cos\varphi$ .



Slika 3.4. Odvisnost  $\tau_c$  in  $\sigma_y$  v odvisnosti od Schmidovega faktorja  $\cos\theta \cos\varphi$ .

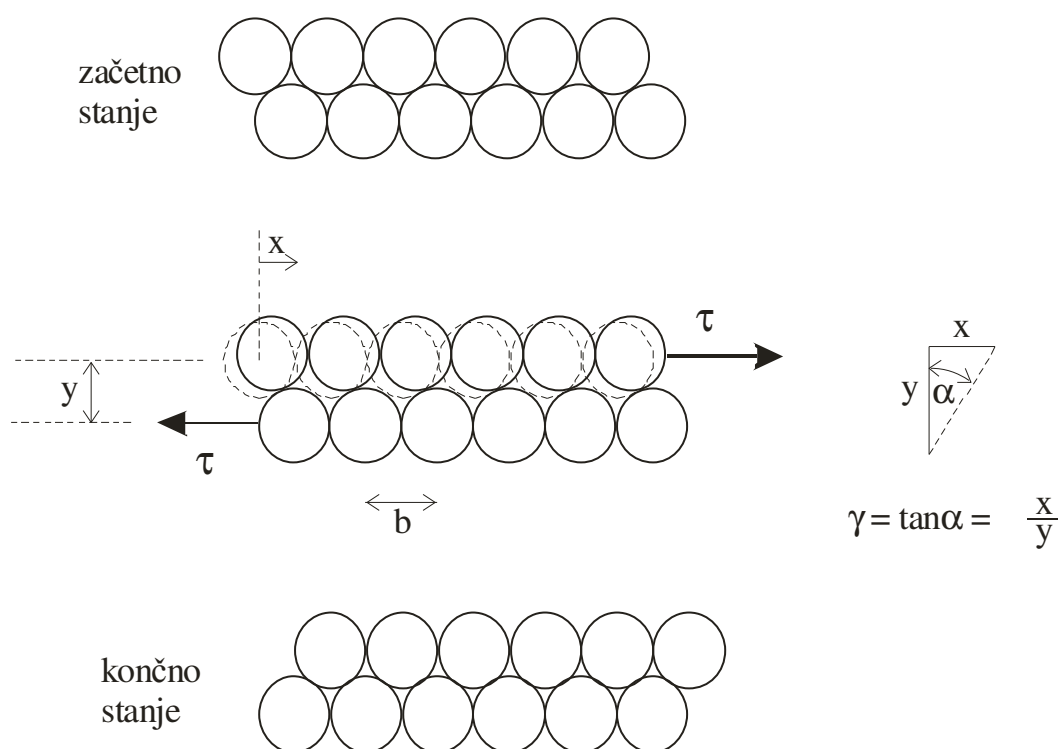
### 3.2.1 Mehanizem plastične deformacije

#### 3.2.1.1 Teoretični model za idealen monokristal

Strižni modul definiramo kot:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.14)$$

kjer je  $\tau$  strižna napetost,  $\gamma$  pa strižni raztezek, ki je povezan s strižnim kotom  $\alpha$ :  $\gamma = \tan\alpha = x/y$  (glej sliko 3.5). Pri teoretičnem izračunu maksimalne strižne napetosti  $\tau_{\max}$  upoštevamo, da morajo pri premiku, ki je enak 1 atomski razdalji, vsi atomi v zgornji vrsti zdrsniti preko ustreznih atomov v spodnji vrsti (slika 3.5). Teoretična vrednost  $\tau_{\max}$  za jeklo znaša okoli 7 GPa, za baker pa 4 GPa. Izmerjene vrednosti znašajo za  $\tau_{\max}$  največ nekaj MPa. Velika razlika med teoretičnimi in izmerjenimi vrednostmi pomeni, da je teoretični model na sliki 3.5 neustrezen.



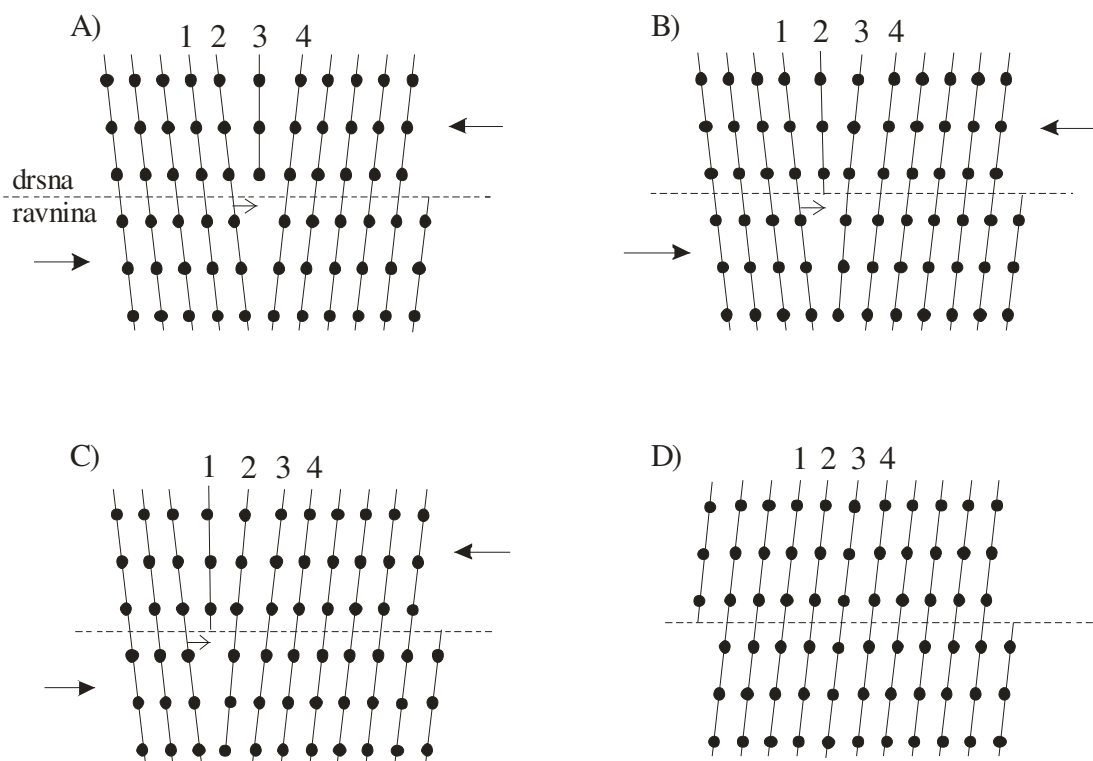
Slika 3.5. Teoretični model maksimalne strižne napetosti za idealen monokristal. Model predpostavlja, da mora celotna plast atomov naenkrat zdrsniti preko sosednje plasti.

#### 3.2.1.2 Zdrs po mehanizmu gibanja dislokacij

Precej boljše ujemanje med teoretičnimi in izmerjenimi vrednostmi  $\tau_{\max}$  za dobimo, če predpostavimo, da zdrs nastopi zaradi gibanja dislokacij.

Vpliv strižne obremenitve na potovanje robnih dislokacij je shematsko prikazan na sliki 3.6. 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.

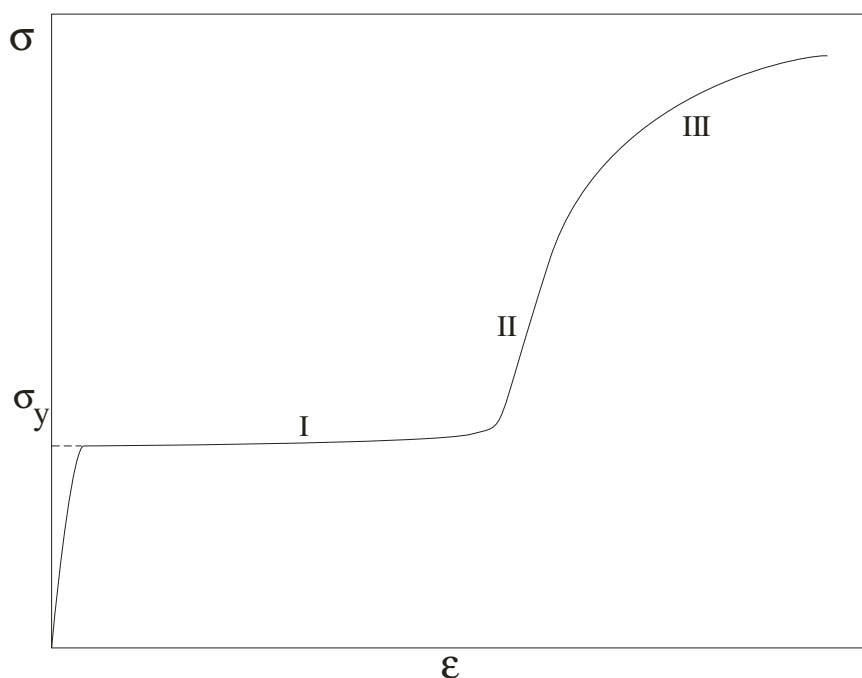


Slika 3.6. Shematski prikaz zdrs po mehanizmu gibanja dislokacij.

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.

Na sliki 3.7 je prikazana tipična odvisnost natezne napetosti od relativnega raztezka za monokristalinično snov. Za razliko od analognega grafa za polikristalinično snov (glej sliko 3.1 (b)), plastično področje lahko razdelimo na več tipičnih področij (I-III). V področju I potujejo dislokacije po monokristalu skoraj neodvisno druga od druge. To pomeni, da praktično vse dislokacije prispejo do zunanjih ploskev monokristala in ustrezno prispevajo k raztežku. Naklon krivulje *napetost-raztezek* v področju I je majhen, kar pomeni, da se že pri majhnem povečanju napetosti monokristal precej raztegne. V področju II se začnejo dislokacije premikati tudi v tistih kristalnih smereh, ki niso vzporedne smeri delovanja mehanske napetosti. Ko se dislokacije, ki potujejo v različnih smereh, srečajo, se "zagozdijo" in ustavijo. Zato je število dislokacij, ki prispe do zunanjih ploskev monokristala znatno manjše od števila vseh dislokacij. Z drugimi besedami, potrebna je večja napetost na enoto raztezka, zato se naklon krivulje *napetost - raztezek* poveča. Ko mehanska napetost preseže določeno vrednost, se poleg robnih začnejo premikati še vijačne dislokacije. Značilno za slednje je, da

lahko potujejo tudi mimo zagozdenih robnih dislokacij, zato se naklon krivulje *napetost - raztezek* spet nekoliko zmanjša (področje III).



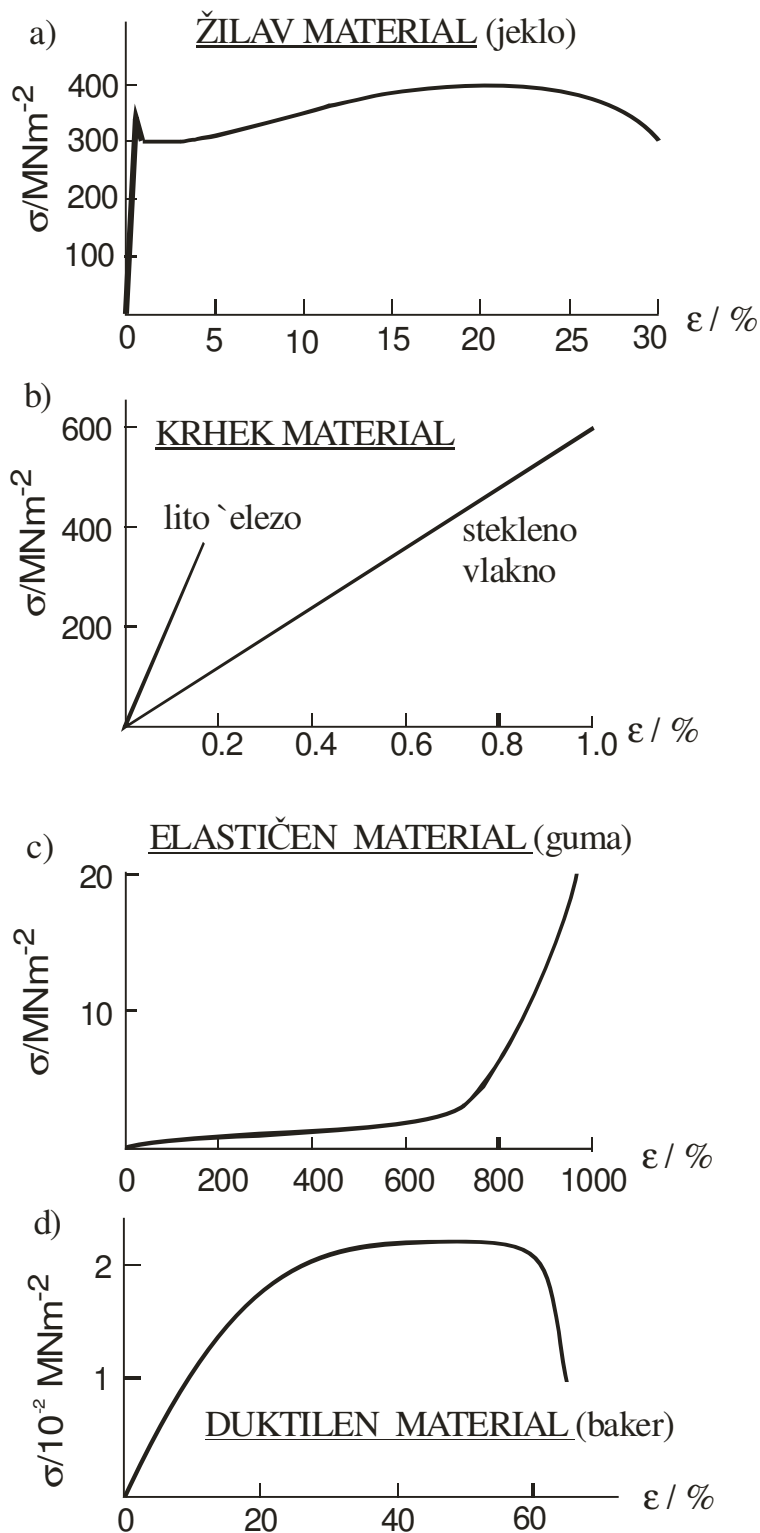
Slika 3.7. Odvisnost natezne napetosti od relativnega raztezka za monokristalinično snov.

V polikristaliničnem materialu (glej sliko 3.1 (b)) so posamezni kristali različno orientirani v prostoru, zato v grafu *napetost - raztezek* ne vidimo ločenih področij I, II in III, temveč je celotno plastično področje nekakšno povprečje teh treh stopenj. Dodatna razlika glede na monokristal je ta, da so prisotne meje med zrni, ki predstavljajo ovire za potovanje dislokacij.

### 3.3 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 3.1 (b)). Maksimalna trdnost je vrednost natezne napetosti v področju plastičnosti materiala, zlomna trdnost pa vrednost natezne napetosti pri zlomu materiala.



Slika 3.8. Primeri krivulj natezna napetost - relativni raztezek za materiale z različnimi mehanskimi lastnostmi.

- 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 posameznega zrna polikristalinične snovi.

### 3.4 Primeri krivulj *natezna napetost - relativni raztezek* za različne materiale

Na sliki 3.8 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.

## 4 Fazni diagrami

### 4.1 Komponenta, ravnotežje, faza, agregatno stanje, fazni diagram

Molekula vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) je sestavljena iz dveh atomov vodika in enega atoma kisika. Pri sobni temperaturi je voda tekočina, sestavljena izključno iz molekul vode<sup>9</sup>. 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  $0^\circ\text{C}$ , se začne spreminjati v led; v ravnotežnem stanju pri  $0^\circ\text{C}$  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. Zanimivo je, da tudi sama tekoča voda nima vselej enake strukture oziroma enakih lastnosti: če na primer spreminjamo temperaturo med 0 in  $100^\circ\text{C}$ , se struktura, s tem pa tudi na primer gostota, viskoznost itd. vode nekoliko spreminjajo. Isto velja za led v območju pod  $0^\circ\text{C}$ . Vendar so te spremembe, za razliko od sprememb pri prehodu iz trdnega v tekoče stanje (in obratno), postopne in jih lahko napovemo na širšem temperaturnem intervalu, če vemo, kako se spreminjajo na majhnem intervalu. Take spremembe se imenujejo *zvezne spremembe* lastnosti. Nasprotno so spremembe lastnosti pri prehodu iz trdnega v tekoče stanje *nezvezne* (skokovite) in jih ne moremo napovedati na osnovi znanih sprememb znotraj istega stanja.

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 poljubni 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*.

---

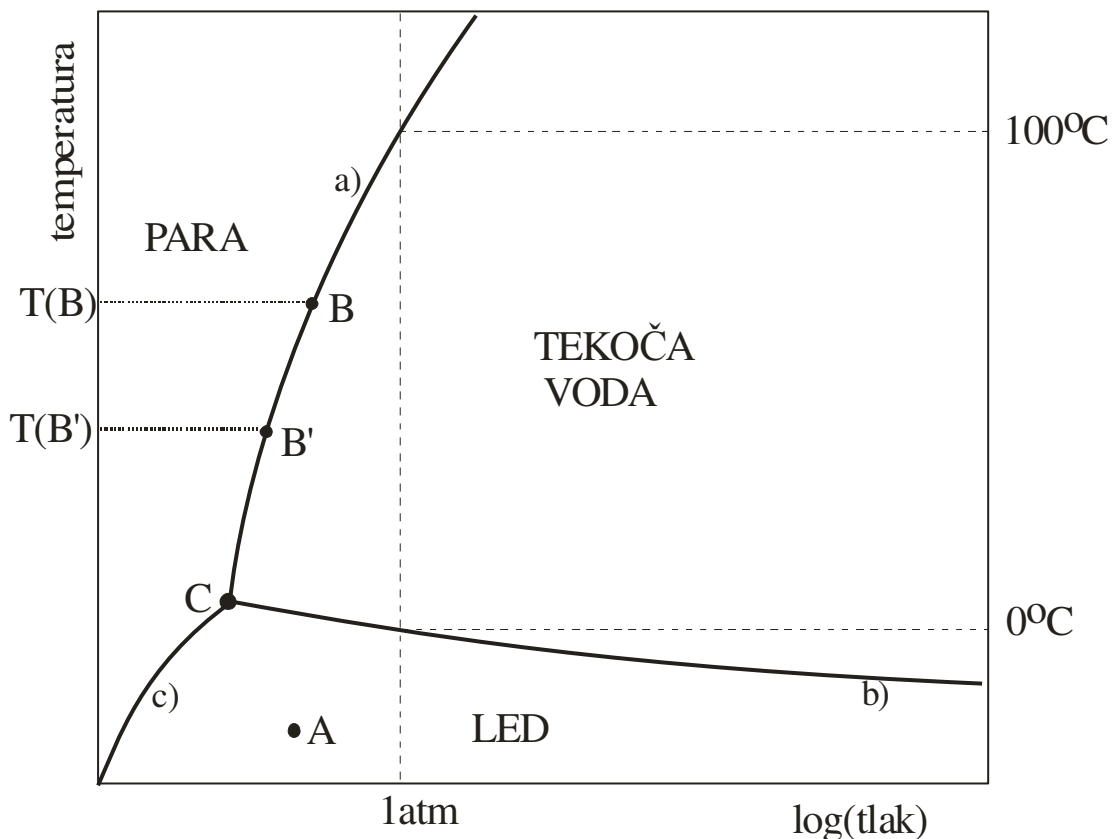
<sup>9</sup> Prisotnost majhne količine  $\text{H}^+$  in  $\text{OH}^-$  ionov tu zanemarimo.

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 vreči) že pri temperaturi precej pod 100°C: na primer na Kredarici voda vre že pri okoli 70°C. Vzrok za to je nižji zračni tlak, ki na Kredarici znaša le okoli 0.75 atm. 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 4.1. 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 4.1. Fazni diagram vode.

Iz osnov termodinamike lahko izpeljemo pravilo, ki povezuje količine v faznem diagramu (Gibbsovo fazno pravilo). Tu pravilo le navajamo:

$$F + S = K + 2 \quad (4.1)$$

kjer je  $F$  število faz pri danih pogojih,  $K$  je število komponent v sistemu in  $S$  število prostostnih stopenj, t.j. število neodvisnih spremenljivk (pogojev), ki jih lahko spremenimo, ne da bi pri tem spremenili število ali vrsto faz, ki so prisotne v danih pogojih.

Fazno pravilo najlažje razumemo, če ga uporabimo na konkretnem faznem diagramu, na primer na faznem diagramu vode na sliki 4.1. Najprej še enkrat ugotovimo, da je število komponent v čisti vodi enako 1, saj je voda vedno sestavljena samo iz molekul  $H_2O$ , ne glede na to, v kateri fazi in pri katerih pogojih se nahaja. [število faz je odvisno od tega, pri katerih pogojih ( $P$  in  $T$ ) sistem opazujemo. V točki A, na primer, je faza samo ena, in sicer trdna. Torej  $F(A) = 1$ . Iz enačbe (4.1) ugotovimo, da v tem primeru  $S = 2$ . To pomeni, da v točki A lahko nekoliko spremenimo dva pogoja, t.j. tako temperaturo kot tlak, neodvisno drug od drugega, pa bomo še vedno v območju trdne faze (naš sistem bo glede na fazo in seveda tudi komponento še vedno enak). Za točko B na krivulji a) slike 4.1 velja, da sta v ravnotežju tekoča in trdna faza. V sistemu sta pri teh pogojih torej prisotni 2 fazi, oziroma  $F = 2$ . Ker  $K = 1$ , to pomeni, da je tudi  $S = 1$ . Zdaj lahko torej spremenimo le en pogoj, drugi pogoj pa je s tem avtomatično določen, če želimo imeti enak sistem, t.j. ostati na krivulji a), ki podaja ravnotežje med tekočo in trdno fazo. Če, denimo, spremenimo temperaturo z vrednosti  $T(B)$  na  $T(B')$ , se mora tlak obvezno spremeniti s  $P(B)$  na  $P(B')$ , če želimo ostati na krivulji a) in s tem ohraniti enako število in isti vrsti faz v ravnotežju. Tlak v tem primeru ni neodvisna spremenljivka, saj je odvisen od  $T$  (zato  $S$  ni enak 2, ampak 1). V trojni točki (C) so v ravnotežju vse tri faze ( $F = 3$ ). Če želimo v sistemu ohraniti vse tri faze, ne smemo spreminiti niti temperature niti tlaka, torej število neodvisnih spremenljivk  $S = 0$ .

## 4.2 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:

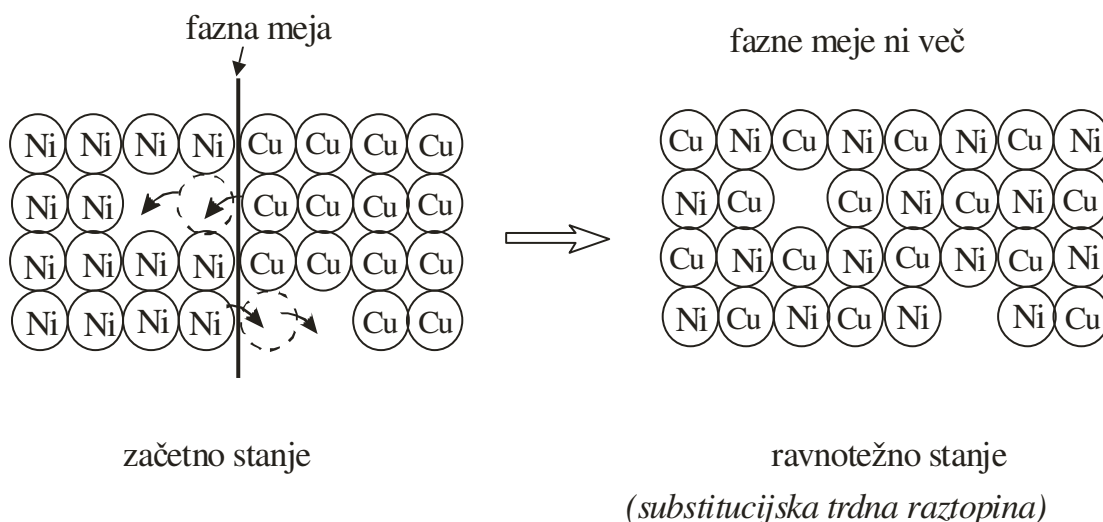
- Noben gradnik prve komponente se ne pomeša med gradnike druge komponente, obe komponenti ostaneta kemijsko homogeni, med njima nastane le ostra, jasno izražena fazna meja (ker sta komponenti hkrati tudi fazi); pravimo, da se komponenti ne *mešata*.
- Molekule prve in druge komponente se med seboj povsem 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  $65^\circ\text{C}$  pa se ti dve komponenti mešata v vseh razmerjih.

### 4.3 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 4.2).

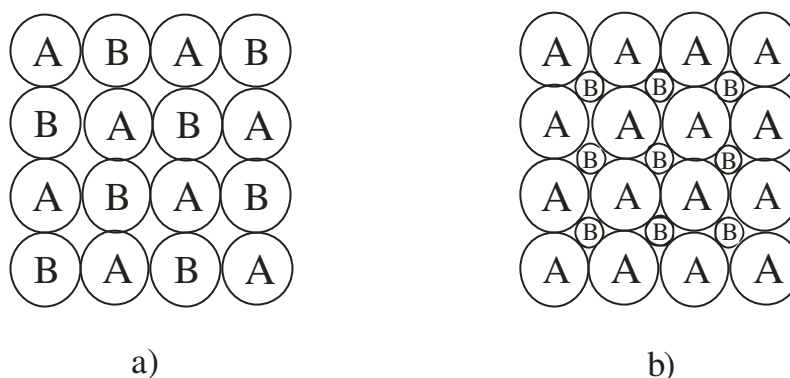


Slika 4.2. Shematski prikaz nastanka substitucijske trdne raztopine.

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. Mehanizem in hitrost teh prehodov smo obravnavali v poglavju 2.4. Difuzija Cu v Ni in Ni v Cu poteka vse dotlej, dokler se vsi atomi Ni in Cu ne pomešajo med seboj (glej sliko 4.2, desna stran), oziroma dokler se ne vzpostavi ravnotežno stanje.

V kateremkoli izbranem volumnu nastale “zmesi” sta utežni razmerji obeh komponent enaki (v danem primeru na sliki 4.2 to razmerje znaša 1:1), prav tako je enak medsebojni razpored atomov ene in druge komponente. Fazna meja 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 njenih 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 4.3): *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 4.3. 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 zadošta vsem 4 pravilom (glej, na primer, tabelo 2.1): 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.

Če je razmerje radijev obeh komponent zelo različno od 1, lahko pride do nastanka intersticijske trdne raztopine (ni pa to nujno). Na osnovi slike 4.4 lahko izračunamo, kakšno mora biti idealno razmerje atomskih radijev obeh komponent, da se atomi ene komponente vgradijo v tetraedrske praznine v bcc strukturi druge komponente. S skice na desni sledi:

$$(R + r)^2 = \left(\frac{1}{4}a\right)^2 + \left(\frac{1}{2}a\right)^2 \quad (4.2)$$

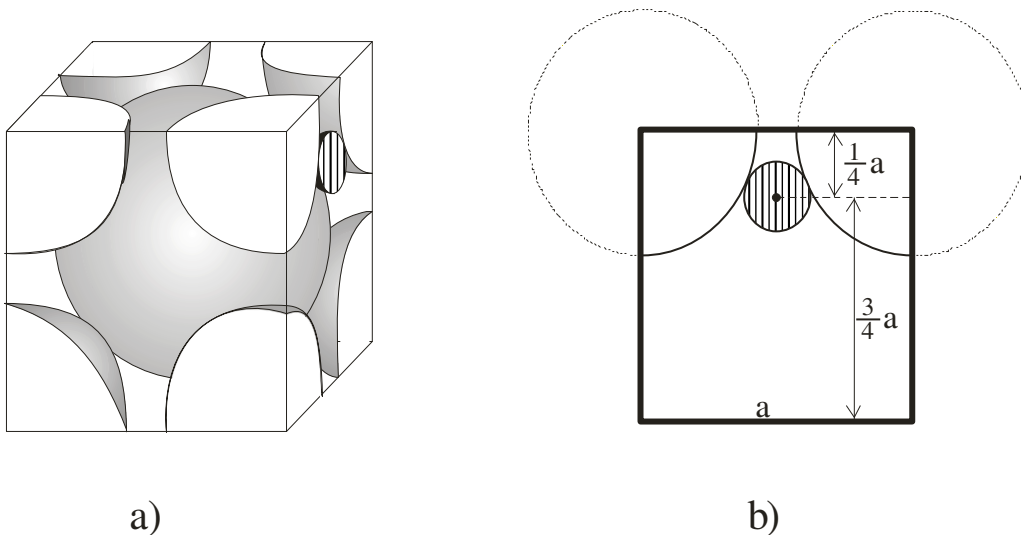
Upošteevamo, da je telesna diagonala osnovne celice enaka (slika 4.4, levo):

$$a\sqrt{3} = 4R \quad (4.3)$$

S kombiniranjem enačb (4.2) in (4.3) dobimo za razmerje radijev:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{5}{3}} - 1 = 0.29099 \quad (4.4)$$

V tetraedrsko praznino v bcc lahko torej teoretično namestimo le tak atom, katerega radij znaša 29% ali manj atomskega radija druge komponente. Vendar v praksi srečamo intersticijske spojine, kjer je to razmerje veliko večje. Na primer razmerje radijev ogljika in železa znaša 0.62, pa vendar ta dva elementa tvorita intersticijske trdne raztopine. Ker je radij ogljika prevelik, pride pri nastanku raztopine C v Fe do velikih mehanskih napetosti. Okoliški atomi topila (železa) se morajo namreč premakniti z rednih mest v kristalu, da nastane dovolj prostora za namestitev atomov topljenca (ogljika). Take premike smo delno nakazali že na sliki 2.12 pri obravnavi točkastih defektov v monokristalih.

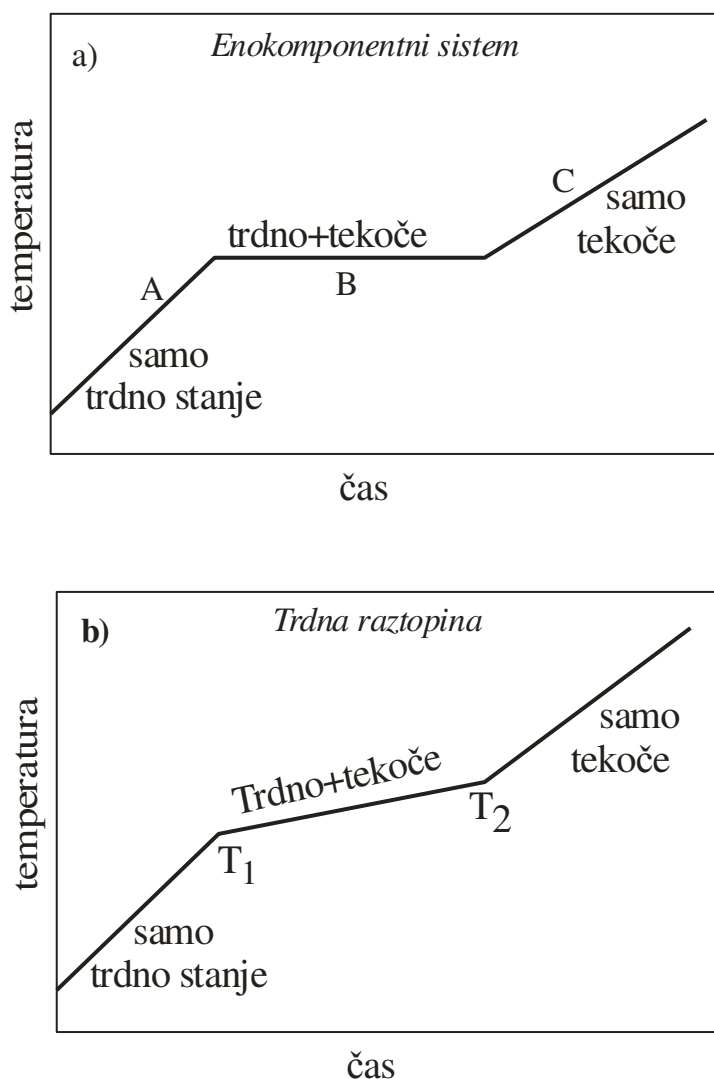


Slika 4.4. a) Struktura bcc (sive krogle) z vgrajenim atomom na enem od intersticijskih mest (presek tega atoma je označen z navpičnimi črtami). b) Geometrija zasedenega intersticijskega mesta v bcc.

## 4.4 Dvokomponentni fazni diagram

### 4.4.1 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  $0^{\circ}\text{C}$  led v ravnotežju s tekočo vodo.



Slika 4.5. 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 4.5). 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  $1^{\circ}\text{C}$ ). 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<sup>10</sup>, katere naklon je enak grelni hitrosti (krivulja A na sliki 4.5(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  $0^\circ$  (krivulja B na sliki 4.5(a)). Vsa dovedena toplota z grelca se namreč porablja za taljenje trdne faze. Ali drugače: naklon je enak  $0^\circ$  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 4.5 (a).

Če je faza, ki jo segrevamo, dvo- ali večkomponentna, je naklon med temperaturo  $T_1$  in  $T_2$  (glej sliko 4.5(b)) različen od  $0^\circ$ . Vzroke za to si bomo ogledali na konkretnem dvokomponentnem sistemu Ni-Cu.

#### 4.4.2 Popolna topnost v trdnem

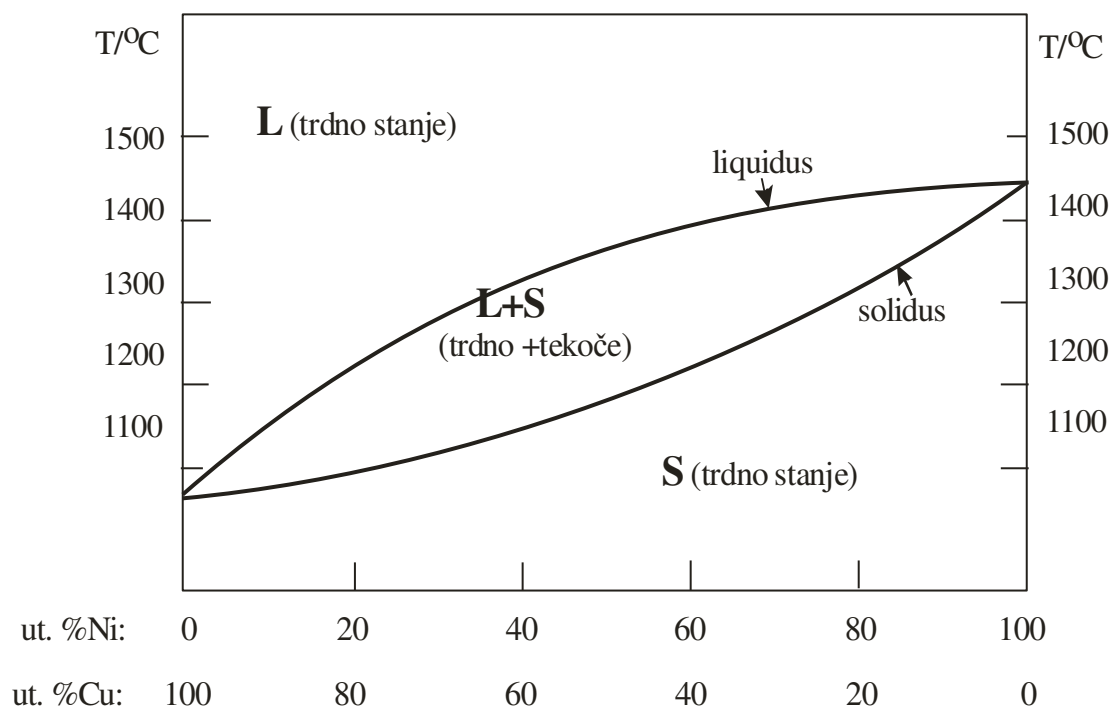
Omenili smo že, da se Ni in Cu raztapljata drug v drugem pri vseh razmerjih, pri čemer nastane nova faza. Zanima nas, kakšen je fazni diagram dobljene trdne raztopine.

Talilni diagram čistega Ni in čistega Cu (gre za enokomponentna sistema) ima podobno obliko, kakršna je prikazana na sliki 4.5 (a). Temperatura tališča je torej ostro določena in za Ni znaša  $1452^\circ\text{C}$ , za Cu pa  $1083^\circ\text{C}$ .

Talilni diagram trdne raztopine Ni v Cu ali Cu v Ni je podoben tistemu na sliki 4.5 (b). Ugotovimo, da temperatura tališča zdaj ni ostro določena, temveč se spreminja s časom (t.j. s temperaturo), oziroma je odvisna od količine že staljenega vzorca. To je posledica dejstva, da imata komponenti različni tališči. 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 4.6. Leva ordinatna os predstavlja čisti Cu, desna pa čisti Ni. Temperaturi 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.

---

<sup>10</sup> Bralca, ki je seznanjen z osnovami termodinamike, opozarjamo, da tu implicitno predpostavimo, da je toplotna kapaciteta pri konstantnem tlaku  $c_p$  majhna in neodvisna od temperature.

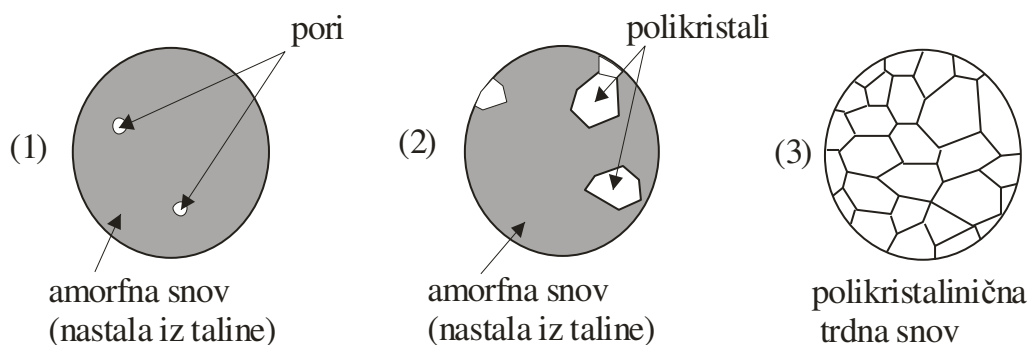
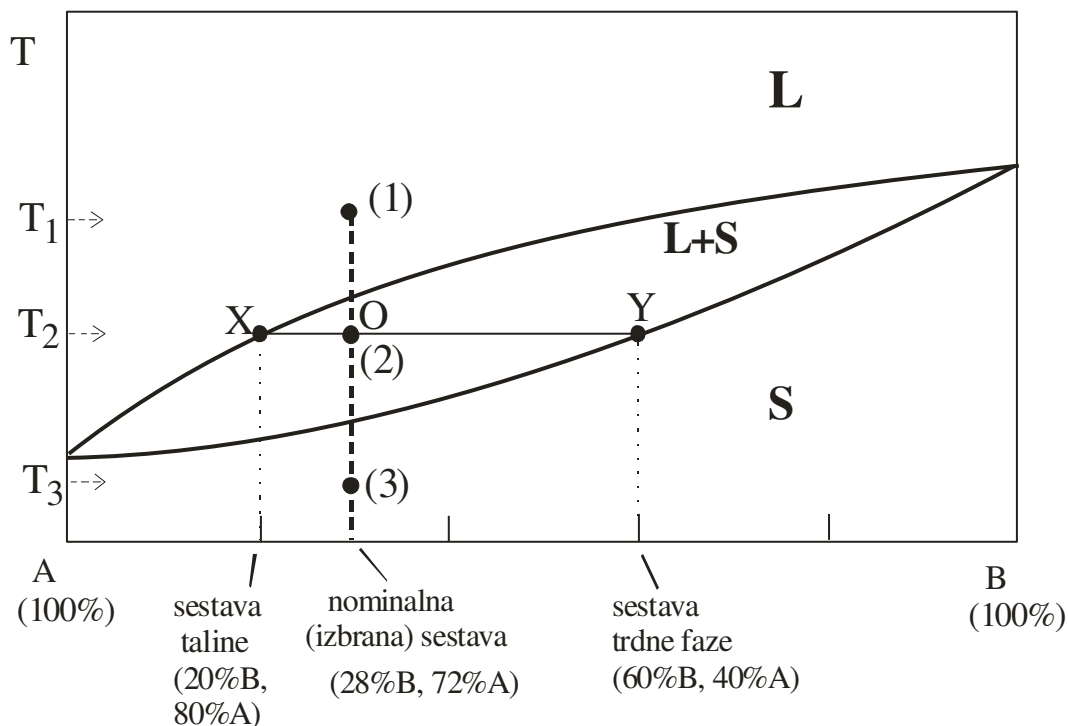


Slika 4.6. Fazni diagram Ni-Cu. Pomen simbolov je razviden s slike.

Pomen različnih področij v faznem diagramu si najlažje predstavljamo, če shematsko narišemo spreminjanje mikrostrukture pri segrevanju ali hlajenju vzorca dane sestave (slika 4.7).

- Nad krivuljo likvidus (točka (1)) obstaja le ena faza, in sicer kot talina. Komponenti sta pomešani na molekulskem 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 4.7).
- 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 4.7. 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 (slika 4.7). Enačba za vzvod povezuje maso uteži na vsaki strani osi vzvoda z dolžino ustrezne ročice:

$$m_1 l_1 = m_2 l_2 \quad (4.5)$$

kjer sta  $m_1$  in  $l_1$  masa in dolžina ročice na levi strani osi,  $m_2$  in  $l_2$  pa masa in dolžina ročice na desni strani osi.

V faznem diagramu ima vlogo osi točka pri dani nominalni sestavi in dani temperaturi (nominalna sestava je povprečna sestava, ki jo dobimo, če upoštevamo tako sestavo in maso trdne kot sestavo in maso tekoče faze). Denimo, da ima v našem primeru vlogo

osi točka  $O$  z nominalno sestavo 40% B in 60% A in temperaturo  $T_O$ . Leva ročica je potem odsek na izotermi med točko  $O$  in točko  $X$ , ki ga označimo kot  $\overline{XO}$ . Desna ročica  $\overline{OY}$  ustreza odseku na izotermi med točko  $O$  in točko  $Y$ . Masa na levi strani je masa tekoče faze in jo označimo z  $m_{tek}$ . Masa na desni je masa trdne faze,  $m_{trd}$ . Pravilo vzvoda se glasi:

$$m_{tek} \overline{XO} = m_{trd} \overline{OY} \quad (4.6)$$

Enačbo (4.6) preuredimo tako, da namesto mas izrazimo masni delež tekoče oziroma trdne faze glede na maso celotnega vzorca  $m_{tot}$ :

$$\frac{m_{tek}}{m_{trd}} = \frac{\overline{OY}}{\overline{XO}} \quad (4.7)$$

od koder:

$$\frac{m_{tek}}{m_{trd}} + \frac{m_{trd}}{m_{trd}} = \frac{\overline{OY}}{\overline{XO}} + \frac{\overline{XO}}{\overline{XO}} \quad (4.8)$$

oziroma:

$$\frac{m_{tek} + m_{trd}}{m_{trd}} = \frac{\overline{OY} + \overline{XO}}{\overline{XO}} = \frac{\overline{XY}}{\overline{XO}} \quad (4.9)$$

Masni delež trdne faze je torej enak:

$$\frac{m_{trd}}{m_{tek} + m_{trd}} = \frac{m_{trd}}{m_{tot}} = \frac{\overline{XO}}{\overline{XY}} \quad (4.10)$$

Analogno dobimo za masni delež tekoče faze:

$$\frac{m_{tek}}{m_{tot}} = \frac{\overline{OY}}{\overline{XY}} \quad (4.11)$$

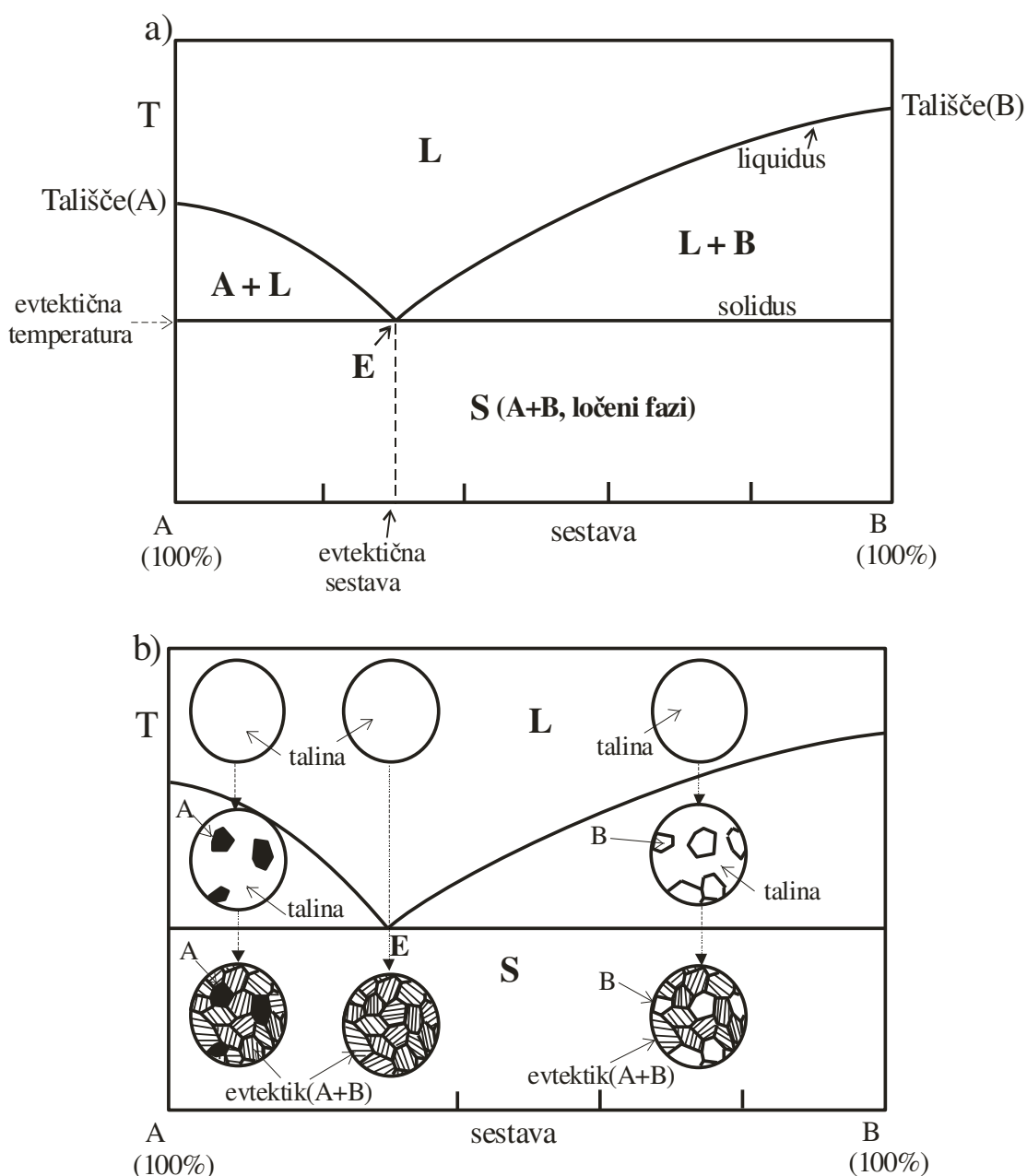
V konkretnem primeru je masni delež tekoče faze enak  $(28-20)/(60-20) = 0.20$ , masni delež trdne faze pa  $(60-28)/(60-20) = 0.8$ .

### Gibbsovo fazno pravilo za dvokomponentni sistem

Tako kot v primeru enokomponentnega faznega diagrama tudi za dvokomponentni velja Gibbsovo fazno pravilo. Ker pa pri podajanju faznih diagramov za dvokomponentne sisteme običajno obravnavamo tlak kot konstantno, imamo na voljo eno prostostno stopnjo manj. Zato Gibbsovo fazno pravilo zapišemo kot:  $F + S = K + 1$ . Ker gre za dvokomponentni fazni diagram, za ves diagram velja  $K = 2$ . V področju trdne faze je  $F = 1$ , torej  $S = 2$  (hkrati, neodvisno drug od drugega lahko spreminjamo sestavo in temperaturo, pa še vedno ostanemo znotraj iste faze).

### 4.4.3 Popolna netopnost v trdnem

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, čeprav ne povsem: okoli 1.65 % silicija se vendarle raztopi v aluminiju.



Slika 4.8. 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.

Idealni fazni diagram, ki prikazuje popolno netopnost v trdnem, je narisana na sliki 4.8 (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*<sup>11</sup>, 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 molekularnem 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 (tako 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 4.8 (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 molekularnem 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 @elezo in njegove zlitine).

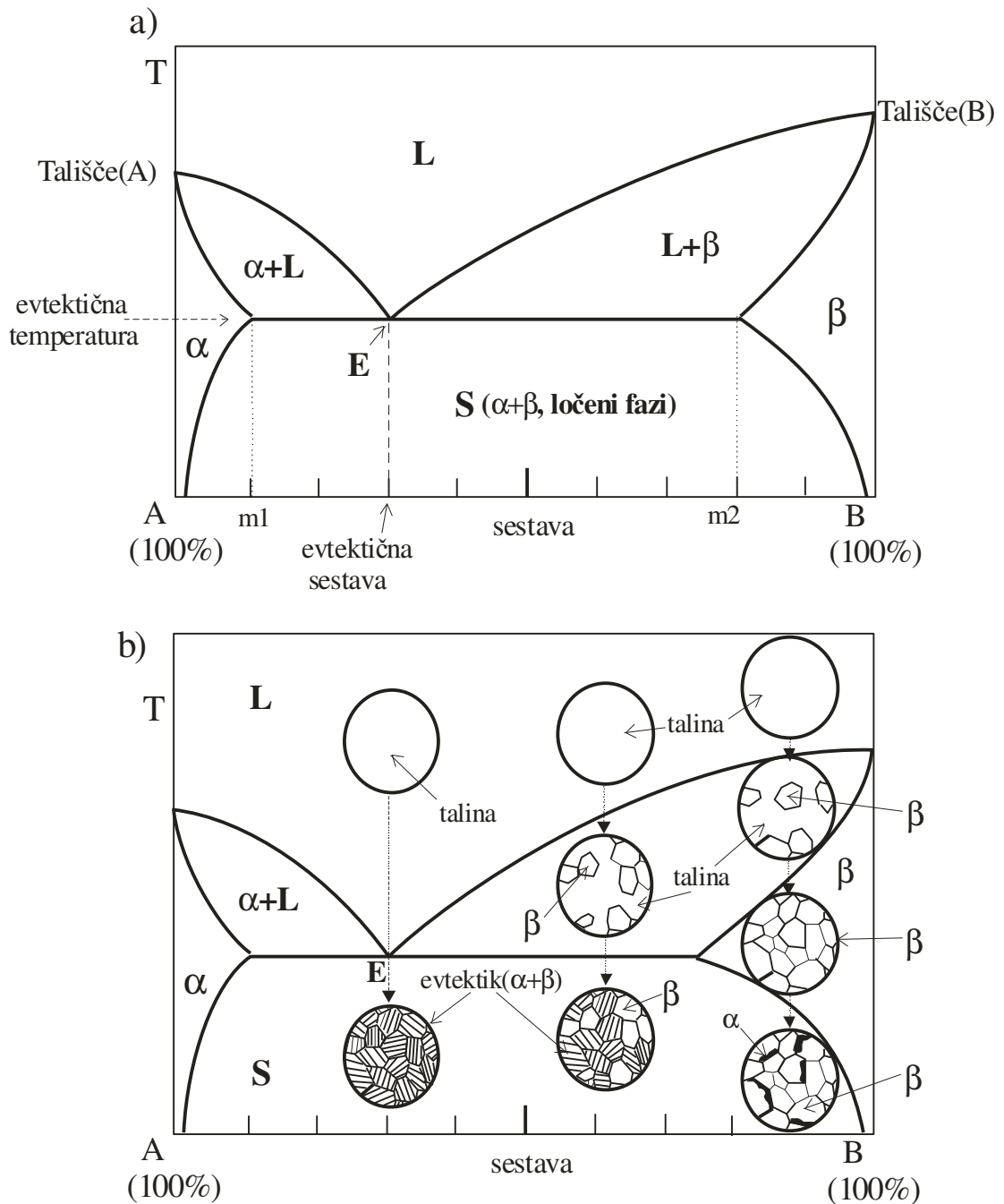
#### 4.4.4 Realni fazni diagram - delna topnost v trdnem

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 4.9 (a). Področje trdne raztopine B v A je desno od leve ordinatne osi in ga označimo z  $\alpha$  (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  $\beta$  (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  $\alpha$  in  $\beta$  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

<sup>11</sup> gr. eutektos = lahko topen.

ustrezne trdne faze ( $\alpha$  ali  $\beta$ ) 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  $\alpha$  od področja  $\alpha + L$ , oziroma s krivuljo, ki loči čisto fazo  $\beta$  od področja  $L + \beta$ .



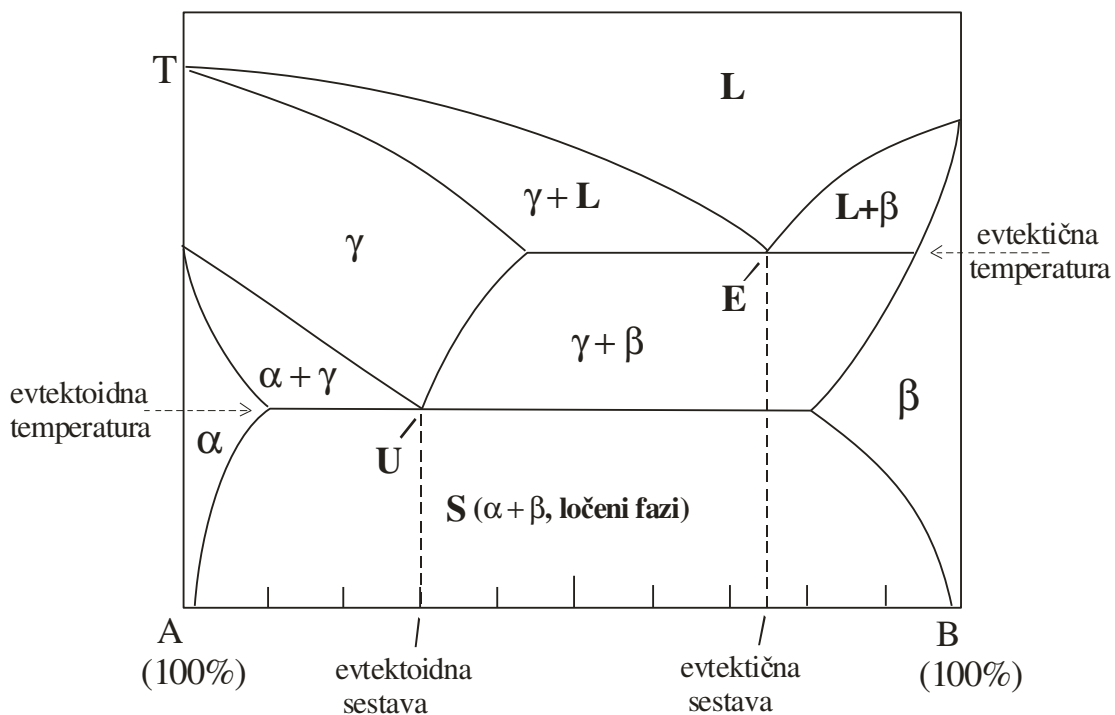
Slika 4.9. a) Fazni diagram za delno topnost v trdnem. b) Razvoj mikrostrukture pri ohlajanju treh tipičnih sestav za primer delne topnosti v trdnem.

Na sliki 4.9 (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 4.8 (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  $\beta$  (slika 4.9 (b), desno). Najprej se iz taline izloča le faza  $\beta$ . V področju  $\beta$  je v sistemu le trdna polikristalinična faza  $\beta$ . Pri dovolj nizki temperaturi (pri prehodu črte, ki razmejuje S in  $\beta$ ) pa se na mejah med zrnji izloči še faza  $\alpha$ . Količino izločene faze  $\alpha$  lahko, tako kot vedno, izračunamo po pravilu vzvoda.

#### 4.4.5 Evtektoidni diagram

Včasih komponenti tvorita več kot dve vrsti trdnih raztopin. V diagramu na sliki 4.10 je, na primer, poleg trdnih raztopin  $\alpha$  in  $\beta$  prisotna še trdna raztopina  $\gamma$ . Posledica so nova področja v faznem diagramu, kot so  $\gamma$ ,  $\alpha + \gamma$ ,  $\gamma + \beta$  in  $\gamma + L$ . V točki U preide trdna faza  $\gamma$  neposredno v fazo  $\alpha + \beta$  (ali obratno). Omenjeni prehod je oster, kot na primer pri taljenju čiste komponente ali pri taljenju faz  $\gamma + \beta$  v talino L v evtektični točki E tega diagrama. Zaradi analogije z evtektično točko imenujemo točko U evtektoidna točka, prehod  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  v tej točki pa evtektoidna reakcija. [e enkrat poudarjamo, da gre pri evtektoidni reakciji za prehod trdno-trdno, za razliko od evtektične reakcije, kjer gre za prehod trdno- tekoče (ali obratno). Razvoj mikrostruktur v evtektoidnem področju faznega diagrama obravnavamo v poglavju Železo in njegove spojine.

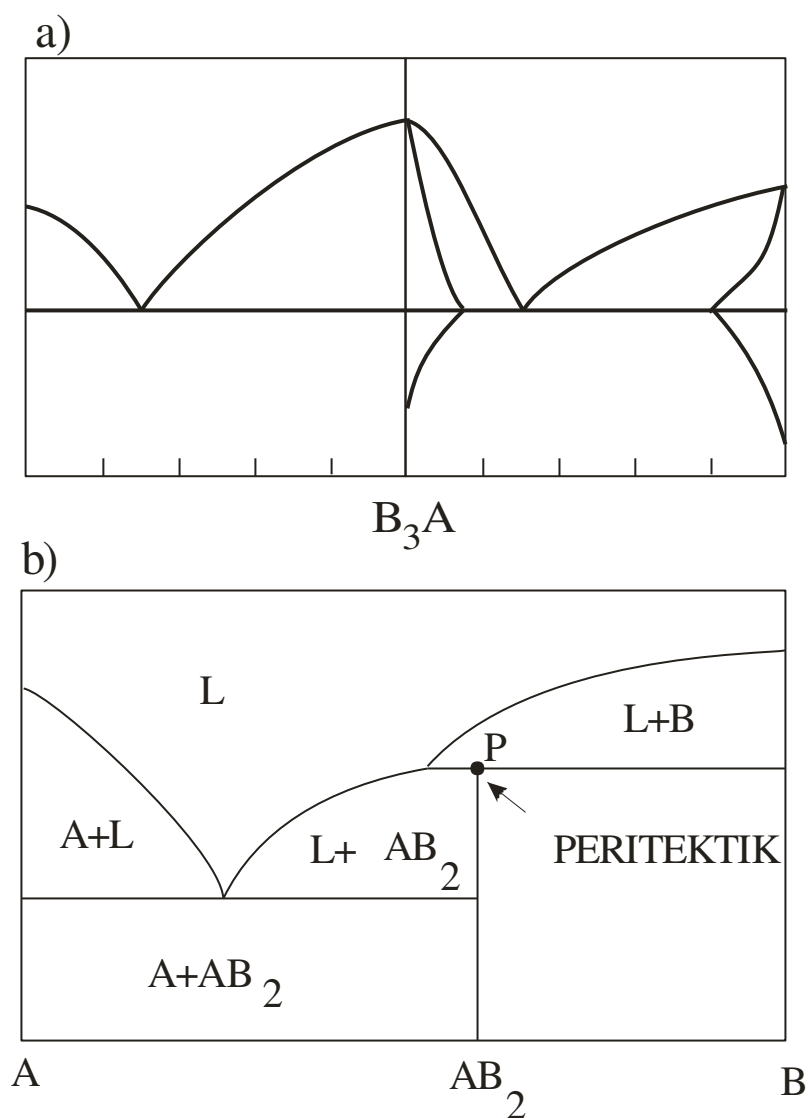


Slika 4.10. Evtektoidni fazni diagram.

#### 4.4.6 Fazni diagram, kjer izhodiščni komponenti tvorita novo kemijsko spojino

Če pri interakciji komponent A in B nastane nova kemijska spojina AB, ima to za fazni diagram eno od naslednjih dveh posledic:

1. Nova spojina prevzame vlogo nove komponente (slika 4.11 (a)). Fazni diagram se pri sestavi, kjer nastane nova spojina AB, razdeli na dva poddiagrama, od katerih lahko vsakega obravnavamo kot samostojen dvokomponentni fazni diagram.
2. Nova spojina AB ima lastnost, da pri njenem taljenju nastane talina (poleg nje pa še ustrezna trdna faza), ki nima iste sestave kot sama spojina AB. Takemu taljenju pravimo *inkongruentno*<sup>12</sup> taljenje, za razliko od običajnega *kongruentnega* taljenja, kjer se sestava ohranja. Nekongruentno taljenje lahko opišemo z naslednjo reakcijo:  $AB \leftrightarrow L + B$ . Zapisano reakcijo imenujemo tudi peritektična reakcija, točko P, v kateri ta reakcija poteče, pa peritektična točka (slika 4.11 (b)).



Slika 4.11. Vpliv nastanka nove spojine na fazni diagram: a) iz enega nastaneta 2 fazna diagrama. c) Nastanek peritektika pri inkongruentnem taljenju nove spojine.

<sup>12</sup> lat. *in + congruens = ne + ujemajoč se*.

## 4.5 Kinetika faznih transformacij

V prejšnjem poglavju (4.4) 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 - morale priti do fazne transformacije. Ker nekateri tipi faznih transformacij lahko potečejo le z difuzijo ustreznih delcev (glej poglavje 2.4 Difuzija v trdnem), 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.

### 4.5.1 Nukleacija in rast

Obravnavali bomo mehanizem nastanka nove trdne faze iz homogene taline.

#### 4.5.1.1 Nukleacija

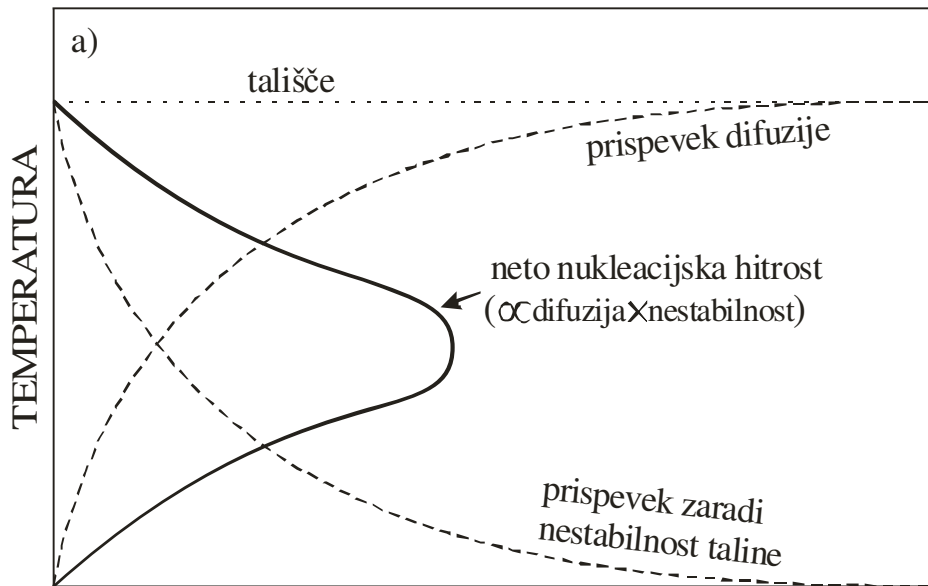
Prva stopnja pri nastanku trdne faze je nukleacija, ki smo jo že obravnavali v poglavju 2.2.1. Tedaj nas je nukleacija zanimala predvsem s stališča spreminjanja ravnotežne energije sistema z radijem novonastalega delca. V tem poglavju pa nas zanima kinetika (hitrost, mehanizem itd.) nukleacije.

Na sliki 4.12 (a) je shematsko podana temperaturna odvisnost obeh bistvenih prispevkov k celokupni hitrosti nukleacije iz taline: 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.

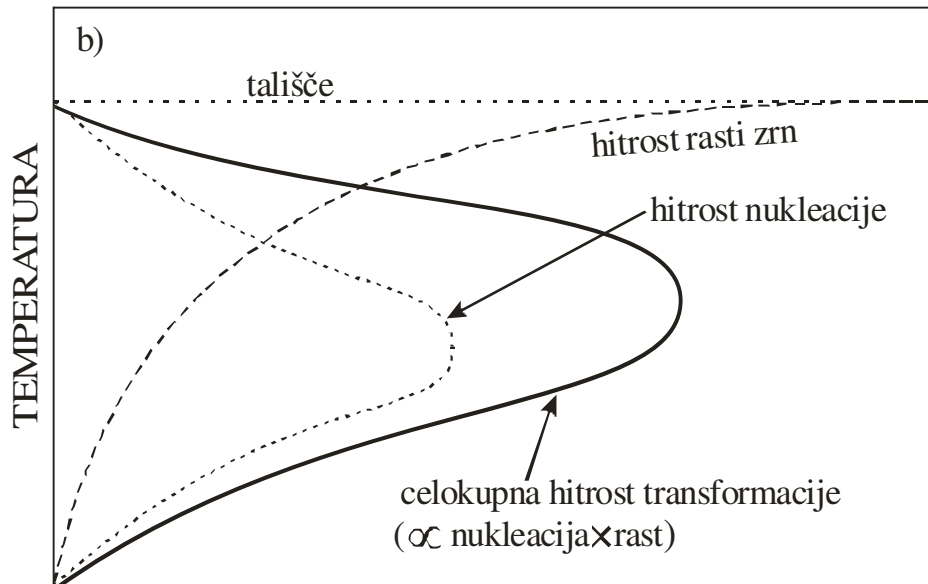
Podobno kot v trdni fazi (glej poglavje 2.4 Difuzija v trdnem) je hitrost difuzije delcev v talini  $v_d$  sorazmerna z velikostjo difuzijskega koeficienta (ter koncentracijskega gradienta, ki pa ni odvisen od temperature). Temperaturno odvisnost difuzijskega koeficienta podaja Arrheniusova zveza, zato je hitrost difuzije v talini podana z naslednjo odvisnostjo:

$$v_d \propto D \text{grad}(C) = D_0 e^{-\frac{E}{kT}} \text{grad}(C) \quad (4.12)$$

Čim nižja je torej temperatura (čim bolj je talina podhlajena), tem počasnejša je difuzija.



HITROST NUKLEACIJE



HITROST

Slika 4.12. a) Vpliv temperature na hitrost difuzije, na (ne)stabilnosti podhlajene taline ter na hitrost nukleacije. b) Vpliv temperature na hitrost nukleacije, na hitrost rasti zrn oziroma na hitrost celokupne transformacije.

Drugi prispevek k hitrosti nukleacije predstavlja tako imenovana stabilnost taline. Že v poglavju 2.2.1 smo omenili, da je včasih talino možno podhladiti precej pod temperaturo tališča. To se zgodi, če delci v talini pri združevanju ne morejo doseči kritičnega radija. Vendar s termodinamskega stališča podhlajena talina ni v ravnotežju, ravnotežno stanje pri temperaturi pod tališčem je trdno stanje. Zato lahko prehod v trdno stanje sproži že najmanjša motnja - na primer prisotnost tujih trdnih delcev, ki služijo kot nukleacijska jedra. Čim bolj je talina podhlajena, tem večja je verjetnost, da bo motnja sprožila nastajanje trdne snovi iz podhlajene taline (glej sliko 4.12 (a)).

Celokupna hitrost nukleacije je sorazmerna s produktom obeh prispevkov. Na sliki 4.12 (a) je celokupna hitrost nukleacije v odvisnosti od temperature prikazana s polno črto. Vidimo, da hitrost nukleacije (število nastalih nukleusov na časovno enoto) ni najhitrejša pri temperaturi tališča, kot bi morda prvi hip pričakovali, temveč pri nižji temperaturi.

#### 4.5.1.2 Rast

Drugi 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. Temperaturna odvisnost te difuzije je spet določena z Arrheniusovo zvezo, t.j. čim višja je temperatura, tem višja je hitrost difuzije (slika 4.12 (b), črtkana črta).

#### 4.5.1.3 Celokupna hitrost nastajanja trdne snovi iz taline

Celokupna hitrost nastajanja trdne faze iz taline je sorazmerna tako s hitrostjo nukleacije kot s hitrostjo rasti zrn (slika 4.12 (b) - 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.

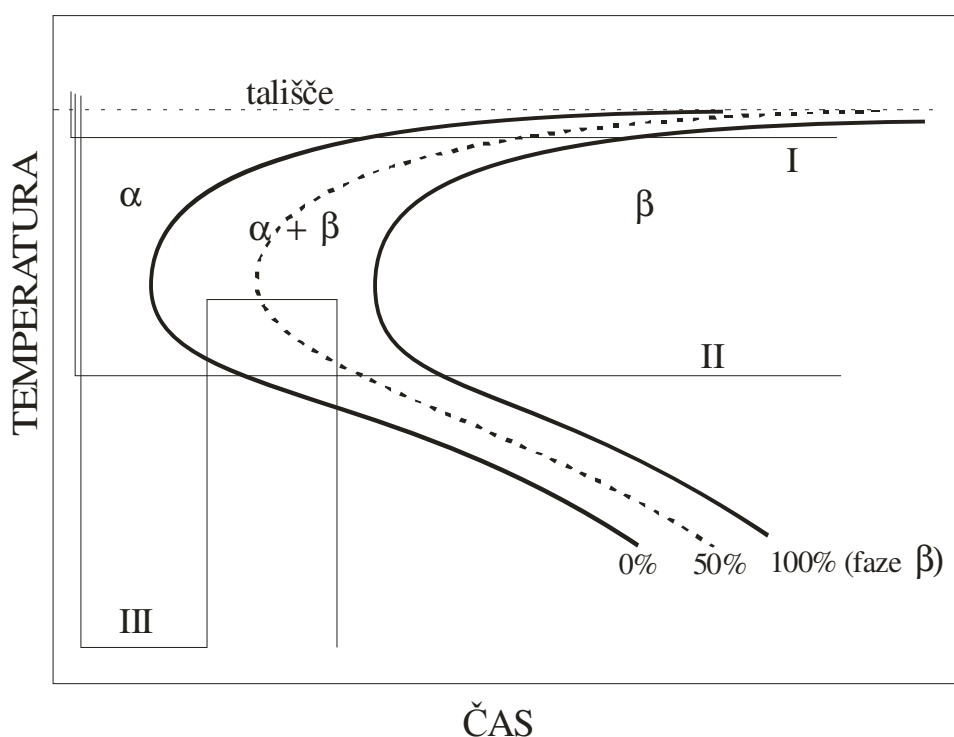
### 4.5.2 Diagrami TTT

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 abscisno os namesto hitrosti nanašamo omenjeni čas, dobi polna krivulja na sliki 4.12 (b) zrcalno obliko.

Na sliki 4.13 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 nanesemo še krivuljo hitrosti ohlajanja dane faze. Na sliki 4.13 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 4.12 (a) 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 4.12 (a)), 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 4.13. 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.

## 5 KOVINE - STRUKTURA IN LASTNOSTI

### 5.1 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:

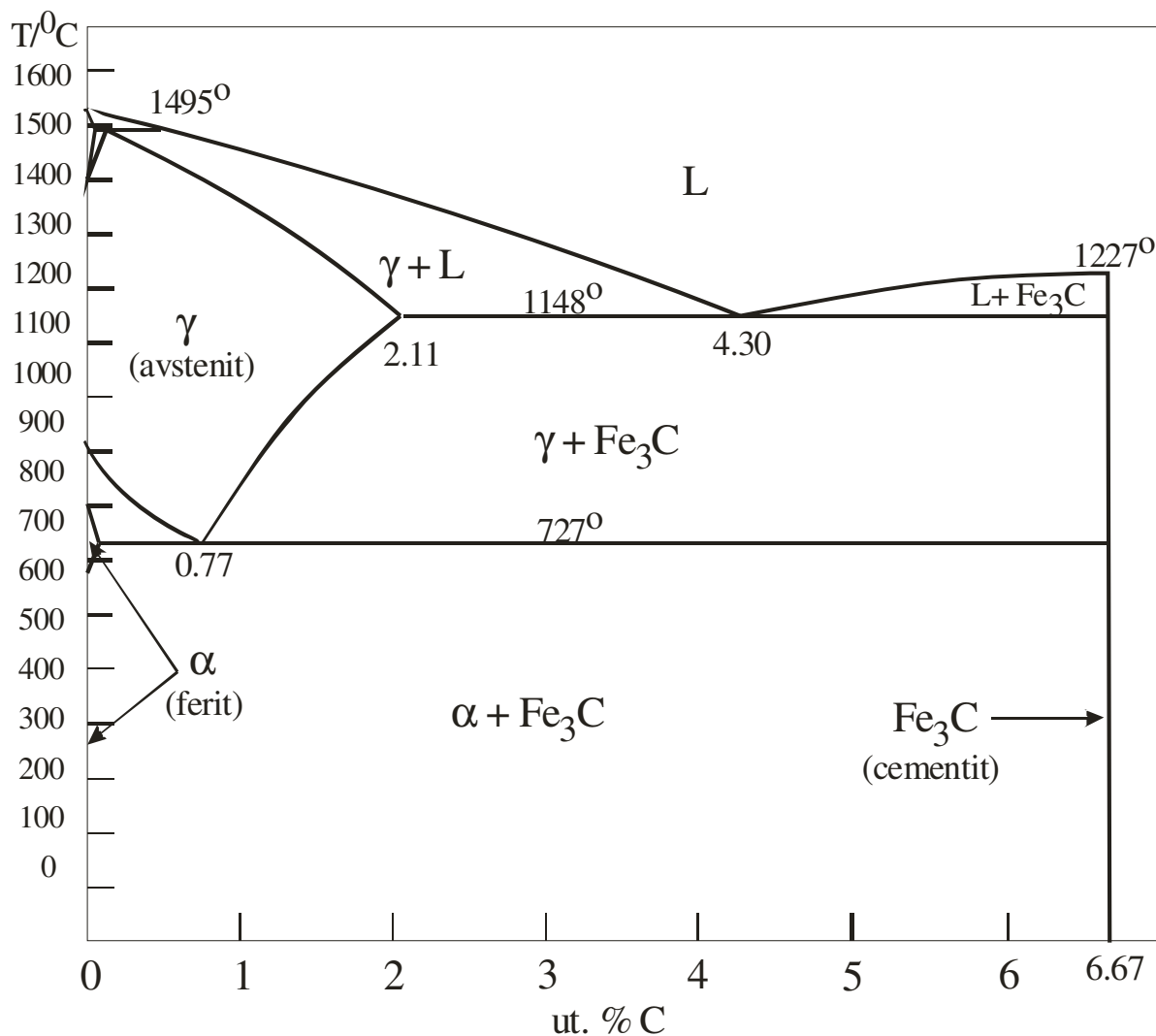
- varjenje
- kovičenje
- vijachenje

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

#### 5.1.1 Fazni diagram železo-ogljik

Železo tvori z ogljikom pri 6.67% ogljika novo spojino  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ki jo imenujemo tudi cementit. Cementit je termodinamsko nestabilna spojina in se sčasoma razgrajuje v bolj stabilen grafit. Vendar v običajnih jeklih te razgradnje zaradi končne hitrosti ohlajanja taline praktično ne zaznamo. Tipične hitrosti ohlajanja so namreč take, da nukleacija cementita še lahko poteče, za nukleacijo grafita, ki je precej počasnejša, pa ni časa. Čeprav torej ne gre za povsem pravi termodinamski fazni diagram, je fazni diagram železo-cementit (slika 5.1) 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 5.1. Fazni diagram železo-cementit. Po posebnem dogovoru v primeru železa podajamo na abscisni osi ut. % ogljika (ne cementita!).

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

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

Maksimalna trdna topnost ogljika v železu z avstenitno strukturo je pri  $1148^{\circ}\text{C}$  in znaša  $2.11\%$  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  $1148^{\circ}\text{C}$ ) 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.

Eitektoid. 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:



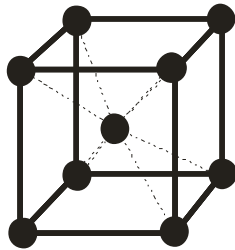
Zmes na desni (ki ustreza evtektoidni sestavi) imenujemo perlit.

### 5.1.2 Primerjava feritne in avstenitne strukture

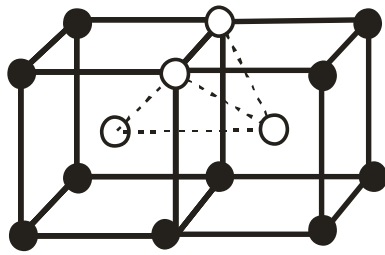
Omenili smo že, da v feritu železovi atomi tvorijo telesno centrirano kocko (TCK), v avstenitu pa imajo strukturo ploskovno centrirane kocke (PCK). V obeh primerih železo z ogljikom tvori intersticijsko trdno raztopino, t.j. pri strjevanju taline se ogljik namesti v ustrezna intersticijska mesta ene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

V poglavju 2.1.2 smo pokazali, 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 5.1 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 5.1. Najprej ugotovimo, da so v TCK samo tetraedrske praznine (intersticije), medtem, ko so v PCK poleg tetraedrskih prisotne tudi oktaedrske praznine. Iz izpeljav na sliki 5.2 je razvidno, da v TCK radij  $r$  atoma, ki ga še lahko namestimo v tetraedrsko praznino, lahko znaša največ 0.291 radija  $R$  atomov, ki tvorijo TCK strukturo. V avstenitni strukturi pa gre v oktaedrsko praznino atom z radijem  $r$ , ki znaša 0.414 radija  $R$ . Izkaže se, da nobena od obeh vrst intersticij pravzaprav ni dovolj velika, da bi vanjo brez napetosti namestili ogljikov atom. Iz literature je namreč razvidno, da znaša radij železovega atoma  $R=0.124$  nm, radij ogljikovega pa 0.077 nm. Razmerje  $r/R$  v konkretnem primeru torej znaša 0.621. Če želi ogljikov atom zasedi intersticijsko mesto, se morajo okoliški železovi atomi ustrezno razmakniti (premakniti z rednih mest). Struktura se deformira, pri tem pa pride do precejšnjih mehanskih napetosti. Zato se v železovo strukturo lahko vgradi le omejeno število ogljikovih atomov, ki so dovolj narazen, da se napetosti med njimi nekoliko relaksirajo. Ker so tetraedrske praznine manjše, so deformacije v primeru TCK večje, do napetosti pride na širšem območju okoli intersticije. Posledica je manjša maksimalna trdna topnost ogljika v TCK.

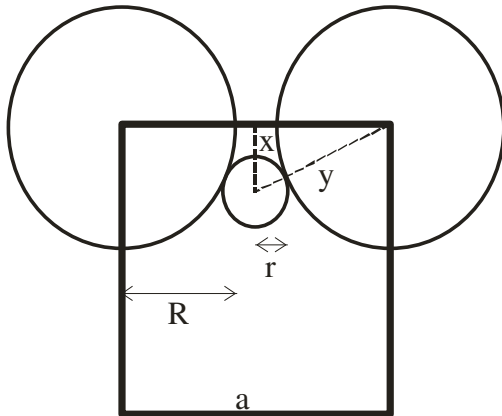
TCK (ferit)



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



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:

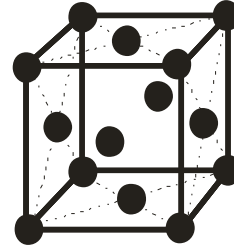
$$\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{5}{3}} - 1 = 0.291$$

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

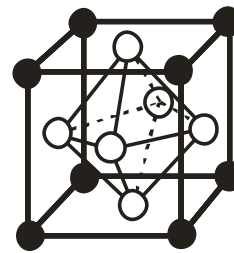
$$r(\text{C}) = 0.077 \text{ nm}$$

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

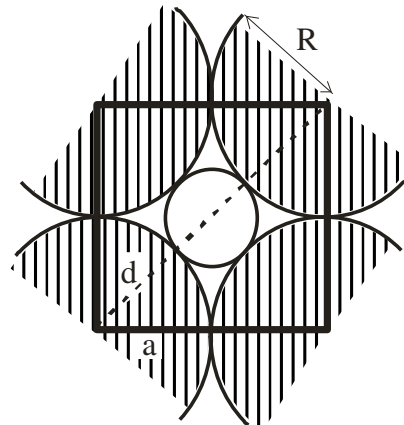
PCK (avstenit)



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



oktaedrska praznina



$$a = 2R$$

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

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

Slika 5.2. Primerjava velikosti praznin v telesno (TCK) in ploskovno (PCK) centrirani kocki. Glej tudi poglavje 4.3, slika 4.4 in pripadajoči tekst.

### 5.1.3 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 5.3 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 (5.2). 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. Domnevajo, da se rast prične na mejah med zrni, ki so po definiciji tanka področja z veliko površino - odtod lamelarna struktura perlita. Denimo, da je prva lamela iz cementita. Ko lamela raste (v eno od zrn), porablja okoliški ogljik, saj ima cementit večjo vsebnost ogljika kot ga je imel izhodni evtektoidni avstenit. Ko je okolica lamele dovolj osiromašena z ogljikom, se prične ob cementitni lameli izločati ferit. Rast feritne lamele (ki vsebuje zelo malo ogljika) povzroča, da se porablja veliko železa in malo ogljika, zato v okolici narašča vsebnost ogljika. Ko je ta dovolj velika, se zopet začne izločiti lamela cementita itd. Utežni procent 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%:

$$\text{delež ferita} = (6.67 - 0.77) / (6.67 - 0.02) \times 100 = 88.7\% \quad (5.3)$$

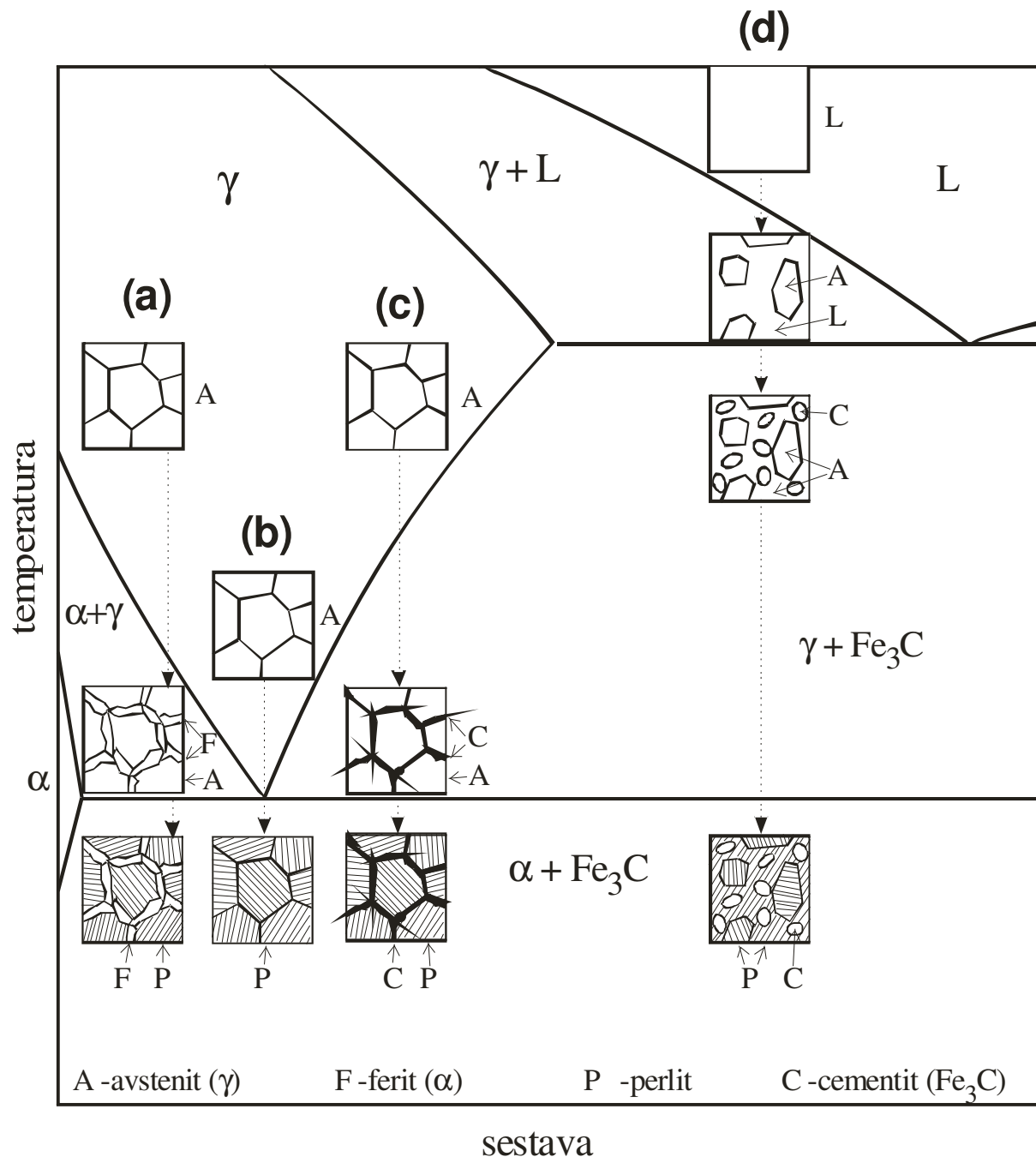
V perlitu je torej precej več ferita kot cementita, zato so plasti slednjega precej tanjše (na sliki 5.3 so predstavljene kot črne črte, med tem ko je cementit preostalo belo območje).

2. Primer (a) na sliki 5.3 ponazarja ohlajanje avstenita z manjšo vsebnostjo ogljika kot jo ima evtektoidna sestava. Tako sestavo imenujemo tudi hipoevtektoidna sestava. Ko avstenit toliko ohladimo, da pride v področje  $\alpha + \gamma$ , se začne na mejah med zrni 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, po enakem mehanizmu, kot je opisan v točki 1.

3. Primer (c) na sliki 5.3 podaja ohlajanje avstenita z večjo vsebnostjo ogljika kot jo ima evtektoidna sestava (hiperevtektoidna sestava). Ko pri ohlajanju pridemo v področje  $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ , se na mejah med avstenitnimi zrni začne izločati cementit. Ker običajno uporabljamo hiperevtektoidne sestave, ki imajo le malo večjo vsebnost ogljika od evtektoidne, se izloči zelo malo cementita (o čemer se zopet lahko prepričamo z uporabo pravila vzvoda). Izločeni cementit je na sliki 5.3 prikazan kot odebeljene fazne meje med zrni avstenita. Ko preidemo evtektoidno temperaturo, se iz vsega preostalega avstenita izloči lamelarna struktura perlita, po enakem mehanizmu, kot je opisan v točki 1.

4. Primer (d) na sliki 5.3 podaja ohlajanje taline z večjo vsebnostjo ogljika od 2.11%. Skladno s predhodnimi definicijami (glej poglavje 5.1.1, 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. Tik nad evtektično temperaturo talina (v skladu s pravilom vzvoda) predstavlja še znaten volumski delež; ta je seveda odvisen od dane sestave in je tem večji, čim bližje smo evtektični sestavi. Pod evtektično temperaturo se vsa preostala talina pretvori v

evtektično zmes, imenovano ledeburit (52% avstenita z vsebnostjo ogljika 2.11% in 48%  $\text{Fe}_3\text{C}$  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.



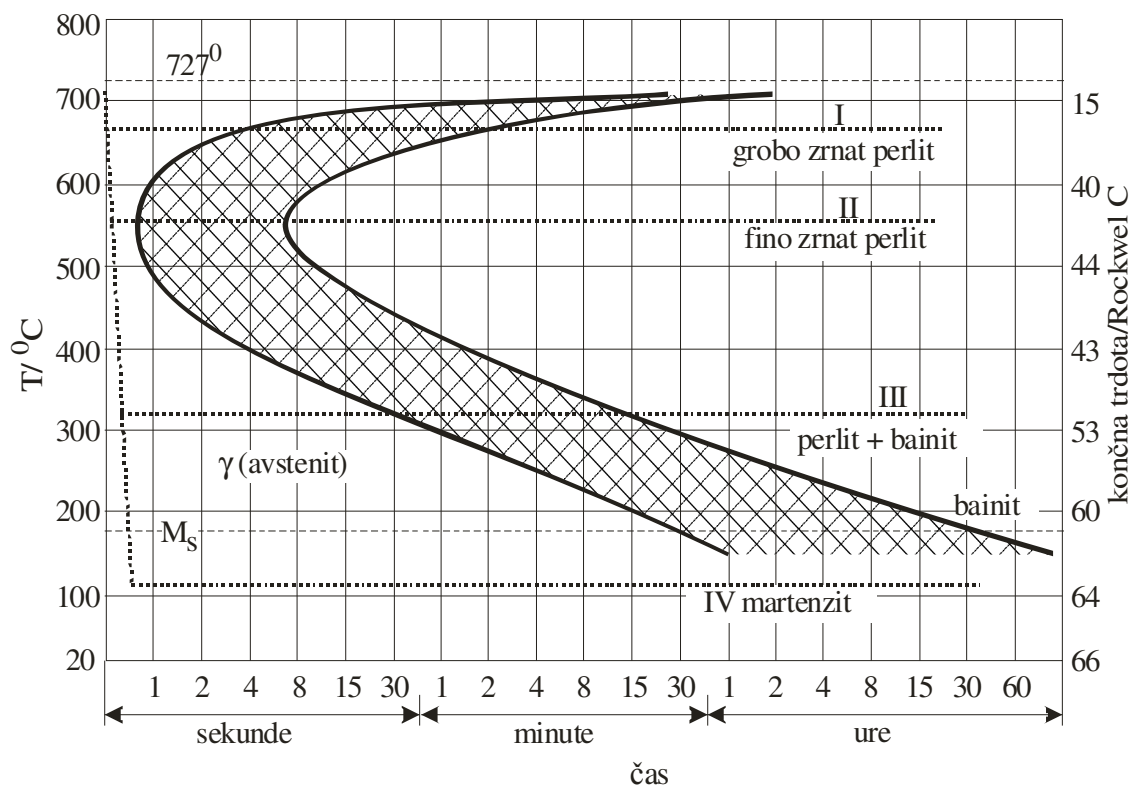
Slika 5.3. Razvoj mikrostrukture pri ravnotežnem (počasnem) ohlajanju taline železo-ogljik s 4 različnimi sestavi. Za podrobnejši komentar glej tekst.

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 evtektično 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.

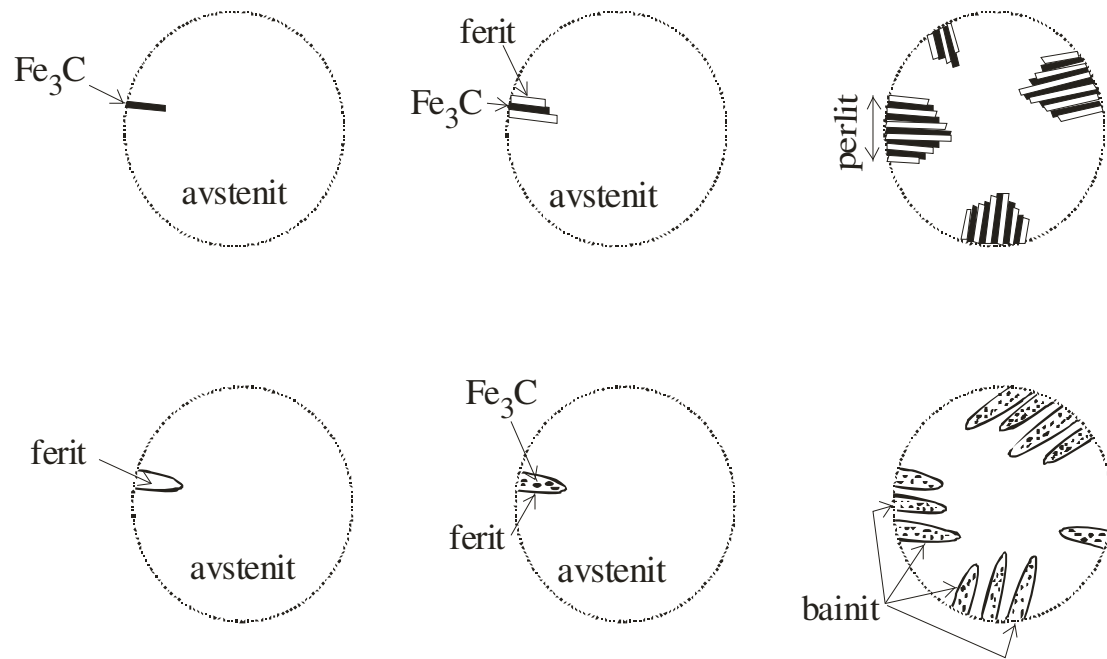
#### 5.1.4 Razvoj mikrostrukture sistema Fe-C pri neravnotežnem ohlajanju avstenita

Pri končnih hitrostih ohlajanja avstenita oziroma taline so za razumevanje mikrostrukturnih značilnosti nastalih faz zelo pomembni TTT diagrami. Na sliki 5.4 je prikazan TTT diagram za transformacijo avstenita evtektoidne sestave v ustrezne faze, ki nastanejo pod evtektoidno temperaturo ( $727^{\circ}\text{C}$ ). 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. [rafirano 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 4.5 Kinetika faznih transformacij). Končni produkt transformacije je grobo zrnat perlit.
- Če transformacija poteka pri okoli  $600^{\circ}\text{C}$  (krivulja II), se že po ca. 8 s ves avstenit pretvori v fino zrnat perlit. Fina zrnatost je posledica hitre nukleacije in relativno počasne rasti zrn.

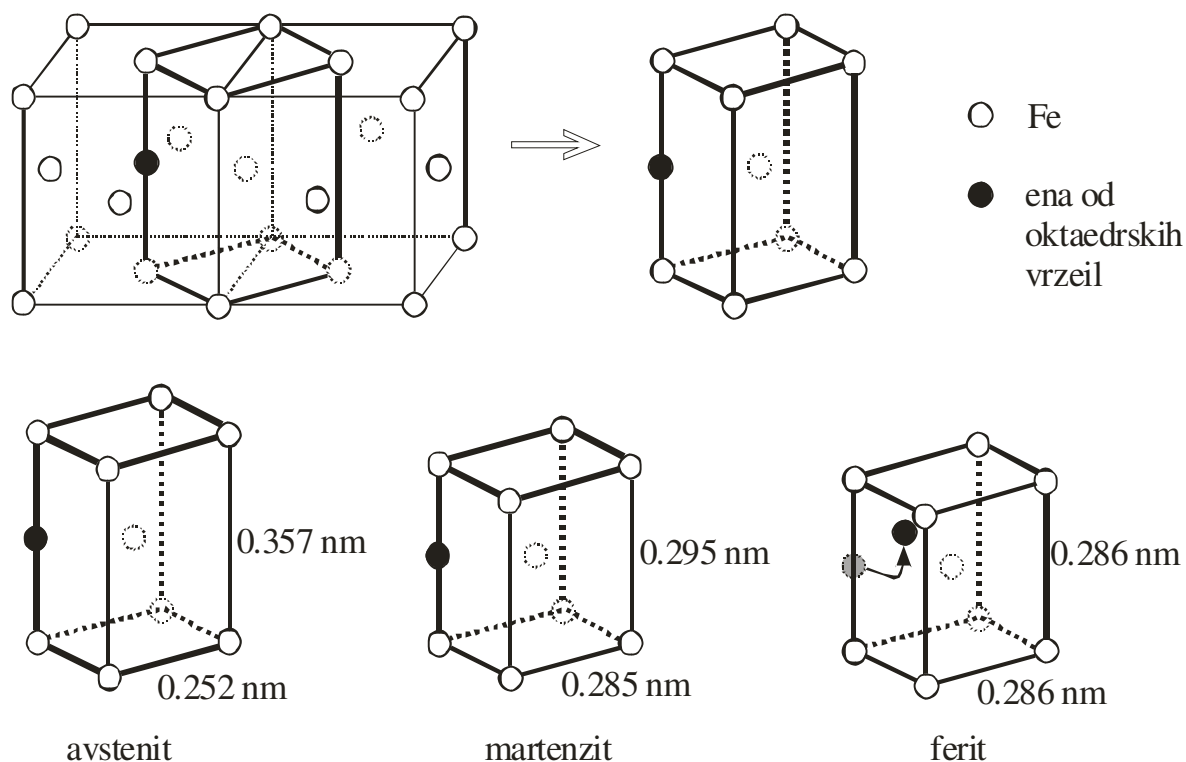


Slika 5.4. TTT diagram za avstenit evtektoidne sestave. Mikrostrukture, ki nastopijo pri različnih režimih ohlajanja (I, II, III, IV) so podrobneje opisane v tekstu.



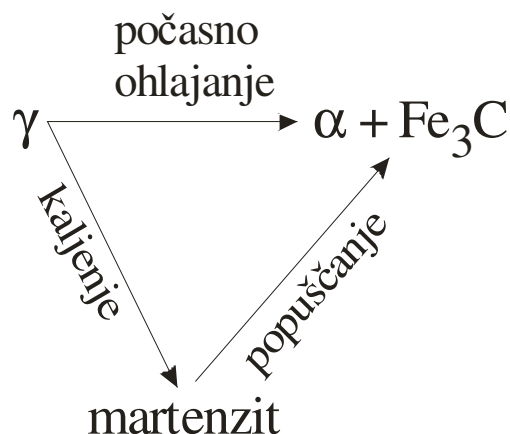
Slika 5.5. Primerjava nastanka perlita in bainita.

- 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*. Bainit raste iz avstenita v obliki iglic, ki so tem večje (daljše), čim nižja je temperatura (ker je pri nižjih temperaturah kinetika počasnejša). V celoti mehanizem nastanka bainita še ni pojasnjen. Razlika v nastanku mikrostrukture bainita in perlita je shematsko prikazana na sliki 5.5.
- 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). Če je v fcc strukturi raztopljen ogljik, predstavljajo njegovi atomi oviro za omenjene premike, tako da v končni fazi prava bcc struktura sploh ne more nastati. Primerjava med fcc, bcc in martenzitno strukturo je prikazana na sliki 5.6. Navedeni parametri celic veljajo le za eutektoidno sestavo (0.77% C), medtem ko so vrednosti parametrov za druge sestave nekoliko drugačne.



Slika 5.6. Zgoraj: Avstenitna struktura, narisana v taki obliki, ki omogoča primerjavo z drugimi Fe-strukturami. Spodaj: Primerjava struktur avstenita, martenzita in ferita.

Na osnovi slike 5.6 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 5.6) na nova ravnotežna mesta. Tako iz izhodnega avstenita ne moreta nastati ravnotežni fazi, t.j. ferit (prava bcc struktura) in cementit, temveč nastane martenzit, ki ga nekateri avtorji opisujejo tudi kot "popačeno" bcc strukturo, prenasičeno z ogljikovimi atomi. Poudariti je treba, da transformacija avstenita v martenzit nikoli ne poteče do konca, ne glede na to, kako hitro in do kako nizke temperature ohlajamo. Del izhodnega avstenita torej ostane v nespremenjeni obliki. Res pa je, da je delež avstenita v končni mikrostrukturi tem manjši, čim nižja je končna temperatura ohlajanja. Avstenitna struktura je pri sobni temperaturi termodinamsko nestabilna, v martenziti strukturi pa so prisotne velike mehanske napetosti. Zaradi obeh razlogov pride že pri zmernem segrevanju martenzita do njegovega razpada v bolj stabilno zmes ferita in cementita (slika 5.7). Z različnimi režimi segrevanja in ohlajanja martenzita lahko dosežemo različno stopnjo omenjene transformacije. Ker so lastnosti martenzita (zaradi posebne strukture je krhek, vendar izjemno trd) ter zmesi ferita in cementita (relativno trden in duktilen material) različne, lahko s temperaturno obdelavo kontrolirano vplivamo na končne lastnosti jekla.



Slika 5.7. Relacija med avstenitom ( $\gamma$ ), martenzitom in zmesjo ferita ( $\alpha$ ) in cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

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.

### 5.1.5 Primeri toplotnih obdelav jekel

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

- počasno ohlajanje ali *popuščanje* avstenita vodi do nastanka grobega perlita majhne trdote (med 100 in 200 BHN),
- ohlajanje avstenita na zraku se imenuje *normaliziranje*. Pri normaliziranju nastane perlit (trdota 289 VHN),
- pri zelo hitrem ohlajanju ali *kaljenju* avstenita nastane martenzit (850 VHN),
- če martenzit zopet segrejemo oziroma *temperiramo* na 400-500°C, se del martenzita pretvori v ferit in cementit (trdota pade na 400 VHN),
- segrevanje v intervalu 1050°C (nekaj dni) se imenuje *difuzijsko žarenje*. Material se pri tem homodgenizira, vendar pa precej naraste velikost zrn (100-200  $\mu\text{m}$ ). Zato so tolerance pri obdelavi, na primer brušenju, zelo velike,
- pri *normalnem žarenju* izmenično spreminjamo temperaturo nad in pod eutektoidno temperaturo (avstenit prehaja v ferit in obratno). Zaradi neprestanih napetosti velika zrna popokajo,
- cementiranje je segrevanje nizkoogljčnih jekel (0.05 do 0.5% C) na temperaturo med 850<sup>0</sup> in 900 °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.

### 5.1.6 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 našteali 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.

### 5.1.7 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.

## 5.2 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 ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ )

Njegove pomanjkljivosti:

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

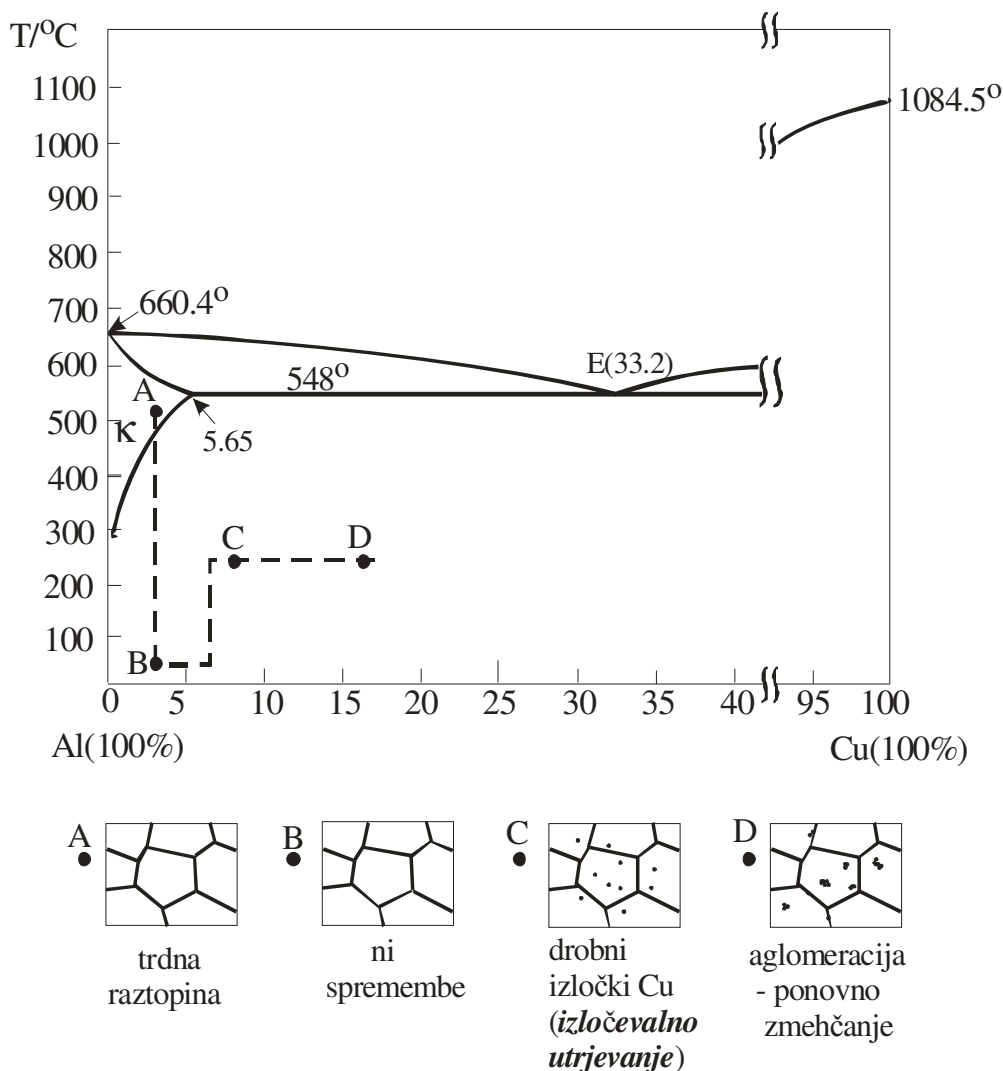
### Fazni diagram aluminij-baker

Na sliki 5.8 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  $\kappa$  (včasih tudi z  $\omega$ ). 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  $\kappa$ . 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  $\text{CuAl}_2$ , 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 5.8) postane sistem Al-Cu zelo prenasičen s Cu in s tem termodinamsko nestabilen. Obstaja težnja, da bi se izločil  $\text{CuAl}_2$ , 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 5.8), se hitrost difuzije nekoliko poveča, vendar ostane še vedno dovolj majhna, da atomi Cu iz sredine posameznega zrna le počasi napredujejo proti mejam med zrni, kjer bi se moral oboriti kot  $\text{CuAl}_2$ , če bi bil sistem v ravnotežju. Zaradi počasne (a vendar končno hitre) difuzije, se večina nove faze ( $\text{CuAl}_2$ ) izloči v obliki drobnih kristalčkov enakomerno po vsem volumnu snovi (diagram C na sliki 5.8). Drobnih kristalčkov 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  $31 \text{ kp/mm}^2$ , pri segrevanju na  $160^\circ\text{C}$  se natezna trdnost poveča na  $38 \text{ kp/mm}^2$ ; (natezna trdnost čistega Al znaša  $14 \text{ kp/mm}^2$ )). 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 5.8. 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 5.8, pride do rasti zrn nove faze. To pomeni, da največja zrnca dispergirane faze  $\text{CuAl}_2$  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  $\text{CuAl}_2$ . 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.  $14 \text{ kp/mm}^2$ ).

### 5.3 BAKER IN ZLITINE

Baker ima odlično specifično električno prevodnost (nizko specifično električno upornost) (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. 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  $20\text{-}25 \text{ kp/cm}^2$ ), je korozijsko obstojen in se ga da lahko obdelovati. Uporablja se kot prevodni material, v tiskanih vezjih ipd.

#### Bakrove zlitine

1. Zlitina bakra in cinka, ki vsebuje najmanj 55% Cu, se imenuje medenina.
2. Zlitine bakra in kositra se imenujejo bronji. Bronji se izvrstno ulivajo.
3. Zlitina 98% bakra in 2% berilija ima veliko trdnost (nad  $1000 \text{ MPa}$ ) in ne iskri.

### 5.4 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. Zlitine 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.

## 6 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 6.1).

Tabela 6.1. Klasifikacija keramike po funkciji.

| fukcija    | tip materiala in sestava   | uporaba   |
|------------|--|---|
| električna | izolatorji ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BeO, MgO)   | substrat za upore, za navitja, v elektroniki                    |
|            | polprevodniki ( $\text{BaTiO}_3$ , SiC, ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , oksidi prehodnih kovin) | NTC, PTC, CTR termistorji (razni senzorji, stikala ipd.)        |
|            | feroelektriki ( $\text{BaTiO}_3$ , SrTiO <sub>3</sub> )  | keramični kondenzatorji   |
|            | piezoelektriki (PZT)   | piezoelektrični generatorji, vibratorji, oscilatorji            |
|            | ionski prevodniki ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ZrO <sub>2</sub> )   | natrijeve baterije, kisikovi senzorji, pH metri, gorivne celice |
| magnetna   | feriti   | temperaturni senzorji, magneti                                  |
| kemijska   | plinski senzorji ( $\text{ZnO}$ , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> )  | 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 <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>  | infrardeči radiatorji   |
| mehanska   | orodja ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiC, TiN)   | keramična orodja, noži, umetni diamanti                         |
|            | termično odporni materiali (SiC, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiN <sub>4</sub> )  | turbinske lopatice, nosilci, toplotni izmenjevalci, lončki      |
|            | CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiO <sub>2</sub> , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiO <sub>2</sub> , porcelan                                | konstrukcijski materiali  |
| optična    | transparentni $\text{Al}_2\text{O}_3$  | visokotlačne parne svetilke                                     |
|            | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ThO <sub>2</sub>  | laserji   |
|            | PLZT keramika  | elementi za svetlobni spomin, video displaye, svetlobni ventili |
| estetska   | ploščice, izdelki iz porcelana   |   |

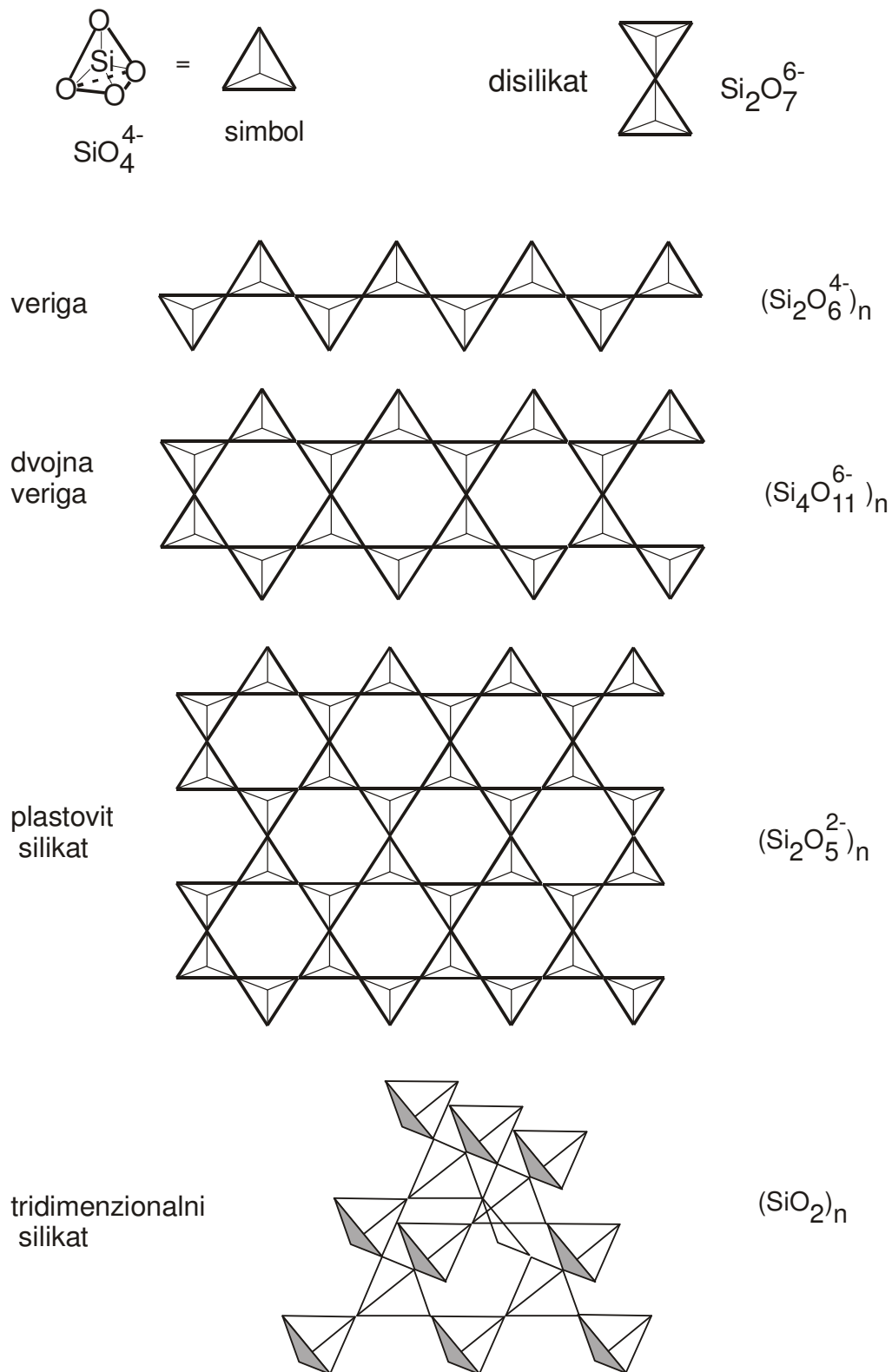
Iz tabele 6.1 je razvidno, da večino keramičnih materialov predstavljajo oksidi (oziroma zmes oksidov) in karbidi. Vendar v najširšem pomenu besede med keramične materiale štejemo tudi vse materiale s strukturo, ki je sorodna v tabeli navedenim spojinam, na primer diamant, ogljik, sulfide, halide, nitrde itd. Keramični materiali so trdi in krhki. Lahko so kristalinični ali amorfni. Tipičen primer je SiO<sub>2</sub>, ki ga v kristalinični obliki srečamo kot kvarc, v amorfni pa kot steklo.

Tabela 6.2. Delež elementov v zemeljski skorji.

| element | delež   | element | delež                | element | delež              | element | delež               |
|---------|---------|---------|----------------------|---------|--------------------|---------|---------------------|
| O       | 0.4660  | V       | $1.1 \times 10^{-4}$ | Dy      | $5 \times 10^{-6}$ | I       | $3 \times 10^{-7}$  |
| Si      | 0.2772  | Ni      | $8.0 \times 10^{-5}$ | Sn      | $3 \times 10^{-6}$ | Sb      | $2 \times 10^{-7}$  |
| Al      | 0.0813  | Zn      | $6.5 \times 10^{-5}$ | B       | $3 \times 10^{-6}$ | Bi      | $2 \times 10^{-7}$  |
| Fe      | 0.0500  | N       | $4.6 \times 10^{-5}$ | Yb      | $3 \times 10^{-6}$ | Tm      | $2 \times 10^{-7}$  |
| Ca      | 0.0363  | Ce      | $4.6 \times 10^{-5}$ | Er      | $3 \times 10^{-6}$ | Cd      | $2 \times 10^{-7}$  |
| Na      | 0.0283  | Cu      | $4.5 \times 10^{-5}$ | Br      | $3 \times 10^{-6}$ | Ag      | $1 \times 10^{-7}$  |
| K       | 0.0259  | Y       | $4.0 \times 10^{-5}$ | Ge      | $2 \times 10^{-6}$ | In      | $1 \times 10^{-7}$  |
| Mg      | 0.0209  | Li      | $3.0 \times 10^{-5}$ | Be      | $2 \times 10^{-6}$ | Se      | $9 \times 10^{-8}$  |
| Ti      | 0.0044  | Nd      | $2.4 \times 10^{-5}$ | Ac      | $2 \times 10^{-6}$ | Ar      | $4 \times 10^{-8}$  |
| H       | 0.0014  | Nb      | $2.4 \times 10^{-5}$ | U       | $2 \times 10^{-6}$ | Pd      | $1 \times 10^{-8}$  |
| P       | 0.00118 | Co      | $2.3 \times 10^{-5}$ | Ta      | $2 \times 10^{-6}$ | Pt      | $5 \times 10^{-9}$  |
| Mn      | 0.00100 | La      | $1.8 \times 10^{-5}$ | W       | $1 \times 10^{-6}$ | Au      | $5 \times 10^{-9}$  |
| F       | 0.00070 | Pb      | $1.5 \times 10^{-5}$ | Mo      | $1 \times 10^{-6}$ | He      | $3 \times 10^{-9}$  |
| S       | 0.00052 | Ga      | $1.5 \times 10^{-5}$ | Cs      | $1 \times 10^{-6}$ | Te      | $2 \times 10^{-9}$  |
| Sr      | 0.00045 | Th      | $1.0 \times 10^{-5}$ | Ho      | $1 \times 10^{-6}$ | Rh      | $1 \times 10^{-9}$  |
| Ba      | 0.00040 | Sm      | $7 \times 10^{-6}$   | Hu      | $1 \times 10^{-6}$ | Re      | $1 \times 10^{-9}$  |
| C       | 0.00032 | Gd      | $6 \times 10^{-6}$   | Tl      | $1 \times 10^{-6}$ | Ir      | $1 \times 10^{-9}$  |
| Cl      | 0.00020 | Pr      | $6 \times 10^{-6}$   | Tb      | $9 \times 10^{-7}$ | Os      | $1 \times 10^{-9}$  |
| Cr      | 0.00020 | Sc      | $5 \times 10^{-6}$   | Lu      | $8 \times 10^{-7}$ | Ru      | $1 \times 10^{-9}$  |
| Zr      | 0.00016 | Hf      | $5 \times 10^{-6}$   | Hg      | $5 \times 10^{-7}$ | Ne      | $7 \times 10^{-10}$ |
| Rb      | 0.00012 |         |                      |         |                    |         |                     |

## 6.1 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  $\text{Si}^{4+}$  tetraedrsko koordiniran z ioni  $\text{O}^{2-}$ . Dejansko je najmanjša strukturna enota silikatov tetraeder  $\text{SiO}_4^{4-}$  (slika 6.1). Lastnost  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetraedrov je, da se preko oglišč povezujejo v verige (enojne ali dvojne), v obroče, plasti ali v tridimenzionalne strukture (slika 6.1). 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 6.2):  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ .



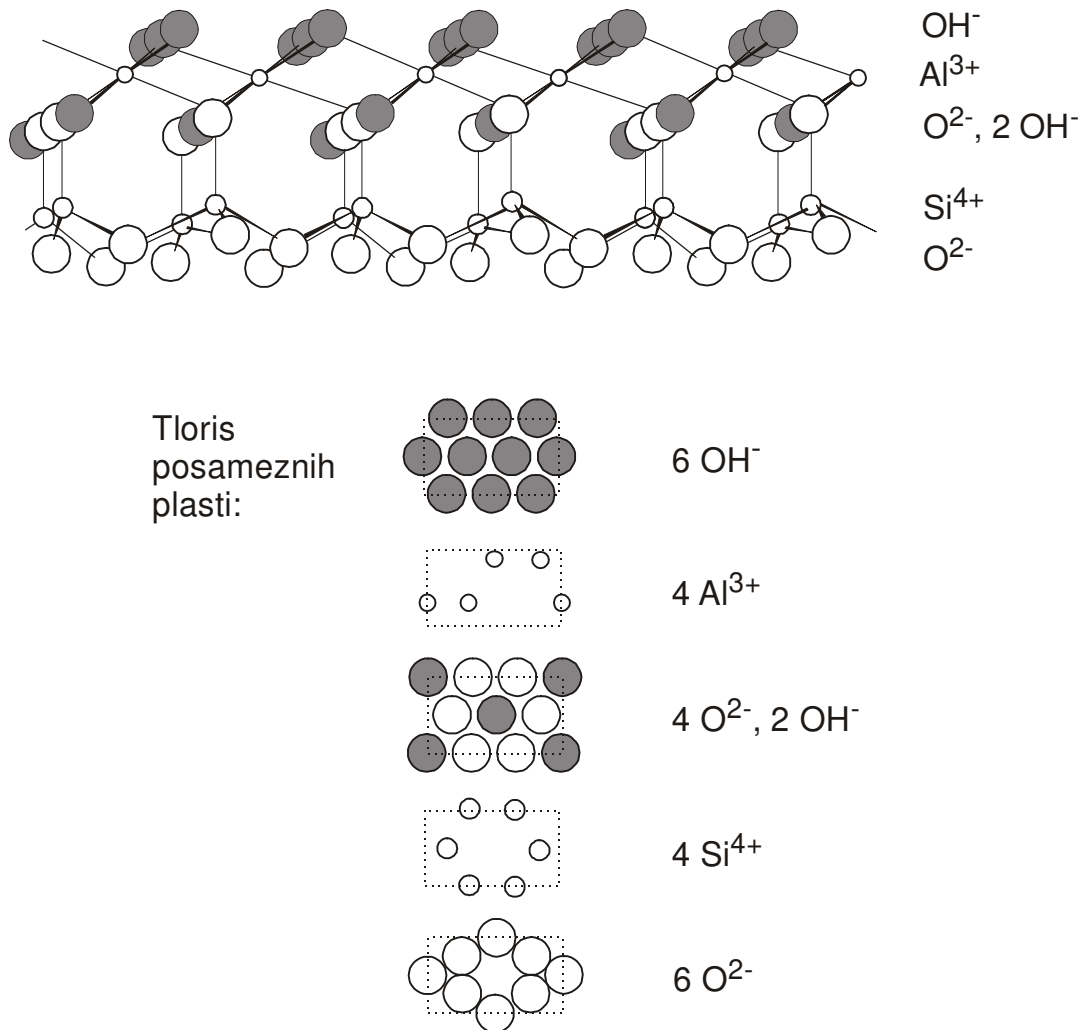
Slika 6.1. Nekaj značilnih struktur silikatov.

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).

## 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 prikazana na sliki 6.2.



Slika 6.2. Struktura kaolinita. Zgornja struktura je spodaj razbita na posamezne "plasti", te pa so prikazane v tlorisu.

S slike 6.2 je razvidno, da je povsem na "vrhu" posamezne ponavljajoče se strukturne enote kaolinita plast OH<sup>-</sup> - ionov, povsem na dnu pa plast O<sup>2-</sup> - ionov. Plast O<sup>2-</sup> - ionov dane strukturne enote in plast OH<sup>-</sup> - ionov naslednje strukturne enote (na sliki ni narisana), ki leži vzporedno s prvo, sta povezani s šibkimi vodikovimi vezmi. Plastovita struktura kaolinita je vzrok za veliko plastičnost glin.

V vodni disperziji se nekateri Si<sup>4+</sup> ali Al<sup>3+</sup> (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 (poglavje 6.1.1, 5. faza).

### 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.

## 6.1.1 Priprava keramičnih materialov

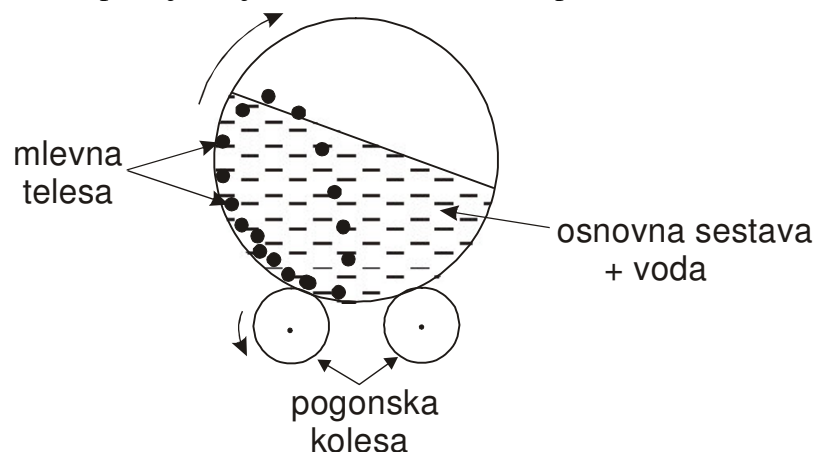
Izmed mnogih možnih načinov priprave keramičnega materialov navajamo le tipičen primer:

- 1. faza: mletje oziroma homogenizacija

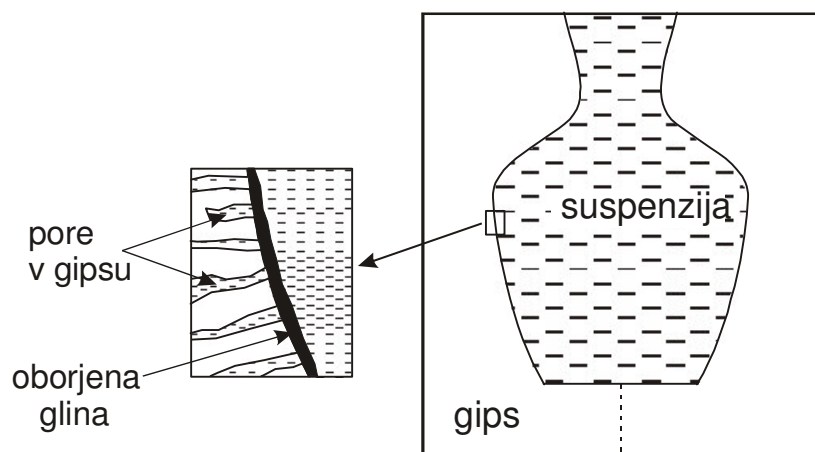
Mletje običajno poteka v krogelnih mlinih. V mlin damo osnovno sestavo keramike (glino, talilo in pustilo), trde mlevne kroglice oziroma palice in dolijemo vodo (slika 6.3). Dejavniki, ki vplivajo na mletje, so: obodna hitrost mlina, razmerje velikosti mlevnih teles in delcev materiala, ki ga meljemo, 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 kalupa nabira trdna oborina glin. Ko oborina doseže željeno debelino, preostalo suspenzijo izlijemo in odstranimo kalup.



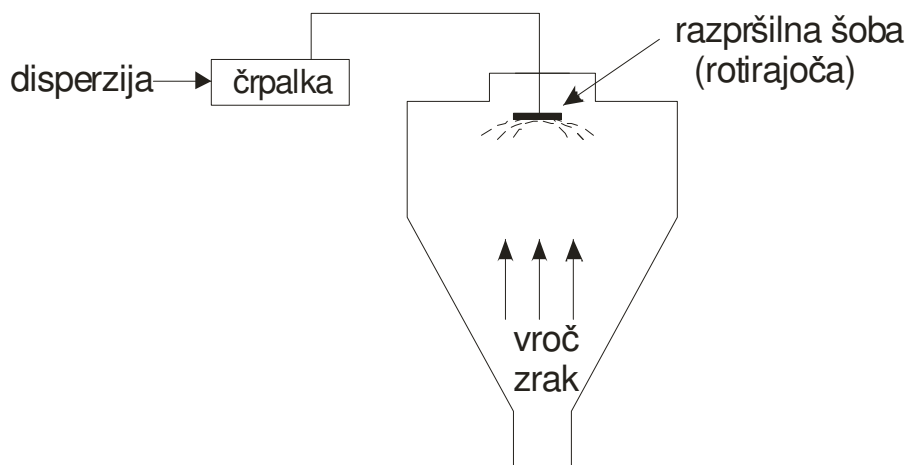
Slika 6.3. Mletje v kroglnem mlinu (1. faza).



Slika 6.4. 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 granulat, ki se nabira na dnu sušilnika. Velikost posameznih granul je odvisna od parametrov v sušilniku (temperature, velikosti kapljic) ter predhodnega sušenja itd.



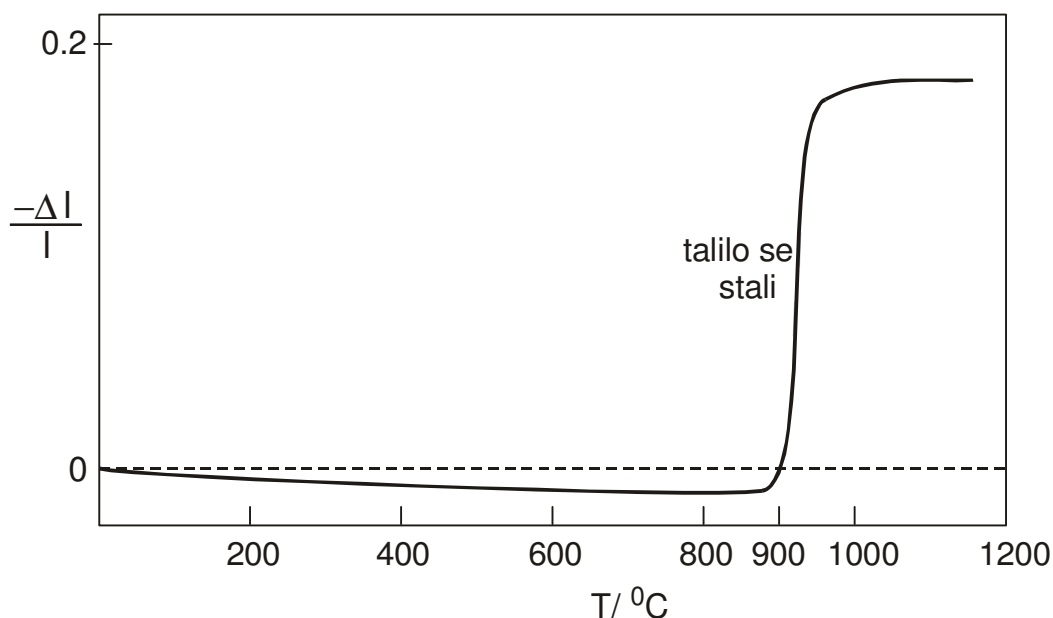
Slika 6.6. Sušenje v razpršilnem sušilniku.

- 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 6.7 je prikazana tipična odvisnost negativnega relativnega raztezka (negativni raztezek lahko imenujemo tudi skrček) keramičnega vzorca v odvisnosti od temperature.



Slika 6.7. Relativni skrček (negativni raztezek) keramičnega vzorca kot funkcija temperature.

Do temperature okoli  $900^\circ\text{C}$  se vzorec nekoliko razteza (negativni raztezek je negativen). To je pričakovan rezultat, saj se večina materialov z naraščajočo temperaturo razteza (glej poglavje 1.2.1 Mehanistična obravnava ionske vezi). 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  $900^\circ\text{C}$  temperaturi stali talilo. Raztaljeno talilo v stiku s preostalim trdnim materialom vnese v sistem nove sile, ki v končni fazi povzročijo skrček materiala. V nadaljevanju podrobneje obravnavamo te sile in mehanizem, po katerem pride do krčenja keramike pri sintranju.

### 6.1.2 Mehanizem sintranja v prisotnosti tekoče faze

Obravnavamo trdno snov, ki je v stiku z vakuumom. Gradniki na površini snovi so le deloma obdani z drugimi gradniki te snovi, deloma pa so v stiku z vakuumom. Zato je vez med gradniki na površini in preostalimi gradniki v povprečju šibkejša kot so vezi med gradniki v volumnu opazovane trdne snovi. Posledica šibkejšje vezi je večja (bolj pozitivna) energija teh gradnikov. To ugotovitev lahko posplošimo z izjavo, da je energija površine trdne snovi (ali tekočine) večja od energije v notranjosti snovi. Razliko med energijo, ki jo ima površina, in energijo, ki jo ima volumen homogene snovi, opisuje posebna termodinamska veličina, ki jo imenujemo površinska napetost in je definirana takole:

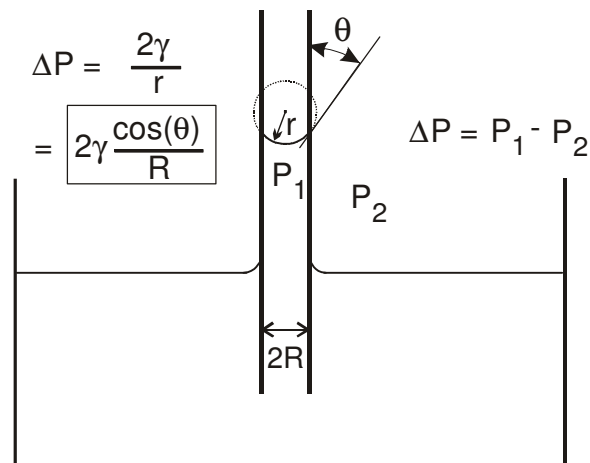
$$\gamma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T, P, n_i} \quad (6.1)$$

kjer je  $G$  Gibsova prosta entalpija,  $A$  površina,  $T$  temperatura,  $P$  tlak in  $n_i$  množina katerekoli komponente  $i$ . Iz enačbe (6.1) je razvidno, da se zaradi površinske napetosti v primeru, če se

nekoliko poveča površina snovi, ustrezno poveča tudi prosta entalpija homogenega sistema, kljub temu, da so temperatura, tlak in množina snovi konstantni. Ali z drugimi besedami: površinska napetost pove, za koliko se spremeni prosta entalpija sistema, če se spremeni izključno in samo velikost površine tega sistema.

Iz termodinamike je znano, da je sistem stabilen (oziroma v ravnotežju), kadar je njegova prosta entalpija najmanjša. Na osnovi enačbe (6.1) torej pričakujemo, da bo dani sistem tem bolj stabilen, čim manjšo površino bo imel. Ta trditev je v skladu s številnimi vsakodnevnimi opazovanji (na primer milni mehurčki, dežne kapljice itd. imajo obliko krogel, ker ima krogla najmanjšo možno površino pri danem volumnu).

Trdna snov, ki smo jo zdrobili v prah, ima zaradi velike površine precej večjo prosto entalpijo kot ista trdna snov v obliki polikristala, slednji pa ima višjo prosto entalpijo kot ustrezni monokristal. Pričakovali bi torej, da bo prah dane snovi sčasoma postal monokristal. Iz prakse vemo, da se to pri običajnih pogojih ne zgodi. Do take spremembe lahko namreč pride samo z ustreznim transportom snovi, t.j. z difuzijo. Pri sobni temperaturi in tlaku je difuzija v trdnih snoveh izjemno počasna in je v običajnih časovnih skalah praktično ne zaznamo. Hitrost difuzije se znatno poveča, če zvišamo temperaturo trdne snovi. [e posebej se difuzija pospeši, če trdno snov stalimo.



Osnovna enačba za sferne  
fazne meje:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Slika 6.8. Ponazoritev veličin v enačbi (6.2) na primeru kapilare, v kateri je tekočina, ki dobro omaka njene stene.

Če v tekočino potopimo kapilaro in dana tekočina dobro omaka material, iz katerega je narejena kapilara, se tekočina v kapilari dvigne nad nivo preostale tekočine v posodi (slika 6.8). Ta pojav je posledica površinske napetosti na meji med tekočino in steno kapilare. Med radijem notranjega preseka kapilare  $R$  in površinsko napetostjo  $\gamma$  velja naslednja zveza:

$$\Delta P = 2\gamma \frac{\cos(\Theta)}{R} \quad (6.2)$$

kjer je kot  $\theta$ , povezan z ukrivljenostjo meniskusa tekočine v kapilari (glej sliko 6.8), ukrivljenost meniskusa pa je tem večja ( $r$  je tem manjši), čim boljše tekočina omaka kapilaro. Ugotovimo, da je razlika tlakov v obeh fazah tem večja, čim manjši je radij kapilare  $R$ . Po drugi strani je razlika tlakov tem večja, čim manjši je kot  $\theta$ , t.j. čim boljše tekočina omaka

kapilaro. V danem primeru, t.j. ko tekočina dobro omaka steno kapilare, je tlak v tekočini  $P_1$  večji od tlaka v plinu  $P_2$ . To je vzrok pojavu, da kapilara zelo močno “posrka” tekočino, s katero je v stiku. Primer so kapilare v drevesih, ki črpajo tekočino iz tal ipd.

Drug primer predstavljata dva kristala, med katerima je kapljica tekočine (slika 6.9 (a)). V tem primeru velja zveza:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6.3)$$

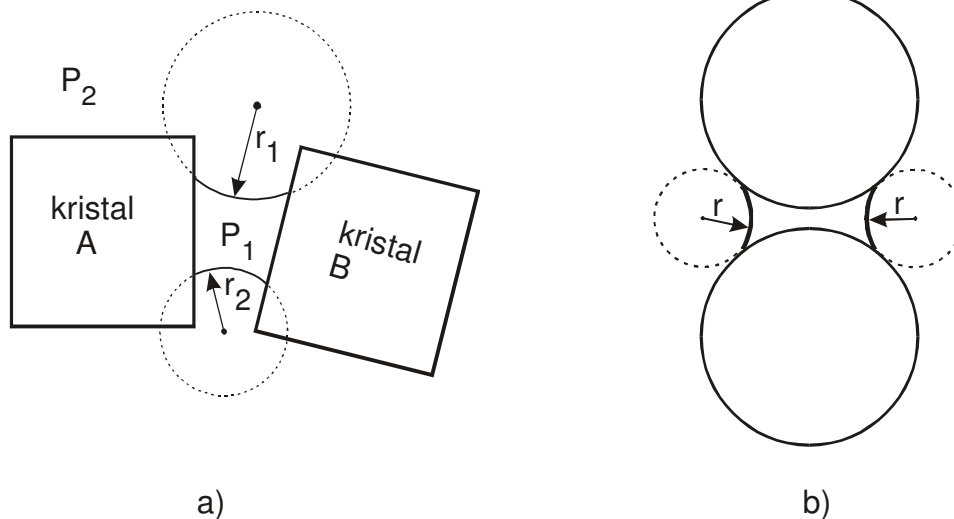
kjer sta  $r_1$  in  $r_2$  povezana z ukrivljenostjo meniskusov tekočine. Izkaže se, da je razlika tlakov večja, ko je kapljica manjša (ukrivljenost meniskusov je večja). prav tako je razlika tlakov večja, ko sta kristala bližje skupaj.

Poseben primer predstavljata dve trdi kroglici, ki ju omaka tekočina (slika 6.9 (b)). Zdaj se zveza (6.3) poenostavi:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\gamma}{r} \quad (6.4)$$

Enačaj na desni je posledica tega, ker sta v tem primeru radija ukrivljenosti površine kapljice enaka  $r_1 = r_2 = r$ .

Na osnovi navedenih primerov lahko razložimo, kaj se zgodi pri sintranju, ko se talilo stali. Ker je tlak v talilu večji od tlaka v porah, talilo zalije vse dostopne pore (enačba (6.2)). Hkrati talilo vleče skupaj stene por oziroma vse posamezne kristale, ki jih omaka (enačba (6.3) oziroma (6.4)). Končni efekt je, da se zaradi kohezivnih sil, ki jih ustvarja talilo v stiku s trdnimi kristali, gostota materiala poveča.

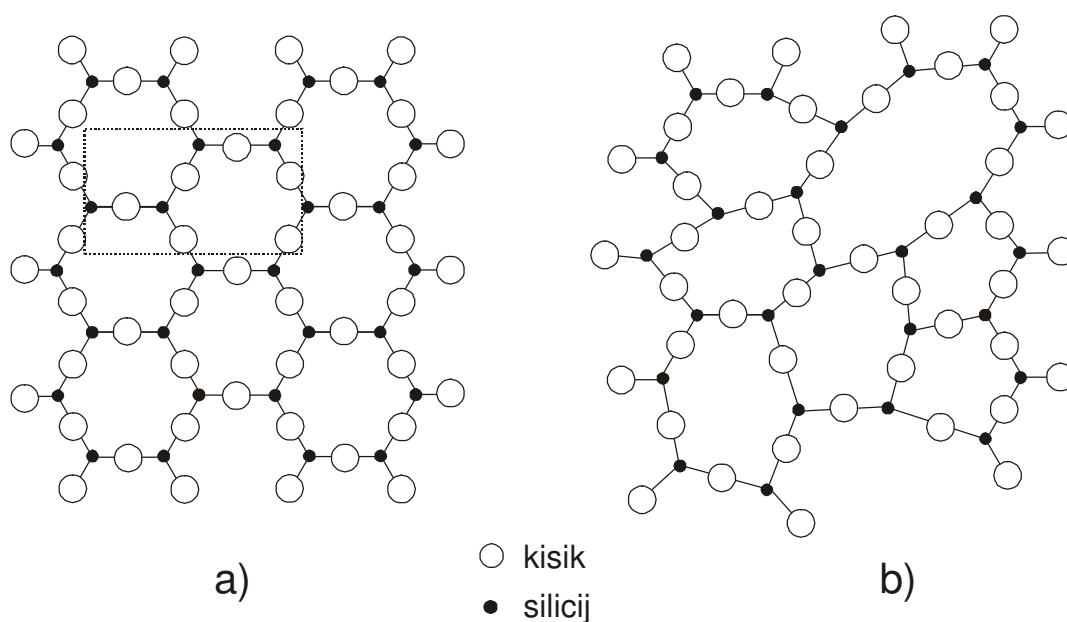


Slika 6.9. Ukrivljenost meniskusa v kontaktu a) dveh kock in b) dveh krogel.

## 6.2 Steklo - amorfna keramika

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

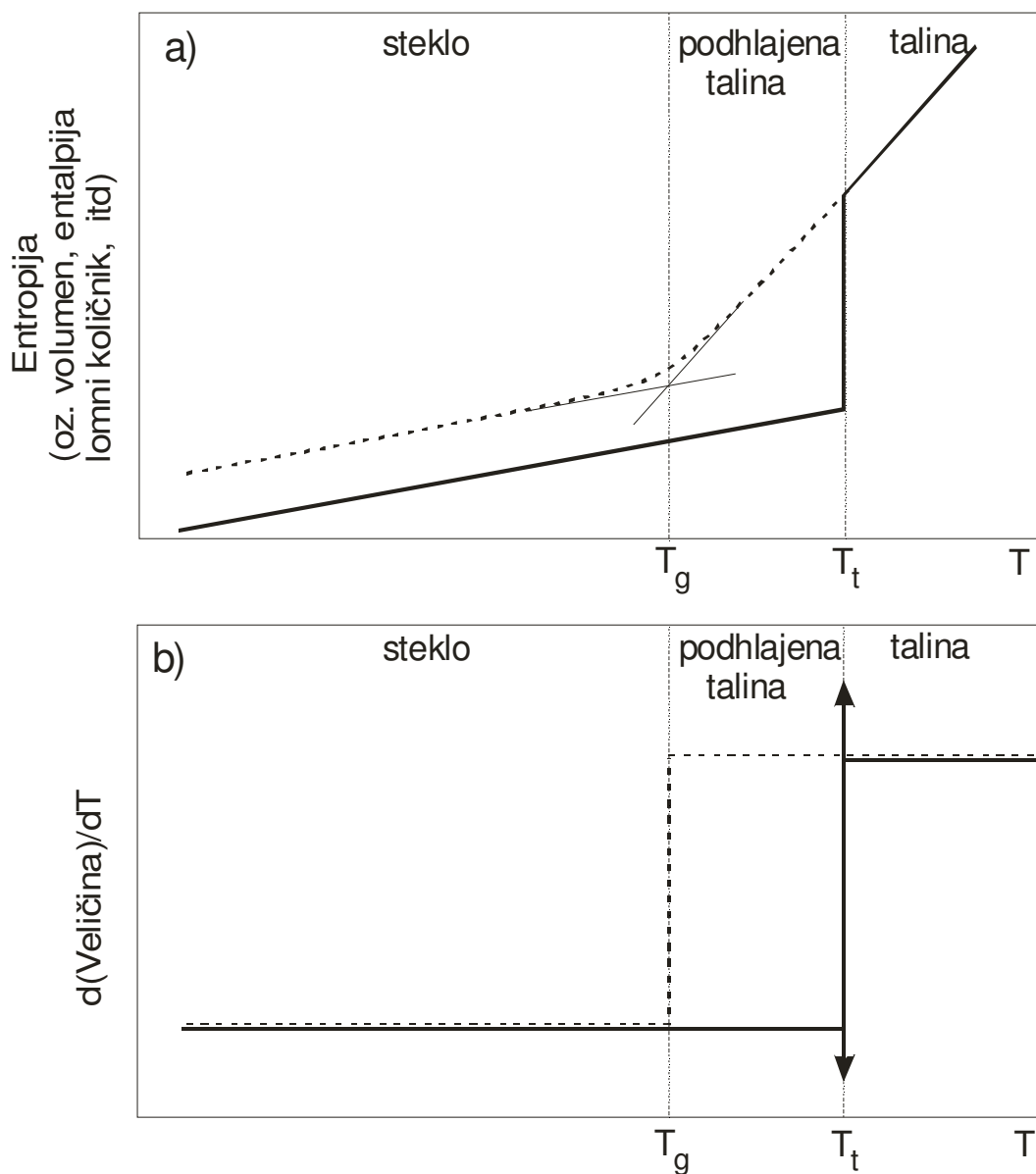
Primer stekla z najenostavnejšo kemijsko sestavo in strukturo je silicijev dioksid (kvarčno steklo). Če talino silicijevega oksida ohlajamo dovolj počasi, da je sistem ves čas v ravnotežju, nastane pod 1710°C (t.j. pod temperaturo tališča) kristaliničen tridimenzionalni silicijev dioksid s kristobalitno 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 6.10 (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 6.10. 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 6.1).

Razlika v strukturi kristaliničnega in amorfne  $\text{SiO}_2$  ima za posledico razlike v nekaterih lastnostih obeh vrst materialov. Na sliki 6.11 (a) je shematsko prikazan potek entropije pri ohlajanju taline  $\text{SiO}_2$  ali sorodnega keramičnega materiala (vse krivulje na sliki 6.11 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  $\text{SiO}_2$  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 6.11 (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 6.11 (a), in se nahajajo pri temperaturi nižji od  $T_g$ , imenujemo s splošnim izrazom *stekla*. Entropija stekla je večja od entropije ustreznega kristaliničnega stanja snovi, kar je v skladu s sliko 6.10, ki kaže, da je neurejenost v steklu večja od neurejenosti v kristalu.

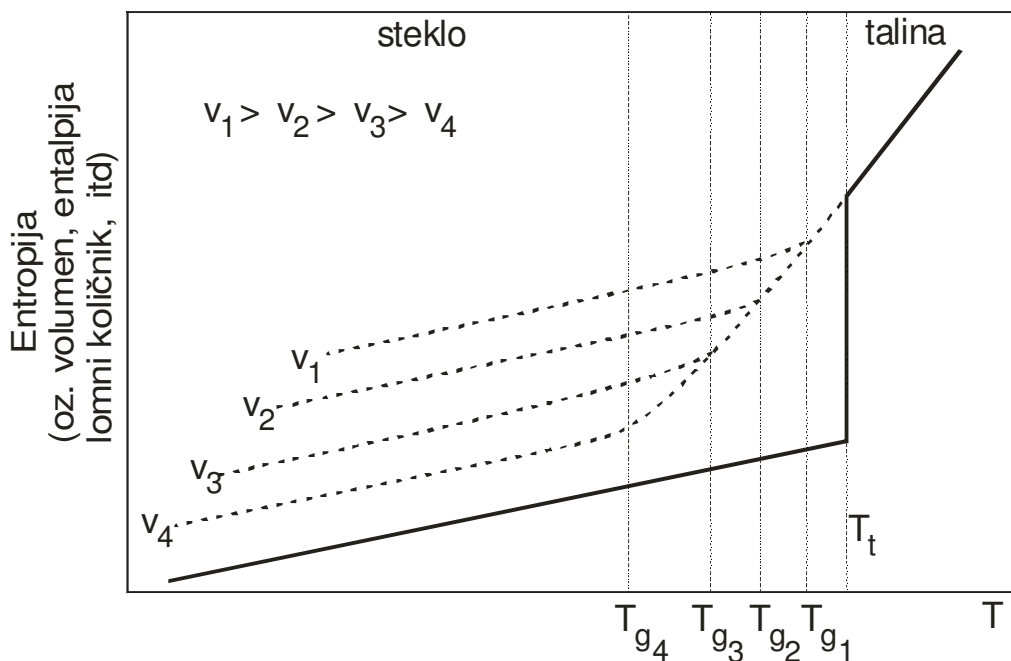


Slika 6.11. a) Temperaturna odvisnost entropije, (oz. specifičnega volumna, entalpije ipd.) pri ravnotežnem (polna črta) in neravnotežnem (črtkana črta) ohlajanju taline silikata. b) Odvod veličin pod "a)" po temperaturi kot funkcija temperature.

Podoben naklon obeh krivulj na sliki 6.11 (a) (črtkane in polne) pod temperaturo  $T_g$  je posledica dejstva, da se tako v kristalinični trdni snovi kot v steklu atomi ne morejo več translacijsko gibati niti ne morejo rotirati - kot je to možno v talini; edini način gibanja (realizacije fononskega nereda) je le še vibriranje okoli ravnotežne lege. Z nižanjem temperature se v obeh primerih vibracije zmanjšujejo na podoben način - odtod podoben potek (naklon) obeh krivulj.

Podoben temperaturni potek kot entropija imajo tudi druge veličine, na primer specifični volumen (volumen masne enote snovi), lomni indeks, entalpija itd. Sprememba naklona neravnotežnih krivulj pri temperaturi  $T_g$  se lepo vidi, če namesto temperature odvisnost dane veličine (volumna, entalpije...) rišemo temperaturno odvisnost odvoda te veličine po temperaturi (slika 6.11 (b)). Omenjeni odvod ima pri temperaturi  $T_g$  stopnico. Omeniti je treba, da imajo odvodi na sliki 6.11 (b) lahko tudi fizikalni pomen in so celo merljive količine. Na primer odvod entalpije po temperaturi (pri konstantnem tlaku) je enak specifični toploti ( $c_p = dH/dT$ ), odvod volumna po temperaturi je sorazmeren temperaturnemu razteznostnemu koeficientu ( $\beta = 1/V \cdot dV/dT$ ) itd.

Temperatura steklastega prehoda  $T_g$  za dano snov ni enolično določena. Njena vrednost je odvisna od hitrosti ohlajanja (slika 6.12). Čim hitreje 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 6.12. Potek krivulje entropija (oz. specifični volumen, entalpija, lomni količnik itd.) - temperatura pri različnih hitrostih ohlajanja taline silikata.

V tabeli 6.3 so prikazane vrednosti tališč in temperatur  $T_g$  za nekatere materiale.

Tabela 6.3. Temperatura tališča ( $T_l$ ) in temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) za nekatere silikatne in polimerne materiale.

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

### 6.2.1 Sestava stekel

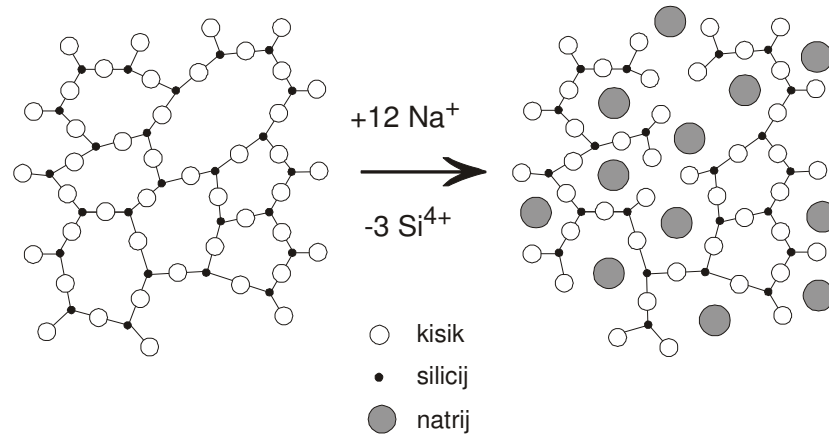
Omenili smo že, da so stekla sestavljena iz oksidov. Glede na vlogo, ki jo imajo v strukturi stekla, okside razdelimo v tri skupine: *tvorce mreže* (network formers), *intermediatorje* in *modifikatorje mreže* (network modifiers) (tabela 6.4).

Tabela 6.4. Oksidacijsko in koordinacijsko število ter relativna jakost vezi za nekatere tipične tvorce, modifikatorje in intermediatorje stekel.

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

*Tvorci mreže* so oksidi, ki lahko samostojno tvorijo steklo. Primer je SiO<sub>2</sub>, katerega amorfnu strukturo smo že obravnavali na sliki 6.1 (b). Amorfnu strukturo tvorcev mreže ima precej velike praznine, ki jih običajno zapolnijo kationi alkalijskih ali zemljoalkalijskih oksidov. Na sliki 6.13 je shematsko prikazana sprememba amorfnu strukture SiO<sub>2</sub> potem, ko smo mu dodali natrijev oksid. Zaradi ohranitve električne nevtralnosti materiala moramo pri uvedbi 4 Na<sup>+</sup> kationov hkrati odstraniti 1 Si<sup>4+</sup> 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 odstranitve 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.



Slika 6.13. Sprememba silikatne strukture pri dodatku NaO (shematski prikaz v dveh dimenzijah).

Nekateri dodani kationi ne zasedejo praznin, temveč v osnovni tridimenzionalni mreži zamenjajo  $\text{Si}^{4+}$  ion. V tem primeru ustrezne okside (glej tabelo 6.4) imenujemo *intermediatorji*. Različna vloga tvorcev, intermediatorjev in modifikatorjev pri tvorbi strukture 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.

## 6.2.2 Pomembnejša komercialna stekla

Sestava pomembnejših komercialnih silikatnih stekel je prikazana v tabeli 6.5.

- Kvarčno steklo je zelo čist  $\text{SiO}_2$ . Ker ne vsebuje modifikatorjev mreže, je kemijsko odporno do temperatur nad  $1000^\circ\text{C}$ . Ima majhen temperaturni razteznostni koeficient, zato tudi pri hitrem ohlajanju ne počni.
- Borosilikatna stekla (na primer Pyrex) vsebujejo 2 tvorca mreže:  $\text{SiO}_2$  in  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Majhen odstotek dodanih modifikatorjev predstavlja kompromis, ki omogoča relativno lahko obdelovanje in ohranja dobro odpornost končnega produkta.
- Največji delež v proizvodnji 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 6.5. Sestava tipičnih komercialnih silikatnih stekel.

| Steklo        | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO | MgO | K <sub>2</sub> O | 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  |       |

### 6.3 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 zrn. Zaradi take mikrostrukture je steklo-keramika praktično brez por. Zrna so običajno reda velikosti od 0.1 do 1.0 μm. Zaradi odsotnosti por ima steklo-keramika zelo dobre mehanske lastnosti, zaradi nizkega temperaturnega razteznostnega koeficienta pa je odporna na hitre temperaturne spremembe.

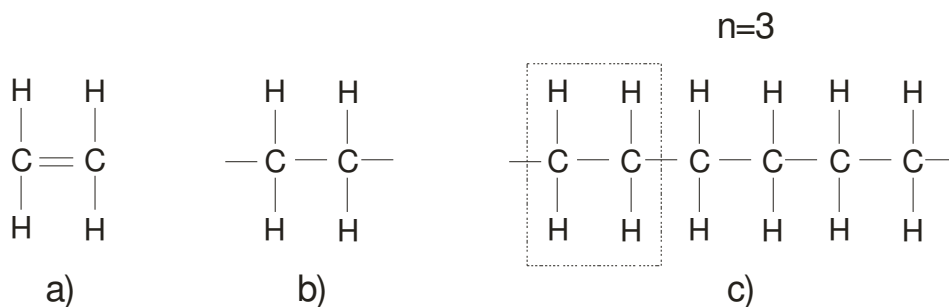
Fino zrnatost stekla-keramike dosežemo z dodatki oksidov (na primer TiO<sub>2</sub>) v obliki zelo majhnih, a številnih zrn, ki služijo kot nukleacijska jedra. Hitrost nukleacije je zato hitra, nastane veliko število majhnih zrn primerljivih dimenzij. Če nukleacijskih jeder ne bi dodali, bi prišlo do preferenčne nukleacije na majhnem številu energijsko najugodnejših mest, kar bi imelo za posledico grobo zrnat material s precej slabšimi mehanskimi lastnostmi. V tabeli 6.6 je navedenih nekaj tipičnih sestav komercialnih steklo-keramičnih produktov.

Tabela 6.6. Tipična sestava steklo-keramičnih produktov.

| Steklo-keramika  | SiO <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | ZnO | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|--|------------------|-------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> | 74               | 4                 | 16                             |     |     |                               | 6                |                               |
| Li <sub>2</sub> O-MgO-SiO <sub>2</sub>                             | 73               | 11                |                                | 7   |     | 6                             |                  | 3                             |
| MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>               | 65               |                   | 19                             | 9   |     |                               | 7                |                               |

## 7 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 7.1. a) Molekula etena. b) Etilenski radikal. c) Polietilen (n=3).

Nastanek polimerov iz merov najlažje prikažemo na najpreprostejšem primeru: polietenu (polietilenu). Na sliki 7.1 (a) je prikazana molekula etilena (etena). Če se dvojna vez med ogljikoma pretrga, nastane etilenski radikal (slika 7.1 (b)). Povezava “n” etilenskih radikalov vodi do nastanka polietilena s *stopnjo polimerizacije* “n” (slika 7.1 (c)). Z naraščajočim “n” se spreminjajo lastnosti polietilena. Eten (monomer) je na primer plin z vreliščem  $-105^{\circ}\text{C}$ . 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.

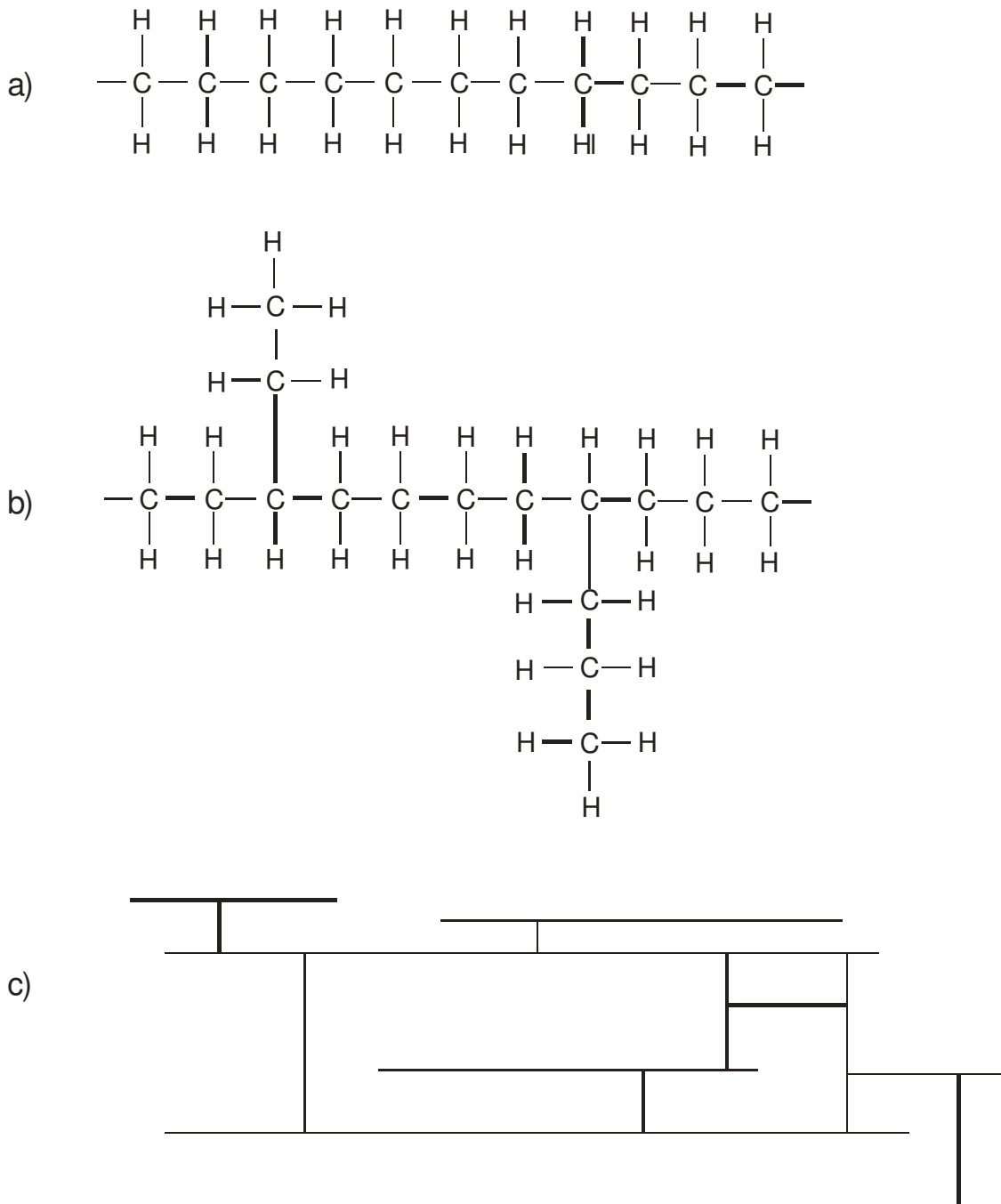
Če za izhodišče namesto etena izberemo drugo molekulo, dobimo polimer z drugačno sestavo; na primer iz vinila dobimo polivinil, iz tetrafluoroetena dobimo politetrafluoroetilen (teflon) ipd. (glej sliko 7.2).

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 7.3).

Glede na obliko posamezne polimerne molekule ločimo med

- linearnimi
  - razvejanimi in
  - zamreženimi
- polimeri (slika 7.4).

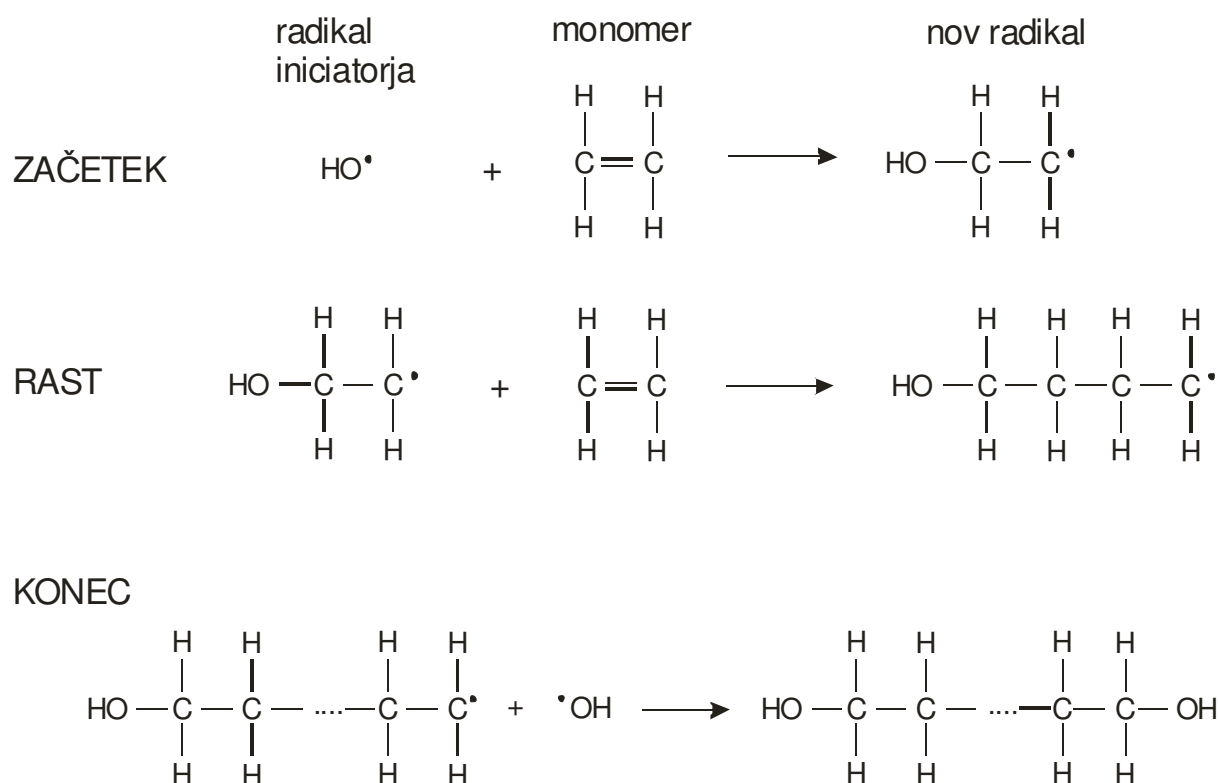




Slika 7.4. Vrste polimerov glede na obliko polimerne molekule. a) Linearni, b) razvejani in c) zamreženi.

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).



Slika 7.5. Primer verižne polimerizacije.

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.

## 7.2 Struktura, mikrostruktura in mehanske lastnosti polimerov

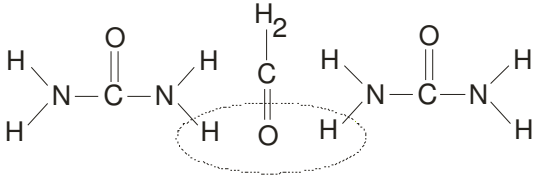
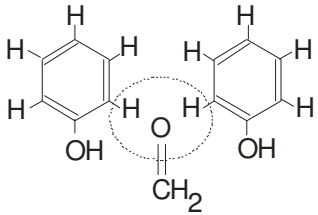
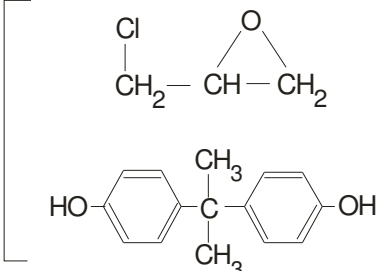
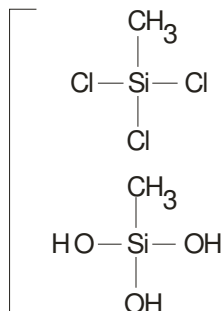
Polimeri so lahko kristalinični, amorfni, lahko pa so tudi samo delno kristalinični (semikristalinični). Razlika med kristalinično in amorfno strukturo linearnega polimera je shematsko prikazana na sliki 7.6. S slike je razvidno, da posamezne polimerne verige niso ravne, temveč vsaj v določenem segmentu ukrivljene, in sicer tako v amorfem kot v kristaliničnem stanju. Ukrivljanje je posledica rotacij okoli C-C vezi (slika 7.7 (b)). Pri dani temperaturi zaradi termične energije nenehno prihaja do rotacij. Zato v ravnatežju 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 7.8).



## 7.2.1 Duroplasti (duromeri)

Duroplasti so polimeri, ki postanejo pri segrevanju trdi in togi in taki ostanejo tudi po ponovnem ohlajanju. Duroplastičnost je značilna za zamrežene polimere, ki so nastali s stopenjsko polimerizacijo. Pri zvišanju temperature se proces stopenjske polimerizacije nadaljuje, molska masa in zamreženost se večata. Zato molekule postajajo vedno bolj toge, material pa vedno bolj trd. Proces polimerizacije je ireverzibilen, zato duroplast ostane trd tudi po ohlajanju. Nekaj tipičnih duroplastov je navedenih na sliki 7.9.

| 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 7.9. Primeri duromerov.

## 7.2.2 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 1.2.5 (Sekundarne vezi) smo videli, da so van der Waalsove vezi reda velikosti 1-10 kJ/mol. Po drugi strani lahko hitro izračunamo, da termična energija  $R \cdot T$  že pri  $100^{\circ}\text{C}$  znaša okoli 3 kJ/mol, torej postane primerljiva z energijo van der Waalsovih vezi. Dejansko obstaja mnogo polimerov, ki postanejo plastični pri okoli  $100^{\circ}\text{C}$  ali celo pri nižji temperaturi.

Nekaj primerov termoplastov je prikazanih na sliki 7.10.

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  $T_g$ .

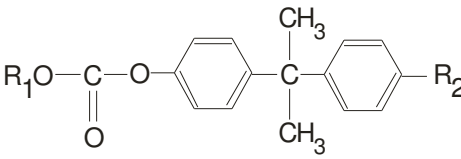
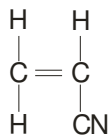
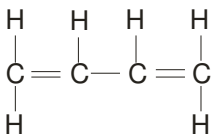
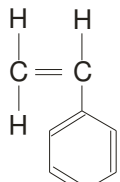
Na osnovi znanih  $T_t$  in  $T_g$  vrednosti za dani termoplast lahko torej sklepamo o nekaterih njegovih lastnostih. Običajno nas zanima predvsem relacija med  $T_g$  in  $T_t$  ter lastnostmi pri sobni temperaturi, pri kateri materiale najbolj pogosto uporabljamo. Iz ugotovitev v prejšnjem odstavku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

| 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                      | $\text{HO}-\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}-\text{O}-\text{H} \quad \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ | magnetni trakovi, vlakna, filmi   |
| Nylon (poliamidi)              | $\text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{H} \quad \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$  | 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 7.10. Primeri termoplastov.

### 7.2.3 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 7.11, desna stran):

1. *Elastične* lastnosti opišemo z nadomestno shemo, v kateri nastopa le vzmet. Za vzmet velja Hookov zakon, ki ga za strižno obremenitev zapišemo kot:

$$\tau = G\gamma \quad (7.1)$$

kjer je  $\tau$  strižna napetost ( $F/A$ ),  $G$  je strižni modul in  $\gamma$  raztezek ( $\gamma = \text{tg}(\alpha)$ , kjer je  $\alpha$  strižni kot, glej poglavje 3.2.1). Iz enačbe (7.1) je očitno, da v njej ne nastopa čas. To pomeni, da 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 7.11 (a)).

2. *Viskozne lastnosti* opišemo s hidravličnim elementom (slika 7.10 (b)). Za ta element velja naslednja enačba:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (7.2)$$

kjer je  $\eta$  viskoznost. Če enačbo (7.2) integriramo, vidimo, da je pri stalni strižni napetosti raztezek  $\gamma$  sorazmeren s časom  $t$ .

3. *Anelastične lastnosti* lahko opišemo z nadomestno shemo, v kateri sta vzmet in hidravlični element postavljena vzporedno (slika 7.10 (c)). Za tako shemo ugotovimo naslednji značilnosti: a) raztezek vzmeti je vedno enak raztezku hidravličnega elementa in b) celotna strižna napetost  $\tau$  se porazdeli na delež, ki deluje na vzmet,  $\tau_1$ , in na delež, ki deluje na hidravlični element,  $\tau_2$ , t.j.:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (7.3)$$

Enačba (7.3) je nehomogena diferencialna enačba prvega reda. Za njeno rešitev moramo poznati ustrezen robni pogoj. Glede na značilnost nadomestne sheme, ki smo jo navedli pod točko a), ugotovimo, da mora končni raztezek (t.j. raztezek pri času  $t = \infty$ ) znašati  $\tau/G$ . Toliko znaša raztezek zaradi elastičnosti vzmeti - vsa napetost je namreč zdaj le še na vzmeti, delež napetosti na hidravličnem elementu pa je pri neskočnem času enak 0. Rešitev enačbe (7.3) je torej:

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G}{\eta}t\right) \right] \quad (7.4)$$

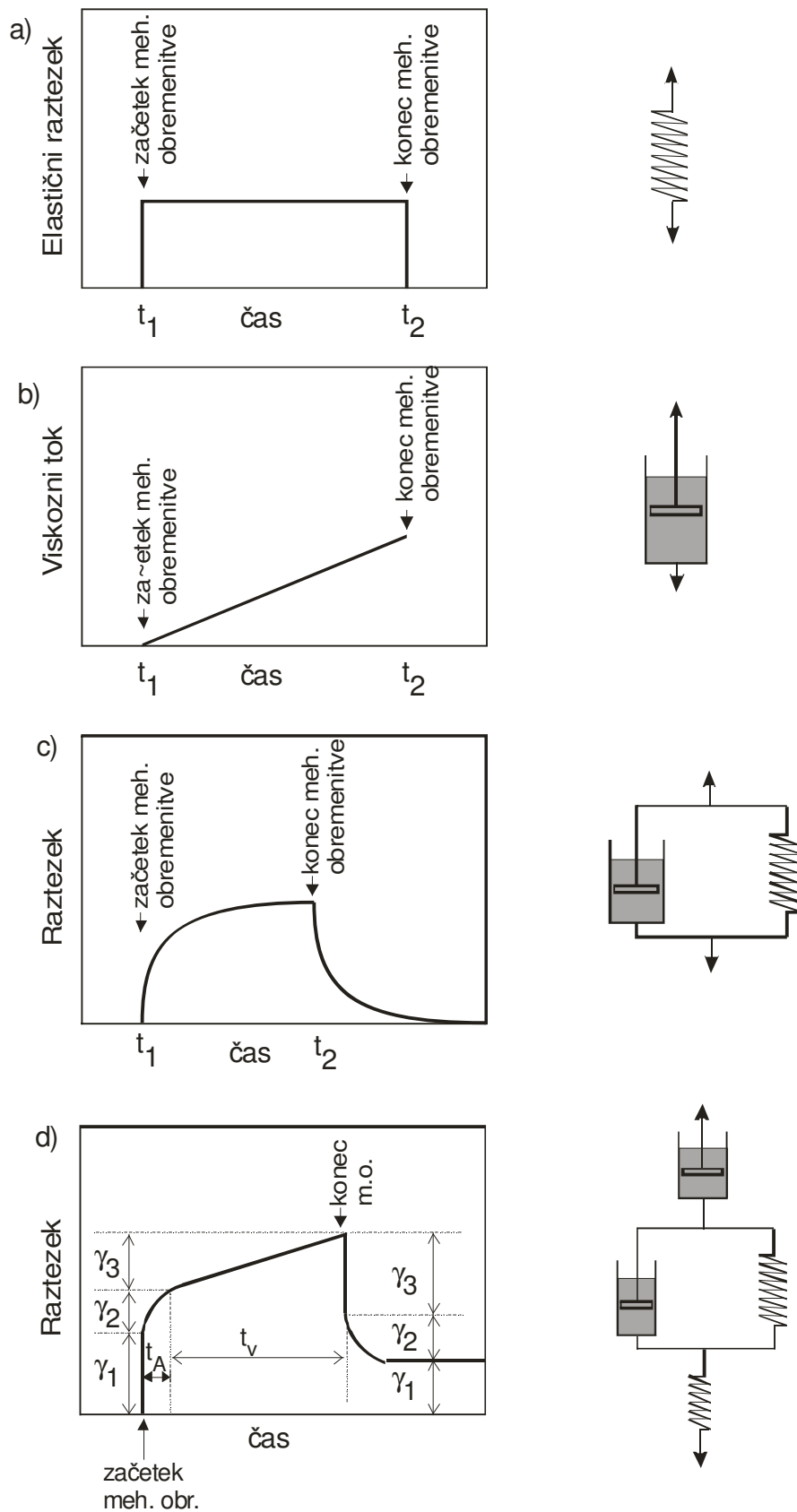
Potek enačbe (7.4) je prikazan na sliki 7.11 (c). Raztezek se asimptotično približuje končni vrednosti  $\tau/G$ .

4. *Viskoelastične lastnosti* polimerov oziroma drugih podhlajenih talin med  $T_t$  in  $T_g$  predstavimo z nadomestno shemo na sliki 7.11 (d). Celotni raztezek je enak vsoti raztezkov posameznih serijskih prispevkov:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = \frac{\tau}{G_1} + \frac{\tau}{G_2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G_2}{\eta_2}t\right) \right] + \frac{\tau t}{\eta_3} \quad (7.5)$$

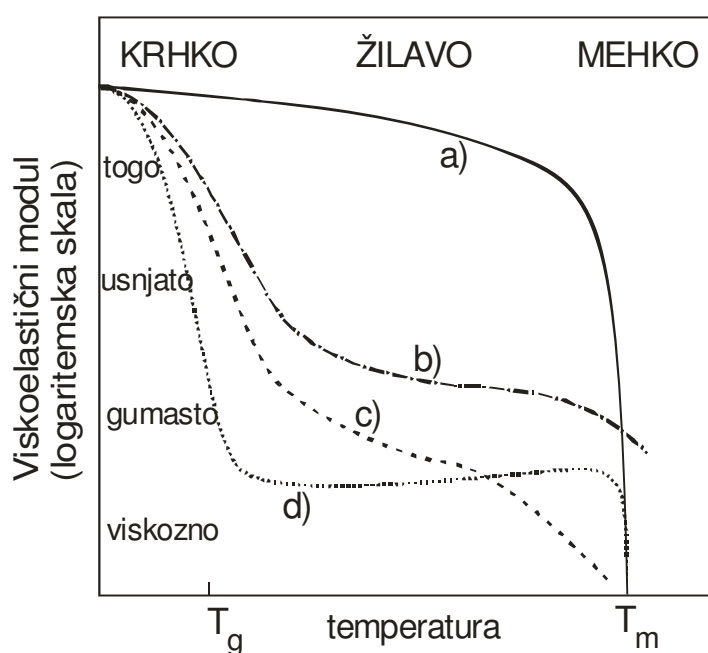
Čeprav je to razvidno že iz enačbe (7.5), posebej poudarjamo, da so vrednosti za viskoznost in strižni modul različne za različne elemente. To pomeni, da v polimernem materialu pri raztezanju pod vplivom natezne oz. strižne sile nastopajo različni procesi, ki jih ne moremo opisati s skupnimi parametri.

Krivulja, ki ustreza enačbi (7.5), je prikazana na sliki 7.11 (d). Istočasno z obremenitvijo se material elastično raztegne za  $\gamma_1$ . Nato se material v času  $t_A$  raztegne zaradi anelastične deformacije  $\gamma_2$ . Po času  $t_A$  nastopi časovno obdobje  $t_v$ , znotraj katerega se material razteza le še zaradi viskoznosti.



Slika 7.11. 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.

Ker se s spreminjanjem raztezka spreminja mehanizem, po katerem pride do raztezanja, je smiselno uvesti posebno veličino, ki povezuje te mehanizme. Taka veličina je na primer viskoelastični modul ( $M_{ve}$ ), ki ga definiramo kot razmerje med celotno strižno obremenitvijo celotnim raztezkom podhlajene taline:  $M_{ve} = \sigma/\gamma$ . Na sliki 7.12 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. V tem primeru je prevladujoči člen v enačbi (7.5)  $\gamma_1$ . Pri srednjih temperaturah (okvirno  $T_g < T < T_t$ ) je prevladujoči člen (razen za kristalinični polimer) v enačbi (7.5) člen  $\gamma_2$ , polimer ima torej anelastične lastnosti. Pri  $T > T_t$  prevladuje člen  $\gamma_3$ , polimeri so viskozni. Iz slike 7.11 (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 7.12. Viskoelastični modul kot funkcija temperature za: a) kristaliničen, b) zamrežen, c) amorfni polimer in d) elastomer.

#### 7.2.4 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.

## 8 ELEKTRIČNE LASTNOSTI MATERIALOV

### 8.1 Dielektriki in prevodniki

V poglavju 1 smo omenili, da ima proton pozitiven, elektron pa negativen električni naboj. Absolutna vrednost naboja v obeh primerih znaša  $1.60 \times 10^{-19}$  As in jo imenujemo osnovni naboj  $e_0$ . Električni naboj imajo tudi večji delci, v katerih število protonov in elektronov ni enako; v splošnem take delce imenujemo ioni.

V odsotnosti zunanjih sil je število pozitivnih in negativnih nabojev v materialu enako (material je navzen elektronevtralen, t.j. njegov neto naboj je enak 0). Poleg tega so pozitivni in negativni naboji v materialu enakomerno razporejeni - t.j. število pozitivnih in negativnih nabojev je enako v vsakem izbranem volumnu materiala (če ta vsebuje vsaj nekaj deset delcev).

Če damo material v električno polje, to deluje na električno nabite delce v njem. Obstajata dva fundamentalno različna načina odziva nabitih delcev materiala na dano električno polje:

1. Če je zunanja električna sila večja od sil, ki povezujejo pozitivne in negativne naboje (atomske vezi, kemijske vezi, kemijsko-fizikalne vezi, sterične ovire itd.), se začnejo pozitivni naboji premikati v smeri električnega polja, negativni naboji pa v nasprotni smeri. Premikanje nabojev traja, dokler deluje električno polje. Premikanje električnih nabojev v snovi v splošnem imenujemo *električno prevajanje*. Materiale, v katerih pod vplivom električnega polja poteka električno prevajanje, imenujemo *električni prevodniki*.

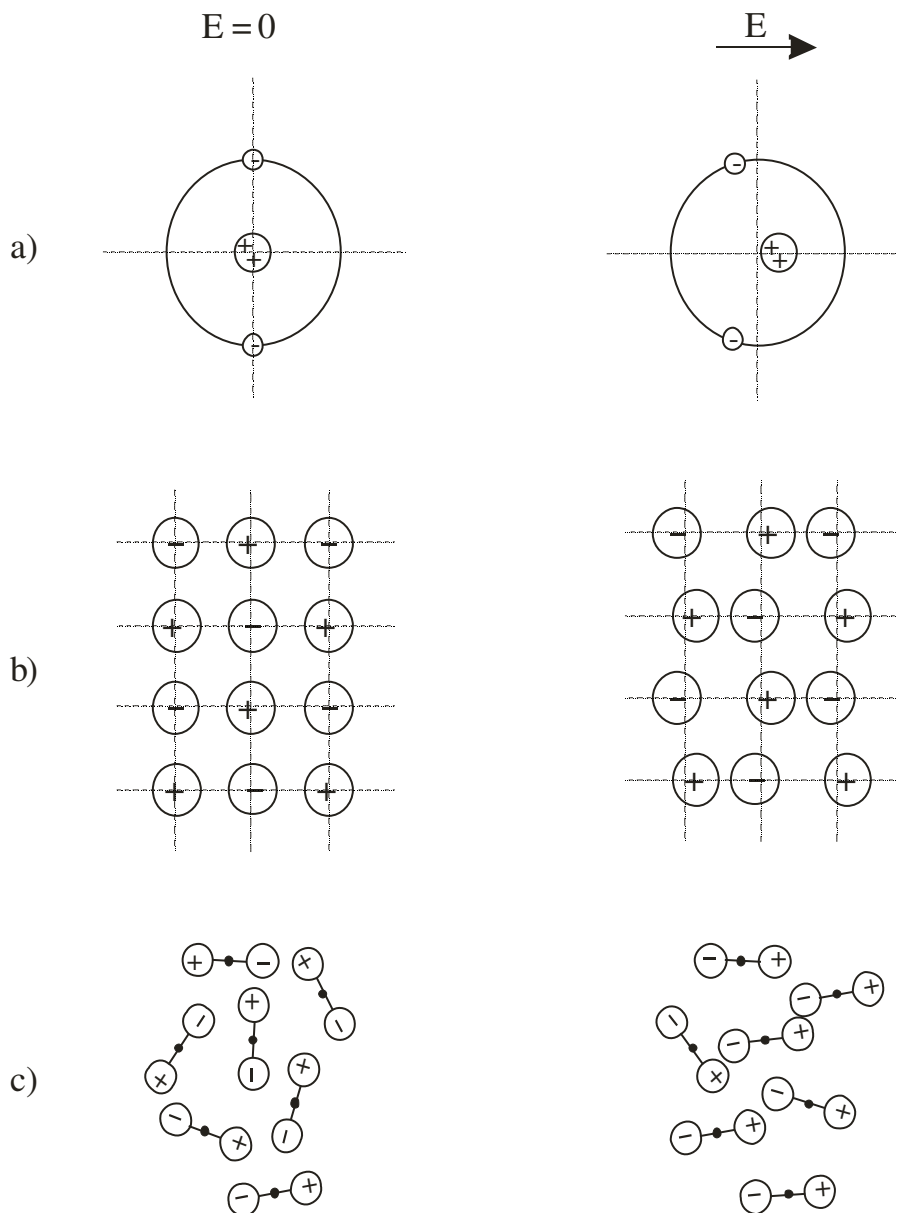
2. Če je zunanja električna sila manjša od sil, ki povezujejo pozitivne in negativne naboje (atomske vezi, kemijske vezi, kemijsko-fizikalne vezi, sterične ovire itd.), se nabiti delci sicer lahko nekoliko premaknejo v smeri električnega polja (pozitivni delci) oziroma v nasprotni smeri (negativni delci), vendar se premikanje zaradi kohezivnih sil med pozitivnimi in negativnimi naboji (kemijskih vezi, kemijsko-fizikalnih vezi, sterične ovire itd.) kmalu ustavi. Premiki pozitivnih in negativnih delcev glede na začetno stanje so enakega reda velikosti kot velikost nabitih delcev (največ nekaj desetink nm), zgodijo pa se v  $10^{-16}$  do  $10^{-6}$  s. Take premike nabitih delcev v zunanjem električnem polju imenujemo *dielektrična polarizacija*, ustrezne materiale pa *dielektriki*.

Z nadaljevanju ločeno obravnavamo nekatere lastnosti dielektrikov in prevodnikov. Opozarjamo pa, da ima večina materialov tako dielektrične kot prevodniške lastnosti.

### 8.2 Dielektriki

#### 8.2.1 Vrste dielektrične polarizacije

Ker so električno nabiti delci z osnovnim nabojem (elektroni in protoni) v materialu razporejeni v različne višje strukture (atome, ione, molekule itd.), poznamo različne vrste dielektrične polarizacije. Najbolj pogoste med njimi so prikazane na sliki 8.1:



Slika 8.1. Shematski prikaz različnih tipov dielektrične polarizacije: a) atomska, b) ionska, c) orientacijska. Pri orientacijski polarizaciji smo predpostavili, da dipoli rotirajo okoli težišč, ki so označena s črnimi pikami.

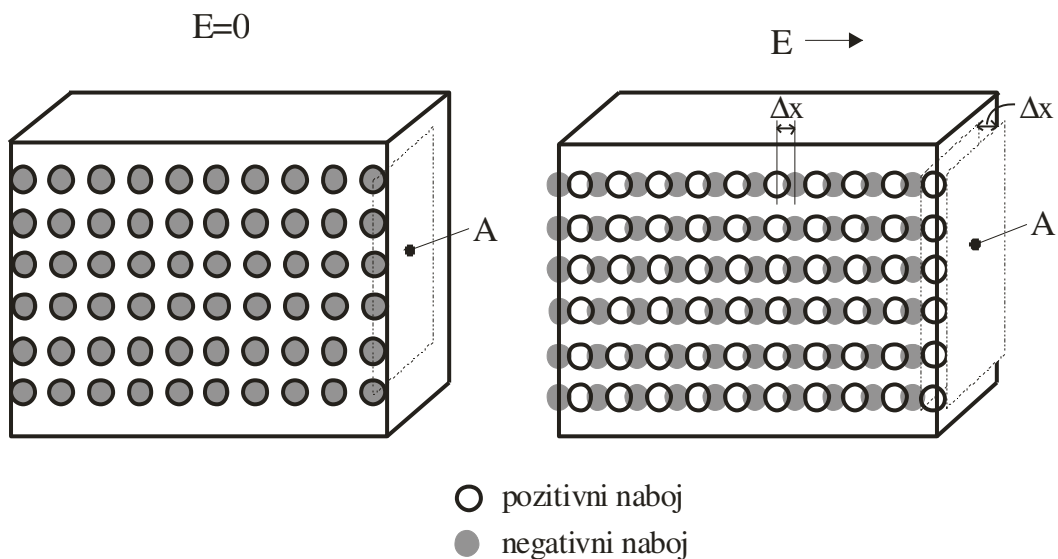
- V odsotnosti zunanega električnega polja ( $E = 0$ ) se težišče negativnega električnega naboja, ki ga tvorijo vsi elektroni danega atoma, ujema s težiščem pozitivnega naboja, ki ga ustvarjajo vsi protoni v jedru. Pri *atomske polarizaciji* se obe težišči razmakneta za določeno razdaljo (desna stran slike 8.1 (a)).
- Do *ionske polarizacije* pride v materialih, ki so sestavljeni iz ionov, na primer ionskih kristalih. Pozitivni ioni se pod vplivom električnega polja premaknejo z rednih mest za določeno razdaljo v smeri, v katero kaže zunanje električno polje  $E$ , negativni ioni pa v nasprotno smer.
- Če je material sestavljen iz dipolov, se posamezni dipol obrne v smeri električnega polja  $E$ . To vrsto polarizacije imenujemo *orientacijska polarizacija*.

Vsem vrstam polarizacije je skupno, da se pod vplivom polja pozitivni  $+q$  in negativni naboj  $-q$  razmakneta za določeno razdaljo  $\Delta x$ . Pravimo, da nastane električni dipol. Električni dipol opišemo z dipolnim momentom  $p$ , katerega absolutna vrednost je enaka produktu naboja in razdalje med nabojema:  $p = q \times \Delta x$ .

Denimo, da znaša število separiranih pozitivnih in negativnih delcev na enoto volumna materiala  $n$ . Polarizacijo  $P$  definiramo kot:

$$P = np = nq\Delta x \quad (8.1)$$

Vidimo, da ima beseda polarizacija dva pomena: kvalitativnega, ki označuje proces prostorske ločitve pozitivnega in negativnega naboja pod vplivom zunanje električnega polja in kvantitativnega, ki je definiran z enačbo (8.1).



Slika 8.2. K izpeljavi enačb (8.1) in (8.2).

Pri polarizaciji pride do premikov nabojev povsod v materialu, torej tudi na njegovi površini (slika 8.2). Izračunajmo gostoto naboja, nastalega zaradi polarizacije, na ravni površini materiala. Površinskemu naboju pripada volumen  $A \times \Delta x$ , kjer je  $A$  ploščina opazovane površine. V tem "površinskem volumnu" znaša naboj  $\Sigma_p = (nq) A \Delta x$ . Gostota površinskega naboja pa je kar naboj na enoto površine, t.j.:

$$\sigma_p = \frac{\Sigma_p}{A} = nq\Delta x \quad (8.2)$$

Iz primerjave enačb (8.1) in (8.2) je očitno, da  $P = \sigma_p$ . Odtod sledi pomembna ugotovitev: polarizacijo lahko ekvivalentno obravnavamo z dveh zornih kotov - lahko seštejemo število vseh separiranih nabojev v danem volumnu ali pa upoštevamo samo nastanek naboja na površini kot posledico polarizacije (slika 8.2 (b)). V obeh primerih pridemo do enakega rezultata.

## 8.2.2 Dielektrik v homogenem stacionarnem električnem polju

V homogenem stacionarnem električnem polju so električne silnice vzporedne in ves čas kažejo v isto smer. Tako polje na primer vlada med ploščama ploščatega kondenzatorja, če je napetost na kondenzatorju konstantna. Če je med ploščama kondenzatorja vakuum, velja med gostoto naboja na posamezni plošči kondenzatorja  $\sigma_k$  in električnim poljem med ploščama  $E$  naslednja zveza:

$$\sigma_k = \varepsilon_0 E \quad (8.3)$$

Sorazmernostna konstanta  $\varepsilon_0$  se imenuje dielektrična permitivnost vakuumu ali absolutna vrednost dielektrične permitivnosti ali influenčna konstanta in znaša  $8.85 \times 10^{-12}$  As/Vm.

Če med plošči nabitega kondenzatorja damo material, pride v njem do polarizacije. To pomeni, da se na površini materiala nabere naboj, katerega površinska gostota znaša na primer  $\sigma_p$ . Ker je naboj na površini materiala nasprotnega predznaka kot naboj na ustrezni plošči kondenzatorja, se električno polje znotraj materiala zmanjša (v limitnem primeru, ko  $\sigma_k = \sigma_p$ , je polje v materialu enako 0). Pri enako velikem površinskem naboju na ploščah kondenzatorja  $\sigma_k$  je torej električno polje manjše, če je med ploščama kondenzatorja material kot če je med njima vakuum. Ali drugače: če hočemo med ploščama kondenzatorja imeti izbrano električno polje  $E_i$ , mora biti v primeru, ko je med ploščama dielektrik, naboj na kondenzatorju večji kot v primeru, ko je med ploščama vakuum. V prvem primeru mora namreč naboj na kondenzatorju poleg tega, da v dielektriku ustvari električno polje  $E_i$ , še kompenzirati naboj, ki ga v dielektriku ustvari polarizacija  $P$ . To trditev običajno zapišemo z naslednjo splošno enačbo:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (8.4)$$

kjer je  $D$  gostota električnega polja. V primeru ploščatega kondenzatorja je gostota električnega polja enaka površinski gostoti naboja na kondenzatorju,  $D = \sigma_k$ .

Velikost polarizacije  $P$  je sorazmerna z velikostjo električnega polja  $E$ , kar zapišemo kot

$$D = \chi \varepsilon_0 E \quad (8.5)$$

sorazmernostni faktor  $\chi$  pa imenujemo električna susceptibilnost. Električna susceptibilnost ima za vsak material določeno vrednost, ki je po enačbi (8.5) tem večja, čim večja je polarizacija materiala pri danem električnem polju. Večkrat namesto električne susceptibilnosti raje podajamo relativno dielektrično konstanto materiala  $K$ , katere definicija sledi neposredno iz kombinacije enačb (8.4) in (8.5):

$$D = \varepsilon_0 E + \chi \varepsilon_0 E = (1 + \chi) \varepsilon_0 E = K \varepsilon_0 E \quad (8.6)$$

Iz primerjave enačbe (8.3) in enačbe (8.6) je razvidno naslednje: če je med ploščama kondenzatorja dielektrik, je razmerje  $D/E$  za  $K$  krat večje kot v primeru, če je med ploščama vakuum. Dielektrična konstanta stekla znaša okoli 6. Če torej damo med plošči kondenzatorja (ki sta izolirani od okolice in je med njima vakuum), steklo, pade električno polje med ploščama za faktor 6. V tabeli 8.1 so zbrane dielektrične konstante nekaterih materialov. Navedena je tudi frekvenca, pri kateri je izmerjena dielektrična konstanta. Odvisnost dielektrične konstante od frekvence obravnavamo v naslednjem poglavju.

### 8.2.3 Dielektrik v izmeničnem električnem polju

Dielektrično konstanto materiala lahko določimo iz meritev kapacitivnosti ploščatega kondenzatorja, med ploščama katerega je proučevani material. Kapacitivnost kondenzatorja definiramo kot:

$$C = \frac{dq}{dU} \quad (8.7)$$

kjer je  $dq$  sprememba električnega naboja na ploščah kondenzatorja pri spremembi napetosti  $dU$ . Če kapacitivnost ni odvisna od napetosti oziroma naboja, se (8.7) poenostavi v  $C = q/U$ . Pri makroskopskih razdaljah med ploščama kondenzatorja (red velikosti 1 mm in več) med katerima je dielektrik, ta poenostavitev dobro velja.

Denimo, da površina posamezne plošče kondenzatorja znaša  $A$ , razdalja med ploščama pa  $l$ . Potem lahko naboj  $q$  izrazimo s površinsko gostoto naboja na kondenzatorju  $\sigma_k$  (ki je številčno enaka  $D$ ), t.j.  $q = \sigma_k A$  (oziroma  $q = DA$ ), napetost  $U$  pa z električnim poljem  $U = El$ . Enačba (8.7) ob upoštevanju enačbe (8.6) postane:

$$C = \frac{DA}{El} = K\varepsilon \frac{A}{l} \quad (8.8)$$

Dielektrično konstanto materiala lahko torej izračunamo iz znane geometrije ploščatega kondenzatorja (znanih  $A$  in  $l$ ) ter izmerjene kapacitivnosti.

Kapacitivnost kondenzatorja izmerimo z uporabo izmeničnega električnega signala (napetosti oziroma toka). Da tega ne moremo storiti z uporabo enosmerne napetosti ali toka vidimo iz enačbe (8.7), če jo zapišemo nekoliko drugače:

$$C = \frac{dq}{dU} = \frac{Idt}{dU} \quad (8.9)$$

Predpostavimo, da želimo izmeriti kapacitivnost z uporabo enosmerne napetosti. V določenem trenutku torej na kondenzator pritisnemo napetost  $U$ . Napetost na kondenzatorju naraste od 0 do  $U$  v časovnem razmiku  $dt = 0$ . V tem času je tok  $I$  na kondenzator zelo velik - gre proti vrednosti neskončno. Enačba (8.9) je pri teh pogojih torej nedefinirana.

Namesto enosmerne uporabimo zdaj izmenični sinusni napetostni signal. Sinusna nihanja pogosto zapišemo z uporabo kompleksnih števil, na primer:

$$U = U_0 e^{-j\omega t} \quad (8.10)$$

kjer je  $U_0$  amplituda sinusnega napetostnega signala,  $\omega$  je njegova krožna frekvenca in  $j = \sqrt{-1}$ . Podobno zapišemo za tokovni signal, ki je posledica napetostnega signala:

$$I = I_0 e^{-(j\omega t + \varphi)} \quad (8.11)$$

kjer je  $I_0$  amplituda sinusnega tokovnega signala,  $\varphi$  pa fazni kot med napetostnim in tokovnim signalom. Na primer za kondenzator  $\varphi$  znaša  $+\pi/2$ , za upor 0, za tuljavo pa  $-\pi/2$ .

Razmerje med napetostnim in tokovnim signalom, zapisanim v kompleksni obliki, definiramo kot *impedanco*:

$$Z = \frac{U}{I} \quad (U, I, Z - \text{kompleksne veličine}) \quad (8.12)$$

Impedanca je merljiva veličina. Če želimo določiti kapacitivnost, in s tem dielektrično konstanto materiala, moramo poiskati zvezo med impedanco in kapacitivnostjo. V enačbi (8.9) nastopa odvod časa po napetosti, oziroma obratna vrednost odvoda napetosti po času. Odvajamo torej napetost (8.10) po času:

$$U = U_0 e^{-j\omega t} (-j\omega) = -U j\omega \quad (8.13)$$

Vstavimo enačbo (8.13) v enačbo (8.9), pri čemer upoštevamo definicijo (8.12). Kapacitivnost potem znaša:

$$C = \frac{1}{j\omega Z_C} \quad (8.14)$$

kjer smo z  $Z_C$  označili impedanco kondenzatorja. Če izmerimo impedanco pri znani frekvenci, lahko z enačbo (8.14) določimo kapacitivnost danega kondenzatorja, nato pa s pomočjo enačbe (8.8) še dielektrično konstanto materiala med ploščama.

### 8.2.3.1 Odvisnost dielektrične konstante od frekvence

Pri gornji izpeljavi smo ves čas predpostavljali, da dielektrična konstanta ni odvisna od frekvence. Ta predpostavka velja samo za take sisteme (bolj ali manj hipotetične), v katerih nastopa le ena vrsta polarizacije. V večini materialov pa nastopa več vrst polarizacij. Denimo, da v danem materialu nastopata atomska in orientacijska polarizacija. Pri zelo visokih frekvencah (ki ustrezajo kratkim časom delovanja električnega polja v dani smeri) pride samo do atomske polarizacije (jedro in elektronski oblak lahko zelo hitro sledita električnemu polju in ustrezno spremenita medsebojni položaj). Nasprotno pri visokih frekvencah osciliranja električnega polja dipoli električnemu polju ne morejo slediti, ker so preveliki in imajo preveliko vztrajnost. [ele ko je frekvenca dovolj nizka, lahko tudi dipoli začnejo rotirati v skladu s spreminjajočim se električnim poljem. V celoti gledano, se velikost polarizacije večja s padajočo frekvenco, saj pri visokih frekvencah k celotni polarizaciji prispeva samo atomska polarizacija, pri nizkih frekvencah pa dodatno še orientacijska. Zato s padajočo frekvenco, v skladu z enačbo (8.5), narašča tudi dielektrična konstanta materiala (slika xy, van Vlack, 262).

### 8.2.4 Dielektrične izgube

V dosedanji obravnavi dielektrikov smo tiho predpostavljali, da so dielektriki idealno polarizabilni, t.j. da je edini proces, do katerega pride v dielektriku v električnem polju, polarizacija, medtem ko na primer do električnega prevajanja, t.j. do makroskopskega premika nabojev, v dielektriku ne more priti. Ta predpostavka je sicer v prvem približku točna, pri natančnejših meritvah pa opazimo, da impedance dielektrika med ploščama kondenzatorja ne moremo natančno opisati samo z uporabo enačbe (8.14), ki sledi neposredno iz enačbe (8.9), ta pa velja le za kondenzator z idealnim dielektrikom med ploščama. Namesto enačbe (8.9) sedaj izpeljimo enačbo za splošen primer, ko je fazni kot med tokom in napetostjo poljuben, t.j.  $\varphi$  (prej je veljalo  $\varphi = +\pi/2$ ). Za tak splošen primer lahko impedanco izračunamo neposredno z deljenjem enačbe (8.10) z enačbo (8.11):

$$U = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{-j\varphi} = \frac{U_0}{I_0} [\cos(-\varphi) + j\sin(-\varphi)] \quad (8.15)$$

Primerjava med splošno enačbo za impedanco (15) in enačbo za impedanco kondenzatorja (14) pokaže, da za idealen kondenzator velja  $U_0/I_0 = 1/(\omega C)$  ter  $\varphi = \pi/2$  (pri primerjavi smo upoštevali  $i^{-1} = e^{-i\pi} = -i$ ). V splošnem ugotovimo, da tudi za realne kondenzatorje prva zveza dobro velja, medtem ko fazni kot  $\varphi < \pi/2$ . Odstopanje od  $\pi/2$  je posledica izgub kondenzatorja, do katerih pride, ker se del naboja s plošč kondenzatorja porabi za prevajanje skozi dielektrik, namesto za njegovo polarizacijo. Izgube opišemo z disipacijskim faktorjem d.f.:

$$\text{d.f.} = -\frac{\cos(-\varphi)}{\sin(-\varphi)} = \cot(\varphi) \quad (8.16)$$

Na primer za idealni kondenzator  $\cos(-\varphi) = 0$  (ker  $\varphi = \pi/2$ ) kar pomeni, da je d.f. = 0, torej ni dielektričnih izgub.