



Sodobni inženirski materiali

Ivan
ANŽEL

Franc
ZUPANIČ

Mihael
BRUNČKO



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Sodobni inženirski materiali

Avtorji

Ivan Anžel

Franc Zupanič

Mihael Brunčko

Februar 2025

Naslov <i>Title</i>	Sodobni inženirski materiali <i>Advanced Engineering Materials</i>
Avtorji <i>Authors</i>	Ivan Anžel (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo) Franc Zupanič (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo) Mihael Brunčko (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo)
Recenzija <i>Review</i>	Leo Gusel (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo) Borut Kosec (Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta)
Lektoriranje <i>Language editing</i>	Špela Vidmar (AMIDAS d.o.o.)
Tehnična urednika <i>Technical editors</i>	Marina Bajić (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba) Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)
Oblikovanje ovitka <i>Cover designer</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)
Grafike na ovitku <i>Cover graphics</i>	Together now, foto: John Schnobrich, unsplash.com, 2018
Grafične priloge <i>Graphic material</i>	Vsi viri so lastni, če ni navedeno drugače. Anžel, Zupanič, Brunčko (avtorji), 2025
Založnik <i>Published by</i>	Univerza v Mariboru Univerzitetna založba Slomškov trg 15, 2000 Maribor, Slovenija https://press.um.si , zalozba@um.si
Izdajatelj <i>Issued by</i>	Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija https://fs.um.si , fs@um.si
Izdaja <i>Edition</i>	Prva izdaja
Vrsta publikacije <i>Publication type</i>	E-knjiga
Izdano <i>Published at</i>	Maribor, Slovenija, februar 2025
Dostopno na <i>Available at</i>	https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/958

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

620 (075.8) (0.034.23)

ANŽEL, Ivan, inženir metalurgije in materialov
Sodobni inženirski materiali [Elektronski vir] / avtorji Ivan Anžel,
Franc Zupanič, Mihael Brunčko. - 1. izd. - E-knjiga. - Maribor : Univerza
v Mariboru, Univerzitetna založba, 2025

Način dostopa (URL): <https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/958>
ISBN 978-961-286-955-7 (PDF)
doi: 10.18690/um.fs.1.2025
COBISS.SI-ID 225301507



© Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba
/ University of Maribor, University Press

Besedilo © Anžel, Zupanič, Kosec (avtorji), 2025

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

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

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

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

ISBN 978-961-286-955-7 (pdf)

DOI <https://doi.org/10.18690/um.fs.1.2025>

Cena Brezplačni izvod

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

Citiranje Anžel, I., Zupanič, F., Brunčko, M. (2025). *Sodobni inženirski materiali*. Univerza v Mariboru,
Attribution Univerzitetna založba. doi: 10.18690/um.fs.1.2025

Kazalo

UVOD 1

POGLAVJE I: ZGRADBA IN IZBIRA INŽENIRSKIH MATERIALOV 3

1.1	Zgradba inženirskih materialov.....	5
1.1.1	Kovinski materiali.....	7
1.1.2	Keramični materiali.....	11
1.1.3	Polimerni materiali.....	20
1.2	Izbira inženirskih materialov.....	27
	Dodatna literatura k temu poglavju	32

POGLAVJE II: LASTNOSTI INŽENIRSKIH MATERIALOV 33

2.1	Mehanske lastnosti materialov	35
2.1.1	Mehanske lastnosti kovinskih materialov.....	35
2.1.2	Mehanske lastnosti keramičnih materialov	42
2.1.3	Mehanske lastnosti polimernih materialov	48
2.1.3.1	Nestabilnost vratu v amorfni polimerih.....	53
2.1.3.2	Nastajanje jamic v termoplastih (angl. crazing).....	53
2.2	Mehanizem elastične deformacije	55
2.2.1	Definicija in fizikalne osnove.....	55
2.2.2	Izračun modula elastičnosti.....	60
2.2.3	Vplivne veličine na modul elastičnosti	61
2.3	Kohezivna in strižna trdnost	64
2.3.1	Teoretična in dejanska kohezivna trdnost	65
2.3.2	Teoretična in dejanska strižna trdnost.....	69
2.4	Lezenje kovinskih materialov	74
2.4.1	Vrste lezenja	74
2.4.2	Mehanizmi lezenja in materiali, odporni proti lezenju	77
2.5	Krhkost keramike.....	82
2.6	Termične lastnosti keramike	88
2.7	Viskoelastičnost polimernih materialov	92
2.7.1	Napetostna relaksacija.....	100
	Dodatna literatura k temu poglavju:	105

POGLAVJE III: PRIMERI SODOBNIH INŽENIRSKIH MATERIALOV 107

3.1	Disperzijsko utrjeni materiali	109
3.1.1	Predstavitev disperzijsko utrjenih materialov	109
3.1.2	Lastnosti DUM	109
3.1.3	Lastnosti disperzijskih delcev.....	112
3.1.4	Lastnosti osnovne kovine – matice.....	116
3.1.5	Izdelava DUM.....	116

Dodatna literatura k temu poglavju	117
3.2 Hitro strjeni materiali	117
3.2.1 Termodinamika hitrega strjevanja	118
3.2.2 Mikrostruktura pri hitrem strjevanju	123
3.2.2.1 Celice	123
3.2.2.2 Dendriti	125
3.2.2.3 Pasovi	126
3.2.3 Izdelava hitro strjenih zlitin	128
Dodatna literatura k temu poglavju	128
3.3 Sintrani materiali	129
3.3.1 Predstavitev sintranih materialov	130
3.3.1.1 Samomazalni ležaji	130
3.3.1.2 Neporozni ležaji	131
3.3.1.3 Filtri	132
3.3.1.4 Torni materiali	132
3.3.1.5 Zahtevni konstrukcijski elementi	133
3.3.1.6 Kovanje prahov	134
3.3.1.7 Karbidne trdine	135
3.3.1.8 Električne in magnetne komponente	136
3.3.1.9 Kompoziti s kovinsko osnovo	136
3.3.2 Tehnologije izdelave sintranih materialov	137
3.3.2.1 Izdelava prahov	138
3.3.2.2 Mešanje prahov	141
3.3.2.3 Stiskanje prahov	142
3.3.2.4 Sintranje zelenih oblikovancev	147
3.3.3 Gonilna sila sintranja	149
3.3.4 Model sintranja	156
Dodatna literatura k temu poglavju	163
3.4 Keramični materiali	163
3.4.1 Konstrukcijska keramika	165
3.4.1.1 Korundna keramika – Al_2O_3	165
3.4.1.2 ZrO_2 -keramika	166
3.4.1.3 MgO -keramika	167
3.4.1.4 SiC -keramika	168
3.4.1.5 Si_3N_4 -keramika	169
3.4.1.6 B_4C -keramika	169
3.4.2 Kompozitna keramika	170
3.4.2.1 Transformacijsko utrjanje	170
3.4.2.2 Utrjanje z vlakni	174
3.4.3 Keramična stekla	178
3.4.3.1 Zgradba stekel	178
3.4.3.2 Premena $L \rightarrow S_{(\text{amorfno})}$	182
3.4.3.3 Devitrifikacija	183
3.4.3.4 Sestava stekel	183
3.4.3.5 Toplotna obdelava stekel	184
Dodatna literatura k temu poglavju	187
3.5 Aluminijeve zlitine na osnovi al-mg-si (serija 6xxx)	187
3.5.1 Uvod	187
3.5.2 Fazni diagram	188
3.5.3 Zaporedje izločanja	189
3.5.4 Primer gnetne aluminijeve zlitine AA 6086	190
3.5.4.1 Tehnologija izdelave	191

3.5.4.2	Termodinamsko modeliranje faznih sestav	192
3.5.4.3	Lita mikrostruktura.....	194
3.5.4.4	Homogenizacijsko žarjenje.....	195
3.5.4.5	Vroča ekstruzija.....	198
3.5.4.6	Toplotna obdelava T6.....	199
3.5.4.7	Zaključek.....	201
3.6	Titanin titanove zlitine.....	201
3.6.1	Alfa in skoraj alfa titanove zlitine.....	203
3.6.2	Titanove zlitine alfa + beta	204
3.6.3	Metastabilne titanove zlitine beta.....	207
3.6.4	Stabilne titanove zlitine beta	208
3.7	Spominske zlitine.....	208
3.7.1	Psevdoplastičnost	210
3.7.2	Enosmerni oblikovni spomin	211
3.7.3	Dvosmerni oblikovni spomin	211
3.7.4	Psevdoelastičnost, superplastičnost, gumijasto obnašanje	212
3.7.5	Primeri zlitin z oblikovnim spominom.....	212
3.8	Materiali za shranjevanje vodika	216
3.8.1	Konvencionalne metode shranjevanja vodika.....	218
3.8.1.1	Utekočinjen vodik	219
3.8.1.2	Vodik pod pritiskom	220
3.8.2	Vodik, vezan v snovi.....	220
3.8.2.1	Kovinski hidridi	220
3.8.2.2	Kompleksni hidridi.....	223
3.8.2.3	Nanocевke.....	224
3.8.2.4	Reakcija alkalnih kovin z vodo	224
3.9	Visokotemperaturni polimerni materiali	225
3.9.1	Kriteriji za izbiro visokotemperaturnih polimerov	226
3.9.2	Kemijska zgradba visokotemperaturno obstojnih polimerov.....	227
3.9.3	Primeri visokotemperaturnih polimerov in njihove lastnosti	227
3.9.3.1	Polisulfoni (PSU, PES)	228
3.9.3.2	Poliimidi (PI), poliamidiimidi (PAI), polieteramidi (PEI)	228
3.9.3.3	Polifenilensulfid (PPS)	229
3.9.3.4	Poliaril-eter-ketoni (PAEK)	230
3.10	Visokotrdnostna vlakna	233
3.10.1	Sintetična anorganska vlakna	234
3.10.1.1	Steklena vlakna.....	234
3.10.1.2	Ogljikova vlakna	235
3.10.1.3	Borova vlakna.....	237
3.10.1.4	Keramična vlakna	237
3.10.2	Sintetična organska vlakna	237
3.10.2.1	Aramidna vlakna	237
3.10.2.2	Vlakna iz visokomolekularnega polietilena (UHMWPE)	239
3.10.2.3	Vlakna iz polimerov s tekočimi kristali (LCP).....	239
3.11	Biopolimeri	240
3.11.1	Termoplasti na osnovi polilaktične kisline (PLA).....	240
3.12	Kompoziti in načrtovanje njihovih lastnosti.....	244
3.12.1	Določitev lastnosti kompozita s kontinuirnimi vlakni, usmerjenimi v smeri delovanja zunanje sile – vzdolžna obremenitev	246
3.12.2	Določitev lastnosti kompozita s kontinuirnimi vlakni, usmerjenimi pravokotno na smeri delovanja zunanje sile – prečna obremenitev	247
3.12.3	Primer izračuna potrebnega prostorninskega deleža vlaken v kompozitu s kontinuirnimi vlakni	249

3.12.4	Kriterij izbire ustrezne matice.....	251
--------	--------------------------------------	-----

LITERATURA.....	253
------------------------	------------

Uvod

Skripta Sodobni inženirski materiali je kot temeljno študijsko gradivo namenjena predvsem študentom 2. stopnje študijskih programov Strojništvo, Gospodarsko inženirstvo in Mehatronika ter študentom Inženirskega oblikovanja izdelkov. Skripta je sestavljena iz treh poglavij:

- (i) Zgradba in izbira inženirskih materialov;
- (ii) Lastnosti inženirskih materialov;
- (iii) Primeri sodobnih inženirskih materialov.

V prvem poglavju je obravnavana zgradba kovinskih, keramičnih, polimernih in kompozitnih materialov, predstavljeni pa so tudi kriteriji, ki glede na želeno kombinacijo lastnosti materialov omogočajo inženirjem njihovo ustrezno izbiro za določeno aplikacijo. Drugo poglavje obravnava lastnosti sodobnih inženirskih materialov s poudarkom na poglobljenem študiju razlage korelacij med zgradbo, mikrostrukturo in lastnostmi. V zadnjem, najobsežnejšem poglavju so predstavljeni izbrani primeri sodobnih inženirskih materialov, katerih uporaba je v industrijski praksi danes zelo aktualna. Če naštejemo samo najbolj zanimive: disperzijsko utrjeni materiali, spominske zlitine, konstrukcijska keramika, materiali za shranjevanje vodika, hitrostrjeni kovinski materiali, sodobne aluminijeve zlitine, biopolimeri in še mnogi drugi.

Albert Einstein je nekoč dejal: »Življenje je kot vožnja s kolesom. Da bi ohranil ravnotežje, se moraš premikati.« Ta citat odlično ponazarja dinamiko sodobnega inženirstva, kjer stalno gibanje in razvoj novih materialov predstavljata ključ do napredka in inovacij. Tako kot pri vožnji s kolesom, kjer je potrebno nenehno premikanje za ohranjanje ravnotežja, morajo tudi inženirji nenehno raziskovati in razvijati nove materiale, da lahko sledijo hitremu tehnološkemu razvoju in zahtevam industrije. Zato je za razumevanje sodobnih inženirskih materialov, ki so obravnavani v zadnjem poglavju skripte, nujno poznavanje zgradbe in lastnosti materialov, ki so obravnavane v prvem in drugem poglavju. S stalnim »gibanjem« skozi nova spoznanja in poglobljanjem znanj o zgradbi in lastnostih materialov bodo tako študenti pridobili celostno razumevanje problematike materialov in zmožnost njihove uporabe v praksi.

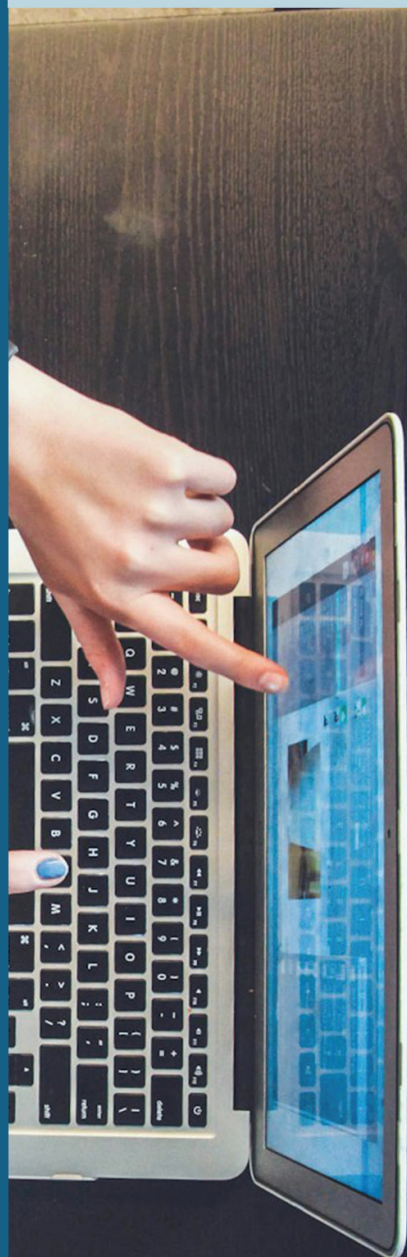
Vsebina

1.1 Zgradba inženirskih materialov

1.2 Izbira inženirskih materialov

Poglavje I

Zgradba in izbira inženirskih materialov





1.1 Zgradba inženirskih materialov

Materiale, ki jih uporabljamo v inženirski praksi, lahko razdelimo v tri osnovne skupine – družine:

- *kovinski materiali;*
- *inženirska keramika;*
- *polimerni materiali.*

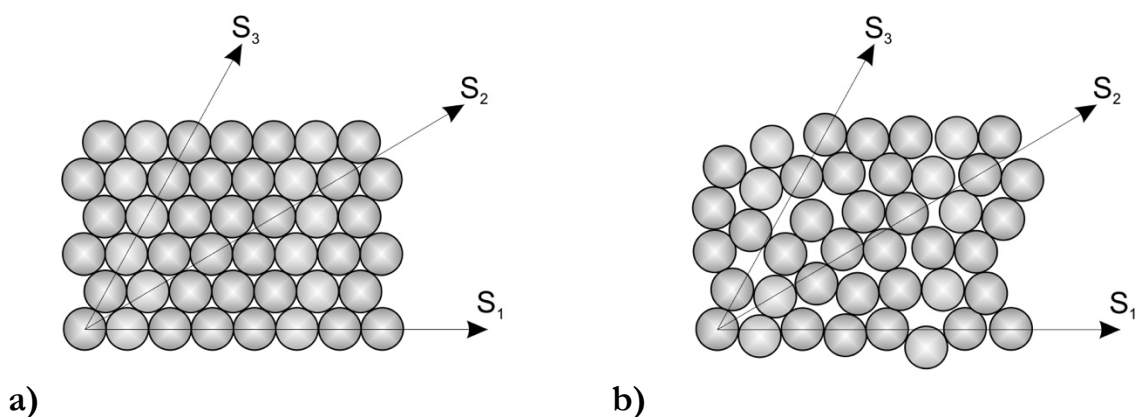
S kombinacijo dveh ali več materialov iz teh osnovnih skupin pa nastaneta novi, prav tako zelo pomembni skupini materialov:

- *kompozitni materiali* (lastnosti matice se z dodatkom utrjevalne faze v kompozitu izboljšajo);
- *hibridni materiali* (z mešanjem dveh ali več sestavin se dosežejo nove lastnosti, ki jih ni imela nobena od sestavin).

Večina kovinskih in keramičnih inženirskih materialov ima pri termodinamskih pogojih, pri katerih jih uporabljamo (temperatura, tlak), kristalno zgradbo. Polimerni materiali so v splošnem amorfni, pri nekaterih termoplastih pa so lahko posamezna področja tudi kristalna – delno kristalizirani polimeri. Čeprav velja za vse materiale, da so v trdnem agregatnem stanju vse do 0 kelvina termodinamsko najbolj stabilni v kristalni obliki in torej težijo k tvorbi kristalne strukture, ker je ta termodinamsko stabilnejša od amorfnе, saj ima pri vseh temperaturah v trdnem stanju nižjo vrednost proste energije, pa pri faznem prehodu tekoče-trdno pod določenimi pogoji (ti so odvisni od narave snovi) amorfna struktura tekoče faze ne more preiti v kristalno strukturo. Nastala trdnina je pravzaprav zamrznjena talina.

Majhna razlika v prosti energiji med kristalnim in amorfnim stanjem ter slaba gibljivost osnovnih gradnikov (večje atomske skupine) je pri nekaterih materialih vzrok, da tudi pri zelo počasnem ohlajanju ne kristalizirajo – dobimo amorfne materiale, ki jih imenujemo stekla. Materiale, ki pri normalnih hitrostih ohlajanja kristalizirajo, pa lahko pod posebnimi pogoji prav tako strdimo v amorfno stanje, vendar le, če je prehod tekoče–trdno dovolj hiter, da se osnovni gradniki (v primerih kovinskih materialov so to hitro gibajoči se atomi) ne morejo razporediti na termodinamsko najbolj stabilno mesto – dobimo amorfne kovine in zlitine. Glede na zapisano lahko povzamemo, da so vsa stekla amorfna, nasprotno pa vsi amorfni materiali niso stekla.

Kristalne snovi imajo **red dolgega dosega**. Atomi oziroma gradniki snovi (ioni, molekule) so pravilno periodično razporejeni v prostoru. Tak red se razteza čez območja, ki so zelo velika v primerjavi z medatomskimi razdaljami. Periodičnost se ponavlja v poljubno izbranih smereh (S_1 , S_2 in S_3 na sliki 1a). Nasprotno imajo amorfne snovi **red kratkega dosega**, kjer je red omejen le na najbližje sosede in periodičnosti v poljubno izbranih smereh ni (slika 1.1.1b).

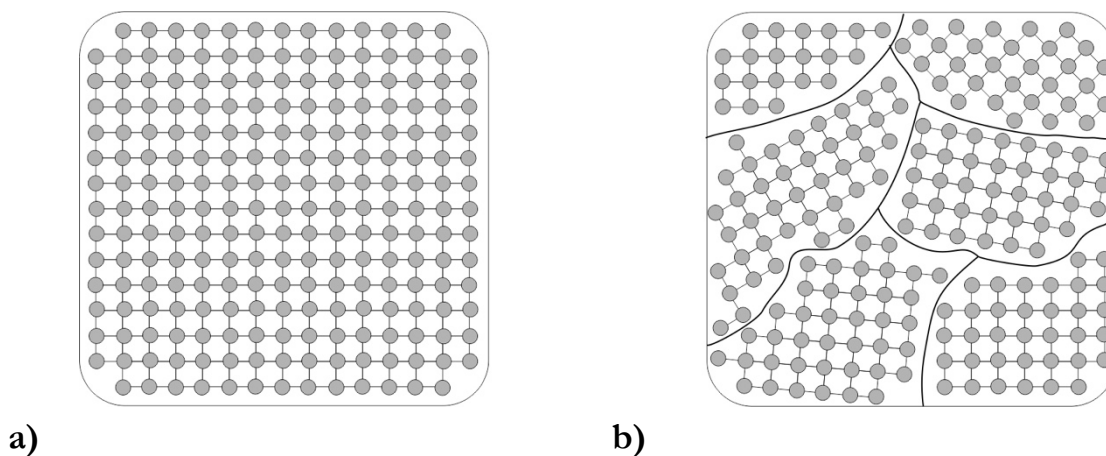


Slika 1.1.1: Kristalna (a) in amorfna (b) razporeditev gradnikov v obliki kroglic.

Pri teoretičnih analizah običajno privzamemo, da so materiali **homogeni, izotropni** in se obnašajo kot **kontinuum**. To za večino inženirskih materialov v praksi ne drži. Material je kontinuum, če ne vsebuje praznin, klasterjev praznin, por ali kakršnih koli drugih oblik praznega prostora. Homogeni material ima v vseh točkah telesa enake lastnosti. Izotropen material ne spreminja lastnosti s spremembo smeri opazovanja oziroma s spremembo orientacije. Večina inženirskih materialov izpolnjuje te pogoje le delno na makroskopskem nivoju. Na mikroskopskem nivoju pa to ne velja, saj imamo v materialih zaradi prisotnosti različnih faz ali drugih mikrostrukturnih nehomogenosti področja z različno kemijsko sestavo in različnimi lastnostmi – heterogenost lastnosti po volumnu materiala. Tudi lastnosti kristalnega zrna v različnih smereh niso enake. Materiali, ki vsebujejo le eno kristalno zrno – monokristali, so anizotropni. Ker so inženirski materiali običajno polikristalni in so kristalna zrna mikrometrске velikosti (slika 1.1.2), se na makroskopskem nivoju v številnih manj zahtevnih aplikacijah inženirski material lahko obravnava kot homogen in izotropen in se kljub omenjenim problemom trdnostne enačbe v analizah obnašanja materialov in izračunih lahko približajo realnemu stanju.

Nasprotno se pri določenih inženirskih materialih zaradi specifične mikrostrukture anizotropnost lastnosti močneje izrazi in jo je treba pri analizi upoštevati (kompoziti, materiali z deformacijsko teksturo, monokristali ...). Materiali, ki se ne obnašajo kot

kontinuum, so: porozni materiali – pene, sintrani materiali in na atomskem nivoju materiali z veliko koncentracijo defektov.

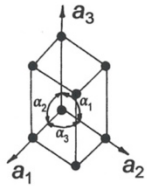
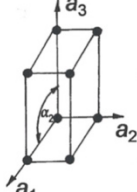
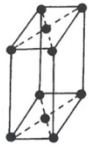
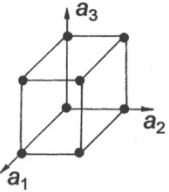
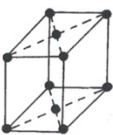
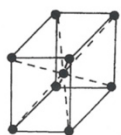
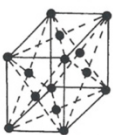
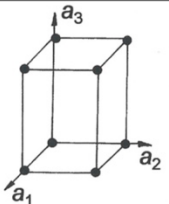
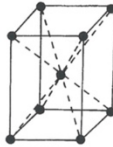
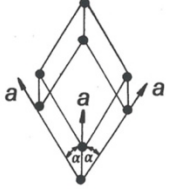
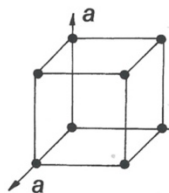
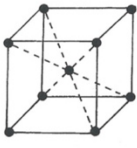
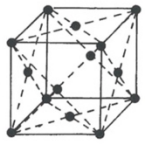
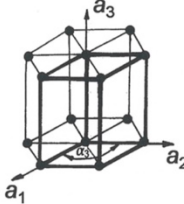


Slika 1.1.2: Monokristalna (a) in polikristalna (b) zgradba.

1.1.1 Kovinski materiali

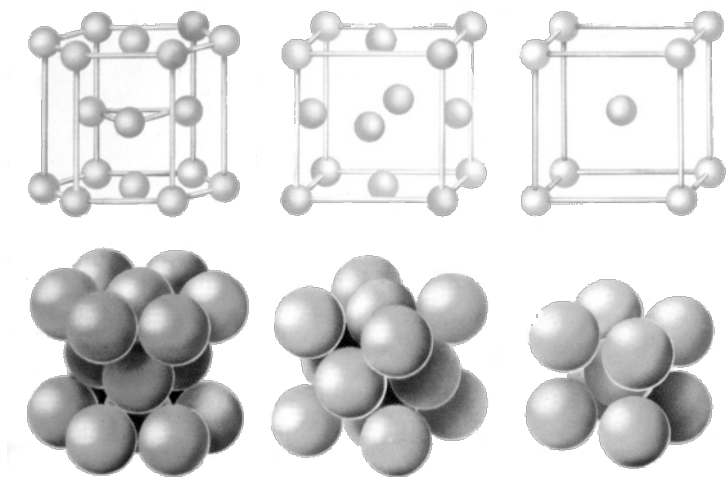
Kovinska zgradba je značilna za kovine in njihove zlitine. Prikažemo jo lahko kot periodično razporeditev pozitivnih ionov, med katerimi se relativno prosto gibljejo delokalizirani elektroni, za katere pravimo, da so skupna last kristalne mreže. Kovinska vez ni usmerjena, kot velja to na primer za kovalentno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

Kristalno zgradbo kovinskih materialov lahko opišemo z eno od 14 različnih Bravaisovih osnovnih celic, ki spadajo v sedem osnovnih kristalnih sistemov (**slika 1.1.3**): triklnski, monoklinski, ortorombski, tetragonalni, romboedrični, heksagonalni, kubični.

Bravaisovi kristalni sistemi	Parametri	Enostavna (P)	Telesno centrirana (I)	S centrirano osnovno ploskvijo (C)	Ploskovno centrirana (F)
Trikliniski	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoklinski	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Ortorombični	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonalni	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Romboedrični	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Kubični	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Heksagonalni	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

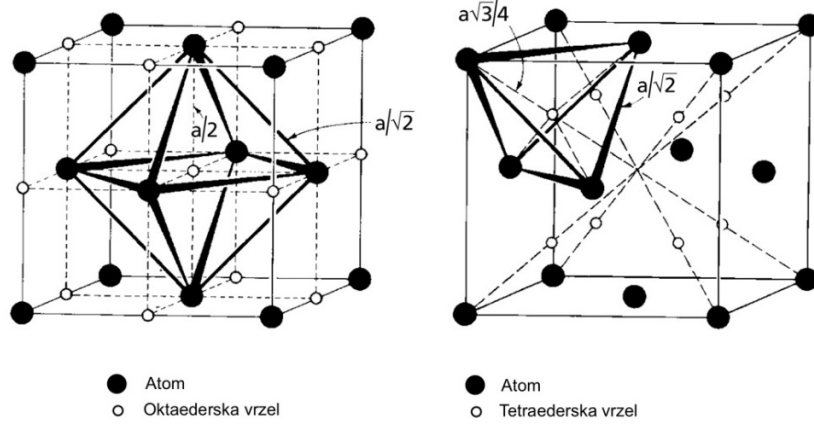
Slika 1.1.3: 14 osnovnih celic v Bravaisovih kristalnih sistemih.

Večina kovinskih materialov kristalizira v ploskovno centriranem kubičnem (p.c.k.) sistemu, telesno centriranem kubičnem (t.c.k.) sistemu ali pa v heksagonalnem gostem zlogu (h.g.z.) (**slika 1.1.4**).



Slika 1.1.4: Osnovne celice heksagonalnega, kubičnega ploskovno centriranega in kubičnega telesno centriranega sistema.

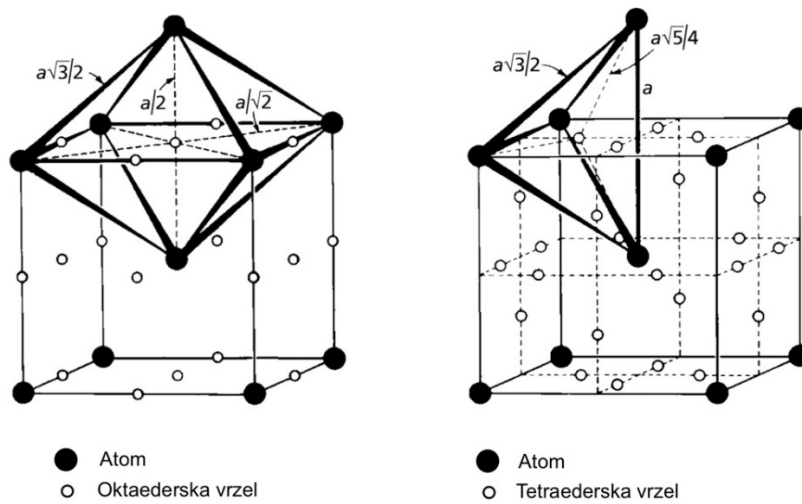
S **slike 1.1.4** je razvidno, da je med kroglicami, ki predstavljajo kovinske atome, še prazen prostor – intersticijska mesta (vrzeli), ki jih lahko zasedejo atomi drugih elementov. Mehanske lastnosti tako nastalih intersticijskih trdnih raztopin, ki spadajo v družino kovinskih zlitin, se močno spremenijo. Spomnimo se, da je kovinska zlitina sestavina dveh ali več komponent, ki so v odvisnosti od kemijske narave in deležev posamezne komponente lahko porazdeljeni v eni, dveh ali več mikrostrukturnih fazah po volumnu materiala, ki še vedno ohranja kovinski značaj. Osnovna značilnost, po kateri razlikujemo intersticije (vrzeli) med seboj, je njihovo koordinacijsko število (KŠ), to je število atomov, ki so najbližji sosedi intersticije. S **slik 1.1.5, 1.1.6 in 1.1.7**, na katerih so intersticije označene s praznimi krožci, vidimo, da imamo v p.c.k., t.c.k. in h.g.z. mrežah dve vrsti intersticijskih mest z različnim KŠ. Intersticije s $K\check{S}=6$ obdaja 6 atomov, ki tvorijo oglišča oktaedra (oktaedrske vrzeli), medtem ko so tetraedrske vrzeli ($K\check{S}=4$) obdane s 4 atomi na ogliščih tetraedra.



a)

b)

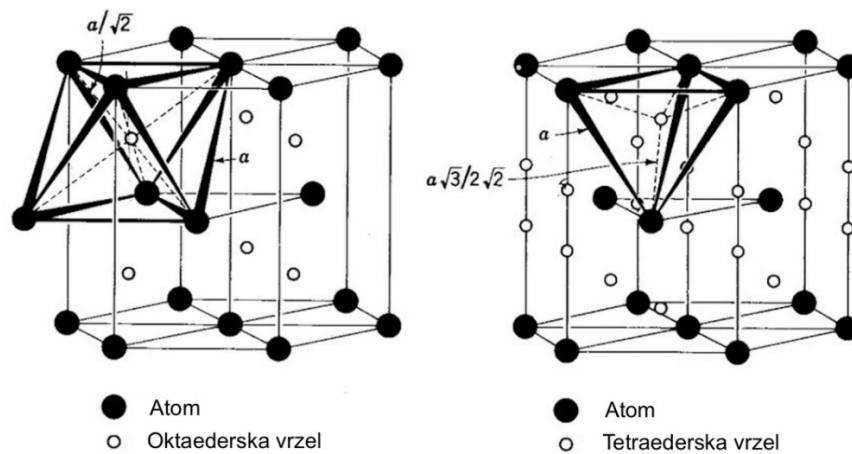
Slika 1.1.5: Oktaedrske (a) in tetraedrske (b) vrzeli v osnovni celici p.c.k. sistema.



a)

b)

Slika 1.1.6: Oktaedrske (a) in tetraedrske (b) vrzeli v osnovni celici t.c.k. sistema.



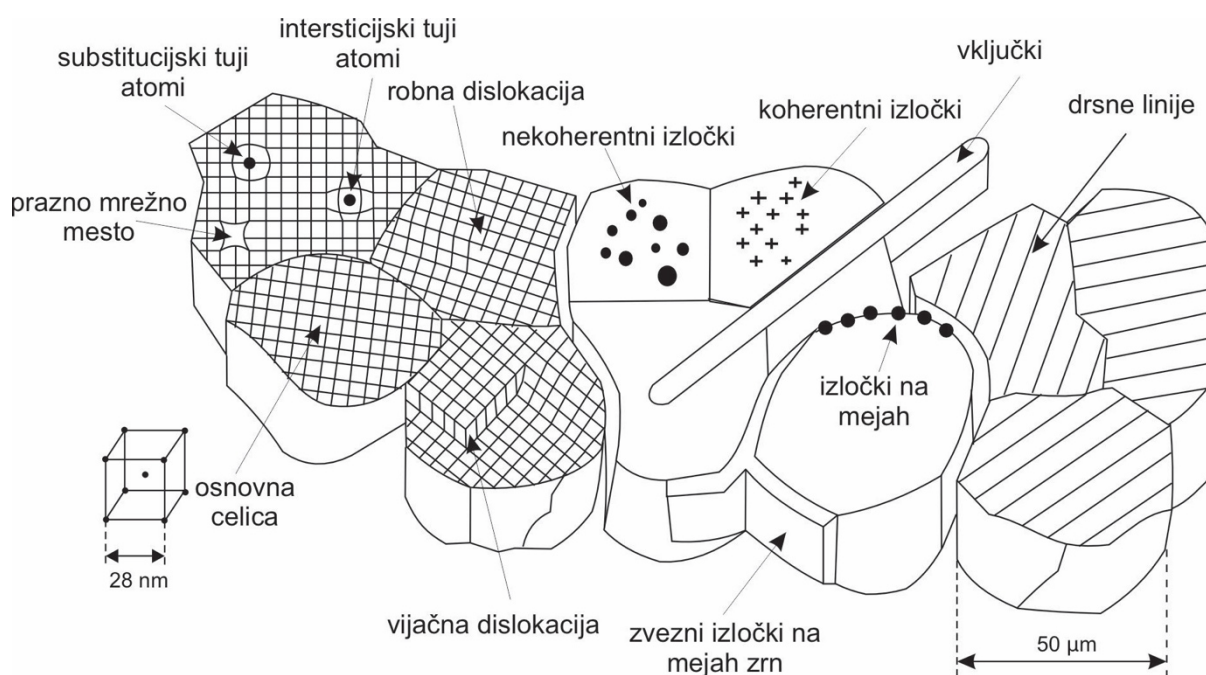
a)

b)

Slika 1.1.7: Oktaedrske (a) in tetraedrske (b) vrzeli v osnovni celici h.g.z. sistema.

Kristalna struktura predstavlja idealno zgradbo kovinskih materialov. Dejansko imajo kovine in zlitine v osnovni strukturi številne napake (**slika 1.1.8**): prazna mrežna mesta, tuje atome na mrežnem mestu, tuje ali lastne atome v medmrežnem prostoru, linijske napake – dislokacije, meje med zrni oziroma fazami ... Kristalna zgradba z napakami se na mikroskopskem nivoju pri opazovanju s svetlobnim in elektronskim mikroskopom odkriva kot mikrostruktura, ki z vrsto, velikostjo in porazdelitvijo mikrostrukturnih elementov v glavni meri določa lastnosti inženirskih materialov.

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



Slika 1.1.8: Realna mikrostruktura polikristalnega materiala.

1.1.2 Keramični materiali

Keramični materiali so večinoma kristalne snovi z urejeno razporeditvijo ionov oziroma molekul v prostoru, kar daje kristalno zgradbo z redom dolgega dosega. V teh materialih ima kemijska vez med atomi običajno mešan ionsko-kovalentni značaj. Delež ionskega

oziroma kovalentnega karakterja dobimo z upoštevanjem razlike v elektronegativnosti ($\Delta\chi$) med različnima tipoma atomov v sestavini – **Paulingovo pravilo** (delež kovalentne vezi (C) lahko ocenimo iz enačbe $C = e^{0,25\Delta\chi}$). Značaj oziroma karakter vezi je pomemben, saj v veliki meri določa tip kristalne strukture v posameznem keramičnem kristalu in s tem tudi lastnosti. Kot je prikazano v **tabeli 1.1.2**, se delež ionskega karakterja vezi povečuje z naraščanjem razlike v elektronegativnosti.

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

Tabela 1.1.2: Karakter kemijske vezi glede na razliko v elektronegativnosti med atomoma, ki tvorita vez.

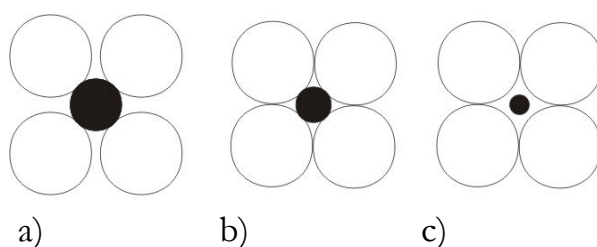
MATERIAL	$\Delta\chi$	% DELEŽ IONSKE VEZI	% DELEŽ KOVALENTNE VEZI
MgO	2,3	73	27
Al ₂ O ₃	2,0	63	37
SiO ₂	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	1,2	30	70
SiC	0,7	11	89

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

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

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

Drugi kriterij določa prostorsko razporeditev ionov oziroma daje tisto koordinacijsko število, pri katerem doseže kristalna struktura najbolj stabilno stanje. Da bi bila kristalna zgradba v najbolj stabilnem stanju, to je stanju z najmanjšo prosto energijo, težijo kationi in anioni k doseganju največje privlačne in najmanjše odbojne sile. Privlačna sila doseže največjo vrednost pri takšni razporeditvi oziroma KŠ, ko je vsak kation obdan z največjim možnim številom anionov (največ kemijskih vezi kation-anion) ob pogoju, da se niti kationi niti anioni med seboj ne dotikajo (zmanjšanje odbojnih sil). To pomeni, da je pri določeni velikosti kationov in anionov najbolj stabilna tista razporeditev oziroma KŠ, pri kateri se anioni dotikajo centralnega kationa, ne dotikajo pa se med seboj. Če pa se anioni ne dotikajo centralnega kationa (intersticijsko mesto med anioni je večje od polmera kationa), postane zgradba nestabilna, saj lahko centralni kation vibrira v prostoru, ki ga obkrožajo sosednji anioni (**slika 1.1.9**). Ker se anioni med seboj dotikajo, delujejo pri takšni zgradbi močne odbojne sile, privlačne sile pa so majhne, saj se centralni kation anionov ne dotika.

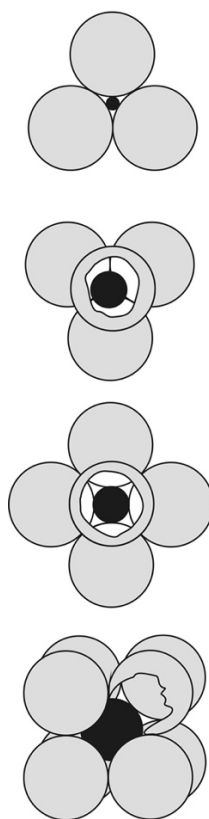


Slika 1.9: Stabilna in nestabilna konfiguracija ionskih snovi.

Razporeditev, pri kateri se anioni dotikajo centralnega kationa in med seboj, daje mejno stabilnost in se uporablja za izračun kritičnega polmera kationov, pri katerem postane zgradba nestabilna. Tako dobimo mejna razmerja polmerov za posamezne razporeditve anionov in kationov v prostoru (**slika 1.1.10**):

- **trikotna** razporeditev ($K\check{S} = 3$) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,115 < r_k/r_a < 0,225$;
- **tetraedrska** razporeditev ($K\check{S} = 4$) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,225 < r_k/r_a < 0,414$;
- **oktaedrska** razporeditev ($K\check{S} = 6$) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,414 < r_k/r_a < 0,732$;
- **kubična** razporeditev ($K\check{S} = 8$) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,732 < r_k/r_a$.

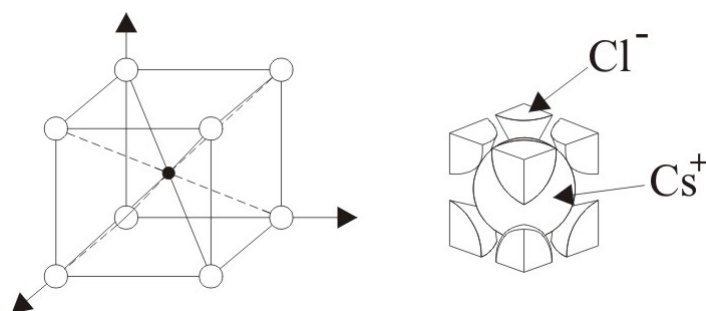
Naraščanje deleža kovalentnega značaja v naravi kemijske vezi med gradniki kristalne mreže keramičnega materiala poveča nagnjenost k tetraedrski koordinaciji. Prav tako določa kovalentni značaj kemijske vezi s svojo usmerjenostjo tista intersticijska mesta v anionski kristalni podmreži, ki so najbolj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



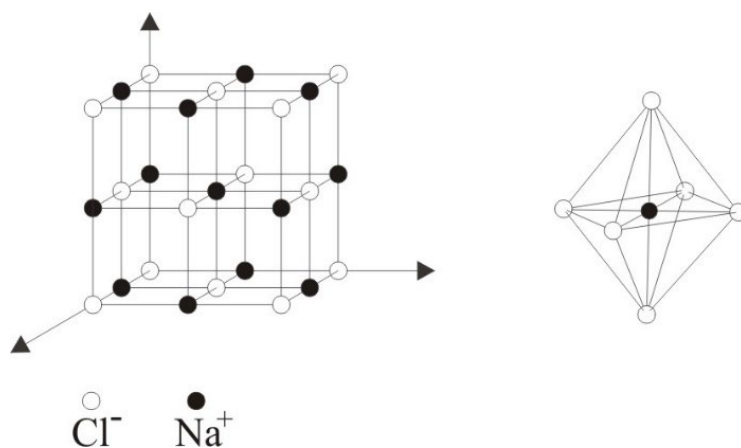
Slika 1.1.10: Kritično razmerje polmerov za KŠ 8, 6, 4 in 3 v ionski keramiki.

Primeri kristalne zgradbe nekaterih tipičnih predstavnikov ionske keramike:

Tip zgradbe cezijevega klorida – CsCl (slika 1.1.11): Ta zgradba ima 100-% ionsko vez. Tukaj imamo enako število ionov Cs^{1+} in Cl^{1-} . Ker je $r_K/r_A = 0,94$, imamo stabilno koordinacijsko število 8. CsCl ima zato kubično kristalno zgradbo, v kateri zasedajo oglišča kocke anioni Cl^- , kation Cs^+ pa leži v središču kocke.

Slika 1.1.11: Kristalna zgradba CsCl ($K\check{S} = 8$).

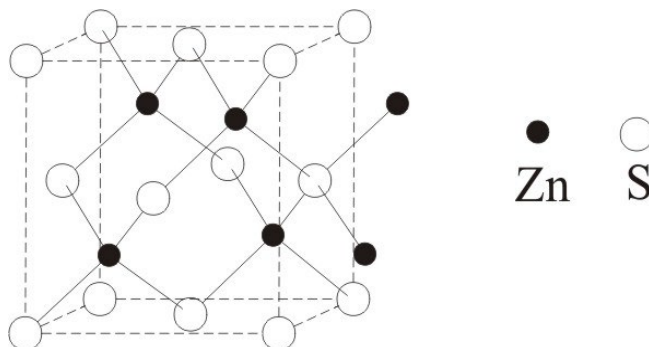
Tip zgradbe natrijevega klorida – NaCl (slika 1.1.12): Tudi tukaj je kemijska vez med gradniki kristalne mreže 100-% ionske narave. V kristalni strukturi so anioni Cl^- na mrežnih mestih ploskovno centrirane mreže, kationi Na^+ pa zasedajo vsa oktaedrska intersticijska mesta (pl. c. k. vsebuje 4 mrežna mesta ter 4 oktaedrske in 8 tetraedrskih intersticij. Da se ohrani nabojna nevtralnost, mora osnovna celica vsebovati enako število ionov Na^+ in Cl^-). Ker je vsak ion Na^+ obdan s šestimi ioni Cl^- , ima zgradba NaCl $K\check{S} = 6$. Ta tip koordinacije je posledica razmerja polmerov ($r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0,56$), ki je večje kot 0,414, toda manjše kot 0,732. Enako zgradbo imajo: MgO, MnO, FeO, CoO, CaO, NiO, BaO, CdO in SrO (pri MgO, MnO, FeO, CoO in NiO je pogoj $0,414 < r_{\text{K}}/r_{\text{A}} < 0,732$ izpolnjen, pri CaO, SrO, BaO in CdO pa je razmerje večje, zato so kisikove plasti bolj razmaknjene).



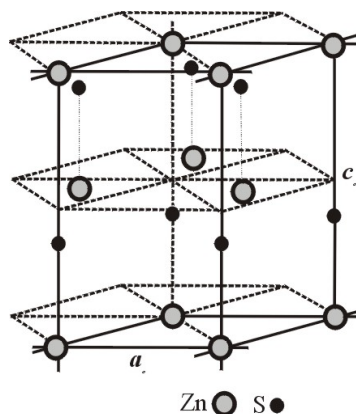
Slika 1.1.12: Kristalna zgradba NaCl.

Tip zgradbe sfalerita (cinkova svetlica) – α -ZnS (slika 1.1.13): Zgradba ZnS ima 87 % kovalentnega značaja kemijske vezi in koordinacijsko število 4. Osnovni celici pripadajo 4 atomi Zn in 4 atomi S. En tip atomov (S ali Zn) zaseda mrežna mesta pl. c. k. mreže, drugi tip atomov pa polovico tetraedrskih intersticijskih mest v pl. c. k. mreži. Na **sliki 1.1.13** zasedajo atomi S mrežna mesta pl. c. k. in atomi Zn polovico tetraedrskih intersticijskih mest. Kristalno zgradbo ZnS ima veliko polprevodniških sestavin: CdS, InAs, InSb, ZnSe ter BeO ($r_{\text{K}}/r_{\text{A}} \approx 0,25$). Enako zgradbo imata tudi C – diamant in SiC. V

obeh primerih pa je kemijska vez praktično 100-% kovalentna, tako da mrežnih mest ne zasedajo ioni, ampak atomi.



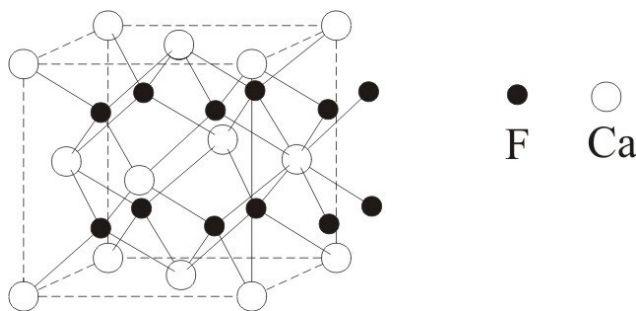
Slika 1.1.13: Kristalna struktura α ZnS.



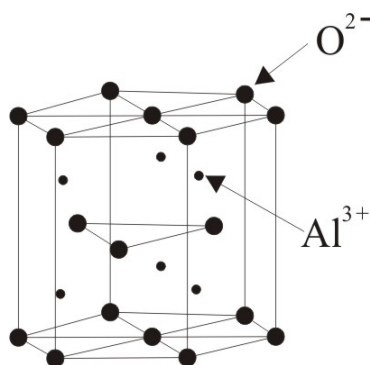
Slika 1.14: Kristalna zgradba β ZnS.

Tip zgradbe wurtzita – β -ZnS (slika 1.1.14): V tej zgradbi tvorijo anioni (S^{2-}) heksagonalni najgostejši zlog, kationi (Zn^{2+}) pa se nahajajo v tetraedrih intersticijskih. V tej zgradbi kristalizira tudi BeO (BeO lahko kristalizira kot α ZnS ali pa kot β ZnS – polimorfizem spojine BeO). (Polimorfizem – spojina lahko kristalizira v več kristalnih modifikacijah. Enak pojav pri elementih se imenuje alotropija.)

Tip zgradbe kalcijevega fluorida – CaF_2 (slika 1.1.15): V osnovni celici CaF_2 zasedajo ioni Ca^{2+} mrežna mesta pl. c. k. mreže, anioni F^- pa 8 tetraedrih intersticijskih mest. Osnovna celica vsebuje tako 4 ione Ca^{2+} in 8 ionov F^- . Sestavine s takšno zgradbo so UO_2 , BaF_2 , $PbMg_2$.

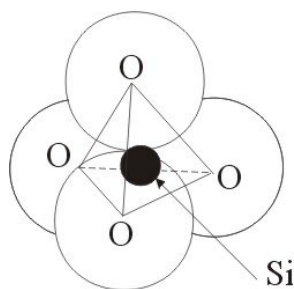
Slika 1.1.15: Kristalna zgradba CaF_2 .

Tip zgradbe korunda – Al_2O_3 (slika 1.1.16) – V tej zgradbi ima kemijska vez 63 % ionskega in 37 % kovalentnega značaja. Kisikovi anioni so na mrežnih mestih heksagonalne gosto zložene mreže (HGZ), aluminijevi kationi pa se nahajajo v oktaedrijskih intersticijskih (6). V HGZ je lahko oktaedrijskih intersticij toliko, kolikor je atomov v osnovni celici (6). Ker ima Al valenco 3+ in O 2-, moramo imeti v kristalni mreži razmerje med kationi Al in anioni O 2:3, da se tako vzdržuje električno nevtralni naboj. Posledično zasedajo v osnovni celici Al_2O_3 ioni Al^{3+} le 2/3 oktaedrijskih mest.

Slika 1.1.16: Kristalna zgradba Al_2O_3 .

Pri keramičnih materialih s čisto kovalentno vezjo je kristalna zgradba oziroma prostorska razporeditev atomov odvisna od usmerjenosti (prostorske orientacije) kovalentne vezi. Ker so pri večini keramičnih materialov kemijske vezi med gradniki mešanega značaja, je kristalna zgradba v odvisnosti od deleža kovalentnega karakterja bolj ali manj odprta. Ionska narava vezi v takšni zgradbi povečuje težnjo po zgradbi gostega zloga in s povečanjem deleža te vezi v naravi mešane vezi postaja kristalna zgradba vse bolj gosta – zaprta. Po drugi strani pa postaja z rastočim deležem kovalentne vezi v naravi mešane vezi kristalna zgradba keramičnega materiala vse bolj odprta. Takšen mešani tip kemijske vezi ima veliko oksidov, karbidov in nitridov.

Zgradba silikatne keramike: Veliko keramičnih materialov vsebuje silikatno zgradbo. Ta je sestavljena iz atomov Si in O, ki so med seboj lahko zvezani v različnih razporeditvah. Osnovna enota silikatne keramike je tetraeder SiO_4^{4-} ($\text{Si}^{4+} + 4\text{O}^{2-} = \text{SiO}_4^{4-}$), v katerem je kemijska vez med atomoma Si in O po svoji naravi 50-% kovalentna in 50-% ionska (**slika 1.1.17**). Tetraedrska koordinacija strukture SiO_4^{4-} ustreza zahtevi po usmerjenosti kovalentne vezi, razmerje polmerov ($r_k/r_a = 0,29$) pa omogoča stabilen ionski gosto zloženi zlog. Zaradi majhnega močno nabitega iona Si^{4+} delujejo močne vezalne sile znotraj tetraedrov SiO_4^{4-} , ki so med seboj običajno zvezani z oglišči in le redkokdaj po robovih.

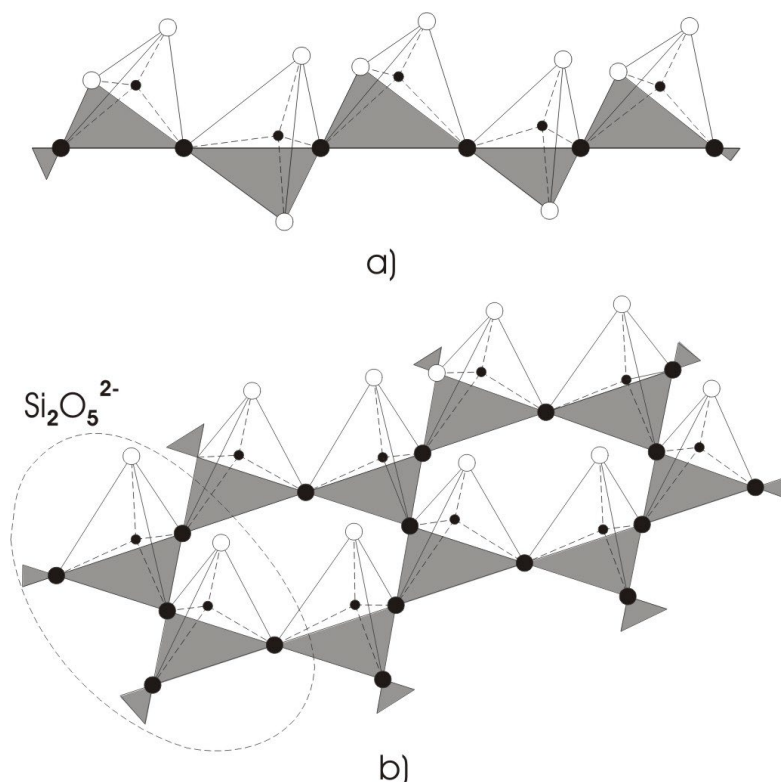


Slika 1.1.17: Tetraedrska koordinacija SiO_4^{4-} .

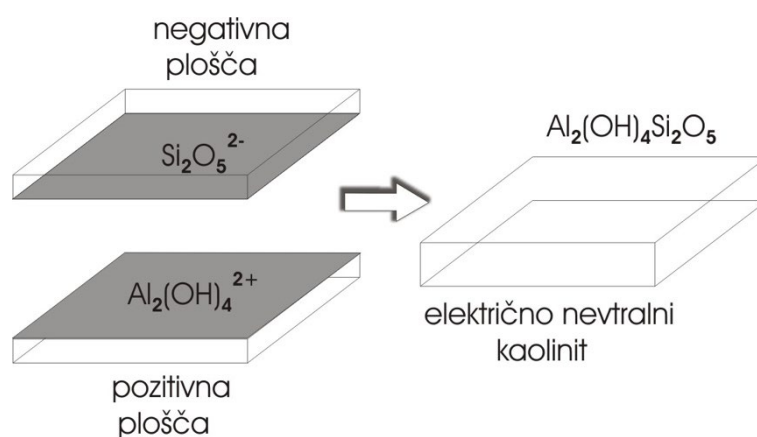
V tetraedru SiO_4^{4-} ima vsak kisikov ion na voljo še po en elektron za tvorbo kemijskih vezi, kar omogoča nastanek različnih tipov silikatnih struktur (**slika 1.1.18**). Nastanejo lahko t. i. **silikatni otočki**, če se kationi iz okolice vežejo s kisikom iz tetraedra. Kombinacija železovih (Fe^{2+}) in magnezijevih (Mg^{2+}) ionov, ki se vežejo na tetraedre SiO_4^{4-} , daje silikatne otočke **olivinskih mineralov** z osnovno kemijsko formulo $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$. Ko imamo dve oglišči tetraedra vezani z oglišči drugih tetraedrov, dobimo **silikatno verigo** ali pa **silikatni obroč** s kemijsko formulo SiO_3^{2-} . Če se na silikatne verige ali obroče vežejo kationi iz okolice, dobimo minerale, kot sta **enstatit** MgSiO_3 in **beril** $(\text{Be}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6)$.

Lahko pa so tetraedri vezani v treh ogliščih z drugimi tetraedri in takrat nastane struktura **silikatne plošče** – $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Te plošče se lahko vežejo z drugimi tipi strukturnih plošč, na primer s ploščo $\text{Al}_2(\text{OH}_4)^{2+}$, in tako dobimo sestavljeno ploščo **kaolinita** (**slika 1.1.19**). Če pa so vsa oglišča tetraedra povezana z drugimi tetraedri, dobimo zgradbo (SiO_2) , ki ima lahko kristalno ali pa amorfno strukturo. Kristalna struktura – **kremen** obstaja v več polimorfni oblikah – modifikacijah (pri čistih elementih govorimo o alotropiji): pod 573°C imamo nizkotemperaturno modifikacijo **kremen**; med 573°C in 867°C pa imamo **visokotemperaturni kremen**; od 867°C do 1473°C je stabilna oblika **tridimita**; od

1473 °C do 1710 °C pa struktura **kristobalita**. Nad 1710 °C se SiO₂ stali. Silicijev dioksid je pomembna sestavina velikega števila keramičnih izdelkov in stekel.



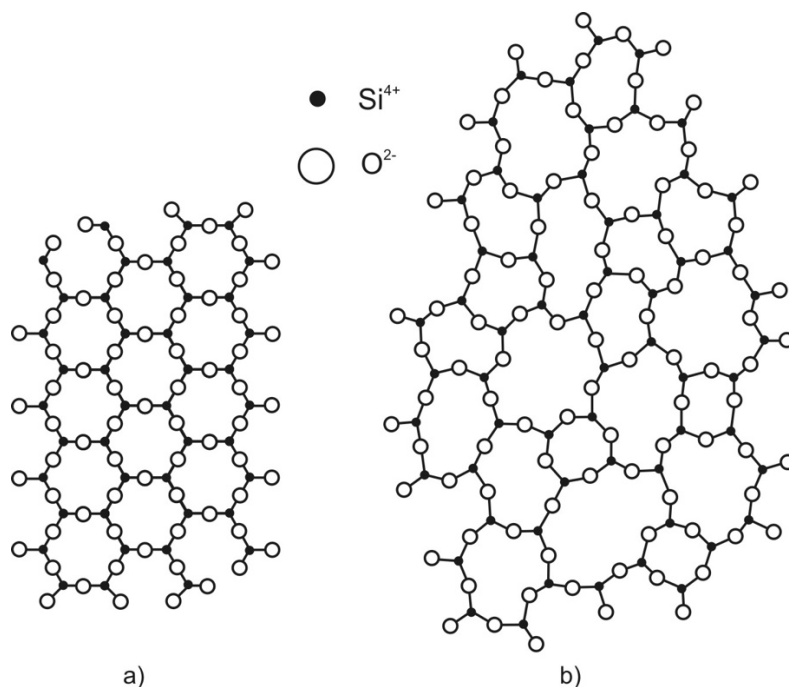
Slika 1.1.18: Silikatna veriga (a) in silikatna plošča (b).



Slika 1.1.19: Sestavljena plošča kaolinita.

Primer kristalnega in amorfnega SiO₂ kaže razliko med razporeditvijo atomov v kristalnem oziroma amorfne materialu. V obeh je osnovna strukturna enota SiO₄⁴⁻ tetraeder, v katerem je atom silicija obdan s 4 atomi kisika, ki so v ogliščih tetraedra. Si in O sta povezana z mešano kemijsko vezjo, ki je po svoji naravi 50-% kovalentna in 50-% ionska. V kremenovem kristalu tvorijo ti tetraedri pravilne šesterokotne obročje, razdalja med

dvema Si atomoma in dvema O atomoma je enaka po celotni strukturi in ima red dolgega dosega. V kremenovem steklu so tetraedri povsem poljubno orientirani med seboj in tvorijo nepravilne obroče. Vzorec se pri amorfni snovi ne ponavlja, je neurejen – ima red kratkega dosega (**slika 1.1.20**).



Slika 1.1.20: Red dolgega (a) in kratkega dosega (b).

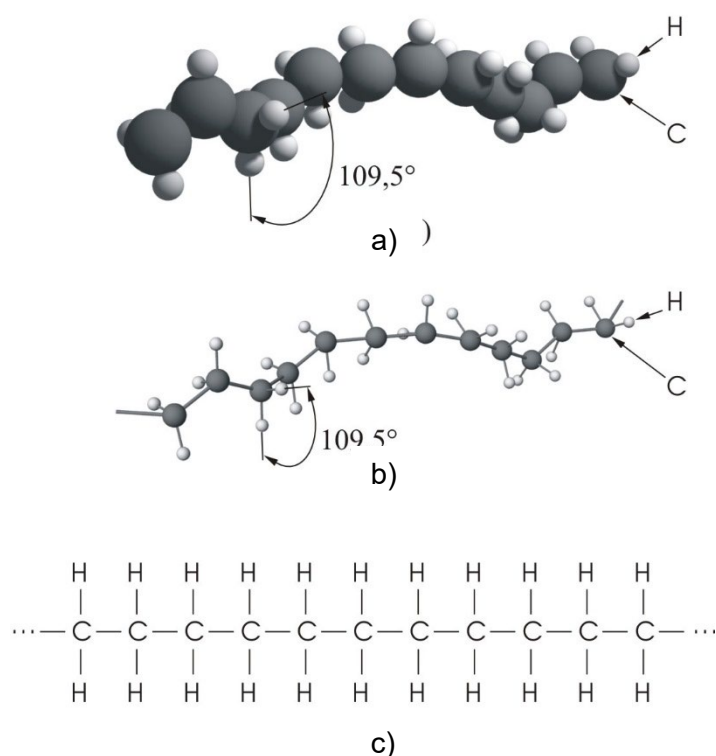
Zgradba neoksidne keramike (karbidi, nitridi, boridi in silicidi): Ogrodje pri teh materialih je iz gosto zloženih kovinskih atomov, med katere so v intersticijah vloženi majhni atomi bora, ogljika, dušika in silicija. Kemijske vezi med kovinskimi in nekovinskimi atomi so po značaju delno kovalentne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

1.1.3 Polimerni materiali

Polimerni materiali so organske snovi, zgrajene iz polimerov, ki so verigam podobne makromolekule. S pojmom **polimer** označimo kemijsko spojino – molekulo z velikim številom atomov. Polimer nastane z reakcijo molekul, ki imajo dvojne vezi – **monomeri**. V tako nastali polimerni verigi so osnovni gradniki **meri**. Mer ni več molekula sama po sebi, ampak le še sestavni del nove molekule – **makromolekule** (polimera). V praksi pa s

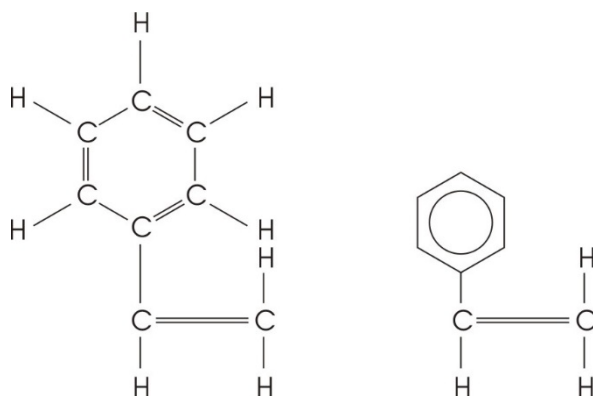
pojmom **polimer** pogosto imenujemo tudi snov, ki vsebuje veliko makromolekul in je reakcijski produkt *polimerizacije*. Tako dobljeni *polimerizati* pa se redko uporabljajo kot materiali za tehnične namene. Za doseganje želenih lastnosti namreč dodajamo polimerizatom že v fazi izdelave razne nizkomolekulske dodatke (polnila, barvila, mehčala) in šele tako dobimo *polimerni material*. Osnovo za polimerne materiale predstavlja (razen v redkih izjemah) sposobnost ogljikovih atomov, da tvorijo kovalentne vezi. V molekulah so lahko ogljikovi atomi med seboj povezani z enojno, dvojno ali trojno kovalentno vezjo. Spojine z enojno vezjo imenujemo *nasičene*, spojine z dvojno ali trojno vezjo pa *nenasičene*. Mesta vodikovih atomov v monomeru oziroma polimeru lahko zasedajo tudi drugi atomi ali atomske skupine (kisik, dušik, klor, fluor in drugi). Tak atom ali atomsko skupino, ki je v makromolekulski verigi zamenjal atom H, ki je bil vezan na C, imenujemo **substituent** (substitucija = zamenjava).

Vsi polimeri imajo kompleksno tridimenzionalno zgradbo, ki jo je težko slikovno predstaviti. **Slika 1.1.21** kaže tri načine, na katere lahko predstavimo segment polietilena.



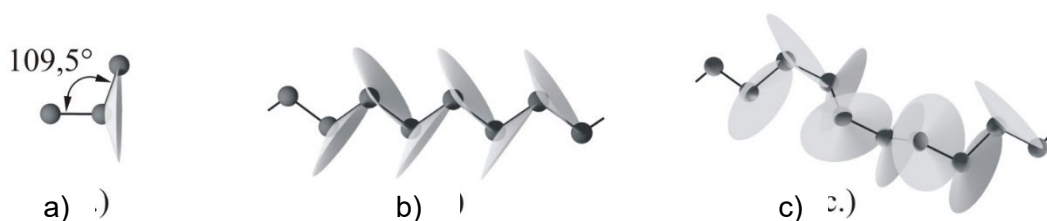
Slika 1.1.21: Trije načini ponazoritve zgradbe polietilena (a) model z dejanskimi velikostmi atomov in njihove povezave, (b) shematičen – prostorski model in (c) preprost dvodimenzionalen model.

Nekateri polimeri imajo v verigi tudi obroč, kot je na primer benzenov obroč v stirenskih in fenolnih molekulah (**slika 1.1.22**). Ti *aromatski* obroči so sestavljeni iz šestih ogljikovih atomov, ki so povezani z izmeničnimi enojnimi in dvojnimi kovalentnimi vezmi. Za krajšo označbo take zgradbe uporabljamo šestkotnik s krogom v notranjosti.



Slika 1.1.22: Dva načina prikaza benzenovega obroča. V tem primeru je benzenov obroč prilepljen na par ogljikovih atomov in tvori stiren.

Polimerne verige se lahko zaradi tetraedrske narave kovalentne vezi ogljika zvijajo v klobčič in vrtijo. Potreben kot med kemijskimi vezmi v ogljikovi verigi je namreč pri naslednjem ogljikovem atomu, ki se veže na verigo, dosežen v poljubnem položaju na obodu stožca, ki ga opisuje kovalentna vez. Posledično obstajata dva možna osnovna načina rasti verige: ravna (**slika 1.1.23b**) in zavita (**slika 1.1.23c**).



Slika 1.1.23: Položaji tretjega ogljikovega atoma v verigi (a), ravna (b) in zavita (c) rast verige.

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

Prepletenost polimernih verig je pomembna lastnost, ki zagotavlja polimerom njihovo natezno trdnost. Podobno je, ko zgrabimo klobčič špagetov na krožniku. Opazimo, da celotni klobčič teži k temu, da ostane skupaj zaradi prepletenosti. Čeprav se dotikamo le nekaterih špagetov, ostane zaradi prepletenosti celoten klobčič skupaj. Prepletenost verig

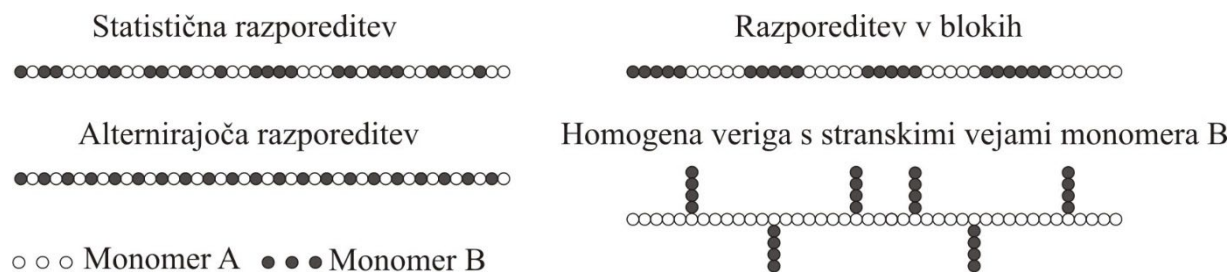
in Van der Waalsove vezi med njimi zagotavljajo (natezno) trdnost tudi linearnim polimerom (v primerjavi z mrežami 3D, ki so že same po sebi toge). Na lastnosti polimernih materialov pa močno vpliva tudi stranska razvejanost verig. Stranske veje preprečujejo gosto razporeditev polimernih verig, kar povzroči manjšo gostoto materiala in zaradi šibkejših vezi med verigami (večje razdalje) manjšo trdnost in togost. Nasprotno pa razteznost z ohlapnostjo povezave med verigami narašča.

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

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

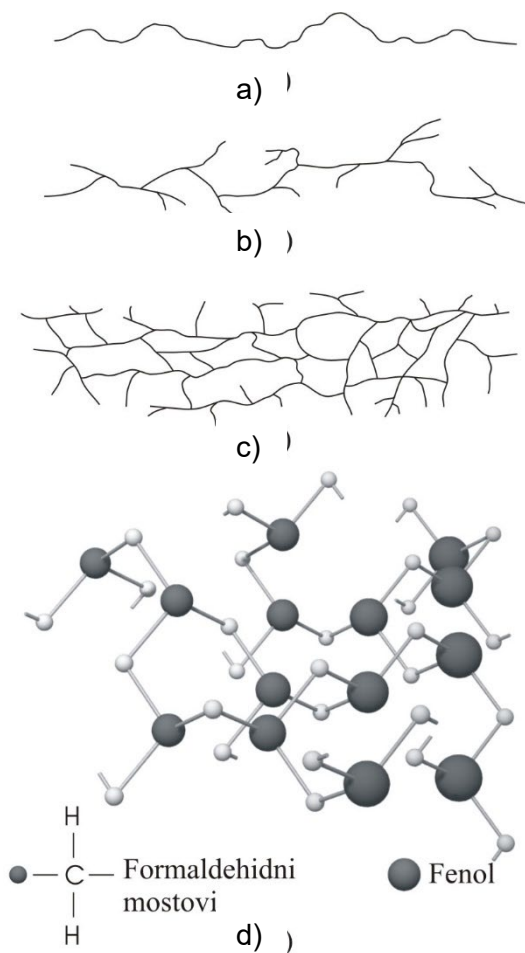
Te strukturne značilnosti polimernih verig opišemo s **konstitucijo**, **konfiguracijo** in **konformacijo** polimerov.

Konstitucija (sestava, razporeditev) nam daje podatke o kemijski sestavi, razporeditvi in povezavi atomov in atomskih skupin v makromolekulah. Določa zaporedje merov, vrsto in dolžino vej, molske mase in njihovo porazdelitev. Glede na sestavo polimerne verige ločimo homo- in kopolimere. Homopolimeri vsebujejo le eno vrsto merov, v drugem primeru pa je veriga sestavljena iz dveh ali več različnih vrst merov. Glede na razporeditev različnih merov v verigi delimo kopolimere na statistične (naključne), izmenične, blok-kopolimere in kopolimere s cepljenimi stranskimi verigami (**slika 1.1.24**). Narava kopolimerizatov je odvisna predvsem od poteka postopka izdelave.



Slika 1.24: Razporeditev monomerov v kopolimerni makromolekuli.

Glede na razporeditve polimernih verig v prostoru poznamo **linearne**, **razvejane** in **zamrežene** razporeditve makromolekulskih verig ter **tridimenzionalno zgradbo** (**slika 1.1.25**).



Slika 1.1.25: Linearna (a), razvejana (b), zamrežena (c) razporeditev in tridimenzionalna zgradba (d).

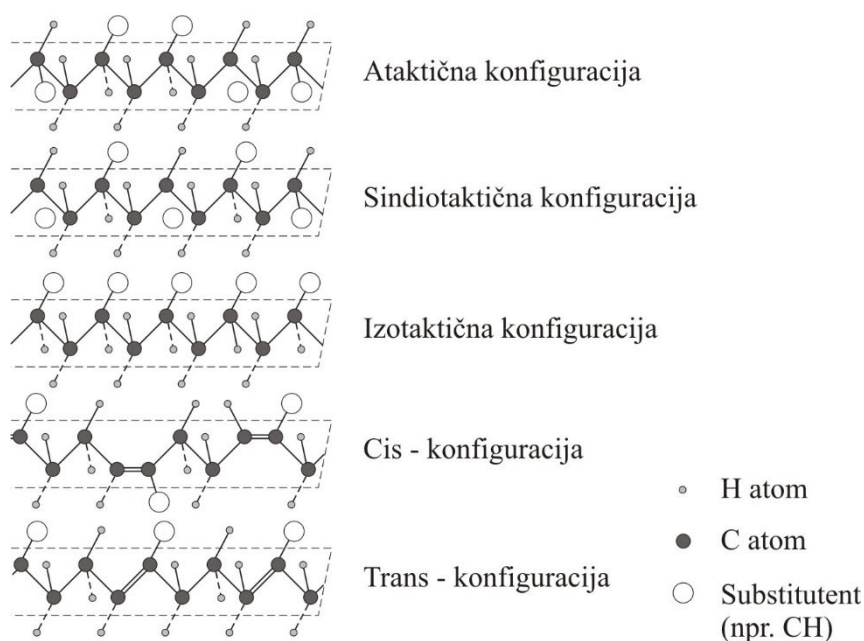
Linearni polimeri so značilni za termoplaste in nastajajo s povezovanjem bifunkcionalnih monomerov. Verige so med seboj povezane s šibkimi vezmi, zato se pri povišanih temperaturah zmehčajo. Razvejane verige so značilne za amorfne termoplaste in ti nastajajo s cepljenjem verige, pripajanjem monomerov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

Konfiguracija (oblika) nam pri dani konstituciji opisuje medsebojno lego posameznih atomskih skupin in njihovo razporeditev vzdolž makromolekulskih verig. Kaže se v dveh oblikah: kot **taktičnost** (tj. prostorska razporeditev substituentov vzdolž verige) in kot

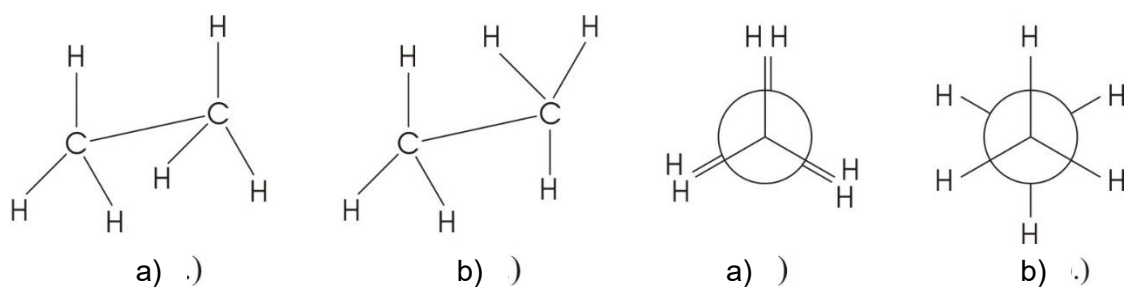
izomerija (medsebojna orientacija substituentov na določenem mestu v makromolekulski verigi). Pri taktičnosti ločimo tri različne konfiguracije (**slika 1.1.26**):

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

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



Slika 1.26: Shematični prikaz različnih konfiguracij.



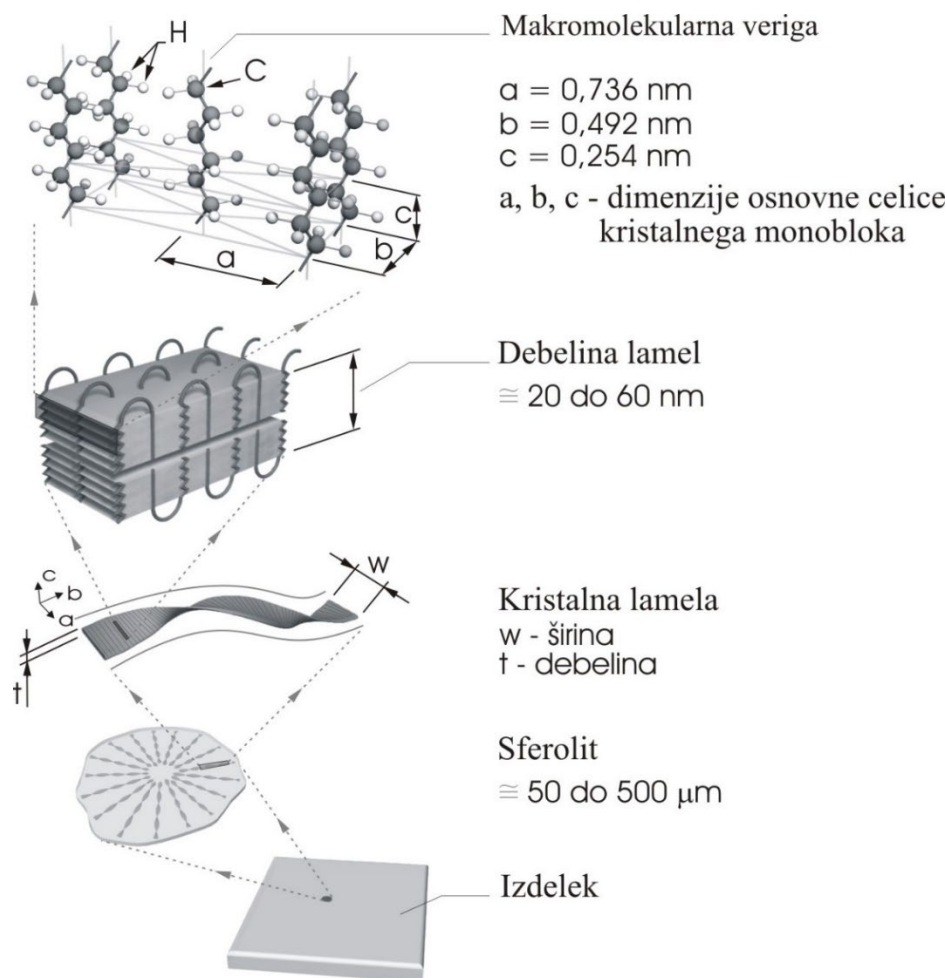
Slika 1.1.27: Prekrita (a) in stopničasta (b) konformacija.

Konformacija (prilagajanje) nam pri dani konstituciji in konfiguraciji opisuje prostorsko orientacijo določenih atomskih skupin v makromolekulski verigi. Imamo več različnih konformacijskih oblik oziroma izomer. Konformacijske izomere nastanejo z vrtenjem atomskih skupin okoli enojne vezi. Pojav je reverzibilen in potrebno energijo za prehod iz ene v drugo izomero dobimo z energijo toplotnega gibanja. Ko se substituenti v smeri C-C vezi prekrivajo, govorimo o **prekriti konformaciji**, sicer imamo opravka s **stopničasto konformacijo** (slika 1.1.27).

Kristaliničnost polimerov zahteva urejenost v vseh treh smereh prostora. Zato morajo imeti kristalinična območja v polimerih pravilno konstitucijo, konfiguracijo in konformacijo. Verige morajo biti med seboj vzporedne (linearne), imeti morajo enako zaporedje substituentov (makromolekule ne smejo imeti ataktične konfiguracije) ter enako prostorsko orientacijo atomskih skupin. Pri tako urejeni razporeditvi makromolekulskih verig lahko definiramo osnovno celico kristala, za katero pa veljajo enake značilnosti, kot smo jih spoznali pri kristalih kovin in keramike. Od polimerov so sposobni tvoriti kristalinična področja le termoplasti. Kristalna področja so pogosto zložena lamelasto (slika 1.1.28). Dolžina posamezne lamele je 50–100-kratnik dimenzije osnovne celice kristala. Med kristalizacijo se lamele razporejajo različno, odvisno od temperature in tlaka. Tako nastanejo nadstrukture z velikostjo do 1 mm. Poznamo dva mejna primera razporeditve lamel:

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

V novejšem času so zelo aktualne tudi **polimerne zlitine**. Pri tem spreminjamo osnovne polimere v heterogene zmesi tako, da mešamo več homopolimerov oziroma kopolimerov ter s tem vplivamo na kemijsko sestavo in lastnosti polimernega materiala ali pa mešamo polimerne verige z določeno konfiguracijo in konformacijo (ali pa z izbrano kombinacijo konfiguracijskih in konformacijskih izomer) ter dobimo polimerni material s posebnimi fizikalno kemijskimi in mehanskimi lastnostmi.



Slika 1.1.28: Strukturna zgradba delno kristaliničnega polietilena s sferolitno nadstrukturo.

1.2 Izbira inženirskih materialov

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

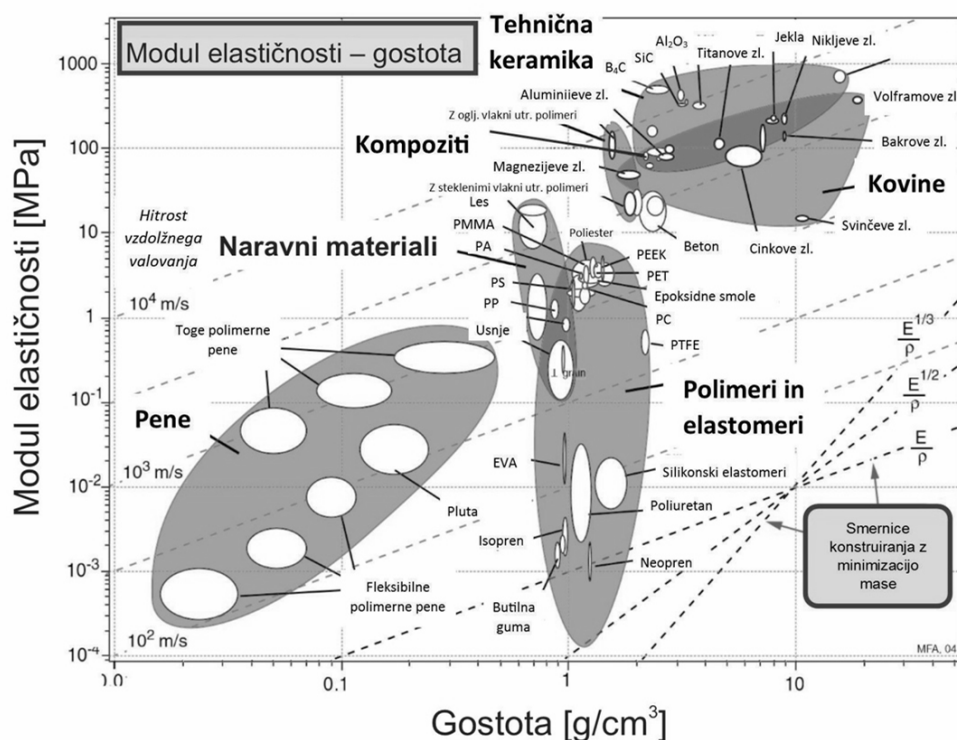
Na **sliki 1.2.1** je prikazan diagram, v katerem je položaj materiala odvisen od vrednosti elastičnega modula E in gostote ρ . Modul elastičnosti je ena izmed najbolj karakterističnih lastnosti, ki kaže togost materiala in odseva jakost kemijskih vezi med atomi – gradniki materiala. Zaradi izjemno širokega območja, v katerem ležijo njegove vrednosti pri inženirskih materialih (kar kaže na zelo različen značaj kemijskih vezi pri posamezni skupini materialov), so vrednosti na ordinati in abscisi podane logaritmčno. Vidimo, da

so materiali posamezne družine bolj ali manj združeni v »mehurčke«, katerih obseg je odvisen od raznolikosti ter pestrosti kristalnih struktur in mikrostruktur materialov, ki so člani te družine. Da bi razumeli položaj materialov oziroma njihovih družin v mehurčnem diagramu, se je treba spomniti, od česa so posamezne veličine odvisne.

V nadaljevanju je predstavljena analiza najbolj pogostih (tipičnih) mehurčnih diagramov. Na **sliki 1.2.1** je prikazan mehurčni diagram $E-\rho$. **Gostota** materialov je odvisna od mase in volumna atomov ter od njihove prostorske razporeditve – kristalne strukture. Ker se atomi po svoji velikosti ne razlikujejo mnogo (volumen vseh je v območju dvakratnika vrednosti $2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$) in ker so razlike v gostoti njihovih razporeditev v kristalnih strukturah prav tako majhne (tudi tukaj se razlikujejo vrednosti za največ faktor 2, saj ima najgostejši zlog zapolnitev 0,74, odprte kristalne strukture pa 0,34), ima največji vpliv na gostoto materialov masa atomov, kjer so lahko razlike tudi za dva reda velikosti (atom vodika ima relativno atomsko maso 1, atom urana pa 238). Kovinski materiali imajo zato običajno veliko gostoto, saj so zgrajeni iz težjih atomov, ki so gosto razporejeni v kristalnih strukturah. Nasprotno imajo polimerni materiali mnogo nižjo gostoto, saj so v glavnem zgrajeni iz atomov C (atomska masa 12) in vodika (atomska masa 1) ter je razporeditev polimernih verig amorfna ali pa le delno kristalna z redkim zlogom. Med obema družinama so po gostoti uvrščeni keramični materiali, ki so običajno zgrajeni iz atomov kovin in lahkih nekovinskih atomov (O, N, H), med katerimi delujejo kemijske vezi mešanega značaja (ionsko-kovalentni; kovinsko-kovalentni), zaradi česar so kristalne strukture bolj odprte oziroma manj goste kot pri večini kovinskih materialov.

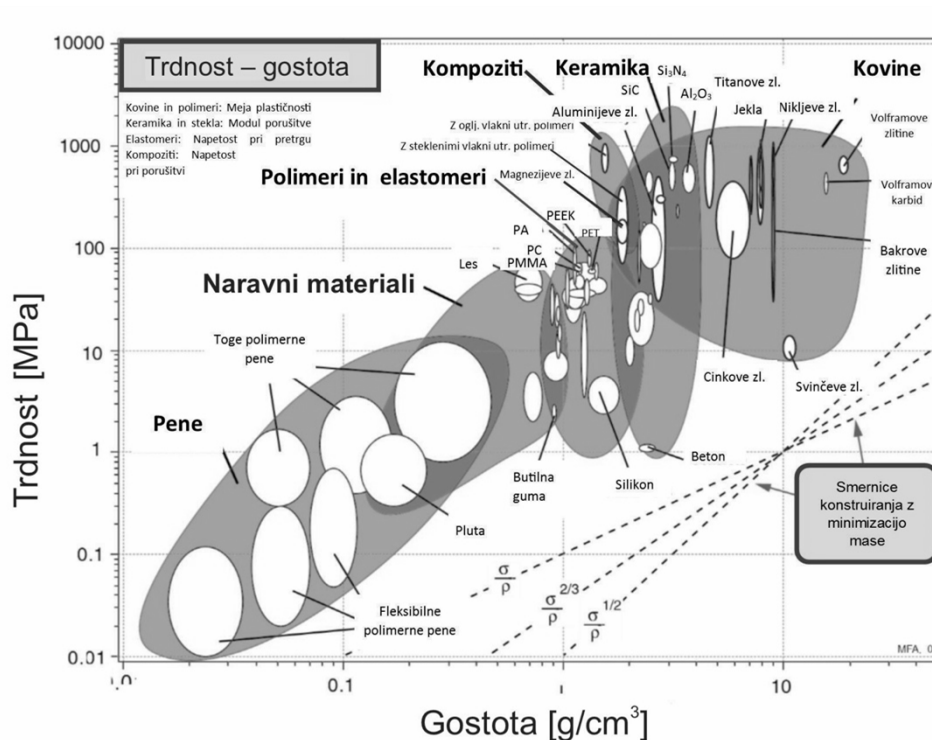
Drugi parameter v diagramu $E-\rho$ na **sliki 1.2.1** je **modul elastičnosti**. Ta je odvisen od dveh faktorjev: moči kemijske vezi – S ($E = S/r_0$, r_0 – velikost atoma) in gostote kemijskih vezi ρ_v ($\rho_v = n_v/V_e$ – število kemijskih vezi na enoto volumna). Ker je moč kovalentne kemijske vezi (20 – 200 N/m) nekoliko večja od moči ionske in kovinske vezi (15 – 100 N/m), imajo materiali, ki so zgrajeni iz majhnih atomov, med katerimi delujejo kovalentne vezi, visok modul elastičnosti (diamant – 1000 GPa; majhna velikost ogljikovih atomov daje veliko gostoto kemijske vezi, ki je kovalentne narave). Polimerni materiali, v katerih so makromolekule (polimeri) prav tako zgrajene iz ogljikovih atomov, med katerimi deluje močna kovalentna vez, pa imajo zelo nizek modul elastičnosti. Ta je v termoplastih posledica šibkih Van der Waalsovih kemijskih vezi ($S = 0,5 - 2 \text{ N/m}$), ki povezujejo makromolekule. Duroplasti imajo sicer nekoliko višjo vrednost modula elastičnosti, saj so makromolekule povezane s primarno kovalentno kemijsko vezjo, ker pa je gostota kemijskih vezi zaradi amorfne strukture in narave zamreženosti v teh materialih mnogo nižja kot pri kovinskih in keramičnih materialih, je tudi modul elastičnosti duroplastov v primerjavi s kovinskimi materiali in keramiko nižji. Čeprav so kovinski materiali zgrajeni

iz relativno velikih atomov, je njihov modul elastičnosti prav tako zelo visok, saj omogoča gosti zlog kristalne strukture veliko gostoto kemijskih vezi, ki so prav tako zelo močne. Najnižje vrednosti modulov elastičnosti (okoli 1 GPa) se dosegajo pri konstrukcijskih materialih, v katerih so veliki atomi ($r_0 = 3 \times 10^{-10}$ m) povezani s šibkimi kemijskimi vezmi ($S \approx 0,5$ N/m). Kot lahko razberemo iz diagrama na **sliki 1.2.1**, pa imajo moduli lahko še nižje vrednosti, vendar so to primeri, ko nimamo več opravka s »pravimi« trdnimi materiali. Tako imajo na primer pri elastomerih moduli elastičnosti nižje vrednosti od 1 GPa. To pa je posledica dejstva, da se ti materiali v praksi uporabljajo nad temperaturo steklastega prehoda – T_g (pri večini elastomerov je T_g pod sobno temperaturo), torej v razmerah, ko je togost materiala s šibko zamreženimi in v klopčič zaviti makromolekulami odvisna le še od odpornosti proti razklopčičenju – entropijska elastičnost.



Slika 1.2.1: Porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med modulom elastičnosti in gostoto pri posameznem materialu.

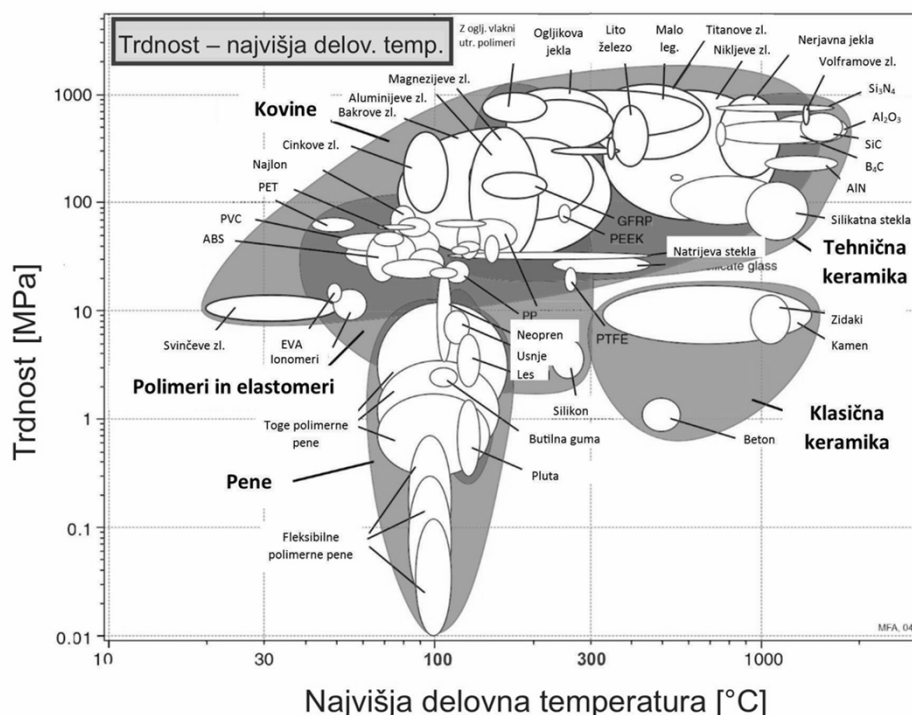
Podobno analizo parametrov koordinatnih osi bi lahko naredili tudi za druge mehurčne diagrame. Nekaj primerov takšnih diagramov je prikazanih na **slikah od 1.2.2 do 1.2.3**. Na **sliki 1.2.4** je podana porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med trdnostjo in gostoto pri posameznem materialu.



Slika 1.2.2: Porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med trdnostjo in gostoto pri posameznem materialu.

Gostota materialov se giblje v območju od $0,1 \text{ g/cm}^3$ za polimerne pene in pluto do $22,5 \text{ g/cm}^3$ za osmij. Glede na zahteve pri inženirskih izračunih je trdnost podana kot napetost tečenja za kovine in polimere, kot tlačna trdnost za keramiko, kot raztržna trdnost za elastomere in kot natezna trdnost za kompozitne materiale. Tako definirana trdnost se pri inženirskih materialih giblje v območju od $0,1 \text{ MPa}$ za polimerne pene do 10^4 MPa za diamant. Keramični materiali izkazujejo najvišjo trdnost, medtem ko je ta za kovine in kompozite manjša za 10–100-krat. Podobno imajo za velikostni razred nižjo trdnost kot kovine polimerni materiali, les in njuni izdelki. Trdnost porozne keramike pa je podobna trdnosti zlitin.

Na **sliki 1.2.3** vidimo, da dosega inženirska keramika tudi pri zelo visokih temperaturah (nad $1600 \text{ }^\circ\text{C}$) najvišje trdnosti. Porozna keramika in zlitine vzdržijo visoke trdnosti do temperature okrog $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, drugi materiali (inženirski polimeri in polimerni kompoziti) pa se lahko uporabljajo le do temperature okrog $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tem pa velja, da dosegajo kompoziti bistveno višje trdnosti.



Slika 1.2.3: Porazdelitev inženirskih materialov glede na trdnostne lastnosti pri povišanih temperaturah.

Če primerjamo trdnost in lomno žilavost različnih skupin materialov (njihovo odpornost na krhki lom, definirano s faktorjem intenzitete napetosti K_{IC}), pa ugotovimo (**slika 1.2.4**), da izkazujejo največjo žilavost ob zelo veliki trdnosti zlitine. V tem območju najdemo tudi kompozite, ki po svoji zmogljivosti ne presežejo najboljših zlitin. Inženirska keramika ima za velikostni razred nižjo lomno žilavost kot zlitine.

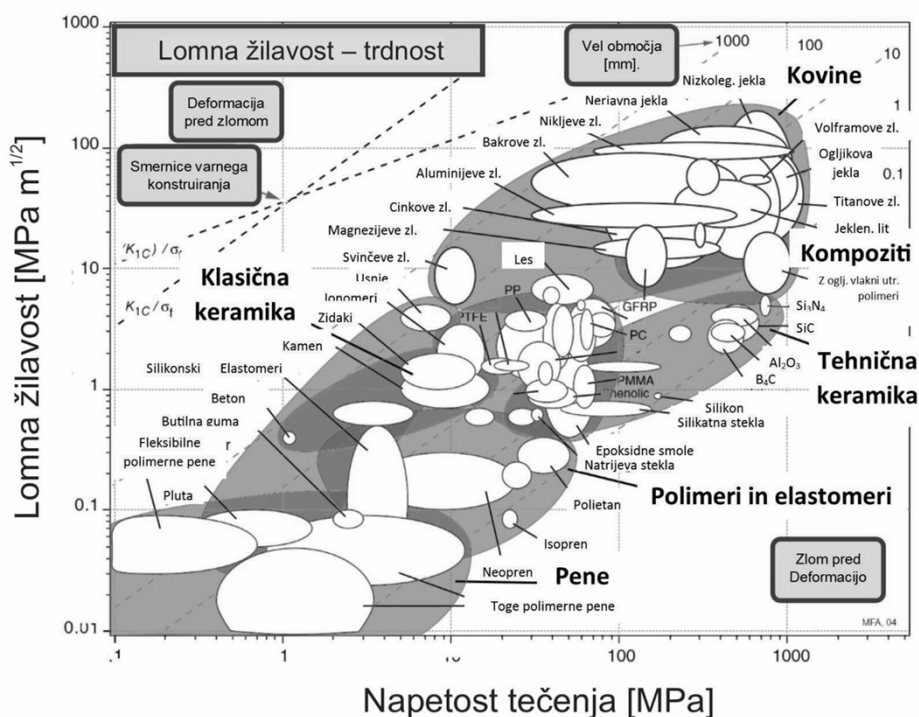
Do zdaj predstavljena analiza mehurčnih diagramov kaže veliko pestrost in obsežnost informacij, ki jih lahko dobimo iz analize položaja materiala v teh diagramih. Dodatno pa lahko z obravnavanjem funkcijskega odnosa med parametroma na koordinatnih oseh dobimo t. i. **karakteristične indekse**, ki omogočajo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

$$v = (E/\rho)^{1/2}. \quad (1.2.1)$$

V logaritemski obliki lahko ta odnos zapišemo kot:

$$\log E = \log \rho + 2 \log v. \quad (1.2.2)$$

Ker so v mehurčnih diagramih parametri na oseh podani v logaritmski skali, je grafična slika enačbe (1.2.2) v mehurčnem diagramu $\log E - \log \rho$, premica s smernim koeficientom 1 in s presečiščem z ordinatno osjo pri vrednosti $2\log \nu$. To pomeni, da se v vseh materialih, ki ležijo na tej premici, zvok širi z enako hitrostjo. Z izbiro drugačnega odnosa med parametroma na koordinatnih oseh dobimo premice z drugim naklonom. Na ta način lahko pri izbiri materialov spreminjamo »moč« lastnosti, ki so podane na koordinatnih oseh, in tako *optimiramo izbiro materialov*.



Slika 1.2.4: Porazdelitev inženirskih materialov glede na odnos med trdnostjo in lomno žilavostjo pri posameznem materialu.

Dodatna literatura k temu poglavju

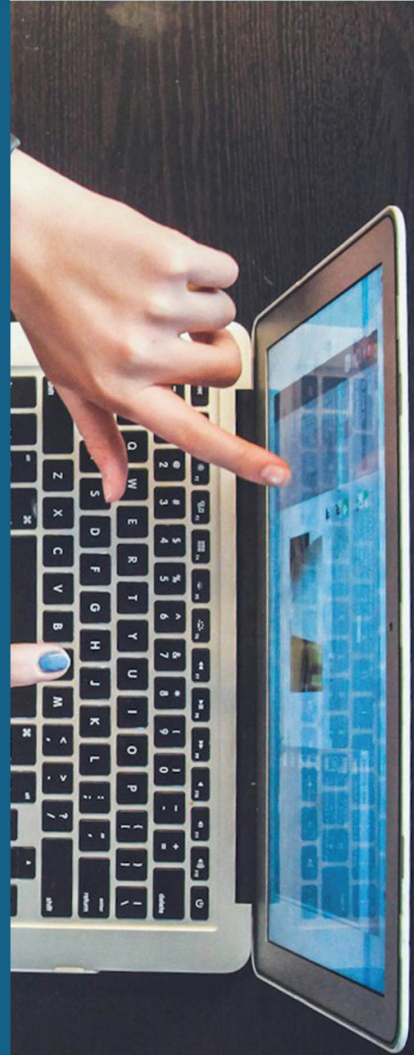
- M. F. Ashby, D. R. Jones: Engineering Materials – An Introduction to their Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- M. F. Ashby: Materials Selection in Mechanical Design, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- Askaland D. R. Askaland, The Science and Engineering of Materials, Springer US, New York, 1996.
- M. W. Barsoum: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, Singapore, 1997.
- R. J. Borg, G. D. Dienes: The Physical Chemistry of solid, Academic Press, New York, 1992.
- W. D. Callister: Materials Science and Engineering – an Introduction, 5th editon, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- W. F. Smith: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York, 1986.

Vsebina

- 2.1 Mehanske lastnosti materialov
- 2.2 Mehanizem elastične deformacije
- 2.3 Kohezivna in strižna trdnost
- 2.4 Lezenje kovinskih materialov
- 2.5 Krhkost keramike
- 2.6 Termične lastnosti keramike
- 2.7 Viskoelastičnost polimernih materialov

Poglavje II

Lastnosti inženirskih materialov





2.1 Mehanske lastnosti materialov

Sodobne inženirske materiale lahko razdelimo na konstrukcijske inženirske materiale, pri katerih so bistvene predvsem dobre mehanske lastnosti, in na funkcionalne inženirske materiale, ki se uporabljajo zaradi specifičnega odziva na spremembe pogojev v okoljih, v katerih se nahajajo. Za konstrukcijske inženirske materiale velja, da je za njihovo ustrezno oziroma pravilno uporabo potrebno poznavanje njihovih mehanskih lastnosti, pri funkcionalnih inženirskih materialih pa je poleg lastnosti bistveno predvsem poznavanje in razumevanje mehanizmov, ki določajo njihovo funkcionalnost.

Mehanske lastnosti inženirskih materialov so odvisne od kristalne zgradbe in od mikrostrukture, dosežene v postopku izdelave in naknadne termomehanske obdelave. Med najpomembnejše mehanske lastnosti štejemo trdnost, elastičnost, trdoto, žilavost in pri kovinskih materialih še preoblikovalnost. Trdnost in preoblikovalnost kovinskega materiala sta lastnosti, ki sta povezani v žilavosti materiala. Od trdnosti in preoblikovalnosti je odvisen tudi prelom materiala (vrsta preloma). K mehanskim lastnostim prištevamo torej vse tiste fizikalne lastnosti materialov, ki kažejo njihov odziv na delovanje zunanjih sil. Obnašanje materialov pod obremenitvijo preverimo v inženirski praksi najpogosteje z nateznim preizkusom, s katerim lahko pridobimo zelo pomembne informacije za konstruiranje. To velja predvsem za kovinske in polimerne materiale, medtem ko se pri keramičnih materialih raje uporablja tritočkovni upogibni preizkus.

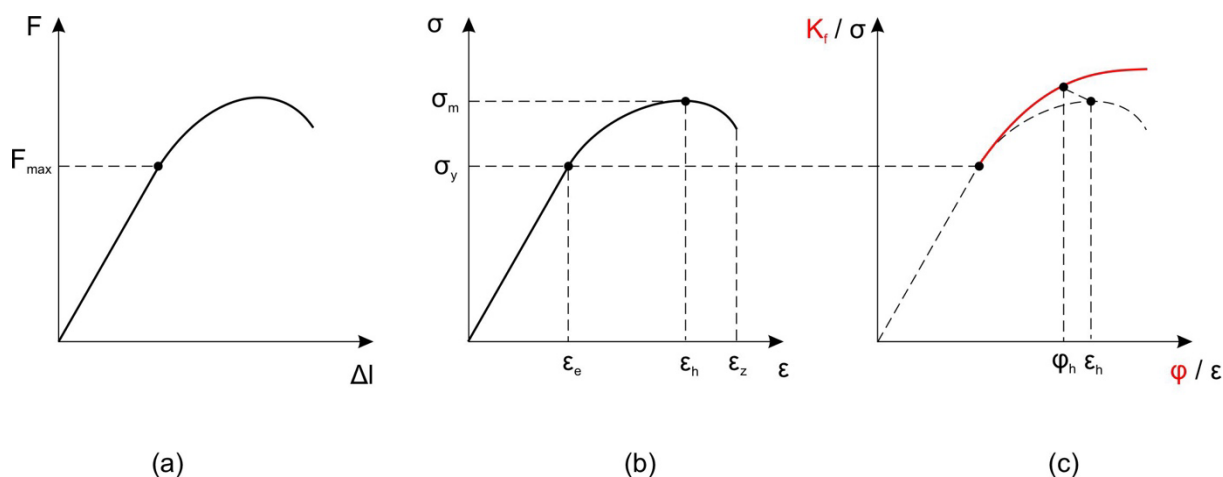
2.1.1 Mehanske lastnosti kovinskih materialov

Tipična krivulja, ki jo dobimo pri nateznem preizkusu **kovinskih materialov**, obega elastično in plastično področje. Na **sliki 2.1.1a** je prikazana krivulja, ki podaja odnos med natezno silo F in spremembo dolžine Δl in jo dobimo pri nateznem preizkusu žilavega kovinskega materiala, ki se na področju plastičnega tečenja utrjuje. Krivulja ima pomanjkljivost, saj je odnos odvisen od dimenzij preizkušanca. Vpliv dimenzij odstranimo tako, da silo delimo z začetnim prerezom preizkušanca A_0 in dobimo ploščinsko silo $\frac{F}{A_0}$ oziroma napetost σ (sila je pravokotna na prerez A_0), absolutni raztezek Δl pa delimo z začetno dolžino, kar daje relativni raztezek $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$. Z uporabo teh enačb preslikamo krivuljo iz diagrama $F - \Delta l$ v diagram inženirskih napetosti $\sigma - \varepsilon$ (**slika 2.1.1b**). Ta omogoča določitev parametrov, ki so zelo pomembni za inženirsko prakso. Med temi so bistveni predvsem:

- **modul elastičnosti** ($E = \tan \alpha$), ki kaže odpor atomov v kristalni mreži na odmik iz mirovne lege in je po vrednosti sorazmeren z jakostjo kemijske vezi;

- **napetost tečenja** (σ_y), ki predstavlja napetost pri enoosnem napetostnem stanju, pri kateri se začne plastična deformacija;
- **homogeni raztezek v plastičnem področju**, ki je merilo za eksponent deformacijskega utrjanja;
- **kontrakcija**, ki je merilo za lomno duktilnost.

Ker se v diagramu inženirskih napetosti ne upošteva zmanjšanje prečnega prereza z naraščanjem sile med nateznim preizkusom, je krivulja $\sigma - \varepsilon$ uporabna predvsem v elastičnem področju, kjer je sprememba prereza pri večini materialov zanemarljiva. V plastičnem področju pa daje dobre približke dejanskim napetostim le do natezne trdnosti (σ_m), ko se pojavi plastična nestabilnost. Takrat se na preizkušancu začne tvoriti lokalno zoženje (vrat) in nadaljnja plastična deformacija je omejena le na območje vratu, kjer se dejanski prerez (A_d) močno zmanjša. Posledično se dejanska napetost v materialu ($K_f = \frac{F}{A_d}$) vse do porušitve povečuje, medtem ko se nominalna (inženirska) napetost zmanjšuje. Realnejši potek krivulje v področju plastičnega tečenja zato podaja diagram dejanske napetosti K_f in dejanske deformacije $\varphi = \ln \frac{l_d}{l_0}$ (slika 2.1.1c) Ob tem je treba omeniti, da bi bilo za opis realnih razmer treba upoštevati tudi pojav triosnega napetostnega stanja v vratu. Točke na krivulji v diagramu $K_f - \varphi$ so pravzaprav napetosti tečenja v odvisnosti od predhodne plastične deformacije in predstavljajo potrebno napetost za vzdrževanje plastičnega tečenja (preoblikovalna trdnost). To so krivulje tečenja in njihov potek je odvisen od utrjanja materiala med hladno deformacijo.



Slika 2.1.1: Odnos med silo in raztegom pri nateznem preizkusu žilavega materiala (a) ter ustrezna diagrama inženirskih (b) in dejanskih napetosti (c).

Medtem ko je krivulja v elastičnem področju (Hookova premica - $\sigma = E \varepsilon$) enolično določena z vrsto materiala, saj se naklon premice, ki kaže jakost kemijske vezi, s termomehanskimi obdelavami ne more bistveno spreminjati, pa so krivulje tečenja večlične, saj je njihov potek močno odvisen od zgodovine materiala oziroma od predhodnih termomehanskih obdelav. Za številne kovinske materiale lahko krivulje tečenja v področju homogene deformacije izrazimo s preprosto potenčno funkcijo:

$$K_f = C \varphi^n \quad (2.1.1)$$

V enačbi, ki je poznana kot Ludwik-Hollomonova enačba, je konstanta C trdnostni koeficient, n pa je eksponent deformacijskega utrjanja. V logaritemski obliki ($\log K_f = \log C + n \log \varphi$) je graf krivulje tečenja premica z naklonom n , trdnostni koeficient C pa je dejanska napetost pri $\varphi = 1$ (**slika 2.1.2**). Eksponent deformacijskega utrjanja lahko zavzema vrednosti od $n = 0$ (idealni plastični material) do $n = 1$ (elastični material). Pri večini kovinskih materialov se vrednosti za n gibljejo v območju med 0,10 in 0,50. Omenimo še, da hitrost deformacijskega utrjanja ($dK_f/d\varphi$) v Ludwik-Hollomonovi enačbi ni identična eksponentu deformacijskega utrjanja, saj iz logaritemske oblike enačbe sledi, da je n podan z izrazom:

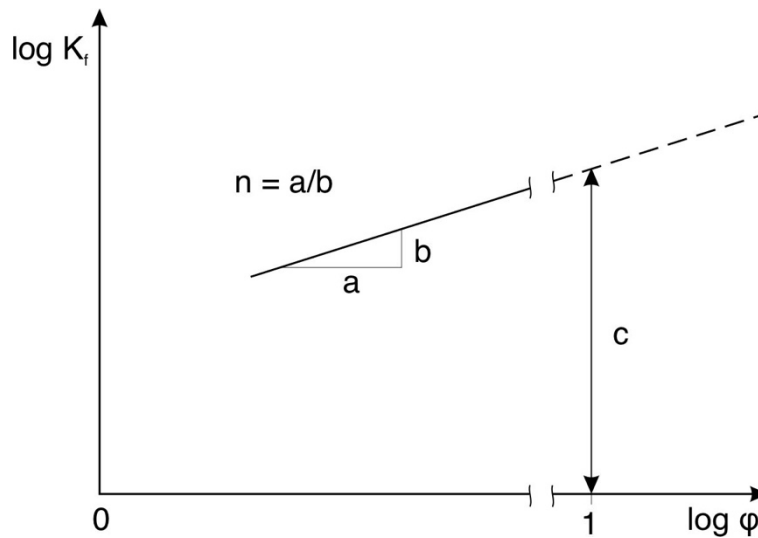
$$n = \frac{d(\log K_f)}{d(\log \varphi)} = \frac{d(\ln K_f)}{d(\ln \varphi)} \quad (2.1.2)$$

Ob upoštevanju logaritemskega odvoda ($\frac{d(\ln y)}{dx} = \frac{dy/dx}{y} \rightarrow d(\ln y) = \frac{dy}{y}$) se ta izraz preoblikuje:

$$n = \frac{d(\ln K_f)}{d(\ln \varphi)} = \frac{dK_f}{d\varphi} \frac{\varphi}{K_f} \quad (2.1.3)$$

in dobimo odnos med hitrostjo ter eksponentom deformacijskega utrjanja:

$$\frac{dK_f}{d\varphi} = n \frac{K_f}{\varphi} \quad (2.1.4)$$



Slika 2.1.2: Graf Ludwik-Hollomonove enačbe v logaritemski obliki.

Pri uporabi nateznega preizkusa za analizo mehanskih lastnosti kovinskih materialov je zelo pomembno tudi, da se identificira točka, pri kateri se pojavi plastična nestabilnost. Lokalno zoženje (vrat) se pojavi na preizkušancu takrat, ko doseže obremenitev maksimalno vrednost (F_{max}) in je $dF = 0$. Ker je sila pri nateznem preizkusu enaka $F = K_f A_d$ in je njen popoln diferencial podan z izrazom $dF = dK_f A_d + K_f dA_d$, velja ob upoštevanju kriterija plastične nestabilnosti:

$$dF = dK_f A_d + K_f dA_d = 0 \quad (2.1.5)$$

oziroma

$$-\frac{dA_d}{A_d} = \frac{dK_f}{K_f} \quad (2.1.6)$$

Ker ostaja med plastično deformacijo volumen konstanten, do točke nestabilnosti pa velja celo $A_0 l_0 = A_d l_d = \text{Konst}$, dobimo z diferenciranjem tega zakona o konstantnosti volumna odnos:

$$-\frac{dA_d}{A_d} = \frac{dl_d}{l_d} = d\varphi \quad (2.1.7)$$

in posledično

$$\frac{dK_f}{K_f} = d\varphi \quad (2.1.8)$$

Torej lahko pogoj za začetek plastične nestabilnosti zapišemo v obliki:

$$\frac{dK_f}{d\varphi} = K_f \quad (2.1.9)$$

Pojav vratu določimo na krivulji $K_f - \varphi$ tako, da poiščemo točko, kjer velja, da je hitrost deformacijskega utrjanja kar enaka napetosti oziroma da je odvod enak razmerju med dejansko napetostjo in 1 (slika 2.3a). Bolj nedvoumno pa lahko točko plastične nestabilnosti določimo v diagramu $K_f - \varepsilon$. Ker je logaritemska deformacija definirana z izrazom $\varphi = \ln \frac{l_d}{l_0} = \ln(1 + \varepsilon)$ in je njen diferencial enak $d\varphi = \frac{d\varepsilon}{(1+\varepsilon)}$, se izkaže (slika 2.1.3b), da je na prehodu iz homogene v nehomogeno deformacijo v točki ε_h odvod krivulje dejanske napetosti v odvisnosti od relativne deformacije enak razmerju med dejansko napetostjo v tej točki in vsoto $(1 + \varepsilon_h)$:

$$\frac{dK_f}{d\varepsilon} = \frac{K_f^h}{(1+\varepsilon_h)} \quad (2.1.10)$$

Če pogoj za začetek plastične nestabilnosti vstavimo v izraz za hitrost deformacijskega utrjanja, se izkaže, da je v točki začetka plastične nestabilnosti eksponent deformacijskega utrjanja enak dejanski deformaciji ($n = \varphi_h = \ln(1 + \varepsilon_h)$).

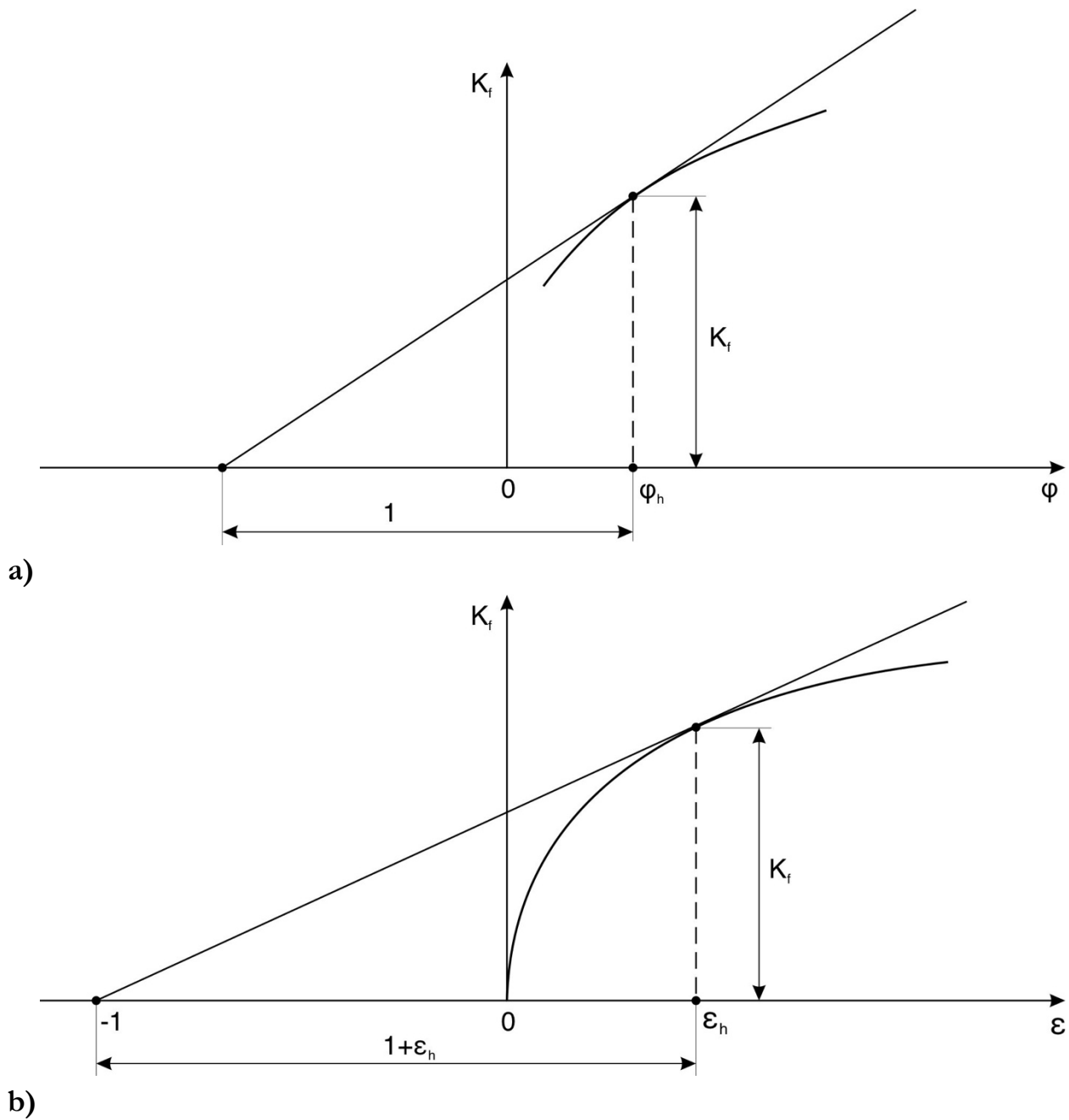
Z upoštevanjem razmer ob začetku plastične nestabilnosti v diagramih $K_f - \varphi$ (K_f^h, φ_h) in $\sigma - \varepsilon$ (σ_h, ε_h) ter ob upoštevanju odnosa med K_f in σ :

$$K_f^h = C(\varphi_h)^n = \sigma_h(1 + \varepsilon_h) \quad (2.1.11)$$

pa lahko določimo tudi konstanto C :

$$C = \frac{\sigma_h(1+\varepsilon_h)}{(\varphi_h)^n} = \frac{\sigma_h(e^{\varphi_h})}{(\varphi_h)^n} = \frac{\sigma_h(e^n)}{(n)^n} = \sigma_h \left(\frac{2,71828}{n} \right)^n \quad (2.1.12)$$

Vidimo, da lahko oba parametra iz Ludwik-Hollomonove enačbe, eksponent deformacijskega utrjanja – n in trdnostno konstanto C , določimo iz inženirskega diagrama $\sigma - \varepsilon$, ki ga dobimo pri nateznem preizkusu.



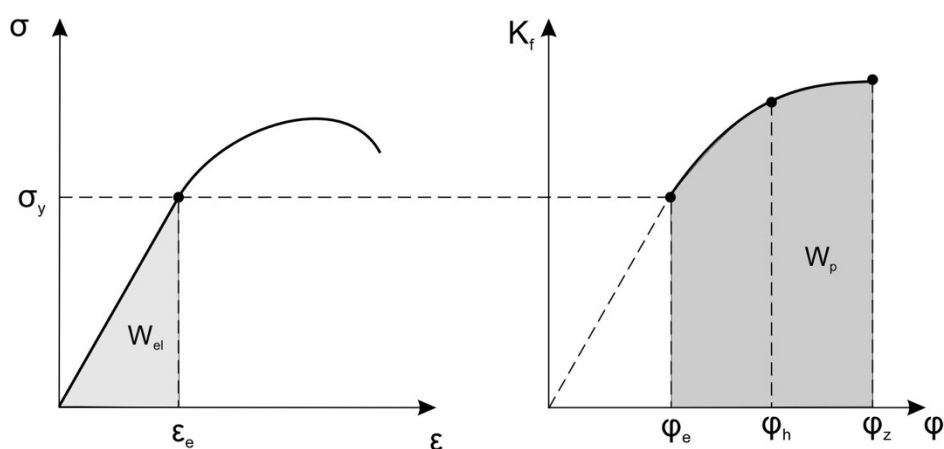
Slika 2.1.3: Določitev točke plastične nestabilnosti v diagramu $K_f - \varphi$ (a) in diagramu $K_f - \varepsilon$ (b).

Materiali absorbirajo v elastičnem področju energijo, ki jo nato ob razbremenitvi vrnejo nazaj v okolje. Elastična energija na enoto volumna W_e , ki jo absorbira material pri elastični deformaciji do napetosti tečenja (ε_e), je enaka ploščini pod elastičnim delom krivulje v diagramu inženirskih napetosti $\sigma - \varepsilon$ (slika 2.4a) in je podana z izrazom:

$$W_e = \int_0^{\varepsilon_e} \sigma d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_e} E \varepsilon d\varepsilon = \frac{E \varepsilon_e^2}{2} \quad (2.1.13)$$

V plastičnem področju pa materiali trajno absorbirajo energijo, ki je v kristalni mreži uskladiščena predvsem kot energija linijskih defektov – dislokacij, katerih gostota med hladno deformacijo, zaradi delujočih mehanizmov pomnoževanja, močno naraste. Energijo v plastičnem območju W_p , ki jo na enoto volumna absorbira material pri plastičnem tečenju, določimo s ploščino pod krivuljo v diagramu $K_f - \varphi$ (slika 2.1.4b). Če za opis krivulje tečenja od začetka plastične deformacije (φ_e) do zloma (φ_z) uporabimo Ludwik-Hollomonovo enačbo, dobimo izraz:

$$W_p = \int_{\varphi_e}^{\varphi_z} C \varphi^n d\varphi = \frac{C \varphi_z^{n+1} - C \varphi_e^{n+1}}{n+1} = \frac{K_f^z \varphi_z - K_f^e \varphi_e}{n+1} \quad (2.1.14)$$



Slika 2.1.4: Grafični prikaz shranjene energije v elastičnem (a) in plastičnem področju (b) pri nateznem preizkusu.

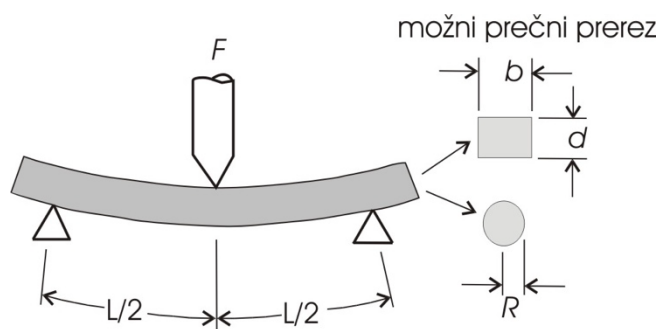
Celotno shranjeno energijo v materialu do zloma ($W_e + W_p$) lahko uporabimo za oceno žilavosti materiala, vendar je treba poudariti, da je tako izračunana vrednost le ocena, saj je treba upoštevati, da Ludwik-Hollomonova enačba ni primerna za opis razmer od začetka plastične nestabilnosti do zloma. Žilavost pri nateznem preizkusu pa lahko izrazimo tudi z lomno duktilnostjo (φ_z), ki jo dobimo z merjenjem kontrakcije pri zlomu. Ob upoštevanju dejstev, da materiali vsebujejo površinske napake (zarezni učinek) in da so v praksi konstrukcije izpostavljene udarnim obremenitvam pri različnih temperaturah, postane jasno, da natezni preizkus, kjer so preizkušanci gladki (brez zarez) in je hitrost obremenjevanja majhna (semistatični preizkus), ne spada med metode za določevanje žilavosti materialov. Mnogi materiali, ki se pri nateznem preizkusu prelomijo žilavo, se pod vplivom udarnih obremenitev, kjer se razmere močno spremenijo (velika deformacijska hitrost, adiabatno segrevanje vzorcev), zlomijo krhko. Zato se za oceno žilavosti največkrat uporablja udarno merjenje žilavosti na preizkušancih z zarezo (udarna

žilavost po Charpyju) ali pa z merjenjem odpornosti materiala proti napredovanju razpok (lomna žilavost).

2.1.2 Mehanske lastnosti keramičnih materialov

Pri keramičnih materialih imamo veliko razliko v natezni in tlačni trdnosti, saj je tlačna trdnost približno 5–10-krat večja kot natezna trdnost. Vzrok je v dejstvu, da pri tlačni obremenitvi ne prihaja do koncentracij napetosti na nezveznostih.

Odnosa σ – ε pri krhkih keramičnih materialih zato običajno ne ugotavljamo z nateznim ali tlačnim preizkusom, saj zaradi velike razlike v natezni in tlačni trdnosti rezultati nateznega oziroma tlačnega preizkusa ne pokažejo prave uporabne vrednosti keramičnega materiala. Problem v praksi pa je tudi izdelava epruvete za natezni preizkus. Za ugotovitev odnosa σ – ε zato uporabimo pri keramiki upogibni preskus, kjer je zgornja polovica preizkušanca obremenjena na tlak, spodnja pa na nateg (**slika 2.1.5**). Najpogosteje uporabljamo tritočkovni upogibni preizkus, včasih pa tudi štiritočkovnega.



Slika 2.1.5: Upogibni preizkus pri keramiki.

Največja napetost oziroma zlomna napetost pri takšnem upogibnem preizkusu se imenuje **prelomni modul** σ_{mr} . Pri preizkušancih pravokotnega prereza za izračun prelomnega modula uporabimo izraz:

$$\sigma_{mr} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (2.1.15)$$

kjer je F – obremenitev, L – dolžina, b – širina in d – višina preizkušanca. Za preizkušance okroglega prereza pa velja izraz:

$$\sigma_{mr} = \frac{F \cdot l}{\pi \cdot R^3} \quad (2.1.16)$$

v katerem je R – polmer preizkušanca. Dimenzije preizkušanca in razdalja med podporama so predpisani. Dolžina med podporama (L) je običajno 100 mm, pri štiritočkovnem preizkusu pa sta obremenitvi navadno na oddaljenosti 35 mm od podpor. Okrogli preizkušanci imajo premer 10 mm in dolžino 120 mm. Pri tritočkovnem preizkusu je rezultat veljaven, če poči preizkušanelec na sredini, medtem ko lahko pri štiritočkovnem preizkusu poči preizkušanelec kjer koli med notranjima oporama. Vrednost prelomnega modula, ki ga dobimo z upogibnimi preizkusi, pa je odvisna tudi od hitrosti obremenjevanja.

Obnašanje keramičnih materialov v elastičnem področju je podobno kot pri kovinah. Elastični del krivulje σ – ϵ , dobljen z upogibnim preizkusom pri keramičnih materialih, je v splošnem podoben elastičnemu delu krivulje σ – ϵ , dobljenim z nateznim preizkusom pri kovinskih materialih. Razlike so le v velikosti modula elastičnosti (zaradi močnejših kemijskih vezi je pri keramiki nekoliko večji) in v dejstvu, da se keramični material zlomi že v elastičnem področju. Moduli elastičnosti so pri keramičnih materialih med $7 \cdot 10^4$ in $50 \cdot 10^4$. V **tabeli 2.1.1** so podane nekatere tipične vrednosti za oksidno in karbidno keramiko, prikazana pa je tudi primerjava z jeklom in steklom.

Tabela 2.1.1: Prelomni in elastični moduli za različne vrste tehničnih materialov.

Material	Prelomni modul σ_{mr} [MPa]	Elastičnostni modul E [MPa·10 ⁴]
TiC	1100	31
Al ₂ O ₃	200–345	37
SiC	170	47
MgO	105	21
steklo	70	7
jeklo		21

Z upogibnim preizkusom pa lahko pri keramiki določimo tudi lomno žilavost K_{IC} , ki smo jo podrobneje opisali že v prejšnjem poglavju. Pri tem naredimo v preizkušancu na spodnji strani na razdalji $L/2$ ostro zarezo z znano dolžino in čim manjšim radijem na ustju. Pri obremenjevanju razpoka raste, pri tem merimo napetost, ki je potrebna za prelom vzorca. V praksi pa so v uporabi še druge metode za določitev lomne žilavosti, ki se razlikujejo po vrsti obremenitve in po geometriji zareze. Priročna in dokaj preprosta je tudi metoda identacije. V polirano površino keramike vtisnemo Vickersovo indenter prizmo, kar povzroči tvorbo razpok, ki se širijo iz oglišča odtisa. Dolžina razpok je inverzno proporcionalna žilavost materiala, ki jo lahko ob izmerjeni diagonali odtisa a in dolžini razpok l ter določeni trdoti po Vickersu H izračunamo iz enačbe:

$$K_{IC} = K \frac{a^{2H}}{4l^3} \quad (2.1.17)$$

kjer je konstanta K odvisna od vrste keramičnega materiala.

Trdoto keramičnih materialov izmerimo z vtiskanjem diamantne piramide z določeno silo, ki zavzema pri merjenju makrotrdote vrednosti med 10 in 200 N, pri merjenju mikrotrdote pa vrednosti med 0,01 do 0,1 N. Z določitvijo makrotrdote dobimo povprečno vrednost trdote mikrostrukturno heterogenega keramičnega materiala, z mikrotrdoto pa lahko izmerimo trdoto posameznega zrna oziroma faze. Pri merjenju mikrotrdote po Vickersu odčitamo dolžino diagonale kvadratnega odtisa pod mikroskopom in izračunamo trdoto s pomočjo enačbe:

$$Hv = \frac{1.8544 \cdot P}{d^2} \quad (2.1.18)$$

kjer je P obremenitev, d diagonala odtisa in Hv trdota po Vickersu. Trdoto keramičnega materiala pa lahko ocenimo tudi z razenjem materiala z znano trdoto po površini preizkušanca. Pri tem si lahko pomagamo z Mohsovo trdotno lestvico, v kateri so minerali razvrščeni po trdoti od 1 do 10: 1 – grafit, 2 – kamena sol, 3 – kalcit, 4 – jedavec, 5 – apatit, 6 – ortoklaz, 7 – kremen, 8 – topaz, 9 – korund, 10 – diamant.

Podobno kot pri kovinskih materialih velja tudi za keramične, da so mehanske lastnosti močno odvisne od mikrostrukture. Mikrostrukture keramičnega materiala predstavlja njena realna zgradba na mikroskopskem nivoju z vsemi napakami (pore, meje zrn, razpoke, vključki). Pore v keramičnih materialih so posledica tehnologije izdelave, ki poteka prek izdelave prahov, stiskanja prahov pri visokih tlakih in sintranja. Večina por se odpravi z naknadno toplotno obdelavo, del pa jih ostane v materialu. Poroznost P , ki ostane, ima velik vpliv na elastičnost in lomno trdnost keramike. Modul elastičnosti E se zmanjša z naraščajočim prostorninskim deležem poroznosti in razmerje med E in P je dano z naslednjo enačbo:

$$E_{(p)} = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (2.1.19)$$

kjer je E_0 – modul elastičnosti materiala brez por, P – prostorninski delež por in $E_{(p)}$ – modul elastičnosti pri ustreznem prostorninskem deležu por.

Poroznost vpliva tudi na lomno trdnost, saj pore zmanjšajo nosilni prečni prerez materiala in delujejo kot mesta, kjer lahko pride do koncentracij napetosti. Vpliv poroznosti keramike na trdnost je velik, saj se na primer pri 10-odstotni poroznosti zmanjša lomna žilavost za okoli 50 %. Odvisnost lomne trdnosti od prostorninskega deleža poroznosti pri keramičnih materialih daje enačba:

$$\sigma_m = \sigma_0 \cdot e^{-n \cdot P} \quad (2.1.20)$$

kjer je n – snovna konstanta, P – poroznost in σ_0 – trdnost materiala brez poroznosti.

Na lastnosti keramike ima velik vpliv tudi velikost zrn. Osnovni odnos med trdnostjo keramičnega materiala in velikostjo kristalnih zrn daje naslednji izraz:

$$\sigma_m = f \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (2.1.21)$$

kjer je σ_m prelomna trdnost, f faktor snovi in d povprečna velikost zrn. Iz izraza sledi, da naj bodo zrna čim manjša, da bo trdnost čim večja. Velikost kristalnih zrn pri keramiki močno vpliva tudi na hitrost lezenja. Pri tem velja odnos:

$$\dot{\epsilon} = f \cdot d^{-m} \quad (2.1.22)$$

kjer je m – konstanta odvisna od mehanizma lezenja, f – snovna konstanta, d – povprečna velikost kristalnih zrn in $\dot{\epsilon}$ – hitrost lezenja. Lezenje je deformacija materiala praviloma pri povišani ali visoki temperaturi in pri obremenitvi, ki je manjša od napetosti tečenja.

Posledica zgradbe je tudi zelo velika trdota keramičnih materialov, kar omogoča njihovo uporabo kot abrazivna sredstva za rezanje, brušenje in poliranje. V te namene se najpogosteje uporabljata glinica (Al_2O_3) in silicijev karbid (SiC). Zelo znan abrazivni material je tudi kubični borov nitrid (BN) s trgovskim imenom **borazon**. Ta material je po trdoti na drugem mestu takoj za diamantom, ima pa boljšo toplotno stabilnost.

Poleg mehanskih lastnosti so od mikrostrukture močno odvisne tudi električne in magnetne lastnosti, predvsem tiste, na katere vpliva histerezna zanka (feromagnetni materiali). Mikrostruktura ima velik vpliv povsod tam, kjer lahko meje med kristalnimi zrn in pore vplivajo na premik domenskih sten. V zrnih pod določeno velikostjo (mejna vrednost je odvisna od vrste materiala) domene ne morejo nastati. Posledica so močne magnetne lastnosti pri feritih (velika koercitivna sila, velika preostala namagnettenost ali remanenca, velika dielektrična konstanta). Če pa so zrna dovolj velika, da nastanejo

domene, pa predstavljajo meje zrn, pore in vključki glavne ovire za premik – širjenje domenskih sten.

Meje zrn so tudi področja s povečano upornostjo pri elektronski prevodnosti. Pri keramičnih elektrolitih – ionskih prevodnikih pa predstavljajo meje med zrnji zaradi neurejene zgradbe področja z večjo prevodnostjo. Torej sledi, da je drobnozrnata keramika boljši ionski prevodnik kot grobozrnata. Gosta keramika brez por s primerno velikostjo zrn je lahko prosojna ali pa celo prozorna. Pogoj je, da ni centrov (vključkov, drugih faz, por, mej med zrnji ...), ki bi razprševali svetlobo.

V splošnem ločimo plastičnost pri kristalni keramiki in plastičnost pri amorfni keramiki. Pri **kristalnih keramičnih materialih** z ionsko vezjo je v primeru monokristala, ki je obremenjen na tlak, načeloma možna plastična deformacija. Nasprotno pa je pri vseh polikristalnih keramičnih materialih (tj. materialih z ionsko ali kovalentno vezjo ali z mešanim tipom vezi) plastična deformacija praktično nemogoča. Odsotnost plastičnosti je posledica:

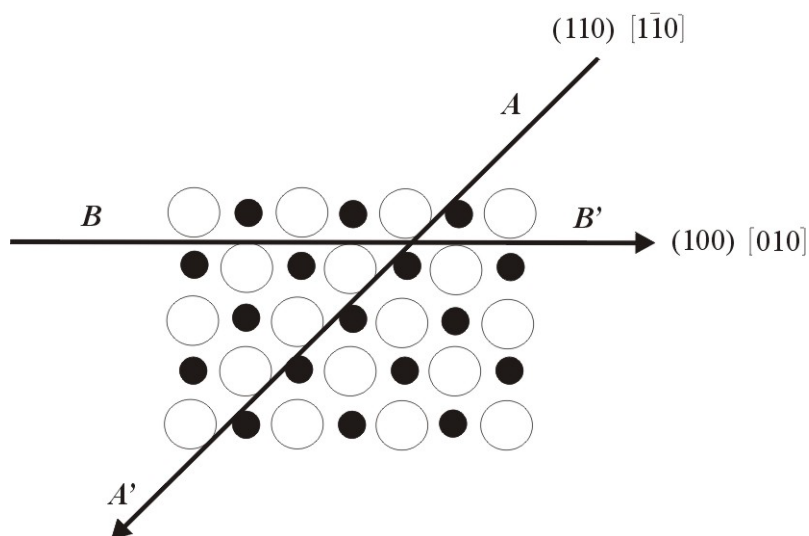
- ionske in kovalentne vezi med atomi oziroma ioni,
- usmerjenosti kemijskih vezi in neenakomerno porazdeljenih negativnih nabojev med gradniki kristalne mreže,
- prisotnosti defektov v mikrostrukturi (zaradi velikih koncentracij napetosti na ustjih teh defektov se material zlomi, še preden pride do plastične deformacije),
- majhnega števila drsnih sistemov, zaradi česar se na mejah zrn pojavijo razpoke.

Obstajajo pa tudi izjeme, kot je na primer plastična glina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ki je mehka in se lahko preoblikuje zaradi šibkih sekundarnih vezi med plastmi, v katerih delujejo močne ionsko-kovalentne vezi med atomi. Plastičnost gline je odvisna od količine vode. Če je vode premalo, se glina kruši, če jo je preveč, pa teče in se ne da oblikovati. Potrebno količino vode določimo z metodo po Pfefferkornu. Pri tem stiskamo s predpisano silo vzorec gline z znano količino vode in merimo spremembo višine vzorca. Ustrezna je tista količina vode v glini, pri kateri se pri stiskanju spremeni višina vzorca za faktor 3,3.

Pri keramičnih materialih (z večinsko ionsko vezjo) poteka mehanizem plastične deformacije podobno kot pri kovinah, tj. z drsenjem dislokacij. Ob tem je treba upoštevati, da so v keramiki dislokacije bolj zapletene in je na voljo manj drsnih ravnin oziroma sistemov. Zaradi električnega naboja ionov se lahko dislokacije kot vrinjene ravnine pojavljajo le v parih, drsenje pa ni možno po tistih ravninah, na katerih bi prišlo pri pomiku

dislokacije do položaja, ko bi bili ioni nad in pod drsno ravnino istega predznaka (ravnina BB' na sliki 2.6). V tem primeru bi prišlo do velikih odbojnih sil med gradniki kristalne mreže na obeh straneh ravnine in posledično do dekohezije oziroma zloma.

Kot je poznano iz teorije, lahko nastopi plastično tečenje ($\Delta V=0$) pri polikristalnih materialih le tedaj, ko se v vsakem poljubno orientiranem kristalnem zrnju aktivira najmanj pet neodvisnih drsnih sistemov (posamezno zrno se lahko pri plastični deformaciji deformira le v skladu z deformacijo okoliških zrn). Ker imamo v keramičnih materialih malo drsnih sistemov, so posledično tudi možnosti za aktiviranje petih neodvisnih drsnih sistemov v vsakem posameznem zrnju zelo majhne. Pri polikristalni keramiki bi zato na prehodu iz elastičnega v plastično stanje prišlo do dekohezije na mejah zrn oziroma do nastanka praznega prostora ($\Delta V \neq 0$). Pri nadaljnjem obremenjevanju bi tak defekt zrasel v razpoko kritične velikosti, ki bi povzročila zlom. Dejansko pa se seveda keramični materiali zaradi koncentracij napetosti na defektih zlomijo že v elastičnem področju, še preden doseže imenska napetost vrednost napetosti tečenja.



Slika 2.1.6: Drsne ravnine v ionski keramiki.

Pri kovalentnih kristalih je vez med atomi usmerjena. S prekinitvijo kovalentne vezi med dvema atomoma v keramičnem kristalu ni možnosti za ponovno vzpostavitev te vezi z drugimi atomi. Zato so keramični materiali s kovalentno vezjo, tako mono- kot tudi polikristali, zelo krhki.

Plastična deformacija pri **amorfni keramiki** pa ne poteka z drsenjem dislokacij (nimamo urejene zgradbe), ampak z viskoznim tečenjem – torej na enak način kot poteka deformacija oziroma gibanje plasti v tekočinah. Hitrost deformacije je pri tem premosorazmerna zunanji napetosti. Pod vplivom strižne napetosti drsijo atomi oziroma

ioni v posameznih plasteh eden glede na drugega in pri tem zvezno prekinjajo ter ponovno tvorijo medatomske vezi. Pri tem predstavlja viskoznost tečenja merilo odpornosti nekristalnih (amorfni) materialov na deformacijo. Definirana je z izrazom:

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}} \quad (2.1.23)$$

kjer je τ strižna napetost, dv sprememba v hitrosti gibanja plasti z razdaljo od zgornje plasti, na katero delujemo s silo F , in dy razdalja od zgornje plasti. Viskoznost kaže sposobnost snovi za prenos gibalne količine med plastmi (kot posledica delujočih medatomskih oziroma medmolekulskih vezi) pri delovanju strižne napetosti. V amorfni snoveh je deformacija odvisna od prenosa napetosti med posameznimi plastmi in od hitrosti drsenja posameznih plasti.

2.1.3 Mehanske lastnosti polimernih materialov

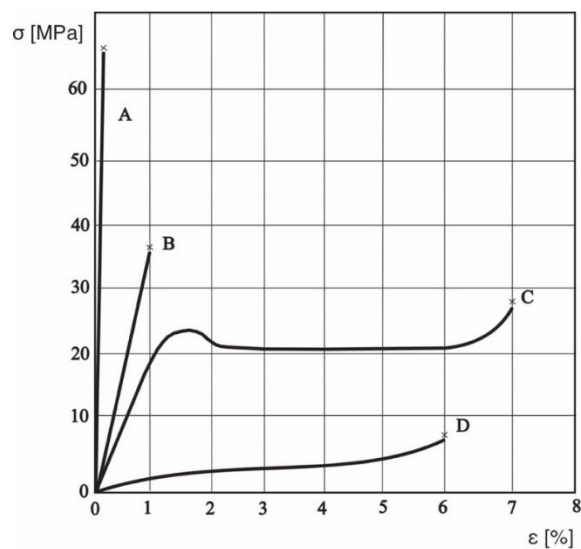
Pri polimernih materialih opisujemo mehanske lastnosti z enakimi parametri kot pri kovinah ali keramiki (E , σ_m , duktilnost, žilavost ...). Posebnost teh materialov pa je, da so mehanske lastnosti zelo odvisne od temperature, hitrosti deformacije in okolice (atmosfera, organskih topil ...). V kvantitativnem smislu pa lahko s primerjalno analizo ugotovimo, da so mehanske lastnosti polimernih materialov za 10- do 100-krat slabše kot pri kovinskih in keramičnih materialih.

Glede na mehanske lastnosti lahko razdelimo polimerne materiale v tri glavne skupine. Za vsako je značilna specifična oblika krivulja $\sigma - \epsilon$ (**slika 2.1.7 a**):

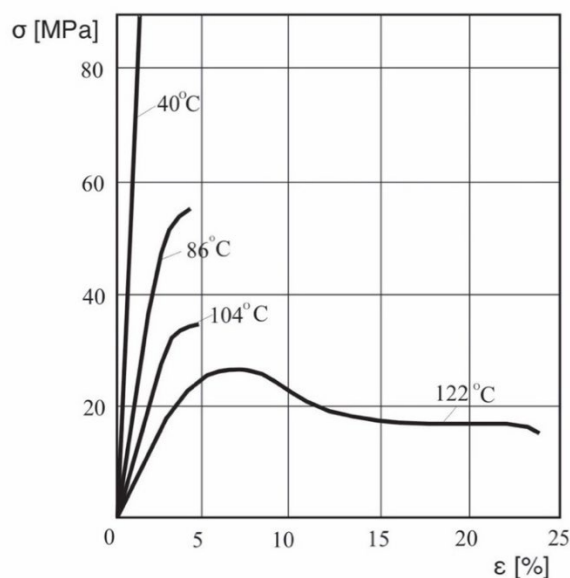
- I. Skupina (krivulja A na **sliki 2.1.7 a**): **Krška, monokristalna polimerna vlakna**, ki se pretrgajo pri zelo visokih napetostih in se odlikujejo z najvišjimi moduli med polimernimi materiali. Posledično so raztezki teh materialov pri prelomu zelo majhni.
- II. Skupina (krivulja B na **sliki 2.1.7 a**): **Amorfni, zamreženi polimerni materiali (duroplasti)**, za katere je značilen visok modul elastičnosti. Običajno se zlomijo že v elastičnem področju ali pa pri majhni plastični deformaciji in kažejo značaj krhkih materialov. Raztezki pri zlomu dosežejo le nekaj odstotkov.
- III. Skupina (krivulja C na **sliki 2.1.7 a**): **Duktilni polimerni materiali (amorfni ali delno kristalinični termoplasti)**, ki imajo krivuljo $\sigma - \epsilon$ podobne oblike kot kovinski materiali. Elastična deformacija se zaključi z izrazito napetostjo tečenja, material pa se zlomi v plastičnem področju. Pri polimernih materialih je eksponent

deformacijskega utrjanja v plastičnem področju majhen. Do porušitve pride, ko napetost preseže kohezivno trdnost.

IV. Skupina (krivulja D na **sliki 2.1.7 a**): **Viskoelastični polimerni materiali (zamreženi elastomeri)**, katerih glavna značilnost so veliki raztezki v elastičnem področju pri relativno majhnih obremenitvah. Ko je napetost v elastičnem področju dovolj velika, se prelomijo brez plastične deformacije. Elastični raztezek lahko doseže pri teh materialih vrednosti tudi do 1000 %.



a)



b)

Slika 2.1.7: Krivulja $\sigma - \varepsilon$ za tri glavne skupine polimernih materialov (a) ter prikaz temperaturne odvisnosti mehanskih lastnosti polimetilmetakrilata PMMA (b).

Mehanske lastnosti polimernih materialov so močno odvisne od temperaturnih sprememb že pri običajnih temperaturah okolice ($\sim 20^\circ\text{C}$). Z višanjem temperature modul elastičnosti in natezna trdnost močno padata, zelo pa se spremenita plastičnost in duktilnost (**slika 2.17 b**). Hitrost deformacije pa ima prav obraten vpliv na mehanske lastnosti kot temperatura. Z višjo hitrostjo obremenjevanja namreč naraščata modul elastičnosti in natezna trdnost, plastičnost in duktilnost pa se zmanjšata.

Pod vplivom zunanje sile se lahko duroplasti odzovejo le kot elastični material, termoplasti z elasto-plastično deformacijo ali pa z viskoelastično deformacijo, elastomeri pa z elastično in viskoelastično deformacijo. Pri viskoelastičnem obnašanju polimernih materialov deformacija ni odvisna le od zunanje obremenitve, ampak tudi od časa njenega trajanja. Kako se bo termoplast odzval na delovanje zunanje sile, je torej odvisno od mnogih vplivnih dejavnikov (kemijska sestava, zgradba polimera, temperatura, hitrost deformacije itd.).

Elastična deformacija v polimernih materialih izvira iz dveh mehanizmov. Delujoča napetost povzroči, da se najprej začnejo konformacijske spremembe, za tem pa se razklopčijo segmenti makromolekulskih verig. Te spremembe so povezane z zmanjšanjem entropije in niso linearno odvisne od napetosti – govorimo o **entropijski elastičnosti**. V materialu z razklopčičenimi verigami poteka nadaljnja elastična deformacija s spremembo valenčnih kotov med kovalentno vezanimi atomi. To so reverzibilne spremembe medatomskih razdalj in valenčnih kotov kovalentnih vezi – **energijska elastičnost**.

Ko napetost popusti, energijska elastičnost takoj izgine. To je podobno kot pri kovinah in keramiki, ki se prav tako elastično deformirajo zaradi raztegovanja kovinskih, ionskih ali kovalentnih vezi (povečanje razdalje med atomi). Entropijska elastičnost pa je ob tem tudi časovno odvisna lastnost, saj se verige po razbremenitvi vrnejo v začetni položaj šele po preteku dovolj časa (od nekaj ur do več tednov). To časovno odvisno ali viskoelastično obnašanje prispeva k nelinearnemu elastičnemu odzivu polimernih materialov. Entropijska elastičnost je za velikostni red do dva večja od energijske.

Pri polimerih, ki sledijo v diagramu $\sigma - \varepsilon$ krivuljam A, B in C (**slika 2.1.7 a**), se pojavlja le energijska elastičnost (majhna zaklobčičenost makromolekul). Polimeri, ki sledijo krivulji D, pa se odzivajo z energijsko in entropijsko elastičnostjo (elastomeri).

Plastična deformacija se pojavi predvsem pri delno kristaliničnih termoplastih, ko napetost preseže napetost tečenja. Pri teh materialih so med kristaliničnimi lamelami in sferoliti vezna področja amorfnе faze. Polimerne verige iz kristaliničnega območja lahko prehajajo v amorfnо področje in naprej znova v kristalinično področje. Trajna deformacija pri teh materialih ni posledica gibanja dislokacij, kot je to pri kovinskih materialih, ampak se gibljejo segmenti verig, ki se raztegnejo, rotirajo, drsijo in razpletajo ter tako povzročijo trajno deformacijo. Za krivulje v plastičnem področju sta značilna padec napetosti po doseženi napetosti tečenja in nizka stopnja utrjanja med plastično deformacijo.

Ob začetku plastične deformacije so verige v amorfnі fazi zaklobčičene. Ko je napetost dovolj velika, se te začnejo razpletati in raztezati. Na preizkušancu nastane vrat (angl. necking) in dejanska napetost na tem mestu se poveča, kar omogoča nadaljnje drsenje verig (padec inženirske napetosti v diagramu $\sigma - \epsilon$). Potem ko postanejo verige skoraj vzporedne (verige so se približale ena k drugi in uredile – kristalizacija), se jakost Van der Waalsove vezi med njimi poveča in za nadaljnjo deformacijo je potrebna višja napetost – utrjanje (**slika 2.1.8**). Plastična deformacija pri delno kristaliničnih termoplastih poteka torej s pomočjo dveh osnovnih mehanizmov:

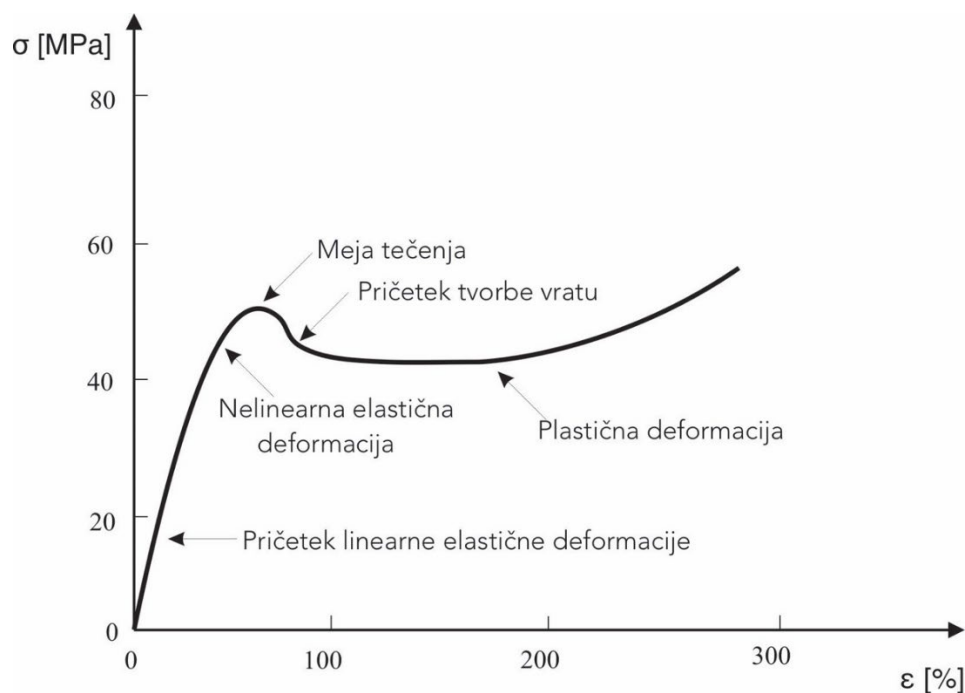
- razklobčičenje zvitih makromolekulskih verig,
- drsenje makromolekulskih verig.

Z vidika strukturnih sprememb v materialu lahko celoten potek plastične deformacije razdelimo na več stopenj (**slika 2.1.9**). V začetku natezne obremenitve se razklobčičijo makromolekulske verige v amorfnem področju (**slika 2.1.9b**). Zatem se kristalinična področja z lamelami poravnajo v smeri natezne obremenitve (**slika 2.1.9c**). V nadaljevanju drsijo kristalinični segmenti relativno eden glede na drugega in lamele se prelomijo v manjše, dokler ni material sestavljen iz majhnih kristalnih segmentov, povezanih s segmenti polimernih verig, ki so usmerjeni v smeri delovanja zunanje natezne obremenitve. Kristalna področja tako spremenijo obliko in postanejo orientirana v smeri delujoče napetosti. Z naraščajočo napetostjo se vezne verige razpletejo in pretrgajo. Preizkušaneц se poruši.

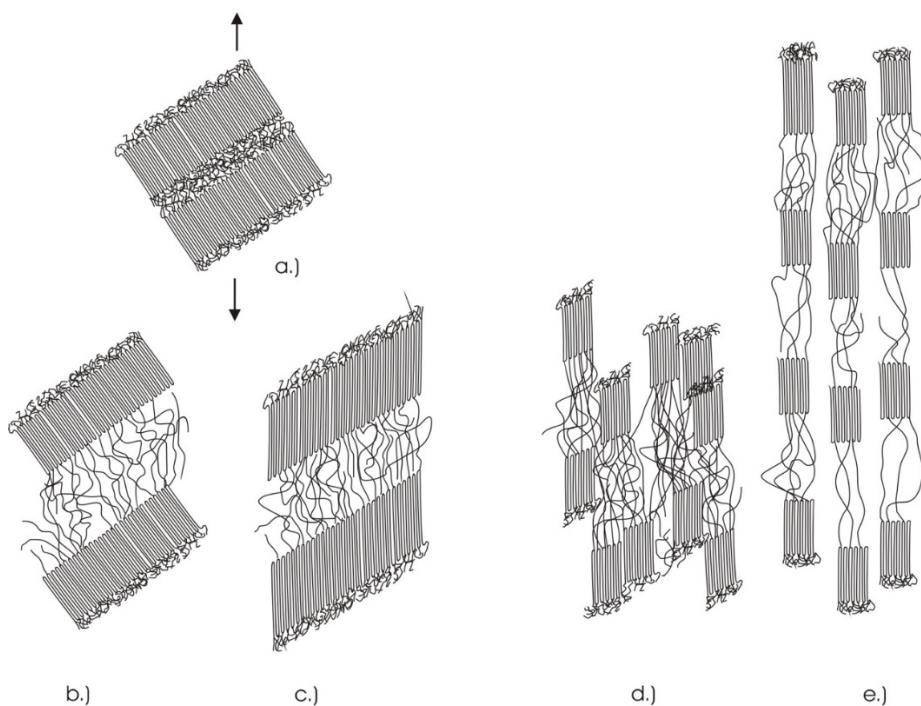
Trdnost lahko pri delno kristaliničnih polimerih izboljšamo s povečanjem prostorninskega deleža kristaliničnih področij, s povečanjem stopnje intra- in intersferolitnega prepletanja, z višjo molsko maso in z deformacijskim utrjanjem. Matematično lahko odvisnost natezne trdnosti od molske mase makromolekul za mnoge polimerne materiale zapišemo z izrazom:

$$\sigma_m = \sigma_\infty - \frac{A}{\bar{M}_n} \quad (2.1.24)$$

kjer je A konstanta in σ_∞ natezna trdnost polimernega materiala pri neskončno veliki molski masi makromolekul.



Slika 2.1.8: Krivulja $\sigma-\varepsilon$ za najlon-6,6 (poliamid), tipičen termoplastičen polimer.

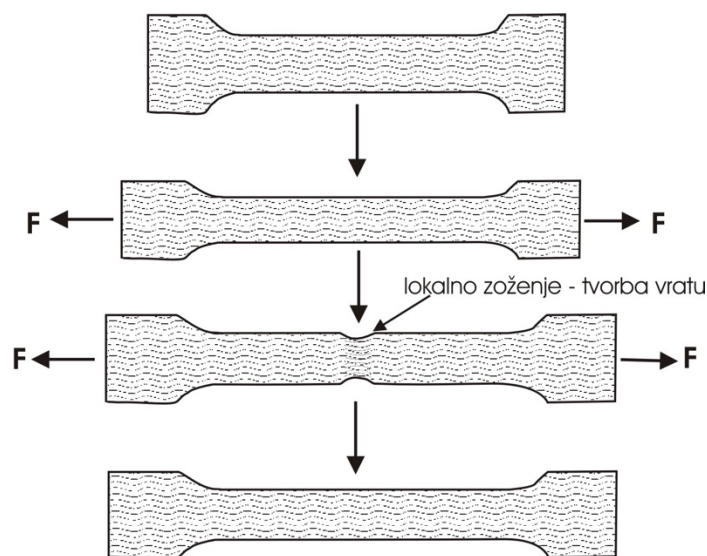


Slika 2.1.9: Prikaz poteka plastične deformacije v delno kristaliničnem termoplastu.

2.1.3.1 Nestabilnost vratu v amorfni polimerih

Pri nateznem preizkusu amornega termoplasta se pri dovolj veliki napetosti v merilnem področju preizkušanca pojavi vrat, ki v nadaljevanju preizkusa izgine. Razložimo ta pojav!

Pojav lokalnega zoženja in nastanek vratu vodi v zmanjšanem prerezu do povečanja napetosti. V amornem termoplastu se verige v tem delu poravnajo in polimerne verige tvorijo kristaliničen segment (**slika 2.1.10**). Nastala kristalna zgradba povzroči ojačitev na tem delu in posledično se material v zoženem delu bolj upira nadaljnji deformaciji kot drugod na merilni razdalji. Posledično se preostali deli preizkušanca deformirajo močnejše in dosežejo enak premer kot vrat – ki zato izgine!



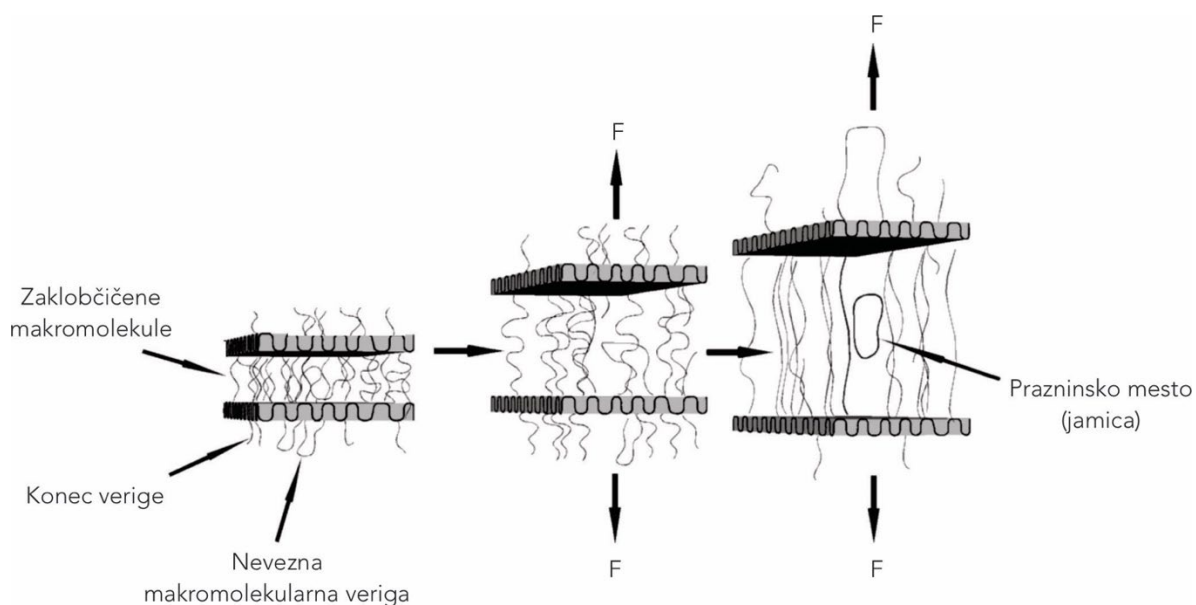
Slika 2.1.10: Pojav in izginjanje lokalnega zoženja pri nateznem preizkusu amornega termoplasta.

2.1.3.2 Nastajanje jamic v termoplastih (angl. crazing)

Jamice (prazninska mesta) v termoplastih nastajajo lokalno v tistih področjih materiala, kjer poteka plastična deformacija v smeri, ki je pravokotna na smer delujoče napetosti. Takšna lokalna oblika plastične deformacije (crazing) poteka torej na področju, kjer je prisotno hidrostatsko natezno napetostno stanje, tvorba mest z manjšo gostoto pa ima za posledico znatno povečanje volumna. Jamice se običajno kažejo kot mikrorazpokam podobne entitete z iniciacijo na površini preizkušanca in so orientirane pravokotno na natezno os. To so področja, kjer je v polimernem materialu prišlo do kavitacije in nastala jamica še ni prava razpoka. So pa to področja v materialu, kjer lahko pozneje nukleirajo razpoke, ki vodijo do zloma. Nastanejo pri napetostih v elastičnem področju (običajno pri

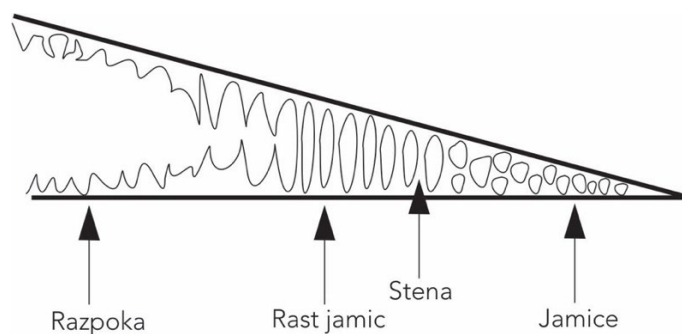
$\frac{1}{2} \sigma_y$), vendar njihov nastanek ne povzroči spremembe naklona krivulje σ - ϵ . V popolnoma amorfni termoplasti povzročijo jamice motnost v materialu, kar se na makroskopskem nivoju opazovalcu zdi kot razpoka. Kot smo že omenili, to področje še ni razpoka, saj se v materialu delujoče notranje sile še vedno prenašajo tudi prek tega področja.

Slika 2.1.11 prikazuje mehanizem nastanka jamic v delno kristaliničnem termoplastu. Proces je podoben že prej opisanemu mehanizmu plastične deformacije, vendar ta proces poteka pri manjših napetostih (v elastičnem področju) in traja dalj časa. Zaradi napetosti se segmenti makromolekularnih verig med kristaliničnimi lamelami raztegnejo in razklobčijo. Aditivi v polimernem materialu in atmosferski vplivi znižajo temperaturo steklastega prehoda amorfni področij in pospešujejo razklobčičenje. Ko se verige razklobčijo, se kristalinične lamele razmaknejo in v amorfni segmentih lahko nastanejo jamice, ki jih ločijo med seboj poravnana vlakna. Podobno je tudi pri popolnoma amorfni termoplasti, le da tam ni kristaliničnih delov.



Slika 2.1.11: Tvorba jamic v delno kristaliničnem polimernem materialu.

Nastajanje jamic v materialu lahko vodi do krhkega preloma polimera (slika 2.1.12). Ko jamice v materialu rastejo, so na koncu med seboj ločene le še z zelo tankimi segmenti raztegnjenih verig. Nadaljnja rast jamic zaradi delovanja napetosti privede do pretrganja verig v segmentih med prazninami (stenami) in posledično do nastanka razpoke. Rast jamic poveča napetost na njihovem vrhu in ustvarja na teh mestih nove jamice. Njihova rast je podobna rasti razpok v kovinskih materialih in omogoča nastanek razpoke. Ko ta doseže kritično velikost, ki ji omogoča hitro širjenje, pride do preloma.



Slika 2.1.12: Nastanek razpoke s tvorbo in rastjo jamic.

2.2 Mehanizem elastične deformacije

Ko je material obremenjen, se lahko odzove z:

- **reverzibilno** deformacijo (telo po razbremenitvi zavzame dimenzije, ki jih je imelo pred obremenitvijo – **elastična deformacija**),
- **ireverzibilno** deformacijo (trajna sprememba oblike **plastična deformacija**),
- **porušitvijo** (razdelitev materiala na dva ali več delov in nastanek novih zunanjih, prostih površin).

Pri elastični deformaciji se lahko spremenita tako oblika (distorzija) kot prostornina (dilatacija), medtem ko se pri plastični deformaciji spremeni le oblika, prostornina pa ne, saj velja zakon o konstantnosti volumna.

2.2.1 Definicija in fizikalne osnove

Sposobnosti materiala, da zadrži prvotno obliko pri obremenjevanju, je odvisna od elastičnega modula E , strižnega modula G in modula stisljivosti K .

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

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.2.1)$$

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

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.2.2)$$

Oba modula sta povezana z izrazom:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.2.3)$$

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

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

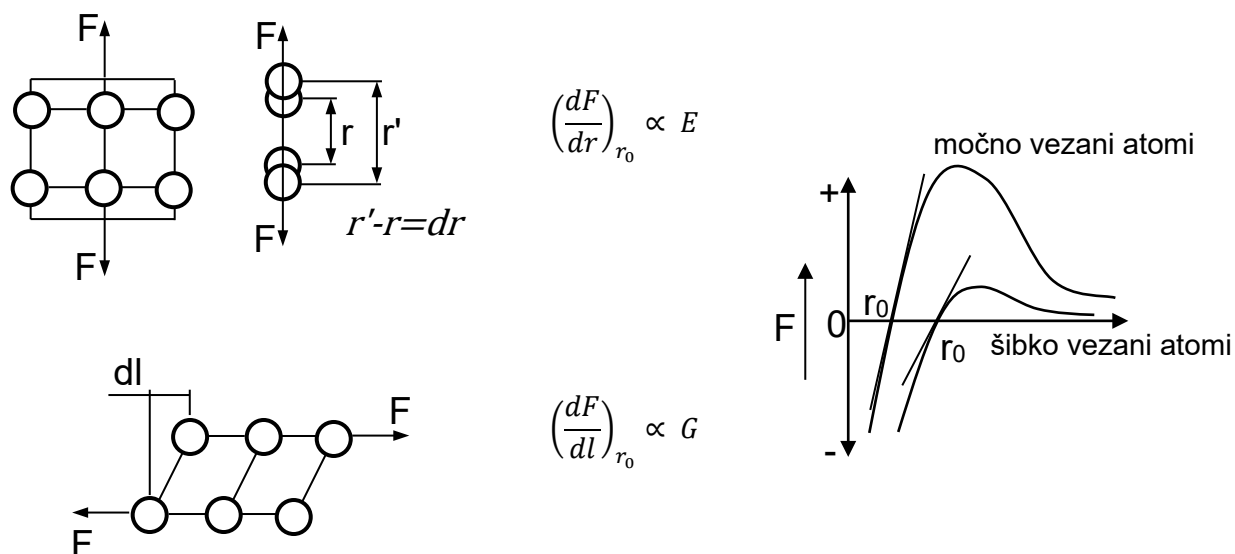
$$p = -K \frac{\Delta V}{V} \quad (2.2.4)$$

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

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

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

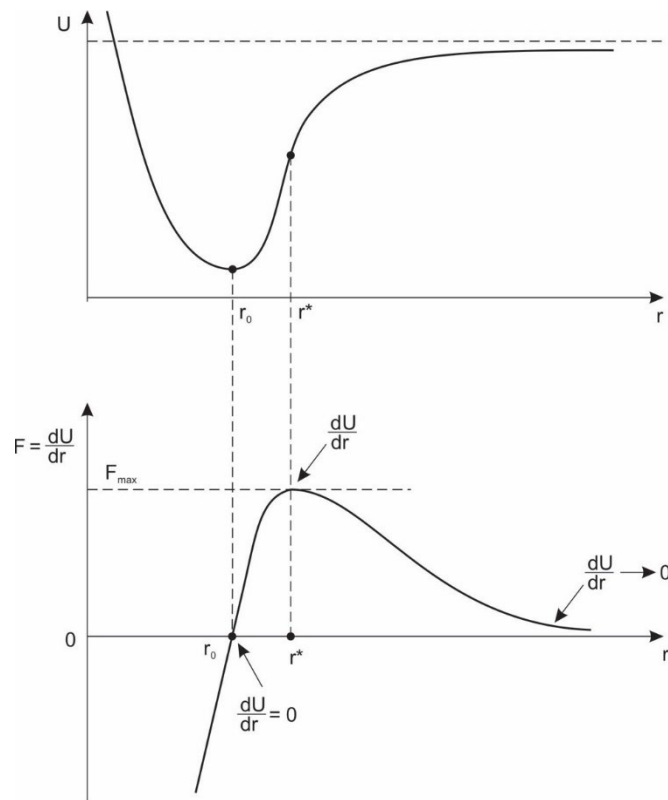
Na atomskem nivoju se makroskopska elastična deformacija manifestira kot majhen odmik atomov od njihove ravnovesne lege, kar povzroči spremembo v delovanju medatomskih sil. Elastični modul zato predstavlja mero odpornosti za razmik sosednjih atomov oziroma nam podaja silo (dF), ki je potrebna, da razmaknemo atome v kristalu za majhno razdaljo (dr). To pomeni, da je modul elastičnosti proporcionalen naklonu krivulje v diagramu $F - r$ (*medatomska sila – razdalja med atomi*) pri majhnih odmikih od ravnotežnega položaja atomov (linearen del krivulje na **sliki 2.2.1**).



Slika 2.2.1: Definicija modulov na atomskem nivoju.

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

Ker je elastična deformacija povezana z majhnimi odmiki atomov iz mirovne lege, lahko modul elastičnosti izrazimo tudi v odvisnosti od sile, ki deluje med atomi, oziroma z jakostjo kemijske vezi. Na **sliki 2.2.2** sta podana diagrama, ki kažeta, kako se spreminja sila med atomoma F_n oziroma energija sistema dveh atomov U v odvisnosti od medsebojne razdalje r . Vidimo, da je $F_n = 0$ pri ravnotežni oddaljenosti r_0 . Zaradi delovanja zunanje sile F_z pa se lahko v primeru, ko je ta pozitivna (natezna napetost σ_n), razdalja med atomi poveča na $r = r_0 + x$. Medatomske privlačne sile postanejo zato večje od odbojnih ($F_n > 0$). Ob prenehanju delovanja zunanje obremenitve se atomi zaradi teh privlačnih sil vrnejo v svoje ravnotežne položaje – reverzibilna elastična deformacija.



Slika 2.2.2: Energija sistema dveh atomov v odvisnosti od medsebojne razdalje.

Nasprotno se pri negativni vrednosti σ_n (tlačna napetost) razdalja med atomi zmanjša na $r = r_0 - x$ in kot rezultanta se pojavi negativna odbojna medatomska sila, ki po prenehanju delovanja zunanje obremenitve znova povrne atome na ravnotežno razdaljo – ponovno reverzibilna elastična deformacija.

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

$$F = S_\sigma \int_{r_i}^r dr = S_\sigma \cdot (r - r_i). \quad (2.2.5)$$

Celotno silo, ki deluje med pari atomov na enoto prereza, ko sta ravnini atomov razmaknjeni za razdaljo $dr = (r - r_0)$ (**slika 2.2.3**), lahko definiramo kot napetost σ in jo zapišemo z izrazom:

$$\sigma = N \cdot S_0(r - r_0), \quad (2.2.6)$$

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

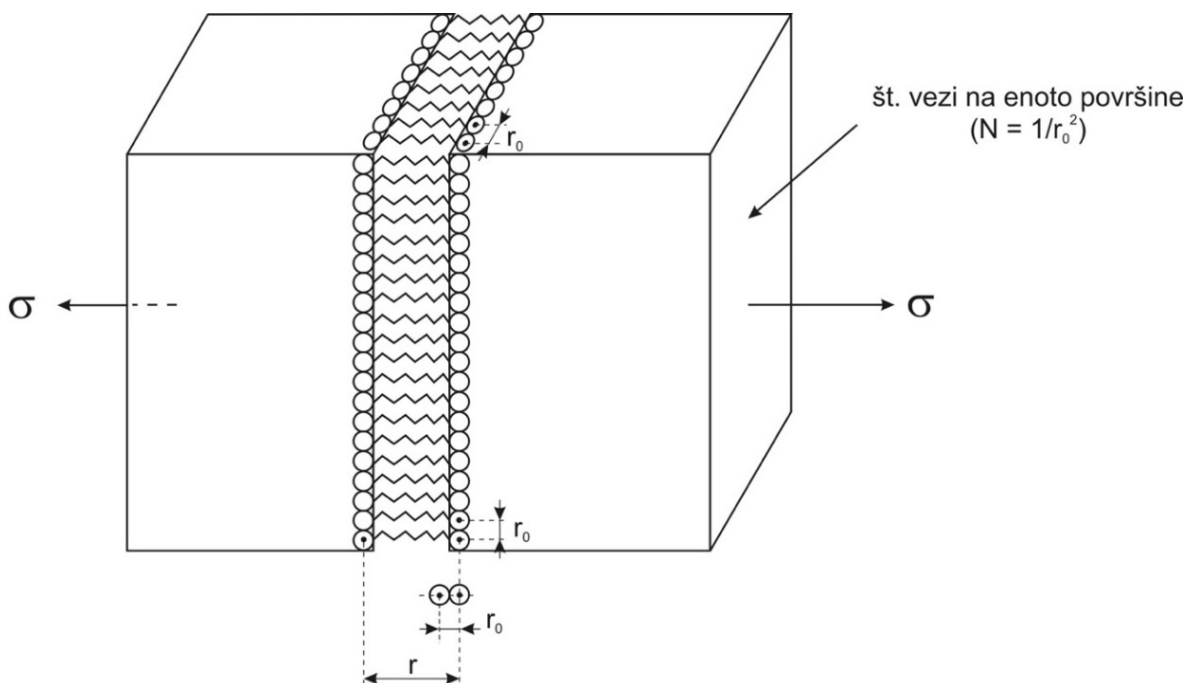
$$\sigma = N \cdot F = \frac{1}{r_0^2} \cdot S_0 \cdot (r - r_0) = \frac{S_0}{r_0} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0} \quad (2.2.7)$$

in ker imamo opravka z majhnimi odmiki atomov iz mirovne lege, je deformacija telesa na **sliki 2.2.2** elastična, tako da ob upoštevanju Hookovega zakona sledi:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = \frac{S_0}{r_0} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0} \quad (2.2.8)$$

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

$$E = \frac{S_0}{r_0} \quad (2.2.9)$$

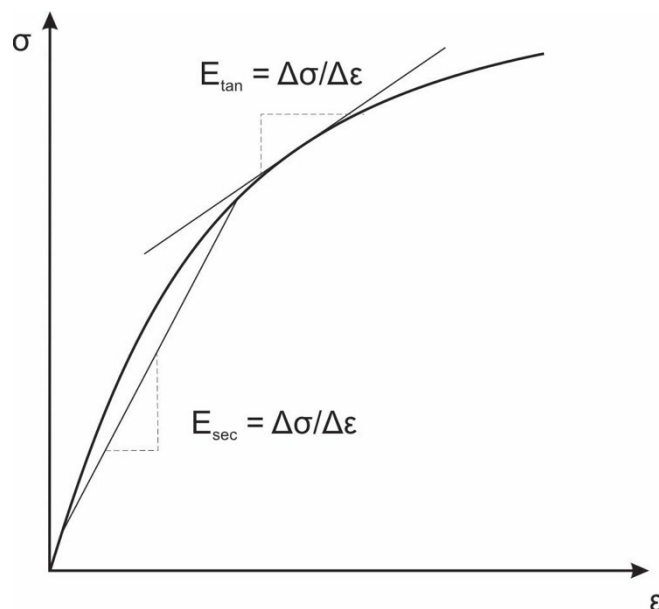


Slika 2.2.3: Model za izračun modula elastičnosti na osnovi jakosti kemijske vezi med atomi.

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

2.2.2 Izračun modula elastičnosti

Za meritev modula elastičnosti lahko uporabimo mehanske preizkuse. Pri kovinskih materialih, kjer je krivulja v diagramu $\sigma - \varepsilon$ v elastičnem delu dokaj linearna, lahko modul elastičnosti določimo z naklonom premice ($E = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$). Pri številnih drugih materialih pa imamo večja ali manjša odstopanja od linearosti. V takšnih primerih lahko določimo modul elastičnosti s tangentno (α_{tang}) ali s sekantno (α_{sek}) metodo (**slika 2.2.4**).



Slika 2.2.4: Izračun tangentnega in sekantnega modula v diagramu $\sigma - \varepsilon$.

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

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

tehniko izmerimo frekvence nihanja. Modul elastičnosti nato izračunamo s pomočjo enačbe:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3\pi E d^4}{4L^3 M}} \quad (2.2.10)$$

iz katere sledi:

$$E = \frac{16\pi M L^3 f^2}{3d^4} \quad (2.2.11)$$

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

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.2.12)$$

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

2.2.3 Vplivne veličine na modul elastičnosti

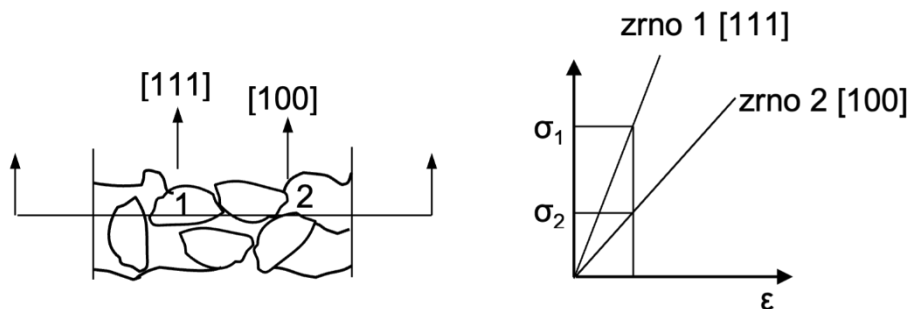
Elastični moduli inženirskih materialov so odvisni od:

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

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

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

Kristalna zrna bakra imajo v odvisnosti od orientacije različne vrednosti modula elastičnosti. V smeri [111] ima modul vrednost $E \approx 190 \text{ GPa}$ in v smeri [100] $E \approx 70 \text{ GPa}$. Pri obremenitvi polikristalnega vzorca Cu so v elastičnem področju napetosti v zrnih, ki so poljubno orientirana, po preseku različne. Ker je raztezek vseh zrn enak, so zrna, ki so orientirana tako, da imajo v smeri obremenitve večji modul elastičnosti, obremenjena z višjimi napetostmi od povprečne zunanje obremenitve oziroma od zrn, ki imajo v smeri obremenitve manjši modul elastičnosti (slika 2.2.5).



Slika 2.2.5: Spreminjanje modula E v odvisnosti od orientacije kristalnega zrna.

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

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

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

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

Vrednosti modula elastičnosti pri materialih obsegajo zelo široko področje od vrednosti za diamant, ki je material z najvišjo togostjo 1000 GPa, do gume in termoplastov z $E \sim 0,01$ GPa. Nekaj primerov je podanih v **tabeli 2.2.1**.

Elastičnost polimernih materialov je precej drugačna kot pri kovinskih materialih. Glavne razlike so:

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

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

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

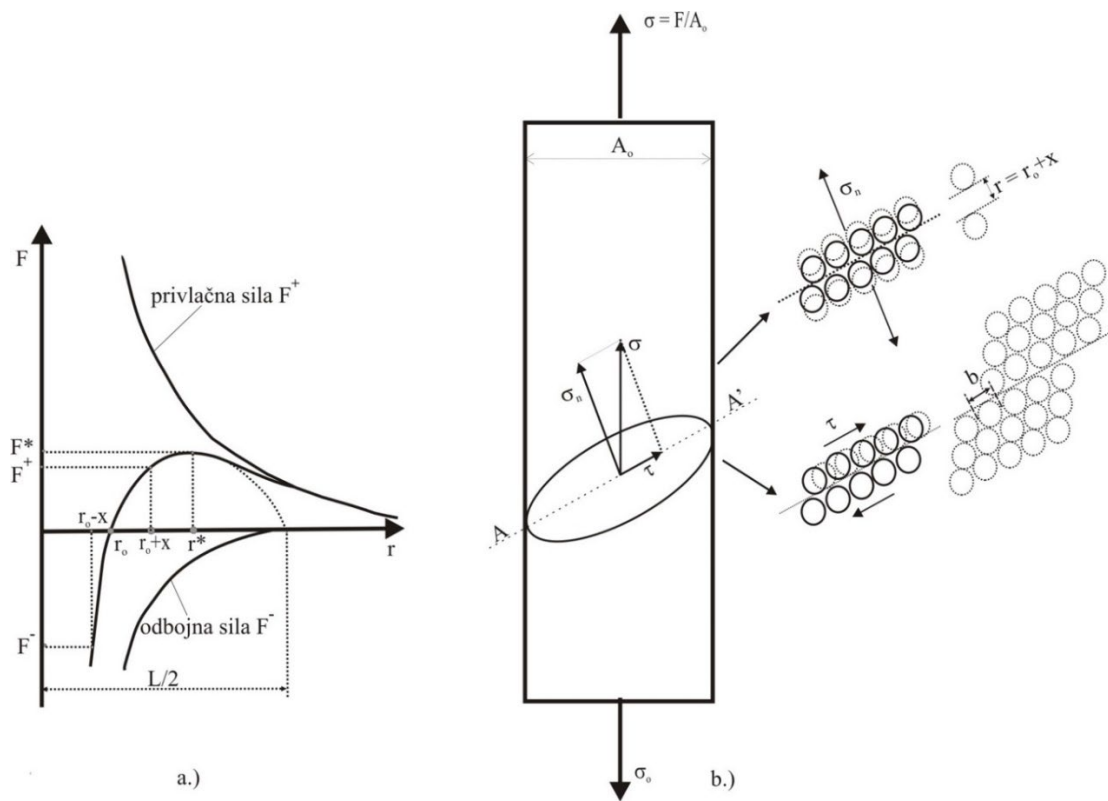
Tabela 2.2.1: Vrednosti modulov elastičnosti izbranih materialov.

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

2.3 Kohezivna in strižna trdnost

V kristalni mreži inženirskega materiala se nahajajo atomi v ravnotežnih legah na razdalji r_0 , na kateri sta privlačna sila med atomi, ki je Coulombove narave, in odbojna sila, ki je posledica Paulijevega izključitvenega principa, izenačeni (**slika 2.3.1a**). Enako krivuljo dobimo tudi za notranje napetosti, saj je ploščinska sila oziroma napetost sorazmerna s silo (F/A_0). Ko deluje na material natezna obremenitev, se v poljubni ravnini AA', ki leži pod kotom napram ravnini A₀ (glavna ravnina), pojavita normalna σ_n in strižna komponenta napetosti τ (**slika 2.3.1b**). Majhni odmiki atomov od mirovne lege, ki jih povzročita ti dve napetostni komponenti, rezultirajo v elastični deformaciji. Veliki odmiki atomov v smeri normale na ravnino AA', ki jih povzroči natezna komponenta napetosti, vodijo do zloma materiala (kohezivna trdnost), medtem ko imajo veliki odmiki v smeri

delovanja strižne komponente napetosti za posledico plastično deformacijo (strižna trdnost).



Slika 2.3.1: Sila med atomoma v odvisnosti od medsebojne razdalje(a) in napetosti v poljubni kristalni ravnini zaradi delovanja zunanje sile F (b).

V nadaljevanju bosta najprej nekoliko podrobneje predstavljeni teoretična in dejanska kohezivna trdnost, v nadaljevanju pa še teoretična in dejanska strižna trdnost. Pri izpeljavi enačb za teoretično kohezivno in teoretično strižno trdnost je uporabljen model idealne kristalne zgradbe, pri obravnavi dejanske kohezivne in strižne trdnosti pa se upošteva realna kristalna zgradba z defekti, zaradi katerih se mehanizem zloma in mehanizem plastičnega tečenja spremenita.

2.3.1 Teoretična in dejanska kohezivna trdnost

Kot smo spoznali v razdelku o mehanizmu elastične deformacije, se ta manifestira z majhnim odmikom atomov od ravnovesne lege, kar povzroči spremembo v delovanju notranjih medatomske sil. Spoznali smo, da elastični modul kaže odpornost na razmik sosednjih atomov oziroma nam podaja silo (F), ki je potrebna, da odmaknemo atome v kristalu za majhno razdaljo (x) (**slika 2.3.1a**).

Dokler so odmiki pri natezni obremenitvi mnogo manjši od r^* , se atomi po prenehanju delovanja zunanje obremenitve vedno povrnejo v prvotno lego. Za te majhne odmike x velja Hookov zakon:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \left(\frac{r-r_0}{r_0} \right) = \frac{E \cdot x}{r_0} \quad (2.3.1)$$

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

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

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin \left(\frac{2\pi \cdot x}{\lambda} \right) \quad (2.3.2)$$

pri čemer je σ napetost zaradi trenutne kohezijske sile med atomi, $\sigma_{\max}$ je napetost v trenutku loma, z λ pa označimo navidezno periodo kohezijske sile med atomi pri naraščanju odmika nad r^* , za katero velja $\lambda/2 \approx r_0$. Za majhne odmike x , kjer velja $\sin x \approx x$, lahko enačbo 2.3.2 poenostavimo, izenačimo z enačbo 2.3.1 in dobimo izraz za teoretično kohezijsko trdnost materialov:

$$\sigma = \sigma_{\max} \frac{2\pi \cdot x}{\lambda} = \sigma_{\max} \frac{\pi \cdot x}{r_0} = \frac{E \cdot x}{r_0} \Rightarrow \sigma_{\max} = \frac{E}{\pi} \quad (2.3.3)$$

Tako izračunana vrednost pa je za nekaj redov velikosti večja od eksperimentalno ugotovljenih. Podoben rezultat dobimo tudi, če računamo teoretično kohezijsko trdnost z energijskim modelom.

S **slike 2.3.1a** je razvidno, da je $F = F_{\max}$ pri $x = \lambda/4$, če je λ perioda sinusne krivulje oziroma $\sigma = \sigma_{\max}$ pri $x = \lambda/4$, saj velja enak odnos tudi za napetosti. Delo W , ki je potrebno za zlom, je na enoto prelomne ploskve podano s ploščino pod krivuljo $\sigma - x$ v mejah od $x = 0$ do $x = \lambda/4$.

$$W = \int_0^{\lambda/4} \sigma_{max} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) dx = \sigma_{max} \frac{\lambda}{2\pi} \quad (2.3.4)$$

Iz enačbe 2.3.2 izhaja:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sigma_{max} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (2.3.5)$$

in ker za majhne vrednosti x velja $\cos(2\pi x/\lambda) \approx 1$, se izraz 2.3.4 poenostavi:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sigma_{max} \quad (2.3.6)$$

Za majhne odmike x pa iz enačbe 2.3.1 velja tudi:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \left(\frac{E}{r_0}\right) \quad (2.3.7)$$

Z enačenjem obeh izrazov za $d\sigma/dx$ dobimo:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sigma_{max} = \frac{E}{r_0} \quad (2.3.8)$$

Če iz enačbe 2.3.8 izrazimo $\lambda/2\pi$ in to vstavimo v izraz za delo (2.3.4), dobimo:

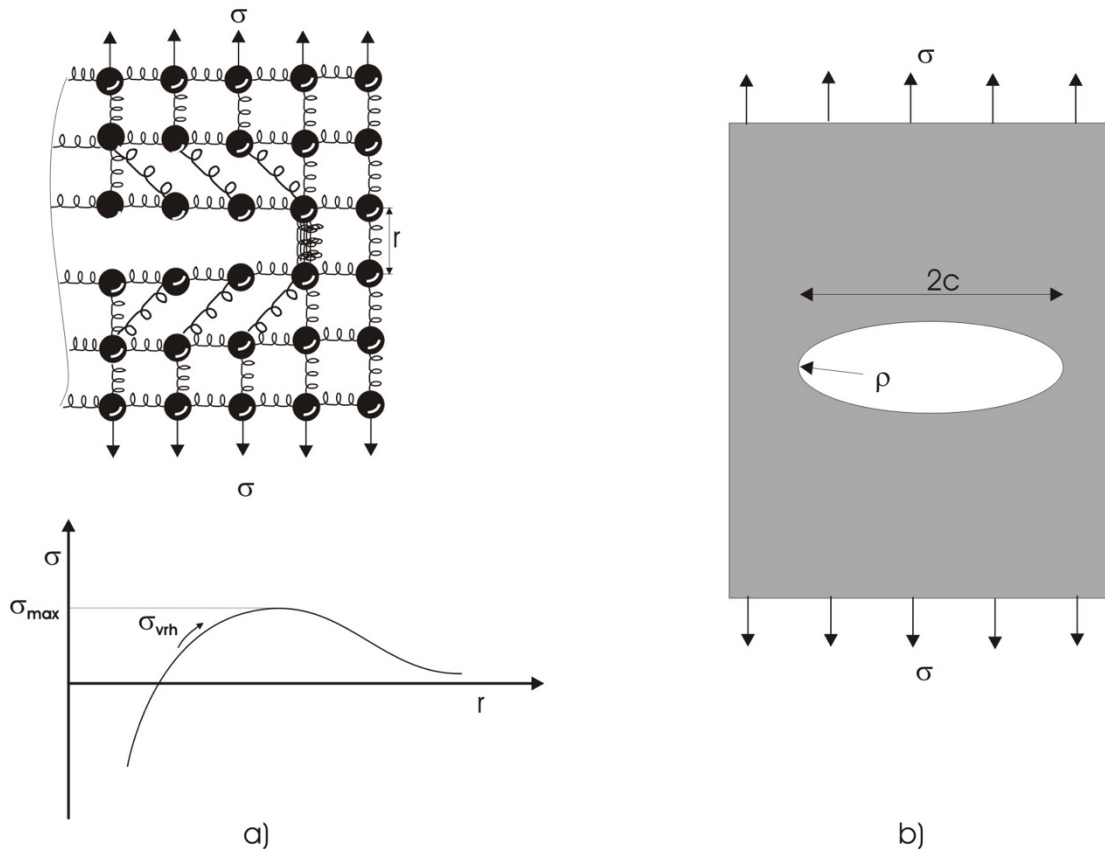
$$W = \frac{(\sigma_{max})^2 r_0}{E} \quad (2.3.9)$$

Pri krhkem zlomu se vloženo delo za pretrganje kemijske vezi med atomi porabi za tvorbo novonastalih površin z energijo 2γ :

$$W = \frac{(\sigma_{max})^2 r_0}{E} = 2\gamma \quad (2.3.10)$$

Tako dobimo z uporabo energijskega modela za izračun teoretične kohezivne trdnosti izraz:

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{r_0}} \quad (2.3.11)$$



Slika 2.3.2: Naraščanje napetosti na vrhu razpoke (a) v materialu z razpoko dolžine $2c$ in krivinskim polmerom ustja razpoke ρ (b).

Če v enačbo 2.3.11 vstavimo vrednosti površinskih energij in ravnotežnih razdalj med atomi za različne inženirske materiale, dobimo za σ_{max} vrednosti v razponu od $E/5$ do $E/10$, kar pa je še vedno prevelika vrednost.

To neujemanje je pripeljalo do hipoteze o obstoju razpok in drugih napak v materialu, ob katerih se koncentrirajo napetosti, zaradi česar je dejanska kohezijska trdnost materialov mnogo nižja od teoretične ($\sigma_{dej} \ll \sigma_{max}$). Na **sliki 2.3.2** imamo prikazano tanko eliptično razpoko dolžine $2c$ in s krivinskim polmerom ρ . Napetost na vrhu razpoke v materialu, ki je obremenjen z napetostjo σ , je približno enaka:

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{r_0}} \quad (2.3.12)$$

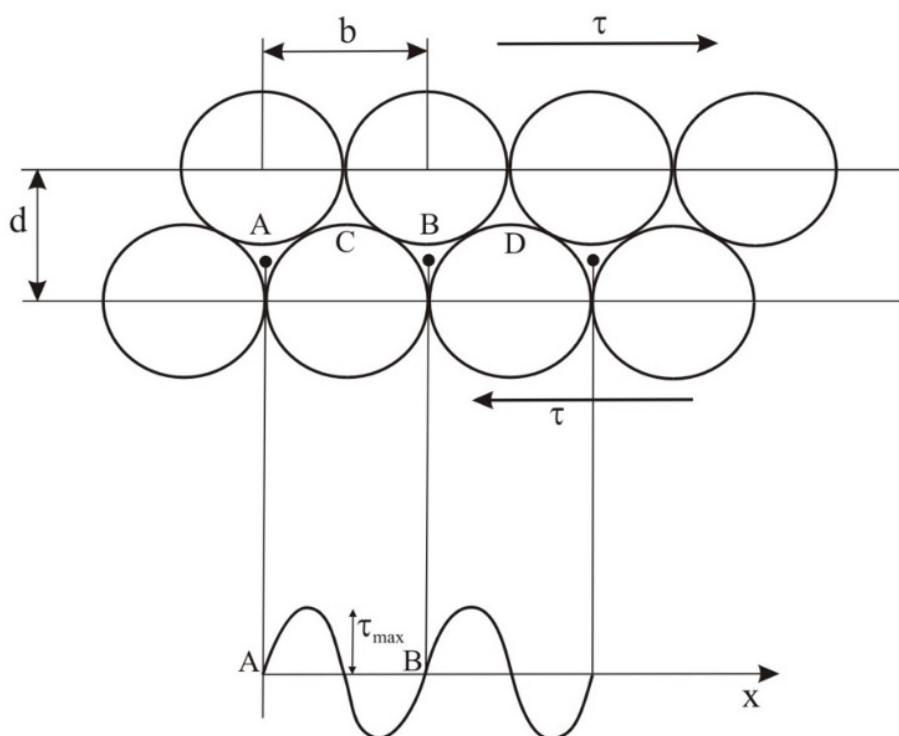
Ko naraste napetost na vrhu razpoke do teoretične kohezijske trdnosti ($\sigma_{vrh} = \sigma_{max}$), se začne razpoka širiti in takrat z zunanjo obremenitvijo dosežemo **dejansko kohezivno trdnost** ($\sigma = \sigma_{dej}$), ki jo lahko tako izrazimo iz enačbe 2.3.12:

$$\sigma_{dej} = \frac{\sigma_{max}}{2} \sqrt{\frac{\rho}{c}} = \sqrt{\frac{E\gamma\rho}{2r_0c}} \quad (2.3.13)$$

2.3.2 Teoretična in dejanska strižna trdnost

Kot smo omenili že v uvodu tega poglavja, lahko dovolj velika strižna komponenta zunanje obremenitve v poljubni kristalni ravnini AA' (**slika 2.3.1**) povzroči velike odmike atomov iz mirovne lege, kar ima za posledico trajno spremembo oblike kristala – plastično deformacijo. Drsenje kristalnih ravnin je pravzaprav glavni, najpogostejši mehanizem plastične deformacije, ni pa edini. Da se namreč tudi dokazati, da lahko trajno spremembo oblike kristalov dosežemo še z nekaterimi drugimi mehanizmi (dvojčenje, plezanje dislokacij, drsenje vzdolž mej zrn), ki pa pridejo do izraza le v specifičnih primerih (nizke in visoke temperature, visoke hitrosti deformacije, kovine z majhnim številom drsnih sistemov). Na primer dvojčenje prevladuje pri nizkih temperaturah, medtem ko sta glavna mehanizma pri visokih temperaturah plezanje dislokacij in drsenje vzdolž mej zrn.

Pri strižnem zdrsu atomskih plasti v kovinski kristalni mreži iz mirovne lege se potencialna energija atomov poveča. Zaradi periodičnosti kristalne mreže je spreminjanje te energije pri drsenju periodična funkcija s periodo mreže b v smeri drsenja. Potrebna sila oziroma kritična strižna napetost, ki je potrebna za takšen premik atoma iz ene v drugo ravnotežno lego, predstavlja **teoretično strižno trdnost** (τ_{max}).



Slika 2.3.3: Model za izračun teoretične strižne trdnosti.

Spreminjanje strižne napetosti v odvisnosti od odmika x v kristalni mreži z drsnim korakom b v smeri drsenja v ravnini AA' je prikazano na **sliki 2.3.3**. Pri premiku iz ravnotežnega položaja A v nov ravnotežni položaj B je strižna napetost sinusna funkcija odmika x , zato lahko to funkcijsko odvisnost zapišemo z enačbo:

$$\tau = A \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (2.3.14)$$

oziroma za majhne x :

$$\tau = A \frac{2\pi x}{b} \quad (2.3.15)$$

Za majhne strižne deformacije x/d velja seveda Hookov zakon:

$$\tau = \frac{Gx}{d} \quad (2.3.16)$$

kjer je G strižni modul. Z izenačenjem izrazov 2.3.15 in 2.3.16 dobimo sorazmernostno konstanto $A = Gb/2\pi d$, in če to vstavimo v enačbo 2.3.14, dobimo izraz:

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi d} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (2.3.17)$$

Iz enačbe 2.3.17 vidimo, da strižna napetost doseže maksimalno vrednost pri $x=b/4$. Ko je atom v drsni ravnini odmaknjen za četrtno drsnega koraka od ravnotežnega položaja A, potrebna sila za nadaljnje pomikanje v nov ravnotežni položaj B ne narašča več in napetost pri $x=b/4$ predstavlja teoretično strižno trdnost:

$$\tau_{max} = \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot d} \sin \frac{\pi}{2} = \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot d} \quad (2.3.18)$$

Če privzamemo, da se razdalja med drsnimi ravninami d in drsni korak b le malo razlikujeta ($b \approx d$) dobimo v prvem približku za teoretično strižno trdnost τ_{max} vrednost:

$$\tau_{max} \approx \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6} \quad (2.3.19)$$

Primerjava teoretične strižne trdnosti z eksperimentalno izmerjenimi vrednostmi pokaže, da so izračunane vrednosti od sto do tisočkrat večje. Podobno kot pri kohezijski trdnosti materiala tudi tukaj ta razlika privede do ideje o obstoju linijskih napak v kristalni mreži – dislokacij, ki omogočajo, da se začne drsenje pri mnogo manjši strižni napetosti kot v

idealni kristalni mreži. Ker je periodičnost kristalne mreže vzdolž dislokacijske črte porušena in je zaradi elastične deformacije kristalne mreže v okolici dislokacije v kristalu že nakopičena elastična energija, zadostuje za premik dislokacije in s tem za začetek drsenja mnogo nižja strižna napetost:

$$\tau_{PN} \approx G \cdot e^{-d/b} \quad (2.3.20)$$

To napetost, potrebno za drsenje dislokacije v kristalu brez drugih defektov, ki je potrebna za premagovanje notranjega trenja kristalne mreže pri gibanju dislokacije, imenujemo Peierls-Nabarrova napetost. V realni mikrostrukturi pa je velika gostota dislokacij (v mehko žarjenem stanju: $\rho_D \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$) in drugih mikrostrukturnih elementov, ki povzročajo napetosti v kristalni mreži oziroma predstavljajo ovire, ki jih morajo dislokacije pri drsenju premagati. V realnem kristalu Peierls-Nabarrova napetost ni več zadostna, da bi dislokacija lahko drsela, saj je napetosti τ_{PN} treba dodati še napetostne prispevke za premagovanje drugih ovir. Kritično strižno napetost, ki je potrebna za drsenje dislokacij v realnem monokristalu in predstavlja **dejansko strižno trdnost monokristala**, lahko torej zapišemo v obliki:

$$\tau_{kr} = \tau_{PN} + \tau_{ra} + \tau_{\rho} + \tau_i + \tau_d \quad (2.3.21)$$

kjer so:

τ_{ra} – dodatek zaradi tujih atomov raztopljenih v kristalni mreži,

τ_{ρ} – dodatek zaradi gostote dislokacij v kristalni mreži,

τ_i – dodatek zaradi izločkov v kristalni mreži,

τ_d – dodatek zaradi disperzoidov v kristalni mreži.

Plastična deformacija se v monokristalu začne takrat, ko dejanska strižna komponenta napetosti τ_d , ki je v opazovani ravnini monokristala rezultat zunanje obremenitve, doseže kritično vrednost τ_{kr} , potrebno za drsenje dislokacij. Pri tem je treba poudariti, da je dejanska strižna napetost v opazovani ravnini monokristala odvisna od orientacije te ravnine napram zunanji obremenitvi. Za drsenje dislokacij je najbolj favorizirana tista ravnina v monokristalu, v kateri se doseže maksimalna dejanska strižna napetost. V nadaljevanju bomo lego te ravnine tudi spoznali.

Analizirajmo odvisnost dejanske strižne napetosti τ_d od lege drsne ravnine glede na zunanjo silo. Na **sliki 2.3.4** je prikazan monokristal ploskovno centrirane kubične kovine, ki je natezno obremenjen. Kristal je orientiran tako, da normala N na drsno ravnino (111) oklepa z zunanjo silo F kot ϕ . V drsni ravnini so vrisane vse tri možne drsne smeri. Kombinacija drsne ravnine in drsne smeri predstavlja drsni sistem. Za naš primer si izberimo drsno smer $[101]$. Komponenta strižne napetosti τ_d v drsni smeri je:

$$\tau_d = \frac{F_d}{A_d} \quad (2.3.22)$$

pri tem je F_d sila v drsni ravnini ($F_d = F \cos \lambda$) in A_d ploščina drsne ploskve. Ker $\phi \neq 0$, ima drsna ploskev obliko elipse s ploščino $A_d = (\pi/4) \times a^2 / \cos \phi$. Z upoštevanjem izrazov za F_d in A_d dobimo za strižno napetost τ_d izraz:

$$\tau_d = \frac{F}{A_0} \cos \lambda \cos \phi \quad (2.3.23)$$

Produkt $\cos \lambda \times \cos \phi$ je Schmidov faktor, od katerega je odvisna velikost strižne napetosti, ki jo v opazovanem drsnem sistemu ustvari zunanja sila (v drsni smeri – ($\cos \lambda$) določene drsne ravnine – ($\cos \phi$)). Očitno je tudi (**slika 2.3.4**), da ima Schmidov faktor vrednost 0 za $\phi = 0^\circ$, ker je tedaj $\cos \lambda = 0$ ($\lambda = 90^\circ$). Pri poljubnem ϕ (poljubna lega drsne ravnine) bo največja vrednost Schmidovega faktorja dosežena takrat, ko bo vsota obeh kotov enaka 90° ($\phi + \lambda = 90^\circ$). Posledično lahko ravnino maksimalnih dejanskih strižnih napetosti določimo z maksimumom funkcije $S_f = \cos \phi \times \cos(90 - \phi)$, to je pri $\phi = 45^\circ$. Torej v ravnini, ki leži pod kotom 45° napram osnovni ravnini (A_0), se pri nateznem preizkusu dosežejo maksimalne dejanske strižne napetosti. Ob upoštevanju, da je $F/A_0 = \sigma_l$ in ker je pri kotu $\phi = 45^\circ$ vrednost Schmidovega faktorja enaka $1/2$ ($S_f = \cos(45) \times \cos(90 - 45) = 1/2$), dobimo iz izraza 2.3.24 odnos med glavno napetostjo σ_l in maksimalno strižno napetostjo τ_d^{max} :

$$\tau_d^{max} = \frac{\sigma_1}{2} \text{ oz. } \sigma_1 = 2\tau_d^{max} \quad (2.3.24)$$

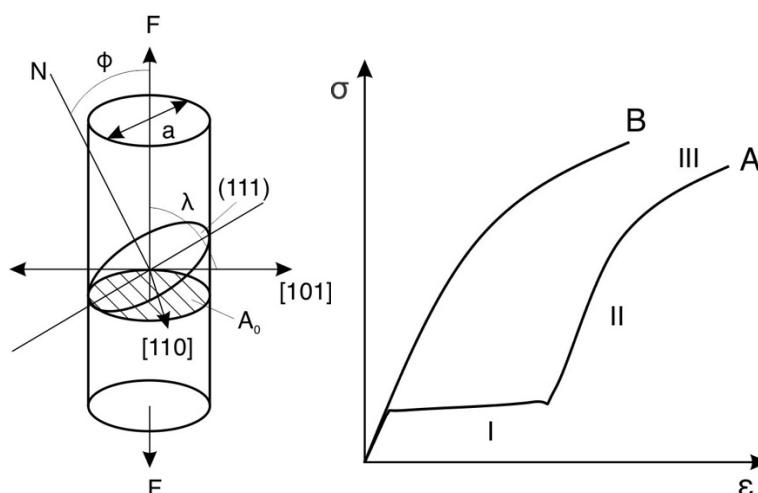
Ko se pri nateznem obremenjevanju začne monokristal plastično deformirati ($\sigma_1 = \sigma_y$), doseže maksimalna dejanska strižna napetost v ravnini pod kotom $\phi = 45^\circ$ kritično vrednost, potrebno za drsenje dislokacij. Torej lahko pogojno enačbo tečenja za monokristal zapišemo v obliki:

$$\sigma_y = 2\tau_{kr} = 2(Ge^{-\frac{d}{b}} + \tau_{ra} + \tau_p + \tau_i + \tau_d) \quad (2.3.25)$$

Če upoštevamo sedaj še odnos med glavnimi in maksimalnimi strižnimi napetostmi za primer triosnega napetostnega stanja ($\tau_d^{max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}$), kjer je σ_1 maksimalna, σ_3 pa minimalna glavna napetost, lahko pogojno enačbo za začetek tečenja pri večosnem napetostnem stanju zapišemo v obliki:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = 2\tau_d^{max} = k \quad (2.3.26)$$

kjer je k strižna napetost tečenja (napetost, pri kateri se začne plastično tečenje pri vzvojnem preizkusu).



Slika 2.3.4: Povezava med zunanjo silo F in kritično strižno napetostjo v drsnem sistemu.

Ko se pri nateznem obremenjevanju monokristal plastično deformira, poteka drsenje posameznih delov kristala in na površini monokristala se pojavijo drsne stopnice oziroma drsne linije. Analiza drsnih linij pokaže, da so te med seboj vzporedne, njihova orientacija pa ne sovpada popolnoma s smerjo maksimalnih dejanskih strižnih napetosti (z ravnino, ki leži pod kotom 45° napram osnovni ravnini), kot so pričakovali na podlagi zgoraj predstavljene analize. Iz tega sledi, da je proces drsenja povezan s kristalno zgradbo materiala in da se drsenje začne na določenih kristalografskih ravninah, za katere pa ni nujno, da popolnoma sovpadajo z lego ravnine maksimalnih strižnih napetosti. Potek deformacije kristala je torej odvisen od orientacije drsnih sistemov v kristalu glede na zunanjo silo. Tudi analiza Peierls-Nabarrove napetosti ($\tau_{PN} = Ge^{-\frac{d}{b}}$) pokaže, da je velikost potrebne strižne napetosti za premagovanje notranjega trenja v kristalni mreži pri gibanju dislokacije odvisna od drsnega sistema, saj se drsni korak b (Bürgersov vektor) in razdalja med drsnimi ravninami (d) spreminjata s spremembo drsnega sistema. Izkaže se, da se najnižje vrednosti potrebne napetosti τ_{PN} dosežejo v najgostejše zasedenih kristalnih ravninah (med ravninami z največjo gostoto atomov so največje razdalje d) in v najgostejše

zasedenih smereh (v teh smereh je najmanjša razdalja med atomi b). S primerno izbiro smeri natezne sile na kristalu lahko dosežemo τ_{kr} na več drsnih sistemih sočasno ali pa se doseže τ_{kr} najprej na enem samem drsnem sistemu.

2.4 Lezenje kovinskih materialov

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

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

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

2.4.1 Vrste lezenja

Po začetni, trenutni deformaciji, ki jo povzroči obremenitev, lahko razdelimo krivuljo na tri različna območja (**slika 2.4.1**):

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

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

Pri nizkih temperaturah T in majhnih napetostih se v kovinskih konstrukcijskih materialih pojavi le tako imenovano **primarno oziroma prehodno lezenje** (poznano tudi

kot α ali logaritemsko lezenje). Časovna odvisnost deformacije je v tem primeru podana z izrazom:

$$\varepsilon = \alpha \cdot \log t. \quad (2.4.1)$$

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

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

$$\varepsilon = \beta \cdot t^{1/3} \quad (2.4.2)$$

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

$$\varepsilon = K \cdot t \quad (2.4.3)$$

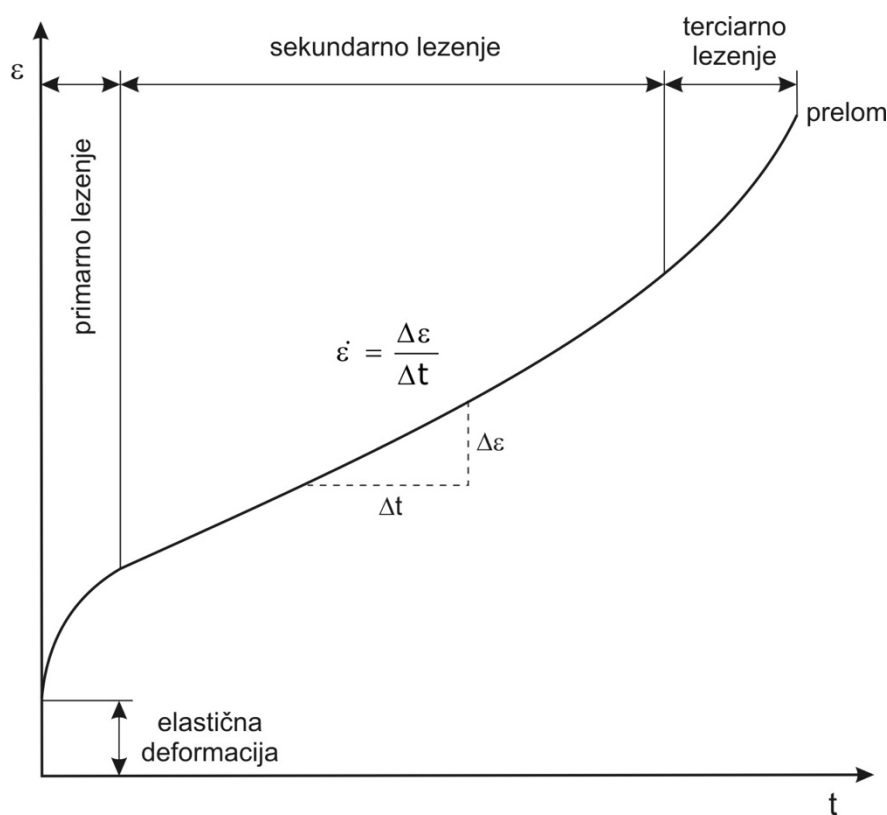
Pri visokih temperaturah, kjer sledi **stacionarno lezenje** prehodnemu lezenju (slika 2.4.2), je časovna odvisnost deformacije podana z izrazom:

$$\varepsilon = \beta \cdot t^{1/3} + K \cdot t \quad (2.4.4)$$

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

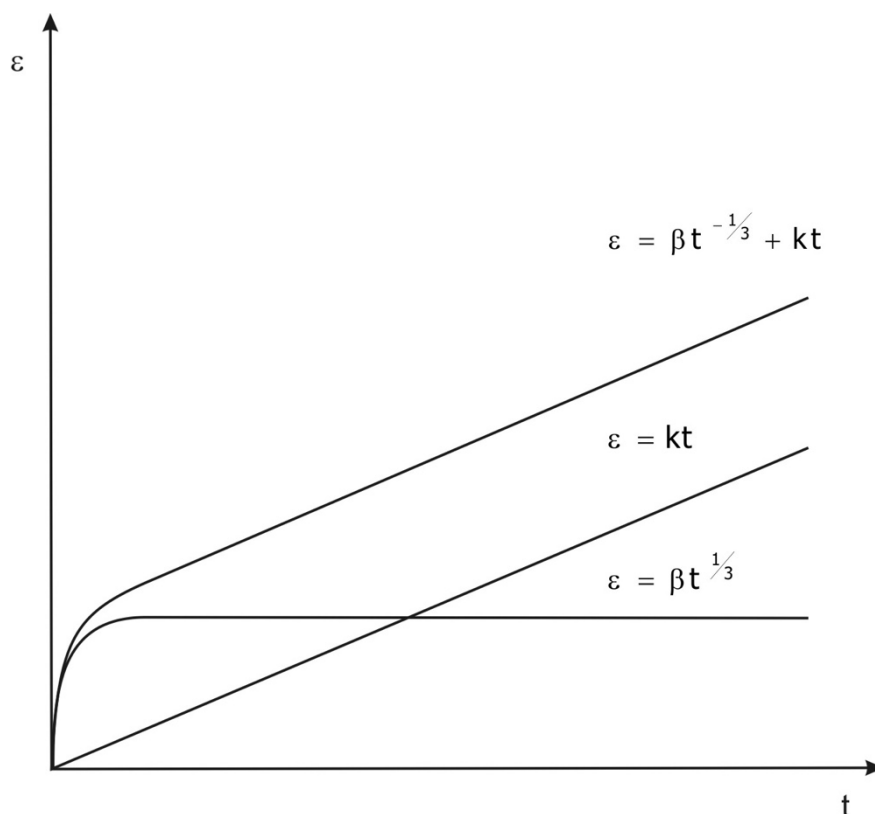
$$\dot{\varepsilon} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^m \exp \left(-\frac{Q_L}{kT} \right), \quad (2.4.5)$$

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



Slika 2.4.1: Krivulja lezenja.

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



Slika 2.4.2: Časovna odvisnost ϵ pri visokih temperaturah.

2.4.2 Mehanizmi lezenja in materiali, odporni proti lezenju

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

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

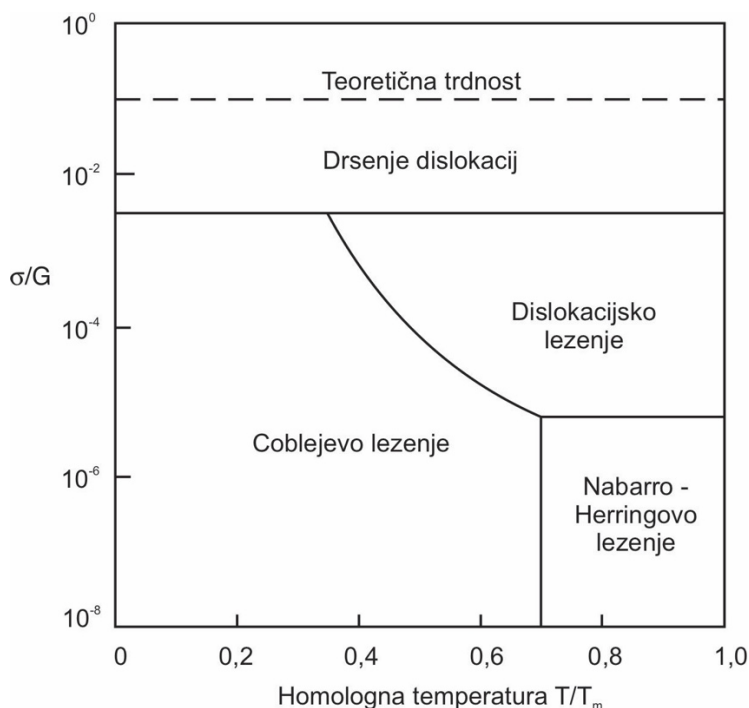
Pogoji, pri katerih prevladuje posamezen mehanizem, so razvidni v diagramu deformacijskih mehanizmov (**slika 2.4.3**). Drsenje in plezanje dislokacij sta kot mehanizma dislokacijskega lezenja povezana in hitrost lezenja je določena s počasnejšim od obeh mehanizmov. Nasprotno sta Nabarro-Herringovo in Coblejevo lezenje, ki ju lahko obravnavamo kot difuzijska mehanizma lezenja, neodvisna drug od drugega in tudi od drugih mehanizmov (gibanje dislokacij ni potrebno). Hitrost lezenja materiala je v teh primerih vsota hitrosti delujočih neodvisnih mehanizmov. Kadar pa določen mehanizem močno dominira, je hitrost lezenja določena s hitrostjo tega mehanizma. Diagram deformacijskih mehanizmov omogoča za izbrani material (z določenim strižnim modulom – G , temperaturo tališča – T_{tal} , velikostjo kristalnih zrn – d ...) določitev dominantnega mehanizma lezenja v odvisnosti od temperature in napetosti. Pri pogojih, ko smo na meji dveh območij, sta pomembna oba mehanizma lezenja, s približevanjem sredini posameznega področja pa narašča vpliv mehanizma tega območja, ki postaja vse bolj dominanten mehanizem lezenja. Pogoji, pri katerih smo v trojni točki na diagramu (dislokacijsko lezenje – Nabarro-Herringovo lezenje – Coblejevo lezenje) oziroma v njeni okolici, določajo razmere, ko so za lezenje pomembni vsi trije mehanizmi.

Hitrost lezenja lahko v splošnem podamo z izrazom:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{C\sigma^m}{d^b} e^{\frac{-Q}{kT}}, \quad (2.4.6)$$

v katerem predstavlja ε deformacijo pri lezenju, C konstanto, katere vrednost je odvisna od materiala in mehanizma lezenja, m in b eksponenta, odvisna od mehanizma lezenja, Q aktivacijsko energijo lezenja, σ delujočo napetost, d velikost zrn, k Boltzmannovo konstanto in T absolutno temperaturo. Za dislokacijsko lezenje, ki se pojavlja pri velikih napetostih in ni odvisno od velikosti kristalnih zrn, je aktivacijska energija lezenja enaka aktivacijski energiji za samodifuzijo ($Q = Q_{sd}$), eksponenta m in b pa imata običajno vrednosti $m = 4 - 6$; $b = 0$. Pri disperzijsko utrjenih zlitinah dosega eksponent m zelo velike vrednosti ($m > 10$), zato poznamo pri teh zlitinah napetostni prag, pod katerim lahko lezenje zanemarimo. V nasprotju z dislokacijskim je Coblejevo lezenje močno odvisno od velikosti kristalnih zrn, saj poteka pri tem lezenju difuzija atomov po mejah kristalnih zrn. Coblejevo lezenje se zato pojavlja pri fino zrnatih materialih in pri nižjih temperaturah, ko je difuzija atomov po volumnu kristalnih zrn otežena in poteka prednostno po kristalnih mejah. Aktivacijska energija za lezenje je v tem primeru enaka aktivacijski energiji za difuzijo vzdolž mej zrn, eksponenta lezenja pa imata vrednosti: $m = 1$ in $b = 3$. Pri Nabarro-Herringovem lezenju, ki dominira pri majhnih napetostih in visokih temperaturah, kjer prevladuje difuzija po volumnu kristalnih zrn, pa je $m = 1$, $b = 2$ in $Q = Q_{sd}$. Ker nastajajo

praznine na kristalnih mejah, ki so pravokotne na smer delovanja zunanje natezne sile, potujejo praznine pri lezenju na meje, ki so vzporedne zunanji obremenitvi (difuzijski tok atomov poteka v nasprotni smeri). Posledično se kristalna zrna podaljšajo v smeri delovanja zunanje natezne obremenitve.



Slika 2.4.3: Diagram deformacijskih mehanizmov pri lezenju za izbran material.

Oglejmo si še, kateri mehanizmi prevladujejo in kateri procesi potekajo v posameznem stadiju lezenja. V primarnem stadiju (prehodno lezenje) poteka poprava. Glavni mehanizem, ki v tem stadiju omogoča plastično tečenje materiala, je dršenje dislokacij. Pojemanje hitrosti lezenja s časom v tem stadiju lahko razložimo z deformacijskim utrjanjem. To pomeni, da število gibljivih dislokacij s časom močno pada, ker je vse več primerov, ko drseče dislokacije ne zmorejo premagati ovir, na katere naletijo med drsenjem.

V stacionarnem stadiju, kjer je hitrost lezenja konstantna, delujejo nasproti utrjevalnim mehanizmom tisti mehanizmi, ki znova povečajo gibljivost dislokacij. Mehanizmi in hitrost deformacijskega utrjevanja se kompenzirajo z mehanizmi in hitrostjo poprave. Že od prej vemo, da se gibljivost dislokacij poveča, če imajo vijaki in robni odseki drsnih dislokacij možnost, da zapustijo nakopičenje pred ovirami. Robne dislokacije lahko premagajo ovire s plezanjem. Ker je za ta proces potrebna večja aktivacijska energija kot za prečno dršenje, je hitrost stacionarnega lezenja določena s plezanjem robnih dislokacij. Ob dejstvu, da poteka plezanje robnih dislokacij z difuzijo praznin, je razumljivo, da je

aktivacijska energija lezenja enaka aktivacijski energiji za samodifuzijo ($Q_L = Q_{SD}$). Zato je temperaturna odvisnost lezenja podana z izrazom:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_{SD}}{RT}\right). \quad (2.4.7)$$

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

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

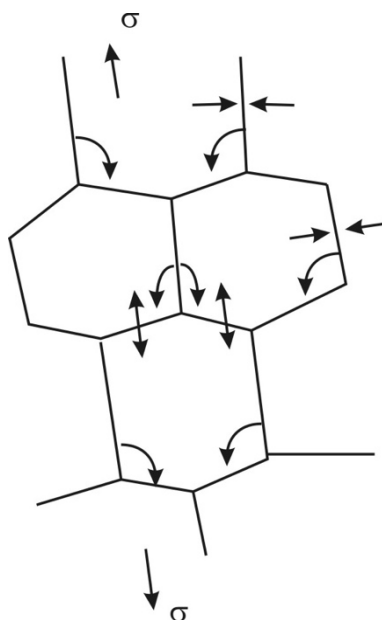
V terciarnem stadiju pride do povečanja hitrosti lezenja. Vzrokov za to povečanje hitrosti je več. Od trivialnega, da se zaradi kontrakcije povečata σ in ε , pa do vseh mehanizmov, ki povzročajo lom. Poleg vsega tega pa lahko pri visokih temperaturah in dolгих časih (terciarni del lezenja) potečejo v materialu procesi, ki zmanjšajo odpornost proti lezenju – primer je koagulacija izločkov v izločevalno utrjenih zlitinah. Zato morajo imeti materiali, odporni proti lezenju, tudi čim boljše termodinamično stabilnost.

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

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

Iz Hall-Petchove enačbe ($\sigma_f = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$) sledi, da so drobnozrnate kovine trdnjše od grobozrnatih, vendar pa velja to le pri nizkih temperaturah. Nad temperaturo, pri kateri postanejo atomi znatno gibljivejši, predstavlja meja zrna oslABLJENO področje v kovini. Pri dovolj visokih temperaturah pride do drsenja vzdolž mej med zrn (slika 2.4.4) in lezenje je intenzivnejše, čim manjša so zrna, ker to pomeni večjo mejno površino in več izvorov

in ponorov za atome, pa tudi difuzijska razdalja je krajša (med mejami). Zlitine, odporne proti lezenju, uporabljamo do približno $2/3 T_{tal}$ osnovne kovine. Zaradi veliko vplivnih veličin na lezenje (velikost zrn, predhodna deformacija, narava legirnih dodatkov ...) je tudi problem priprave teh zlitin dokaj kompleksen. V splošnem pa lahko rečemo, da vsebujejo takšne zlitine več sestavin različnih disperznosti, kar bistveno vpliva na hitrost plezanja in prečno drsenje dislokacij, tako da zavira njihovo gibanje oziroma zmanjšuje hitrost obeh procesov. Rečemo lahko, da dodatki zmanjšujejo energijo napake zloga zlitine γ_{NZ} in s tem zvečajo širino disociiranih dislokacij ter tako otežujejo procese prečnega drsenja in plezanja. Iz tega sledi, da so kot temperaturno obstojne uporabne predvsem tiste zlitine, katerih osnovna komponenta ima že sama po sebi oteženo prečno drsenje in plezanje. Takšne so pl. c. k. in h. g. z. kovine z majhno γ_{NZ} . Sledi, da imajo zlitine na osnovi pl. c. k. železa boljše lastnosti za odpornost proti lezenju kot zlitine na osnovi t. c. k. železa. Aluminij, ki ima veliko γ_{NZ} , pa je slabši od pl. c. kovin (**tabela 2.4.1**).



Slika 2.4.4: Drsenje vzdolž mej.

Tabela 2.4.1: Vrednosti razmerja T_L/T_t za nekatere zlitine (T_L = temperatura, do katere je zlitina odporna proti lezenju; T_t = temperatura tališča osnovne kovine).

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

2.5 Krhkost keramike

V splošnem je za keramiko značilna velika trdota in trdnost na eni strani ter krhkost oziroma majhna žilavost na drugi strani. Kaže se v pomanjkanju odpora proti širjenju razpok. Seveda je pri keramiki največji problem *krhki lom* ob zelo majhni sposobnosti energijske absorpcije. Pravimo, da je lom krhek, če se material pred širjenjem razpoke ne deformira plastično.

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

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

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

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

Ko se začne razpoka širiti, sledi pri idealno krhkih materialih takojšnja porušitev. Nelinearni elasto-plastični materiali pa se pred zlomom trajno deformirajo – nepovratna absorpcija energije. Obnašanje teh materialov zahteva merjenje dodatnih parametrov, ki vsebujejo elastične in plastične komponente.

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

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \sqrt{\pi \cdot c} \quad (2.5.1)$$

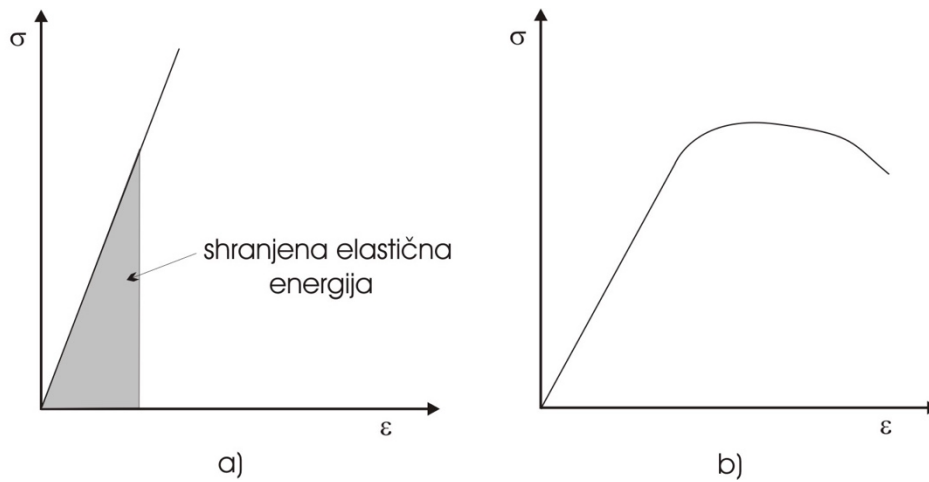
kjer je Y parameter z dimenzijo 1 (brezdimenzijski parameter), ki je funkcija vzorca ter geometrije razpoke, σ je zunanja delujoča napetost in c je dolžina zunanje razpoke oziroma 1/2 dolžine notranje razpoke. Razpoka se ne širi tako dolgo, dokler velja, da je dejanska intenziteta napetosti na ustju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

$$K_{IC} > Y \cdot \sigma_{dej} \sqrt{\pi \cdot c_{\max}} \quad (2.5.2)$$

K_{IC} je za inženirsko prakso zelo pomemben parameter, zato ga poznamo tudi pri obravnavanju kovinskih materialov. Seveda je K_{IC} za keramiko bistveno manjša od K_{IC} za kovinske materiale. Kadar imamo opravka z idealno krhkimi materiali, se z rastjo razpok začne lom oziroma porušitev. Problematiko loma oziroma širjenja razpoke v idealno krhki keramiki lahko obravnavamo z energijsko bilanco v primeru širjenja razpoke. Idejo je razvil Griffith v začetku leta 1920 in se po njem imenuje Griffithova teorija. Osnovna ideja teorije je, da se bo razpoka širila takrat, ko bo hitrost sproščanja oziroma velikost sproščene elastične energije zaradi pretrga kemijskih vezi večja od hitrosti porabljanja oziroma od velikosti porabljene energije za širjenje razpoke.

Ko je material elastično obremenjen, so atomi razmaknjeni iz ravnotežnih leg in delo, porabljeno za to razmaknitev, predstavlja elastično energijo, ki je shranjena v napetih vezeh. Količina te energije na enoto prostornine je podana s ploščino pod krivuljo $\sigma - \varepsilon$ v elastičnem delu (**slika 2.5.1**):

$$U_{el} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 \cdot \sigma_{dej} = \frac{\sigma_{dej}^2}{E} \cdot \frac{1}{2} \quad (2.5.3)$$



Slika 2.5.1: Krivulja $\sigma - \epsilon$ za krhke (a) in duktilne (b) materiale.

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

$$U = U_o + V_o \cdot U_{el} = U_o + \frac{V_o \cdot \sigma_{dej}^2}{2E} \quad (2.5.4)$$

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

V prisotnosti razpoke oziroma ko v materialu nastane razpoka dolžine c (**slika 2.5.2**), se v volumskem pasu okrog te razpoke sprosti energija. Sproščena elastična energija se porabi za tvorbo nove površine, ki nastane pri širjenju razpoke. Če opišemo to prostornino z dolžino razpoke c , debelino t in s polmerom ρ , dobimo, da je ta prostornina enaka:

$$V = \frac{\pi \cdot c^2 t}{2} \quad (2.5.5)$$

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

$$\Delta U_1 = \frac{\sigma_{dej}^2}{2E} \left(\frac{\pi \cdot c^2 t}{2} \right) \quad (2.5.6)$$

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

$$\Delta U_2 = 2 \cdot \gamma \cdot c \cdot t \quad (2.5.7)$$

Tako je celotna sprememba energije pri nastanku razpoke dolžine c :

$$U = U_o + \frac{V_o \sigma_{dej}^2}{2E} - \frac{\sigma_{dej}^2}{2E} \left(\frac{\pi \cdot c^2 \cdot t}{2} \right) + 2\gamma \cdot c \cdot t \quad (2.5.8)$$

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

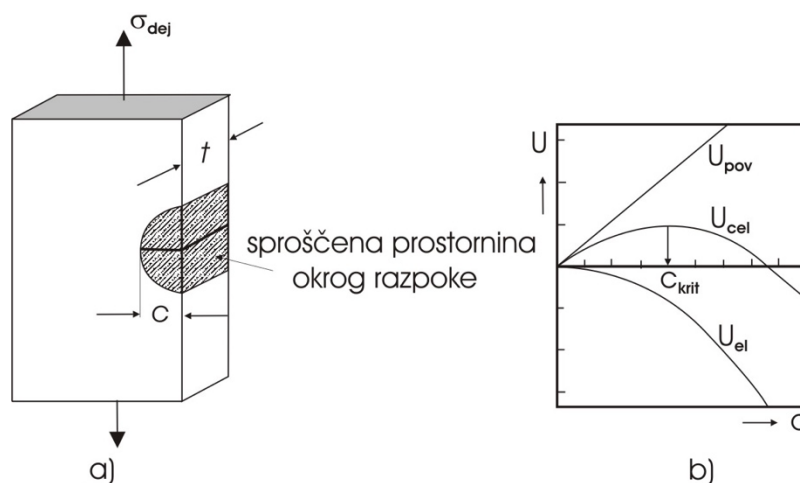
$$-\frac{\sigma_{dej}^2}{2E} \cdot \frac{2c_{kr}\pi \cdot t}{2} + 2\gamma \cdot t = 0 \quad (2.5.9)$$

tako da velja:

$$\sigma_{dej} \sqrt{\pi \cdot c_{kr}} = 2\sqrt{\gamma \cdot E} \quad (2.5.10)$$

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

$$\sqrt{2\gamma \cdot E} = K_{IC} \quad (2.5.11)$$

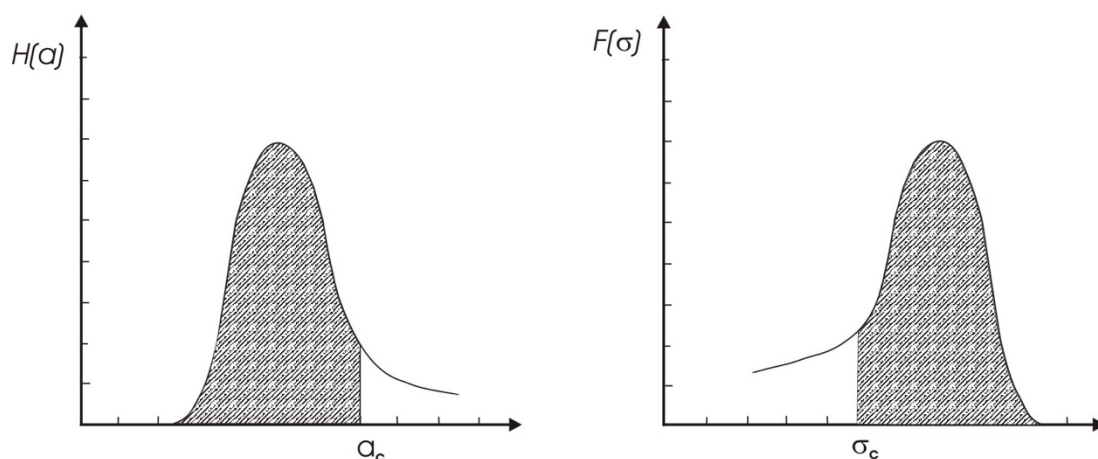


Slika 2.5.2: Območje sproščene elastične energije v okolici razpoke (a) in sprememba energije v odvisnosti od velikosti razpoke.

V določenih razmerah pa lahko pride do zloma keramičnega materiala s počasnim širjenjem razpoke že pri napetosti, ki je manjša od lomne žilavosti (dolgotrajna obremenitev). Pojav imenujemo **statično utrujanje keramike**. Vzrok za to je **napetostna**

korozija na ustju razpoke. Kombinacija zunanje napetosti in raztapljanja materiala povzroča podaljševanje razpoke in povečuje koncentracijo napetosti na ustju razpoke.

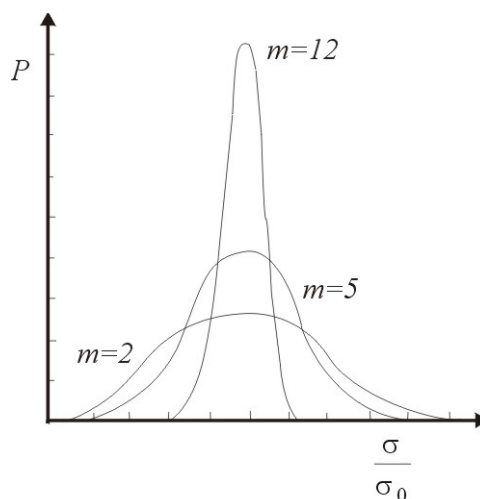
Značilnost keramičnih materialov je, da njihova trdnost ni enolično določena vrednost. Obstaja določeno sipanje velikosti napetosti, pri kateri pride do zloma keramičnega materiala. Vzrok za to je, da je lomna trdnost odvisna od verjetnosti obstoja defekta, ki lahko preraste v razpoko kritične velikosti. Ta verjetnost je od materiala do materiala različna in je odvisna od tehnike izdelave ter od poznejše termomehanske obdelave. Kot kaže **slika 2.5.3**, je porazdelitvena funkcija kritične dolžine razpoke v keramičnem materialu in posledično krivulja trdnosti asimetrična in ne velja Gaussova porazdelitev. Za opis takšne porazdelitve trdnosti keramičnih materialov lahko uporabimo različne metode, med katerimi je najbolj uporabljena t. i. Weibullova porazdelitev. Vsaki največji razpoki z velikostjo a_c ustreza določena trdnost σ_c . Šrafirana površina na levi strani obravnavane največje razpoke a_c se ujema s površino na desni strani trdnosti σ_c . Krivuljo $H(a)$ dobimo z merjenjem največjih razpok v velikem številu vzorcev. Podobno je tudi krivulja $F(\sigma)$ rezultat merjenja trdnosti večjega števila vzorcev. Na osnovi teh krivulj lahko predvidimo verjetnost obstoja vzorca pod posamezno obremenitvijo (vzorec se ne zlomi). Ko je poznana največja velikost razpoke vzorca a_c , lahko ustrezno trdnost vzorca ugotovimo na osnovi enakosti velikosti površin pod krivuljami. Verjetnost obstoja kritične napake v vzorcu, ki je pod določeno obremenitvijo σ_c (pride do zloma), je enaka odstotku šrafirane površine na desni strani σ_c glede na celotno površino pod krivuljo $F(\sigma)$.



Slika 2.5.3: Porazdelitvena funkcija pogostosti največje velikosti razpoke in ustrezna trdnost materiala.

Oglejmo si še nekoliko bližje Weibullovo porazdelitveno funkcijo, ki nam pri merjenju mehanskih lastnosti omogoča oceniti zanesljivost izmerjenih vrednosti. Weibullova teorija temelji na modelu najšibkejšega člena. Porušitev materiala se ponazarja z zlomom verige

določene dolžine, ki je obremenjena na nateg. Porušitev nastane, ko se zlomi najšibkejši člen. Če obravnavamo več verig, je trdnost najšibkejšega člena pri posamezni verigi različna. Ko se veriga zlomi, sta obe polovici močnejši kot začetna veriga, saj je najšibkejši člen že izločen.



Slika 2.5.4: Vpliv m na obliko Weibullove porazdelitvene krivulje.

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

$$P = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.5.12)$$

Pri tem je m Weibullov modul in σ_0 parameter normiranja. Weibullov modul je merilo za sipanje rezultatov in vpliva na širino krivulje, pri čemer velja, da se z rastočim m širina porazdelitve oži (slika 2.5.4). Če inverzno vrednost prejšnjega izraza dvojno logaritmiramo, dobimo enačbo, zapisano v obliki:

$$\ln \ln \frac{1}{P} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2.5.13)$$

ki v diagramu $\ln \ln (1/p) - \ln \sigma$ daje premico z nagibom $-m$. Parameter σ_0 predstavlja v fizikalnem smislu napetost, pri kateri je verjetnost vzdržljivosti vzorca enaka $1/e$ oziroma je verjetnost porušitve 63,2 %.

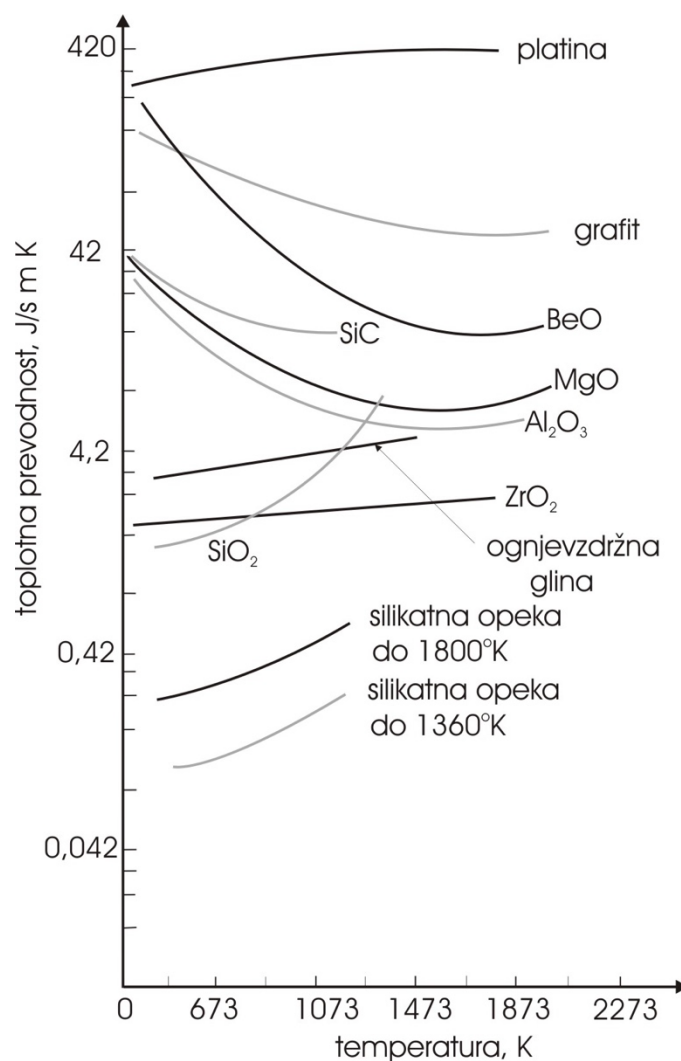
2.6 Termične lastnosti keramike

Keramični materiali imajo majhno toplotno prevodnost zaradi močne ionsko-kovalentne vezave v kristalni zgradbi in so zato dobri toplotni izolatorji. **Slika 2.6.1** prikazuje toplotno prevodnost nekaterih keramičnih materialov v odvisnosti od temperature.

Toplotna energija se v trdnih snoveh prevaja z nihanjem kristalne mreže (fononsko nihanje), prostimi elektroni in sevanjem. Ker je koncentracija prostih elektronov v keramiki majhna in ker večina keramičnih materialov ni prosojnih, predstavlja nihanje fononov dominanten mehanizem prevajanja toplote v keramiki. Zaradi segrevanja se povečata amplituda in frekvenca nihanja atomov okrog t. i. mirovne lege. Ker so atomi v kristalni mreži kemijsko vezani s svojimi sosedi, se s segrevanjem ustvarjena motnja na posameznih atomih prenese na sosednje. Nastala oscilacija v kristalni mreži potuje kot valovanje. Tako kot pri elektromagnetnem valovanju je tudi pri fononskem nihanju sipanje odvisno od koncentracije napak v kristalni mreži. Povprečno razdaljo, ki jo motnja opravi pred sipanjem, imenujemo **srednja prosta pot λ_p** . Če privzamemo, da imamo v kristalni mreži N_p nosilcev termične energije, ki potujejo s povprečno hitrostjo v lahko toplotno prevodnost, zapišemo z izrazom:

$$k_t = C \cdot N_p \cdot \lambda_p \cdot v \quad (2.6.1)$$

v katerem je C sorazmerna konstanta, odvisna od vrste materiala. V splošnem velja, da imajo odprte in urejene kristalne strukture, v katerih so gradniki (atomi ali ioni) podobne velikosti in mase dobro toplotno prevodnost. Lep primer je diamant, ki dosega eno najvišjih vrednosti toplotne prevodnosti. Visoko toplotno prevodnost imajo tudi SiC, BeO in AlN. V **tabeli 2.6.1** so podane toplotne prevodnosti za nekatere keramične materiale. Bolj kompleksne strukture (na primer spineli ali materiali z veliko razliko v masi ionov – UO_2 , ZrO_2) pa imajo bistveno nižjo toplotno prevodnost. Z dodajanjem tujih atomov oziroma ionov v trdno raztopino se močno zniža toplotna prevodnost. Takšen je primer pri dodajanju NiO v MgO ali Cr_2O_3 v Al_2O_3 . Pomanjkanje reda med gradniki na dolgih razdaljah pa je pri amorfni keramiki glavni vzrok za večjo intenziteto fononskega sipanja in posledično slabšo toplotno prevodnost. Velik vpliv na toplotno prevodnost pa ima tudi poroznost. Ker je toplotna prevodnost zraka zanemarljiva v primerjavi s trdnimi fazami, ima velik delež poroznosti v keramičnih materialih (>25 %) negativen vpliv na k_t .



Slika 2.6.1: Temperaturna odvisnost toplotne prevodnosti nekaterih keramičnih materialov [2].

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

Tabela 2.6.1: Okvirne vrednosti toplotne prevodnosti nekaterih keramičnih materialov.

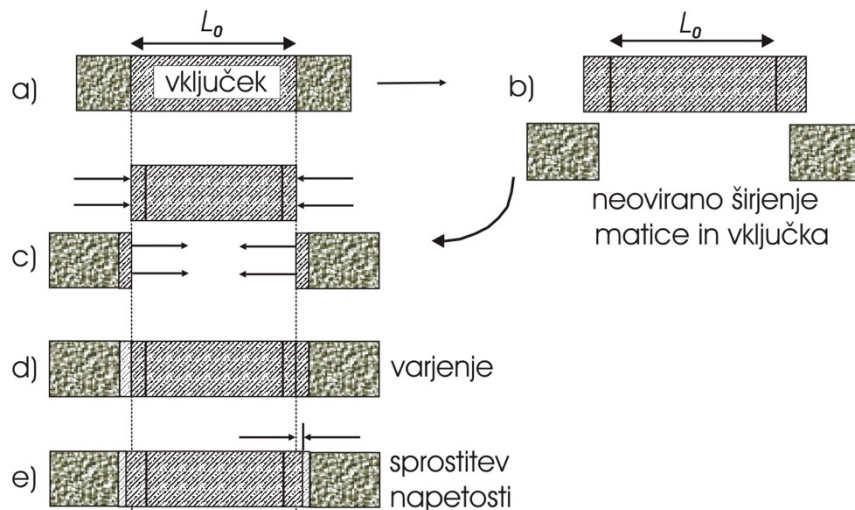
Material	Toplotna prevodnost k_t [W/mK]
AlN	200,0–280,0
Al ₂ O ₃	30,0–35,0
SiC	84,0–93,0
MgO	37,0
BeO	63,0–216,
SiO ₂	1,4
MgAl ₂ O ₄ (spinel)	12,0
Si ₃ N ₄	25,0
Stekla	0,6–1,5

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

Termične napetosti pa lahko nastanejo tudi kot posledica različne velikosti toplotnega krčenja posameznih faz v večfazni keramiki ali pa zaradi anizotropije krčenja v enofaznem keramičnem materialu. Iz tega sledi, da se temperaturne napetosti pojavijo med ohlajanjem v vseh polikristalinskih keramičnih materialih. Posledica teh napetosti pa je lahko nastanek razpok, ki močno vplivajo na trdnost oziroma lomno žilavost keramike. Vpliv različne vrednosti temperaturne razteznosti posameznih faz v večfaznem keramičnem materialu na nastanek temperaturnih napetosti kaže preprost primer na **sliki 2.6.2a**. Vključek s temperaturnim razteznostnim koeficientom α_i je obdan z matico, katere temperaturni razteznostni koeficient je enak α_m . Obnašanje tega sistema pri spremembi temperature je odvisno od relativnih vrednosti temperaturnih razteznostnih koeficientov obeh faz.

Oglejmo si obnašanje sistema pri segrevanju, če velja, da je $\alpha_i > \alpha_m$. Zaradi segrevanja se bosta obe fazi raztezali, pri tem pa se bo vključek, ki ima večji temperaturni razteznostni koeficient, želel raztezati hitreje. Ker mu matica, s katero je obdan, to preprečuje, bosta posledično obe fazi med segrevanjem obremenjeni tlačno. Nasprotno dobimo, če opazujemo ta sistem med ohlajanjem. Zaradi želje po hitrejšem krčenju vključka med ohlajanjem bosta oba, matica in vključek, obremenjena natezno. Seveda pa bi pri analizi pojava na realnejšem modelu materiala z vključkom ugotovili, da se v takšnih primerih pojavijo še druge napetosti in ne le radialne. Kvantitativno reševanje teh problemov poteka

danes običajno z metodami numerične matematike (na primer z metodo končnih elementov). Če pa privzamemo nekatere poenostavitve, lahko problem rešimo na dokaj preprost način. Enega takšnih predstavlja Eshellbyjev model, ki je prikazan na **sliki od 2.6.2b do 2.6.2e**.



Slika 2.6.2: Analiza temperaturnih napetosti v večfazni keramiki.

Vključek izrežemo iz matice in ločeni fazi segrevamo oziroma ohlajamo (**slika 2.6.2b**). V tem primeru se obe fazi prosto širita oziroma krčita. Deformacijo vključka lahko opišemo z naslednjim izrazom:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \varepsilon_i = \alpha_i \Delta T = -\alpha_i (T_k - T_z) \quad (2.6.2)$$

$$\varepsilon_i = \alpha_i (T_k - T_z) \quad (2.6.3)$$

Podobno dobimo za matico:

$$\varepsilon_m = \alpha_m \Delta T \quad (2.6.4)$$

V naslednji stopnji delujemo na obe fazi z dovolj veliko silo, tako da povrnemo obema prvotno obliko (**slika 2.6.2c**). Tako dobimo za vključek in matico izraza:

$$\sigma_i = -Y_i \varepsilon_i = -Y_i \alpha_i \Delta T; \sigma_m = Y_m \varepsilon_m = Y_m \alpha_m \Delta T \quad (2.6.5)$$

Obe fazi zavarimo skupaj in dopustimo, da se napetosti sprostijo (sliki 2.6.2d in 2.6.2e). Ker sta velikosti napetosti v matici in utrjevalni fazi različni, bo ena faza potiskala v drugo in prvotni položaj mejne površine med matico in vključkom se bo zamaknil za δ v smeri delovanja večje napetosti, dokler ne bo doseženo ravnotežje. Takrat bosta radialni napetosti enaki in dobimo izraz:

$$\sigma_{i,eq} = Y_i[\varepsilon_i + \delta] = \sigma_{m,eq} = Y_m[\varepsilon_m - \delta] \quad (2.6.6)$$

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

$$\sigma_{i,eq} = \sigma_{m,eq} = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1}{Y_i} + \frac{1}{Y_m}} = \frac{(\alpha_m - \alpha_i)\Delta T}{\frac{1}{Y_i} + \frac{1}{Y_m}} \quad (2.6.7)$$

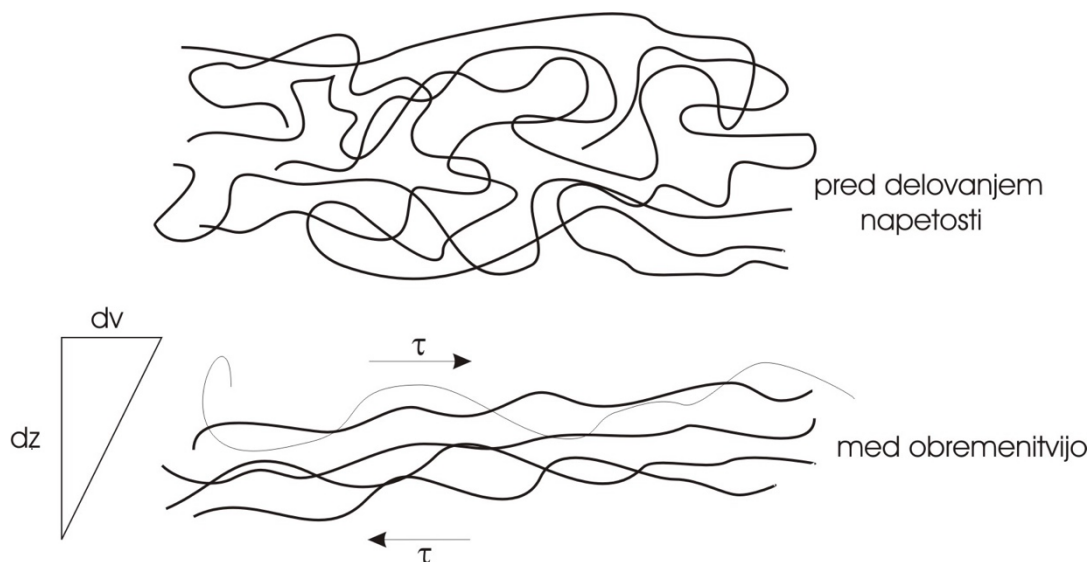
Izraz kaže naslednje:

- Če je $\Delta\alpha$ enak nič, ni napetosti, saj se matica in vključek raztezata enako.
- Za $\alpha_i > \alpha_m$ dobimo pri segrevanju (ΔT je pozitiven) iz enačbe negativne – tlačne napetosti za $\sigma_{i,eq}$ in za $\sigma_{m,eq}$.
- Če je vključek popolnoma zadržan in se ne more nič sprostiti ($\alpha_m = 0$, in Y_m je neskončen), se zgornja enačba poenostavi in dobi obliko $\sigma_{i,eq} = -Y_i\alpha_i\Delta T$, ki kaže, da nastanejo pri segrevanju tlačne in pri ohlajanju natezne napetosti.

2.7 Viskoelastičnost polimernih materialov

Termoplasti se pod temperaturo steklastega prehoda T_g **obnašajo elastično** (kot toga trdna telesa), medtem ko se nad tališčem T_m obnašajo kot **viskozna talina**. V vmesnem območju med T_g in T_m kažejo t. i. **viskoelastično obnašanje**. V tem območju vplivata na velikost deformacije poleg obremenitve še čas trajanja obremenitve in viskoznost, ki pa je odvisna od temperature. Ali bo v materialu, ki se obnaša viskoelastično, obremenitev povzročila drsenje verig, je odvisno od časa in od hitrosti deformacije. Če obremenjujemo termoplast počasi in je posledično hitrost deformacije majhna, je dovolj časa, da verige drsijo ena ob drugi. Če pa ga sunkovito obremenimo z veliko silo in je posledično hitrost deformacije velika, do drsenja ne more priti, material pa se obnaša krhko. Poznavanje viskoelastičnega obnašanja nam pomaga pri določanju deformacij pri termoplastih in omogoča, da ga oblikujemo v uporabne izdelke.

Pri **viskozem tečenju** (slika 2.7.1) povzroči strižna napetost τ drsenje polimernih verig ene ob drugi. Hitrost drsenja verig se z oddaljenostjo od plasti, na katero deluje strižna sila, spreminja (hitrostni gradient (dv/dz)) in je odvisna od viskoznosti polimernega materiala (η).



Slika 2.7.1: Viskozni tok polimernih verig.

Viskoznost z enoto $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) je definirana kot:

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dv}{dz}} \quad (2.7.1)$$

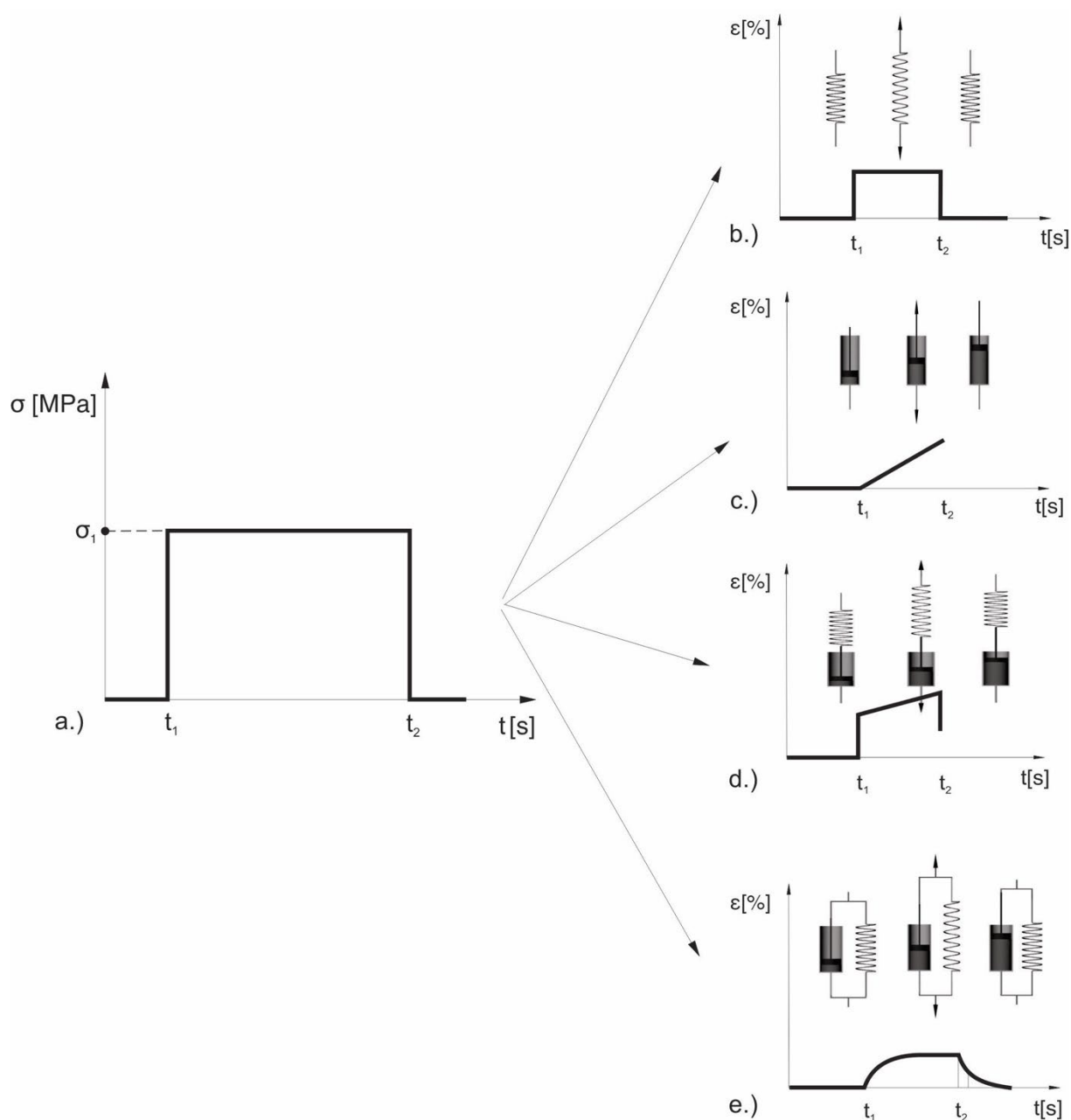
Temperaturno odvisnost viskoznosti pa podaja izraz:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{Q_\eta}{RT}} \quad (2.7.2)$$

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

Razen temperature, pritiska in obremenitve pri polimernih materialih na viskoznost vplivajo tudi gibljivost in geometrija verig ter velikost intermolekularnih sil. Razvejanost verig, zamreženje, polarnost, vodikove vezi, veliki substituenti in drugi vplivi, ki slabšajo gibljivost verig, povzročajo višjo viskoznost in posledično zvišajo T_g .

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



Slika 2.7.2: Odziv vzmetnega (b), batnega (c), zaporednega (d) in vzporednega (e) modela na konstantno časovno obremenitev (a).

Idealno elastično obnašanje ponazorimo z **vzmetnim (Hookovim) modelom**. Raztezek je v času delovanja napetosti σ_1 konstanten (slika 2.7.2b). Ko napetost neha delovati, se vzmet povrne v prvotno lego. S tem odda vso prejeto energijo. Ta model ustreza obnašanju polimernih materialov pod temperaturo T_g in ga opišemo s Hookovim zakonom:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2.7.3)$$

kjer je σ normalna napetost, E modul elastičnosti in ε_e elastična deformacija. Hitrost deformacije je v tem modelu odvisna od hitrosti obremenjevanja:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad (2.7.4)$$

Viskozno obnašanje opišemo z **batnim (Newtonovim) modelom**. Pri tem modelu imamo v tekočini (newtonska tekočina, ki se ji viskoznost z napetostnim stanjem in hitrostjo toka tekočine ne spreminja) bat. Reža med batom in posodo omogoča dvig bata brez trenja. Batni model ponazarja deformacije zaradi viskoznega toka idealne newtonske tekočine. Ko uporabimo silo, se začne bat pomikati skozi tekočino, reža med batom in valjem pa prepušča tekočino. Bat se pomika, dokler deluje sila, hitrost pomikanja pa je sorazmerna uporabljeni sili in obratno sorazmerna viskoznosti tekočine, torej velja:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma \quad (2.7.5)$$

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

$$\varepsilon_v = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (2.7.6)$$

Ko sila preneha delovati, se bat brez dodatnega delovanja sile ne povrne v prvotno stanje (**slika 2.7.2 c**) in deformacija ostane trajna. Model ponazarja viskozno obnašanje talin termoplastov nad temperaturo T_m . Pri tem je treba poudariti, da veljajo enačbe obeh opisanih modelov samo pri majhnih deformacijah. Vrednost obeh osnovnih modelov pa je v dejstvu, da je z njuno združitvijo mogoče opisati obnašanje, ki je kombinacija elastičnega in viskoznega.

Z zaporedno vezavo idealnega elastičnega in viskoznega modela dobimo t. i. **zaporedni (Maxwelov) model**, ki ponazarja obnašanje polimernih materialov pod stalno obremenitvijo. Začetna trenutna obremenitev ima za posledico takojšnjo elastično deformacijo, časovno trajajoča obremenitev pa povzroča viskozni tok, ki ima za posledico viskozno deformacijo (**slika 2.7.2d**). Celotna deformacija je tako vsota elastične in viskozne deformacije:

$$\varepsilon_z = \varepsilon_e + \varepsilon_v \quad (2.7.7)$$

kjer je ε_z deformacija zaporednega modela, ε_e elastična deformacija in ε_v viskozna deformacija. Po razbremenitvi se deformacija zmanjša za elastični del. Ker sta v tem modelu elastičen in viskozni element vezana zaporedno, je napetost v obeh elementih enaka:

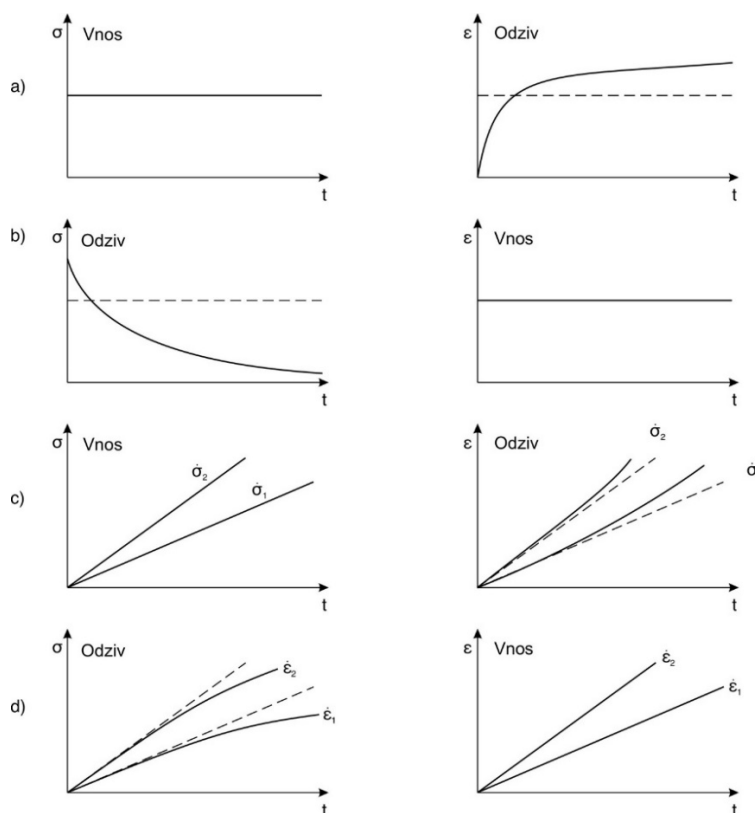
$$\sigma_e = \sigma_v = \sigma_z \quad (2.7.8)$$

Z diferenciranjem enačbe 2.7.7 in upoštevanjem izrazov 2.7.4 in 2.7.5 lahko izrazimo hitrost deformacije v tem modelu:

$$\frac{d\varepsilon_z}{dt} = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_v}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.7.9)$$

Preverimo, kakšna je ustreznost Maxwellovega modela pri napovedovanju mehanskega obnašanja polimernih materialov. Najprej si oglejmo lezenje. V tem primeru je napetost konstantna ($\sigma = \sigma_0$), torej je $d\sigma/dt = 0$ in enačba 2.7.9 se preoblikuje:

$$\frac{d\varepsilon_z}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (2.7.10)$$



Slika 2.7.3: Shematičen prikaz spreminjanja napetosti in deformacije s časom (odziv) glede na vnos za različne vrste obremenjevanja. (a) Lezenje; (b) relaksacija; (c) konstantna hitrost napetostne relaksacije; (d) konstantna hitrost deformacije.

Maxwellov model je bolj uporaben v napovedovanju odziva viskoelastičnega polimernega materiala pri napetostnem sproščanju. V tem primeru je bil material pod obremenitvijo najprej deformiran do ε_0 in nato razbremenjen. Deformacija se s časom ne spreminja ($\varepsilon = \varepsilon_0$; $d\varepsilon/dt = 0$) in enačba 2.7.9 dobi obliko:

$$0 = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.7.11)$$

ki jo lahko preoblikujemo:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt \quad (2.7.12)$$

Z integriranjem izraza 2.7.12 ob začetnem pogoju $t = 0$; $\sigma = \sigma_0$ dobimo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) = \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (2.7.13)$$

σ_0 je napetost pred razbremenitvijo, η/E pa je za izbran primer konstanta, ki se pogosto navaja kot čas relaksacije τ_0 . Čeprav enačba 2.7.13 dokaj dobro napove obnašanje polimernega materiala pri napetostnem sproščanju, pa napačno napoveduje, da se bo napetost popolnoma sprostila po zelo dolgem času, kar za realne polimerne materiale seveda ne velja.

Z vzporedno vezavo elastičnega in viskoznega elementa dobimo t. i. **vzporedni (Kelvin-Voigtov) model**. Začetna trenutna sila ne povzroči takojšnje elastične deformacije. Hitrost deformacije določa viskoznost tekočine in raztezanje traja, dokler raztezek ni enak elastični deformaciji vzmeti:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_e = \varepsilon_v \quad (2.7.14)$$

Ko sila preneha delovati, se želi vzmet povrniti v prvotno lego, temu pa se upira bat in tako določa hitrost vračanja v prvotno lego (kavčuk in gume, termoplasti med T_g in T_m). V praksi se ta pojav kaže kot razklobičenje makromolekul v določenem času. Za povrnitev v začetno stanje pa mora tudi preteči določen čas – relaksacijski čas (**slika 2.7.2e**).

Kelvin-Voigtov model je uporaben predvsem za opis lezenja, kjer je napetost konstantna ($\sigma = \sigma_0$). Ker je celotna napetost pri tem modelu enaka vsoti napetosti elastičnega in viskoznega elementa, dobimo ob upoštevanju izrazov 2.7.3 in 2.7.5:

$$\sigma_n = \sigma_e + \sigma_v = E \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma_0 \quad (2.7.15)$$

S preureditvijo izraza 2.7.15 dobimo

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E\varepsilon}{\eta} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (2.7.16)$$

Enačba 2.7.16 predstavlja preprosto nehomogeno diferencialno enačbo, katere rešitev je sestavljena iz homogenega in partikularnega dela:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + \varepsilon_p = C \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) + \frac{\sigma_0}{E} \quad (2.7.17)$$

Ob upoštevanju začetnih pogojev ($t = 0$; $\varepsilon = 0$) je konstanta $C = -\frac{\sigma_0}{E}$ in enačba 2.7.17 dobi obliko:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right)\right] \quad (2.7.18)$$

Kelvin-Voightov model uspešno napoveduje obnašanje polimernega materiala, podvrženega lezenju. Hitrost deformacije pada s časom in $\varepsilon \rightarrow \sigma_0/E$, ko gre $t \rightarrow \infty$ (**slika 2.7.4**). Po drugi strani pa s tem modelom ni mogoče opisati napetostne sprostitve po razbremenitvi. V tem primeru se deformacija s časom ne spreminja ($\varepsilon = \varepsilon_0$; $d\varepsilon/dt = 0$) in enačba 2.7.15 se preoblikuje v:

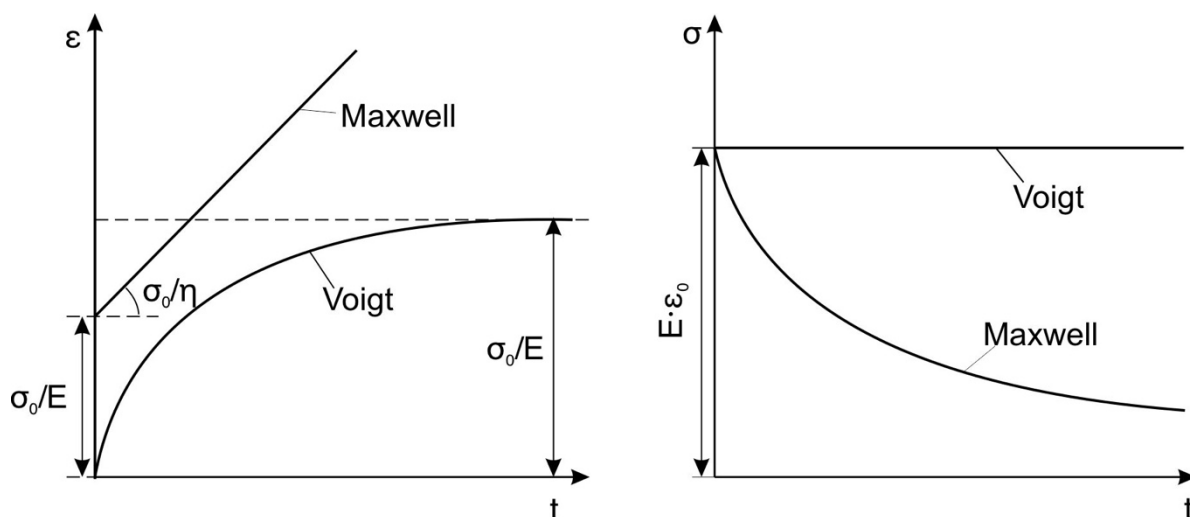
$$\sigma_0 = E \varepsilon_0 \quad (2.7.19)$$

Napetostna relaksacija je po tem modelu torej linearna elastična, kar za realne polimerne materiale seveda ne velja. Po drugi strani pa Kelvin-Voightov model uspešno opiše spreminjanje deformacije med relaksacijo. Ker je celotna napetost pri tem modelu podana z izrazom 2.7.15 in je v trenutku, ko prenehamo delovati z zunanjo silo, ta izraz enak nič, dobimo z ločitvijo spremenljivk in integriranjem od ε_0 pri $t = 0$ do ε_r pri $t = t_r$ izraz za določitev spreminjanja velikosti deformacije med relaksacijo od začetne deformacije ε_0 do deformacije ε_r po poljubnem času t_r :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{Et_r}{\eta}\right) \quad (2.7.20)$$

Konstanto $\tau_0 = \eta/E$ imenujemo relaksacijski čas. Če želimo med relaksacijo izračunati odmik od začetnih dimenzij materiala (dimenzij pred obremenitvijo), moramo upoštevati raztezek pred popuščanjem napetosti ε_0 :

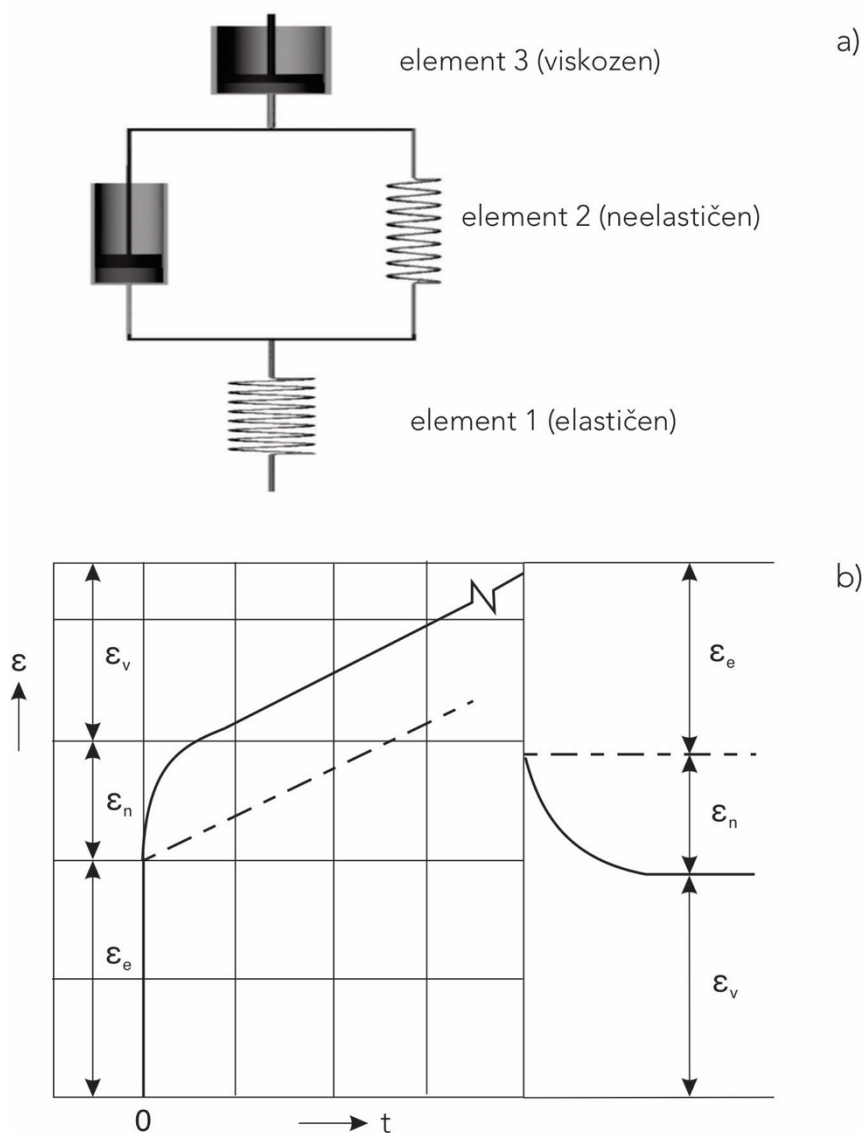
$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 - \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{Et_r}{\eta}\right) \quad (2.7.21)$$



Slika 2.7.4: Obnašanje Maxwellovega in Voigtovega modela pri različnih obremenitvah.
Lezenje – konstantna obremenitev (a) Relaksacija – konstantna deformacija (b).

Z zaporedno vezavo vzmetnega, batnega in neelastičnega modela dobimo univerzalni **viskoelastični model**, ki ga lahko uporabljamo v principu za vse polimerne materiale (slika 2.7.5a). Viskoelastični raztezek ε takšnega modela je enak vsoti raztezkom posameznih elementov: elastičnega, neelastičnega in viskoznega ($\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_n + \varepsilon_v$). Elastičen in neelastičen raztezek sta reverzibilna, ko napetost popusti, viskozni raztezek pa je trajen (slika 2.7.5b).

Poznavanje viskoelastičnosti polimerov omogoča tudi razumevanje **udarne žilavosti** polimernih materialov. Pri zelo velikih, sunkovitih obremenitvah (na primer pri preizkusu udarne žilavosti po Izodu) ni dovolj časa, da bi makromolekularne verige drsele in omogočile viskoelastično deformacijo, zato se v teh razmerah termoplasti obnašajo krhko in imajo majhno udarno žilavost. Podobno kot pri kovinskih materialih poznamo tudi pri termoplastih temperaturo *prehoda* iz krhkega v žilav lom. Pri višjih temperaturah so termoplasti bolj duktilni, saj se verige lažje premikajo.



Slika 2.7.5: Univerzalen viskoelastični model (a) in prikaz odvisnosti raztezka od časa (b).

2.7.1 Napetostna relaksacija

Polimerni material lahko izpostavimo tudi konstantni deformaciji. Na začetku je treba uporabiti določeno napetost, da dosežemo neko deformacijo. Pri kovinah ali keramiki bi za ohranjanje te (nespremenjene) deformacije potrebovali točno določeno napetost pri izbrani temperaturi. Ker pa polimerne verige viskozno tečejo druga ob drugi, se napetost v polimernem materialu ne ohrani. Temu pravimo *napetostna relaksacija* in je podobno kot lezenje posledica viskoznega obnašanja polimerov. Mogoče najbolj znan primer takšnega obnašanja je gumen trak, ki ga lahko uporabimo za spenjanje stvari (na primer knjige). Na začetku je napetost v elastiki velika in se tesno/čvrsto prilega predmetom. Po nekaj tednih je njena deformacija sicer nespremenjena (še vedno ovija predmete), vendar se napetost v

njej zmanjša in se ne ovija več tako čvrsto – je ohlapna in jo lahko nadalje raztegujemo. Hitrost, s katero se napetost zmanjšuje, je povezana z *relaksacijskim časom* – λ , ki je značilna lastnost polimerov. Napetost v polimernem materialu po času t je:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (2.7.22)$$

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

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_\eta}{RT}\right) \quad (2.7.23)$$

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

Primer določitve začetne napetosti v polimeru:

Trak iz poliizoprena naj bi spel skupaj jeklene palice in jih držal spete 1 leto. Če je napetost v traku manjša od 10 MPa, ne bo držal palic tesno skupaj. Ugotovimo začetno napetost, s katero moramo poliizoprenski trak raztegniti, preden ga nataknemo na jeklene palice. Poskusi so pokazali, da se začetna napetost 7 MPa zmanjša na 6,85 MPa v 6 tednih.

Čeprav bo deformacija elastomera konstantna, se bo sčasoma napetost relaksirala. Da ugotovimo relaksacijski čas polimera, uporabimo enačbo za relaksacijo napetosti in rezultate poskusov:

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

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

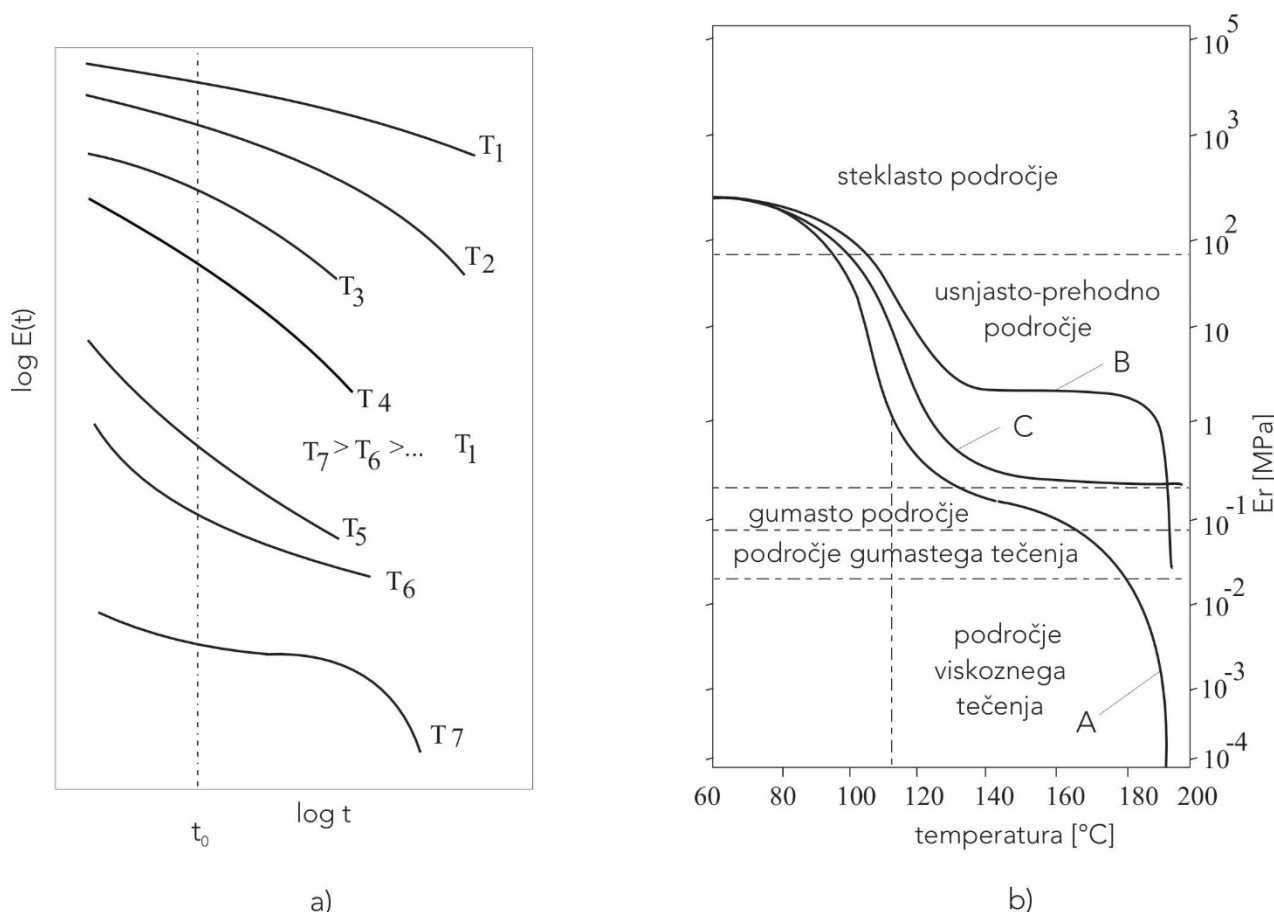
$$10 = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{52}{297}\right) = \sigma_0 \cdot \exp(-0,175) = 0,839 \cdot \sigma_0 \text{ oziroma: } \sigma_0 = \frac{10}{0,839} = 11,9 \text{ MPa}$$

Viskoelastično obnašanje polimernega materiala ovrednotimo z določitvijo **relaksacijskega modula** E_r . Material med preizkusom hitro deformiramo do predhodno določene začetne deformacije ε_0 . Nato merimo napetost kot funkcijo časa, ki je potrebna za ohranjanje te deformacije:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.7.24)$$

Relaksacijski modul je odvisen tudi od temperature. Za popolno poznavanje viskoelastičnega obnašanja polimernega materiala moramo zato meriti **izotermični relaksacijski modul** v širokem temperaturnem območju. Krivulje v diagramu $E_r - t$ za različne temperature nam kažejo, da relaksacijski modul pri določeni temperaturi s časom pada in se z naraščajočo temperaturo pomika k nižjim vrednostim. Vpliv temperature na relaksacijski modul običajno prikažemo s spreminjanjem modula v odvisnosti od temperature ($E_r(t_0) - T$), pri čemer vzorec na vsaki temperaturi preizkušamo enako dolgo – t_0 . V splošnem, kot je to prikazano za amorfen termoplast na **sliki 2.7.6**, ločimo na tej krivulji (krivulja A) več področij, od katerih vsako določa značilno obnašanje polimernega materiala. V prvem, **steklastem področju**, je material tog in krhek. Relaksacijski modul E_r je v tem področju malo odvisen od temperature. V drugem, **prehodnem področju**, pade E_r v ozkem temperaturnem intervalu ($\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$) za več redov velikosti. Tretje področje imenujemo **gumasto področje**. Polimerni material se obnaša kot guma; na deformacijo vplivata tako elastična kot viskozna komponenta – viskoelastično obnašanje. Naslednje, četrto področje, je **področje gumenega tečenja** in peto, zadnje področje na krivulji, imenujemo **področje viskoznega tečenja**, kjer sprostitutveni modul E_r zelo hitro pada.

Spreminjanje E_r je odvisno tudi od zgradbe polimera. Delno kristalinični termoplasti (krivulja B na **sliki 2.7.6**) ne kažejo gumenega obnašanja, ampak se relaksacijski modul postopoma zmanjšuje do strmega padca v bližini tališča. Takšno obnašanje je značilno tudi za kovine in kristalno keramiko. V viskoelastičnem modelu prevladuje v tem primeru elastična komponenta ε_e . Ker termoplasti niso popolnoma kristalizirani, je njihovo obnašanje med krivuljama A in B. Zamreženim polimernim materialom (krivulja C) njihovo zamreženje preprečuje viskozni tok. So trdi in krhki pod temperaturo T_g ter manj viskozno neelastični kot nezamreženi termoplasti med T_g in T_m (zamreženi polimerni materiali – duroplasti se ne stalijo in pri njih ne obstaja T_m ; pri določeni dovolj visoki temperaturi razpadejo).



Slika 2.7.6: Prikaz E_r-t (a) in E_r-T (b) za različne polimerne materiale.

Drug način za ovrednotenje viskoelastičnega obnašanja polimernih materialov predstavlja določitev **modula lezenja** (E_l). Lezenje je pojav, pri katerem se material deformira pri napetostih, ki so nižje od napetosti tečenja. Pri polimerih je to opazno že pri sobni temperaturi. Gre za temperaturno in časovno odvisen pojav, saj vrednost modula E_l z dvigom temperature pada. Pri teh preizkusih obremenimo vzorec s konstantno napetostjo (σ_0) pri določeni temperaturi in merimo spreminjanje dimenzij vzorca v odvisnosti od časa (slika 2.7.7). Rezultat takšnega preizkusa je časovno odvisen modul lezenja:

$$E_{l(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (2.7.25)$$

Druga metoda za spremljanje pojava lezenja je, da merimo deformacijo kot funkcijo časa in uporabljene napetosti (slika 2.7.8). Vpliv časa na krivulje lezenja ponavadi predstavimo kot:

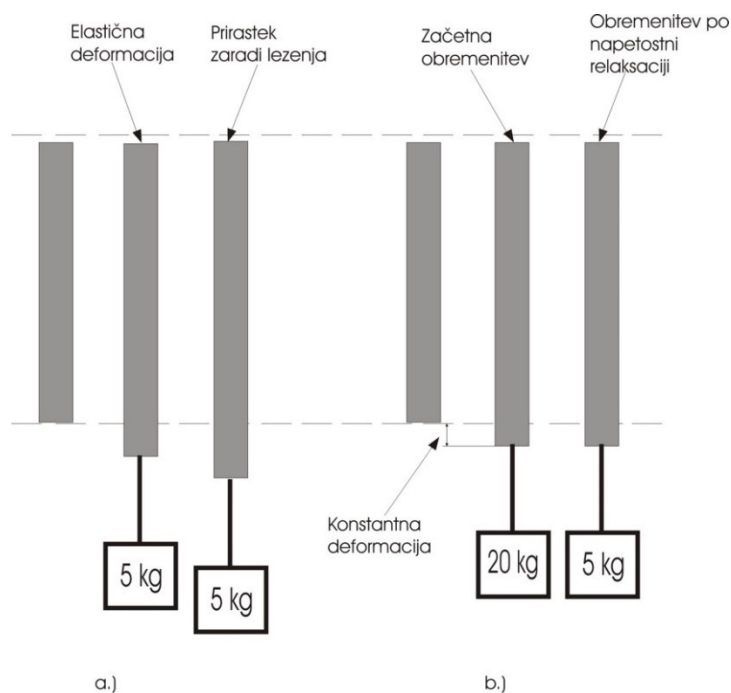
$$\varepsilon(t) = \alpha \cdot t^n \quad (2.7.26)$$

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

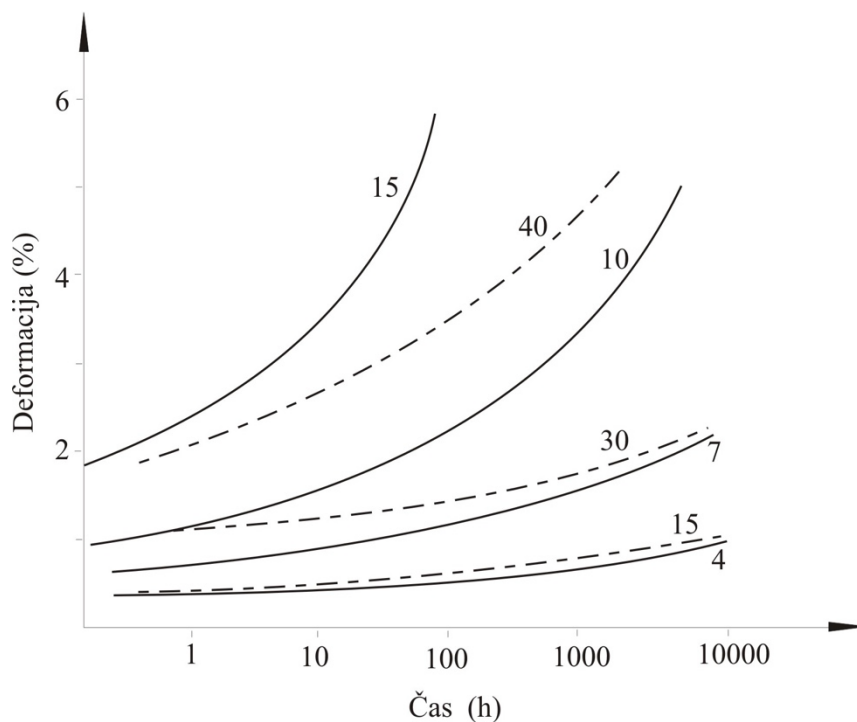
Tretja metoda za spremljanje pojava lezenja in obnašanja pri visokih temperaturah je **temperatura ukrivljenja** pod obremenitvijo. To je temperatura, pri kateri se pojavi trajna deformacija pod standardno obremenitvijo. Visoka temperatura ukrivljenja kaže na dobro odpornost proti lezenju. Ta metoda omogoča, da lahko med seboj primerjamo različne polimere. Temperature ukrivljenja za različne polimere so podane v **tabeli 2.7.1**, ki prikazuje temperature, potrebne za ukrivljanje pod konstantno obremenitvijo 1,82 MN/m² na sredini preizkušanca, ki je podprt na dveh mestih z medsebojnim razmikom 100 mm.

Tabela 2.7.1: Temperatura ukrivljenja za izbrane polimere za napetost 1,82 MPa.

POLIMER	TEMP. UKRIVLJENJA (°C)
<i>Poliester (PET)</i>	40
<i>Polietilen (HDPE)</i>	40
<i>Polipropilen (PP)</i>	60
<i>Fenol-formaldehidna smola</i>	80
<i>Poliamid (6,6)</i>	90
<i>Polistiren (PS)</i>	100
<i>Polioksimetilen (POM)</i>	130
<i>Poliamid-imid</i>	280
<i>Epoksidna smola</i>	290



Slika 2.7.7: Primerjava lezenja (a) in napetostne relaksacije (b).



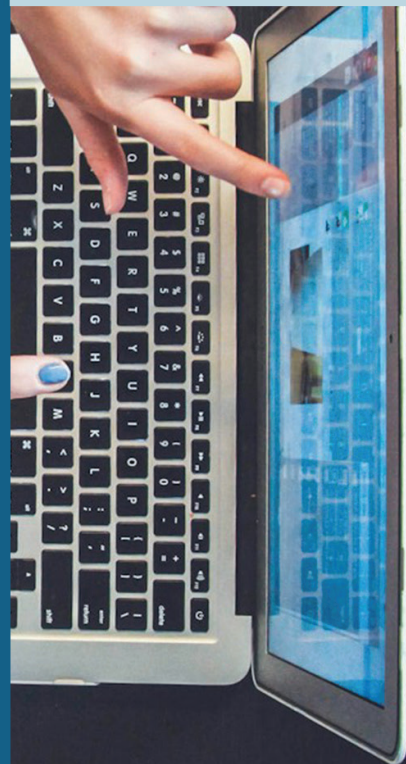
Slika 2.7.8: Krivulje lezenja za PMMA (----) in PP (—) pri 20 °C in različnih napetostih (MN/m²).

Dodatna literatura k temu poglavju:

- R. J. Young, P. A. Lovell: Introduction to Polymers, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2011.
 J. M. G. Cowie, V. Arrighi: Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
 K. K. Chawla: Ceramic matrix composites, 2nd edition, Springer US, New York, 2003.
 M. Flemming G., Ziegmann, S. Roth: Faserverbundbauweisen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
 N. J. Mills: Plastics – Microstructure and Engineering Applications, Butterworth-Heinemann, third edition, London, 2005.
 W. Krenkel: Ceramic matrix composites, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2008.
 O. Schwarz: Kunststoffkunde, Vogel Buchverlag, 2. Auflage, Würzburg, 1988.
 Ullmann's Encyclopedia, Ullmann's Polymers and Plastics, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2016.

Vsebina

- 3.1 Disperzijsko utrjeni materiali
- 3.2 Hitro strjeni materiali
- 3.3 Sintrani materiali
- 3.4 Keramični materiali
- 3.5 Aluminijeve zlitine na osnovi Al-Mg-Si (serija 6xxx)
- 3.6 Titan in titanove zlitine
- 3.7 Spominske zlitine
- 3.8 Materiali za shranjevanje vodika
- 3.9 Visokotemperaturni polimerni materiali
- 3.10 Visokotrdnostna vlakna
- 3.11 Biopolimeri
- 3.12 Kompoziti in načrtovanje njihovih lastnosti



Poglavje III

Primeri sodobnih inženirskih materialov



3.1 Disperzijsko utrjeni materiali

Utrjanje in s tem izboljšanje mehanskih lastnosti pomeni pri kovinskih materialih predvsem ustvarjanje ovir za gibanje dislokacij. V disperzijsko utrjenih materialih (DUM) so te ovire drobno dispergirani delci, ki ohranijo to sposobnost tudi pri visokih temperaturah, ko se utrjevalni učinek drugih možnih ovir (raztopljeni atomi, izločki, meje in podmeje zrn) močno zniža. Zato so DUM uporabni predvsem pri povišanih in visokih temperaturah.

Disperzijsko utrjeni materiali so sestavljeni iz dveh vrst strukturnih elementov:

- osnovne kovine – matice (ki jo bomo pri nadaljnji razlagi označevali z M),
- drobno dispergiranih delcev (ki so običajno oksidi, nitridi, karbidi, boridi ali intermetalne spojine in jih bomo pri nadaljnji razlagi označevali z AB).

3.1.1 Predstavitev disperzijsko utrjenih materialov

Ker poznamo v industrijski praksi tudi druge vrste zlitin, ki jih utrjujemo z delci submikronske velikosti (takšen primer so izločevalno utrjene zlitine), je treba zaradi boljšega razločevanja podati nekoliko širšo in natančnejšo definicijo disperzijsko utrjenih materialov.

O disperzijsko utrjenih materialih govorimo takrat, ko so izpolnjeni naslednji pogoji:

- disperzni delci ne izkazujejo kristalografske koherence z matično fazo (s tem pogojem se razlikujejo disperzijsko utrjeni materiali od izločevalno utrjenih),
- disperzni delci so v osnovni kovini – matici praktično netopni in termodinamsko stabilni do najvišjih temperatur, to je do temperatur tališča matice.
- disperzni delci so veliki od nekaj 10 do 100 nm, med seboj so oddaljeni manj kot 10 ali celo manj kot 1 nm, volumski delež teh delcev pa običajno ne preseže 15 %.

3.1.2 Lastnosti DUM

Disperzijsko utrjeni materiali se odlikujejo predvsem z:

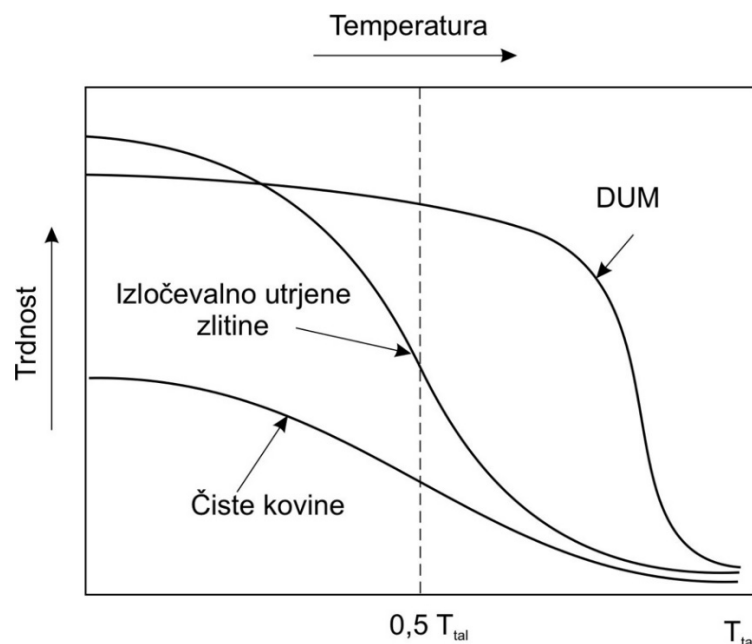
- Izboljšanimi mehanskimi lastnostmi pri višjih temperaturah (večja trdota in trdnost – **slika 3.1.1**). DUM imajo pri sobni temperaturi večjo trdnost od čistih kovin in

običajno nekoliko manjšo trdnost kot zlitine, ki so na primer izločevalno ali deformacijsko utrjene. Z naraščanjem temperature pa je zmanjšanje trdnostnih lastnosti pri DUM počasnejše kot pri čistih kovinah ali zlitinah, zato dosežemo pri določeni temperaturi stanje, ko imajo DUM višje trdnostne lastnosti. Kot je razvidno iz diagrama, ohranijo ti materiali tako visoke trdnostne lastnosti skoraj do temperature tališča osnovne kovine.

- Večjo odpornostjo proti lezenju (DUM kažejo drugačno odvisnost visokotemperaturnega lezenja od napetosti kot druge zlitine. Če primerjamo odvisnost hitrosti lezenja oziroma hitrosti deformacije od napetosti za običajno zlitino brez disperzijskih delcev in DUM, imamo v prvem primeru pri vseh hitrostih lezenja enako odvisnost hitrosti lezenja od napetosti in lahko to odvisnost opišemo z enotnim izrazom:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{D_V G b}{k_B T} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \approx K \cdot \sigma^n \quad (3.1.1)$$

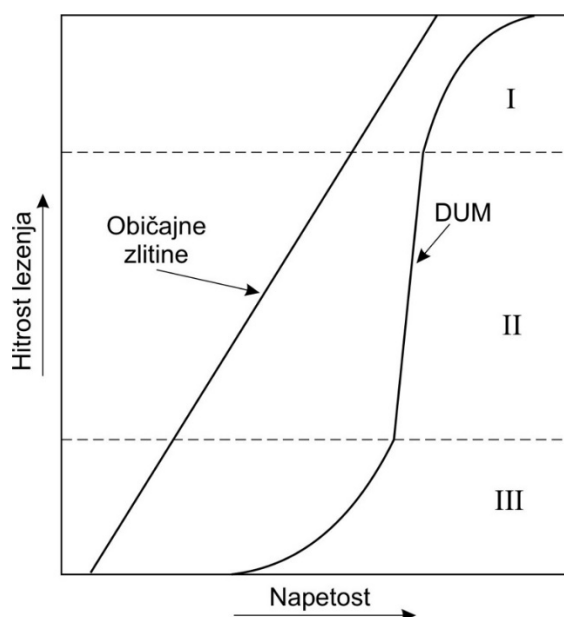
v katerem se napetostni eksponent n spreminja glede na zlitino od 3 do 10. V zgornji enačbi predstavlja σ normalno komponento delujoče napetosti, D_V difuzijski koeficient za volumsko difuzijo (v tem parametru je vsebovana tudi aktivacijska energija), k_B Boltzmanovo konstanto in A brezdimenzijski faktor. V primeru DUM pa ločimo tri področja z različno odvisnostjo hitrosti lezenja od napetosti (**slika 3.1.2**).



Slika 3.1.1: Odvisnost trdnosti od temperature za različne materiale.

Visoke hitrosti lezenja so v DUM prisotne pri napetostih nad določeno mejno vrednostjo. V tem območju se DUM obnašajo podobno kot običajne zlitine (področje 1). Srednje hitrosti, ki so za prakso najpomembnejše, so prisotne v materialu pri napetostih, ki so blizu te mejne vrednosti. Hitrost lezenja je v tem območju zelo odvisna od napetosti (področje 2 – že majhne spremembe v napetosti močno spremenijo hitrost lezenja. Pri napetostih pod mejno vrednostjo pa so hitrosti lezenja majhne (področje 3). Odvisnost hitrosti lezenja od napetosti se v tem področju močno zmanjša in gre proti nič. Takšen potek odvisnosti hitrosti lezenja od napetosti pri DUM kaže dejansko na obstoj t. i. napetostnega praga, pod katerim je proces lezenja zanemarljiv. Vrednost napetostnega praga znaša približno polovico Orowanove napetosti in je povezana z mehanizmom interakcije med dislokacijo in dispergiranimi delci pri visokih temperaturah ($\tau_{or} = kGb/l$, kjer je faktor k odvisen od disperzije delcev, Gb/l pa je kritična strižna napetost, potrebna, da se dislokacija ukrivi v lok s polmerom $l/2$).

- Povečano stabilnostjo mikrostrukture pri višjih temperaturah (drobna disperzija visokotemperaturno stabilnih delcev zavira procese poprave, rekristalizacije in rasti kristalnih zrn osnovne kovine – matice).
- Dobro električno in toplotno prevodnostjo (zaradi zahteve po majhni oziroma nični topnosti spojine AB v osnovni kovini oziroma matici M, ima dodatek disperzijskih delcev zelo majhen vpliv na električno in toplotno prevodnost osnove. Disperzijsko utrjanje je zato še posebej primerno za kovine, pri katerih se poleg dobrih mehanskih lastnosti pri visoki temperaturi zahteva tudi velika električna in toplotna prevodnost (Cu, Ag)).

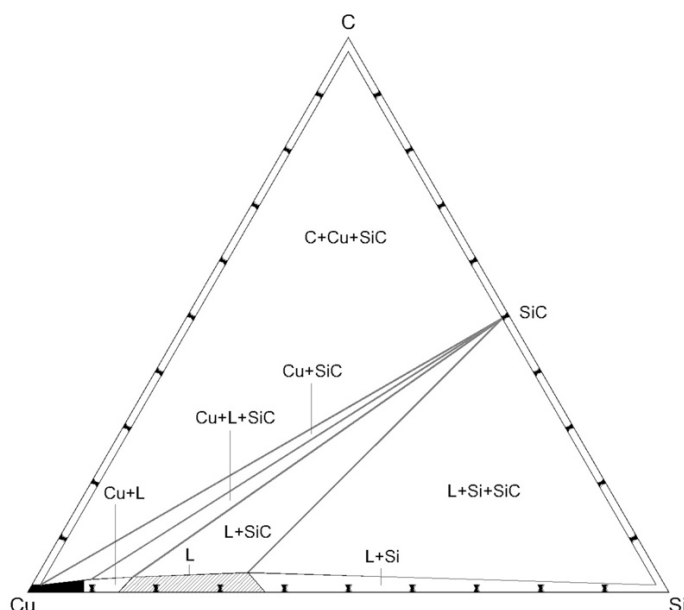


Slika 3.1.2: Vpliv napetosti na hitrost lezenja.

3.1.3 Lastnosti disperzijskih delcev

Lastnosti disperzijsko utrjenih materialov so odvisne predvsem od lastnosti dispergiranih delcev, v manjši meri pa tudi od lastnosti osnovne kovine – matice. V nadaljevanju se bomo seznanili z najpomembnejšimi lastnostmi, ki jih mora imeti posamezen strukturni element, da lahko uspešno opravlja svojo funkcijo v disperzijsko utrjenih materialih.

- Termodinamična stabilnost delcev; delci so v temperaturnem območju uporabnosti DUM termodinamsko stabilni oziroma kemijsko kompatibilni s kovinsko oziroma zlitinsko osnovo, ki jo disperzijsko utrjujemo tedaj, ko med delcem in matico ni kemijske reakcije, in če tudi sama spojina AB, iz katere so disperzijski delci v temperaturnem območju uporabe, ne doživi nobene transformacije (alotropska modifikacija). Kemijsko kompatibilnost delca AB z matico M lahko preverimo v faznem diagramu trokomponentnega sistema M-A-B oziroma s termodinamskim izračunom ravnotežnih faz, ki se tvorijo pri segretju sistema delec – matica do maksimalnih temperatur uporabe DUM ($T_{\max} \sim 0,9T_{\text{tal. matice}}$). Zaradi pomanjkanja termodinamskih podatkov in faznih diagramov za večino sistemov pa tvorbeno prosta energija in temperatura tališča spojine teh delcev služita kot pomoč za oceno kemijske kompatibilnosti in termodinamske stabilnosti delcev. Po tem kriteriju so primernejši tisti delci, ki imajo velike negativne vrednosti tvorbeno proste energije in visoko temperaturo tališča ($T_{\text{tal}}^{\text{delca}} \geq 2T_{\text{max}}^{\text{DUM}}$). V splošnem pa ugotavljanje primernosti delcev glede na termodinamske stabilnosti zahteva veliko previdnosti. Kot primer si oglejmo ternarni sistem Cu-Si-C, prikazan na **sliki 3.1.3**. Iz diagrama lahko sklepamo, da so delci SiC primerni za disperzijsko utrjanje Cu vsaj do temperatur 1173 K, saj imamo (kot kaže izotermni prerez) na tej temperaturi prisotno dvofazno področje Cu+SiC. Kljub temu pa se SiC praktično ne uporablja za disperzijsko utrjanje Cu, ker lahko že majhne spremembe oziroma odstopanja v kemijski sestavi (prisotnost prostega silicija) pripeljejo sistem v sosednje večfazno področje, ki pa vsebuje tekočo fazo (Cu+SiC+L).



Slika 3.1.3: Izotermni prerez ternarnega sistema Cu-Si-C na temperaturi 1173 K.

- Geometrijska stabilnost delcev; pri visokih temperaturah lahko poteka v disperzijsko utrjenih materialih rast dispergiranih delcev oziroma tako imenovano Ostwaldovo zorenje (**slika 3.1.4a**). Gonilna sila za ta proces je zmanjšanje proste energije sistema zaradi znižanja deleža notranjih mejnih površin in s tem znižanja celotne površinske energije. Proces poteka z difuzijo raztopljenih atomov s področja okrog majhnih delcev k velikim delcem in z rastjo velikih delcev na račun raztapljanja majhnih. Difuzija poteka zaradi različne koncentracije atomov ob delcih različne velikosti (**slika 3.1.4b**), ta (koncentracijska razlika) pa je posledica različne termodinamske stabilnosti različno velikih delcev. Majhni delci iste faze (delci z isto kemijsko sestavo) so namreč zaradi večjega deleža atomov na mejni površini termodinamsko manj stabilni in imajo večjo (bolj pozitivno) prosto energijo. Ob upoštevanju dejstva, da je kemijski potencial atomov posamezne komponente v obeh fazah enak, lahko vidimo v diagramu G-C (**slika 3.1.4c**), da je ravnotežna koncentracija atomov legirne komponente v α fazi večja ob manjšem delcu (kemijski potencial komponent v določeni fazi je enak odsekom na ordinatni osi, ki jih odreže tangenta na krivuljo proste energije matične faze v točki, ki ustreza kemijski sestavi te faze).

Odvisnost ravnotežne koncentracije atomov legirnega elementa v matici α v odvisnosti od velikosti delcev sekundarne faze β podaja tudi Gibbs-Thomsonova enačba:

$$C_{\alpha\beta}^{(r)} = C_{\alpha\beta}^{\infty} e^{\frac{2\gamma V}{RT r}} \quad (3.1.2)$$

G-T enačba izhaja iz osnovne Kelvinove enačbe, ki podaja vpliv ukrivljenosti površine na njegovo prosto energijo in na parni tlak komponent ($G = G^0 + RT \ln p$). Izpeljemo jo tako, da izrazimo spremembo ΔG za pojav, ko dn molov komponente preide iz delca z ravno površino in parnim tlakom p_0 v delec z ukrivljeno površino in parnim tlakom p . Enkrat izrazimo to spremembo s spremembo tlakov:

$$dG = dnRT \ln p / p_0 \quad (3.1.3)$$

drugič pa s spremembo površinske energije:

$$dG = 2\gamma M \cdot dn / \rho r \quad (3.1.4)$$

Spremembo volumna dV lahko zapišemo kot:

$$dV = dnM/p = 4\pi r^2 dr dV = dn M / \rho = 4 \pi r^2 dr \quad (3.1.5)$$

iz tega pa sledi, da je sprememba radija, ki ga uporabimo v izrazu dG , enaka:

$$dr = Mdn / 4\pi r^2 \rho \quad (3.1.6)$$

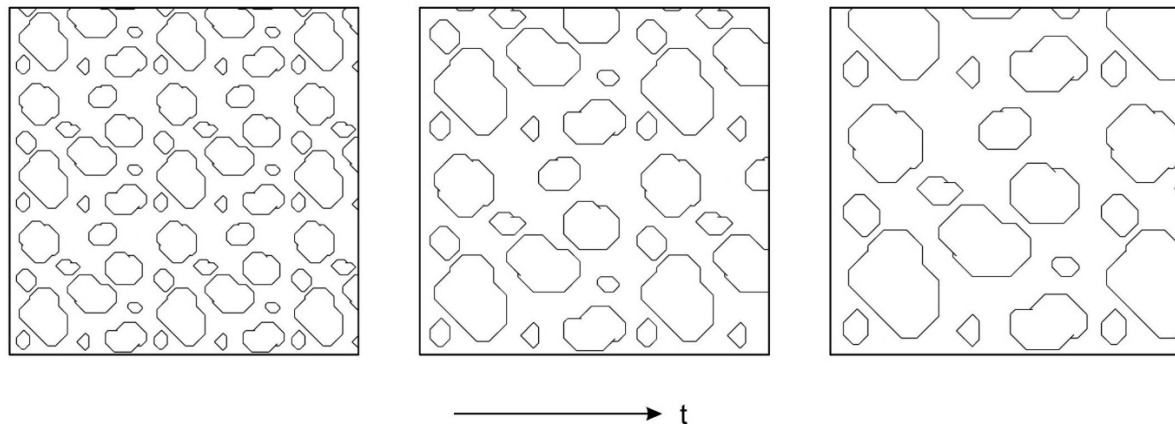
in tako dobimo za spremembo površinske energije izraz

$$dG = \gamma \cdot dA = \gamma [4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2] = \gamma 8\pi r dr \quad (3.1.7)$$

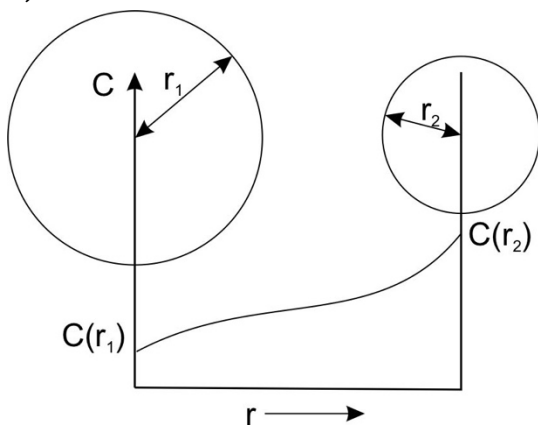
Za takšen primer lahko rast delcev opišemo z Lifshitz-Slyozov-Wagnerjevo (LSW) enačbo:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8D_B C_B \gamma_p V_m^2}{9RT} t \quad (3.1.8)$$

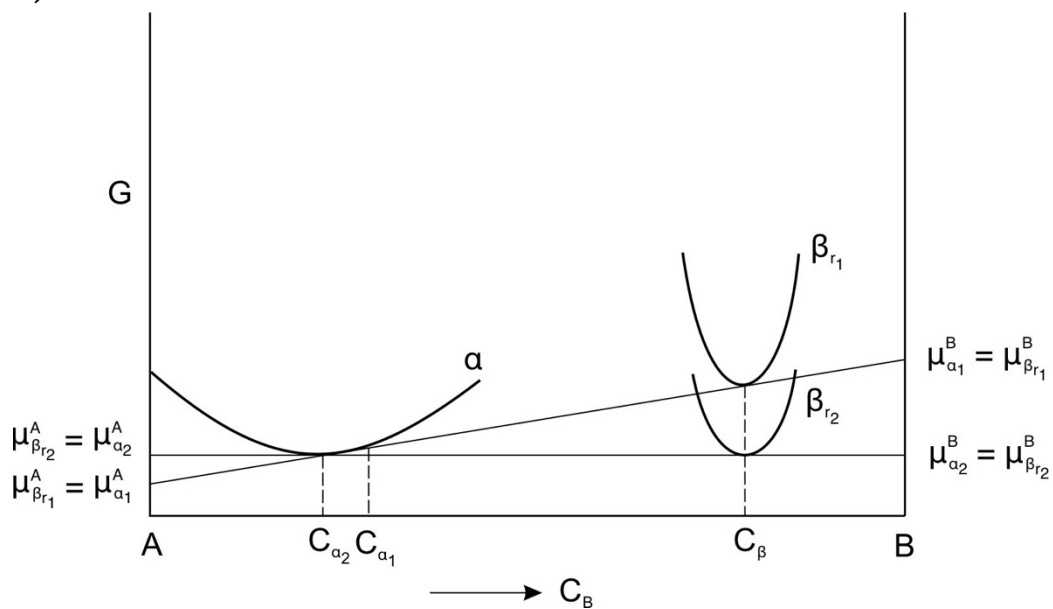
Iz enačbe je razvidno, da je za majhno kinetiko rasti oziroma za večjo geometrijsko stabilnost delcev potrebna majhna površinska energija, majhna topnost in slaba difuzivnost atomov elementov, iz katerih so delci.



a)



b)



c)

Slika 3.1.4: Ostwaldovo zorenje dispergiranih delcev.

3.1.4 Lastnosti osnovne kovine – matice

- Odpornost proti lezenju; pri disperzijsko utrjenih materialih je pomembno, da ima že sama osnovna kovina čim boljše odpornost proti lezenju. Takšne so kovine s ploskovno centrirano kubično in heksagonalno kristalno mrežo ter nizko energijo napake zloga (γ_{NZ}). Če je γ_{NZ} nizka, bo vsaka dislokacija disociirala. Disociirane dislokacije pa lahko drsijo le v osnovni drsni ravnini in so zato pogosto blokirane. Kovina se zato med deformacijo močno utrjuje. Zaželeno je tudi, da ima osnovna kovina čim večjo aktivacijsko energijo za samodifuzijo, saj je le plezanje robnih dislokacij povezano s samodifuzijo oziroma z difuzijo praznin. Primernejše so tudi kovine z večjimi kristalnimi zrni, saj so meje zrn pri visoki temperaturi trdnostno oslABLJENO področje – drsenje vzdolž mej.
- Električna in toplotna prevodnost; od nekaterih disperzijsko utrjenih zlitin se poleg dobrih mehanskih lastnosti pri visokih temperaturah zahteva predvsem dobra električna in toplotna prevodnost. Prevodne lastnosti večfazne zlitine so odvisne od prevodnosti faz in od volumskega deleža posamezne faze v disperzijsko utrjeni zlitini. Za določitev električne prevodnosti večfazne zlitine s sferičnimi delci sekundarne faze lahko uporabimo izraz:

$$\sigma = \sigma_M \frac{1 + 2f \frac{1 - \sigma_M \sigma_d}{2\sigma_M \sigma_d + 1}}{1 - f \frac{1 - \sigma_M \sigma_d}{2\sigma_M \sigma_d + 1}}, \quad (3.1.9)$$

ki lahko pri visokih temperaturah služi tudi za izračun toplotne prevodnosti. Ker pa izračuni električne in toplotne prevodnosti za različne deleže in prevodnosti delcev sekundarne faze pokažejo, da pri majhnih deležih (takšnih, ki so značilni za DU zlitine, kjer je delež utrjevalne faze $f < 5\%$) prevodnost delcev ne vpliva bistveno na prevodnost zlitine, prevodnih lastnosti delcev ni treba upoštevati. Prevodnost DU zlitine je torej odvisna predvsem od lastne prevodnosti matice.

3.1.5 Izdelava DUM

Disperzijsko utrjene materiale lahko izdelamo z mehanskim legiranjem prahov osnovne kovine in disperzne faze ali pa z notranjo oksidacijo prahov ustrezne zlitine. Prva tehnologija je sestavljena iz izdelave prahov, mehanskega legiranja, konsolidacije prahov in sintranja.

Mehansko legiranje prahov se izvaja v posebnih visoko energijskih krogličnih mlinih, kjer se med mešanjem z jeklenimi krogli vnaša v zdrobljene delce veliko energije, ki se med seboj hladno varijo in se po določeni velikosti znova zdrobijo.

Tudi tehnologijo notranje oksidacije lahko razdelimo na več stopenj. Najprej se izdelajo prahovi zlitine M-X, v katere se nato v nadaljevanju s kemijskim postopkom, imenovanim notranja oksidacija, vgradijo zelo fini, enakomerno dispergirani oksidni delci. Notranja oksidacija je kemijska reakcija, kjer v osnovni kovini raztopljeni atomi kisika reagirajo z atomi legirne komponente ali pa z delci sekundarne faze in tvorijo okside, ki so kot dispergirani delci porazdeljeni po volumnu osnovne kovine. Tako nastalo heterogeno področje imenujemo cona notranje oksidacije. Po končanem procesu notranje oksidacije prahov sledita njihova konsolidacija (stiskanje) in sintranje.

Dodatna literatura k temu poglavju

- E. Arzt, D. S. Wilkinson: Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction; *Acta metall.*, vol. 34, No. 10, 1893–1898, 1986.
- E. Arzt, J. Rösler: The kinetics of dislocation climb over hard particles: Effects of an attractive particle - dislocation interaction; *Acta metall.*, vol. 36, No. 4, 1053–1060, 1988.
- J. Rösler, E. Arzt: A new model – based creep equation for dispersion strengthened materials; *Acta metall.*, vol. 38, No. 4, 671–683, 1990.
- M. S. Nagorka, C. G. Levi, G. E. Lucas, S. D. Ridder: The potential of rapid solidification in oxide - dispersion - strengthened copper alloy development; *Mat. Sci. & Eng., A* 142, 277–289, 1991.
- G. P. Ivantsov: Temperaturnyye Pole Vokrug Sharoobraznogo Tsilindricheskogo i Igloobrazno go Kristalla Rastushchego v Pereokhlazhdennom Rasplave; *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, vol 58, No 4, 1947; 567–569.
- M. Rühle: Dispersionshärtung metallischer Werkstoffe – Teil I; *Z. Metallkde*, B 1980.
- M. Rühle: Zum technischen Stand der Dispersionshärtung – Teil I; *Metall*, 36, H 12, 1982.
- H. Unckel: Entwicklung und Stand der Dispersionshärtung; *Metall*, 35, H 7, 1981.
- E. Hornbogen, H. Warlimont: *Metallkunde, Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 4th edition, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2001.

3.2 Hitro strjeni materiali

Pri klasičnih postopkih litja nastanejo pri počasnem strjevanju zlitin z omejeno topnostjo legirnih elementov velike segregacije teh elementov oziroma intermetalnih faz, kar močno poslabša mehanske, korozijske in druge lastnosti zlitin. Večini teh slabosti se lahko izognemo s postopki hitrega strjevanja. S tem imenom označujemo tiste postopke strjevanja, pri katerih potuje strjevalna fronta z veliko hitrostjo ($v_{sf} > 1 \text{ cm/s}$). Pod temi pogoji postanejo difuzijske poti atomov v tekočem prekratke, da bi se na strjevalni fronti trdno/tekoče lahko vzdrževali ravnotežni termodinamski pogoji. Zaradi takšnega

neravnotežnega strjevanja v mikrostrukturi nastanejo kristalne, kvazikristalne ali celo amorfne metastabilne faze. Na primer, pri zlitinah z netopno komponento lahko z uporabo hitrega strjevanja močno zmanjšamo mikrosegregacije v mikrostrukturi in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne faze ali pa dobimo celo prenasičene trdne raztopine.

Metastabilna stanja v hitrostrjenih materialih povišajo stopnjo termodinamske nestabilnosti in povzročijo drugačen potek faznih transformacij kot v termodinamsko ravnotežnih materialih. Fazne transformacije, ki predstavljajo prehod iz ene v drugo fazo, so sicer skupna značilnost tako ravnotežnih kakor tudi metastabilnih stanj, razlikujejo pa se v stopnji reverzibilnosti. Medtem ko so fazne transformacije v ravnotežnih sistemih reverzibilne (transformacije drugega reda) ali skoraj reverzibilne (transformacije prvega reda), so transformacije v metastabilnih sistemih popolnoma ireverzibilne. Tipična primera takšne ireverzibilne transformacije metastabilne mikrostrukture v termodinamsko stabilno sta kristalizacija amorfne strukture in transformacija diamanta v grafit. V obeh primerih ne obstaja temperatura ravnotežja obeh faz in metastabilna faza se pravzaprav sesuje v termodinamsko stabilnejšo fazo. Metastabilna faza ima namreč pri vseh temperaturah višjo vrednost Gibbsove proste energije kot stabilna faza. Pri tem je za razvoj novih materialov zanimivo predvsem dejstvo, da lahko metastabilne faze oziroma mikrostrukture prehajajo v različne termodinamsko stabilnejše faze, pri čemer je absolutno termodinamsko najbolj stabilna faza le zadnji korak v sekvenci razpada metastabilne mikrostrukture. V procesu razpada metastabilnih stanj lahko zato v odvisnosti od zunanjih vplivnih parametrov potečejo kemijske reakcije in mikrostrukturne spremembe, ki jih ne moremo predvideti pri transformacijah ravnotežnih stanj. Pri tem nastanejo nove faze in mikrostrukture, ki jih ni v ravnotežnih faznih diagramih. Ker so lastnosti materialov odvisne od njihove mikrostrukture, lahko z ustvarjanjem metastabilnih stanj in z njimi povezanih mikrostruktur dosežemo tudi posebne, nove lastnosti inženirskih materialov.

3.2.1 Termodinamika hitrega strjevanja

V splošnem lahko dosežemo hitro strjevanje takrat, ko je razmerje med površino in prostornino zelo veliko – na primer v drobnih kapljicah in v zelo tankih trakovih. Danes poznamo že številne postopke, ki omogočajo doseganje hitrega strjevanja. Delimo jih na:

- Postopke, kjer dosežemo hitro strjevanje z vsiljenim hitrim gibanjem strjevalne fronte. Takšen primer imamo pri pretaljevanju z laserjem ali elektronskim snopom.

- Postopke, kjer dosežemo hitro strjevanje z veliko hitrostjo ohlajanja pred strjevanjem, med njim in po njem.
- Postopke, kjer dosežemo hitro strjevanje z veliko podhladitvijo taline (levitacija, atomizacija). Pri teh postopkih pride do velike podhladitve zaradi odsotnosti nukleacije.

V nadaljevanju si nekoliko bližje oglejmo, kako se spreminjajo razmere na meji trdno tekoče v odvisnosti od hitrosti potovanja strjevalne fronte.

I. Termodinamsko popolno ravnotežno strjevanje ($v_{sf} \ll v_{dif}$)

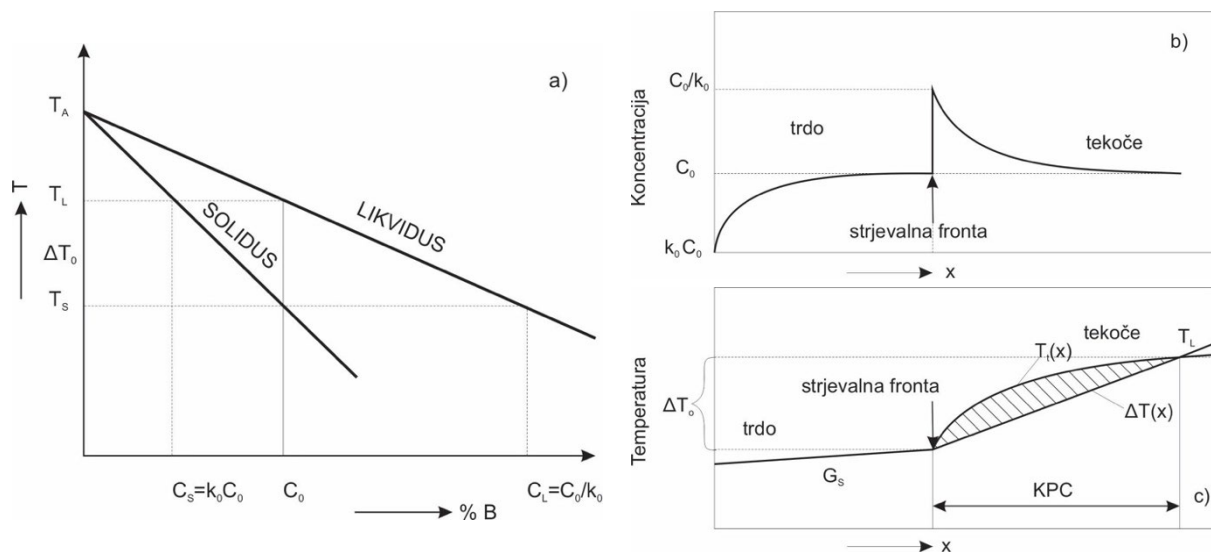
Pri zelo majhni hitrosti strjevanja, ko je hitrost difuzije atomov v tekočem pred strjevalno fronto ($v_{dif} = \frac{D_t}{l_t}$) veliko večja od hitrosti potovanja strjevalne fronte, poteka strjevanje termodinamsko popolnoma ravnotežno, torej v skladu z ravnotežnim faznim diagramom. Kemijski potencial posameznih elementov je v tekoči in trdni fazi enak. Kemijska sestava faz se po volumnu ne spreminja. Sestavi trdne faze in taline, ki sta v temperaturnem območju strjevanja v medsebojnem ravnotežju, sta podani s solidus in likvidus črto v faznem diagramu. Razmerje med C_S in C_L pri dani temperaturi imenujemo porazdelitveni koeficient – k_p , ki je lahko v odvisnosti od konstitucije faznega diagrama večji ali manjši od 1.

II. Strjevanje s termodinamskim ravnotežjem na strjevalni fronti

Povečanje hitrosti potovanja strjevalne fronte onemogoči izenačitev kemijske sestave po celotnem volumnu preostale tekoče faze. Pred rastočo fronto trdne faze se ustvari pas taline, ki je obogaten s topljencem. Tako preidemo s povečanjem hitrosti strjevalne fronte od strjevanja s popolnim ravnotežjem v tekoči in trdni fazi k strjevanju z lokalnim ravnotežjem na strjevalni fronti. Ravnotežni fazni diagram velja samo še za razmere na strjevalni fronti.

Pri zlitinah z $k_p < 1$ se v temperaturnem intervalu strjevanja vgradi v trdno fazo manjša količina topljenca, kot je povprečna sestava zlitine. Višek topljenca pa obogati pas taline pred rastočo fronto trdne faze. Zaradi koncentracijskega gradienta topljenca pred strjevalno fronto se z oddaljenostjo od strjevalne fronte spreminja tudi ravnotežna likvidus temperatura taline. Če je dejanski temperaturni gradient v talini večji od hitrosti naraščanja ravnotežne likvidus temperature, je stabilna ravna strjevalna fronta. V nasprotnem primeru

pa postane talina pred strjevalno fronto podhlajena (konstitucijska podhladitev) in strjevalna fronta prehaja v celično oziroma dendritno (**slika 3.2.1**).



Slika 3.2.1: Konstitucijska podhladitev pred strjevalno fronto; dejanska temperatura taline je nižja od ravnotežne, ki je podana z likvidus krivuljo v ravnotežnem faznem diagramu.

Kritična hitrost strjevalne fronte ($v_{sf} = v_c$), pri kateri postane ravna strjevalna fronta nestabilna, je podana z izrazom:

$$v_c = \frac{D \cdot G}{\Delta T_0} \quad (3.2.1)$$

V konstitucijsko podhlajeni talini postanejo porazdelitveni koeficient k_p , sestava taline na strjevalni fronti C_L in temperatura na strjevalni fronti T funkcije hitrosti potovanja strjevalne fronte. Z rastočo hitrostjo se sestava in temperatura na strjevalni fronti vse bolj oddaljujeta od vrednosti v stabilnem faznem diagramu. Strjevanje preide v tako imenovano metastabilno strjevanje z lokalnim termodinamskim ravnotežjem. Za takšen potek strjevanja je sestava taline na strjevalni fronti v odvisnosti od hitrosti strjevalne fronte podana z izrazom:

$$C_L = \frac{C_0}{1 - (1 - k_p) \cdot Iv(Pe)} \quad (3.2.2)$$

kjer je $Iv_{(Pe)}$ Ivantsova funkcija, ki podaja obliko dentritnega vrha v odvisnosti od stopnje prenasíčenosti in Pe Pecletovo število za difuzijo topljenca ($Pe = v_{sf} \cdot \frac{R}{2D}$).

Temperatura na strijevalni fronti pa je ob upoštevanju podhladitve zaradi ukrivljenosti ($\Delta T_r = 2\Gamma/R$) podana z izrazom:

$$T_L = T(c_o^e) - \frac{2\Gamma}{R} \quad (3.2.3)$$

S povečanjem hitrosti strijevalne fronte se povečuje tudi porazdelitveni koeficient k_p po naslednji enačbi:

$$k_{(v)} = \frac{\frac{a_o v_{sf}}{D} + k_e}{\frac{a_o v_{sf}}{D} + 1 - (1 - k_e) C_l} \quad (3.2.4)$$

kjer je a_o širina meje trdno/tekoče (2–3 medatomske razdalje) in k_e ravnotežni porazdelitveni koeficient topljenja.

Naraščanje $k_{(v)}$ s hitrostjo strijevalne fronte v_{sf} pomeni, da se v trdni fazi zadrži vedno več topljenja, več kot bi se ga smelo glede na ravnotežni fazni diagram. Zato lahko z naraščanjem hitrosti strijevalne fronte dosežemo prenasočeno trdno raztopino. S povečevanjem $k_{(v)}$ se zmanjšujejo segregacije in v idealnem primeru, ko je $k_{(v)} \sim 1$, dosežemo brezsegregacijsko strjevanje. Ob poznavanju funkcijske odvisnosti teh parametrov od hitrosti strijevalne fronte lahko izdelamo tako imenovani kinetični fazni diagram oziroma solidus in likvidus črto za različne hitrosti strijevalne fronte, kar omogoča določitev dejanske sestave na meji trdno tekoče, ko vlada metastabilno termodinamsko ravnotežje.

III. Termodinamsko popolno neravnotežno strjevanje ($v_{sf} \gg v_{dif}$)

Pri velikih hitrostih strijevalne fronte, ko je hitrost strijevalne fronte veliko večja od hitrosti difuzije atomov v tekočem in se porazdelitveni koeficient približa k vrednosti 1 ($k_{(v)} = f_{(v)} \rightarrow 1$), atomi topljenja ne morejo zapustiti mejne plasti, zato ostanejo zamrznjeni v rastoči trdni fazi. Pri takšnem termodinamsko neravnotežnem strjevanju kemijski potencial atomov na strijevalni fronti v trdni in tekoči fazi ni enak, vendar pa znižanje proste energije sistema še vedno določa smer poteka procesa. To pa pomeni, da lahko poteče strjevanje, kjer se tvori trdna faza z enako sestavo, kot je talina z ujetjem atomov topljenja na strijevalni fronti le takrat, ko sta izpolnjena dva pogoja:

a.) Kinetični – dovolj velika hitrost potovanja strjevalne fronte ($k_{(v)} \rightarrow 1$). Ta zahteva predstavlja potreben pogoj, da se iz tekoče faze s sestavo C_L tvori trdna faza z enako sestavo $C_s = C_L$. Hitrost strjevalne fronte mora biti namreč tako velika, da ostanejo atomi topljenca ujeti na strjevalni fronti oziroma da se sestava nastale trdne in transformirane tekoče faze ne spremeni. V kinetičnem faznem diagramu se pri tej hitrosti solidus in likvidus črti združita, kar pomeni, da je porazdelitveni koeficient enak ena. Potrebno hitrost, da pride na strjevalni fronti do ujetja topljenca, označimo z v_t in jo lahko izrazimo v preprosti obliki z izrazom:

$$v_t = \frac{D}{a_0} \quad (3.2.5)$$

b.) Temperaturni – temperatura na strjevalni fronti mora biti enaka ali nižja od temperature T_0 ($T^* \leq T_0$ ko je $k_{(v)} = 1$). Izpolnitev te zahteve pa predstavlja zadosten pogoj, da lahko tak proces dejansko tudi poteče oziroma da postane termodinamsko možen. Temperatura T_0 je funkcija sestave in leži med likvidus in solidus krivuljo. V faznem diagramu predstavlja najvišjo temperaturo, pri kateri se lahko iz tekoče faze s sestavo $C_l = C_l^*$ tvori trdna faza α z enako sestavo. Pri tej temperaturi imata obe fazi enako vrednost proste energije. Če je temperatura na strjevalni fronti večja od T_0 ($T^* > T_0$), ima trdna faza α sestave C_l^* večjo prosto energijo kot tekoča faza iste sestave ($G_C^\alpha > G_C^l$). Zato proces $L_{(C_l^*)} \rightarrow \alpha_{(C_l^*)}$ termodinamsko ni možen ($\Delta G^{L \rightarrow S} > 0$). Pri temperaturah $T^* < T_0$ pa ima trdna faza α s sestavo C_l^* nižjo prosto energijo kot tekoča faza te sestave, zato se pri reakciji $L_{(C_l^*)} \rightarrow \alpha_{(C_l^*)}$ prosta energija sistema zniža ($\Delta G^{L \rightarrow S} < 0$) in proces lahko steče. Gonilna sila za tak proces kristalizacije je po Bakerju in Cahnu podana z izrazom:

$$\frac{\Delta G}{RT} = C_l^* \left\{ k_e - k_{(v)} \left[1 - \ln \frac{k_{(v)}}{k_e} \right] \right\} \quad (3.2.6)$$

Temperaturo T_0 pa lahko za razredčene raztopine določimo iz enačbe:

$$T_0 = T_f + \frac{C_l^* \cdot m \cdot \ln k_e}{k_e - 1}, \quad (3.2.7)$$

kjer je $m = \frac{dT_l}{dC}$ nagib likvidus krivulje.

3.2.2 Mikrostruktura pri hitrem strjevanju

Pri določeni sestavi zlitine lahko dobimo v odvisnosti od pogojev na strjevalni fronti (G, v_{sf}) različne morfologije strjevanja: ravno strjevalno fronto (P), celice (C), dendrite (D) in strukturo pasov (B). Pojavijo se lahko pri strjevanju eno- ali večfaznih zlitin. Te morfologije močno vplivajo na porazdelitev legirnih elementov oziroma na končno hitrostrjeno mikrostrukturo. Ker so lastnosti zlitin odvisne od nastale mikrostrukture oziroma od morfologije strjevanja, si v nadaljevanju nekoliko bližje oglejmo pogoje nastanka in lastnosti posamezne morfološke strukture (**slika 3.2.2**).

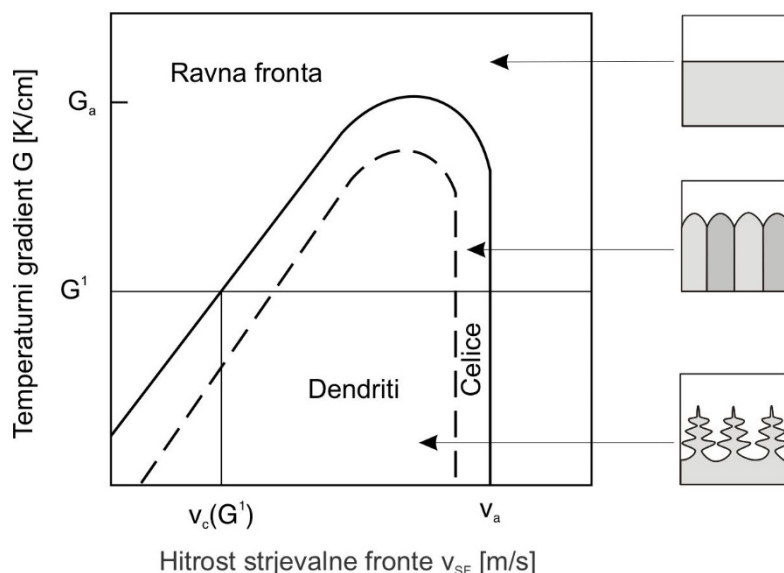
3.2.2.1 Celice

Z zmanjšanjem pozitivnega temperaturnega gradienta pred strjevalno fronto pod kritično vrednost, ki določa mejo stabilnosti ravne strjevalne fronte (konstitucijska podhladitev), nastanejo motnje, ki preidejo v celično morfologijo. Hitrost, pri kateri se pri določenem gradientu G prvič pojavijo celice, imenujemo kritična hitrost strjevalne fronte ($v_{sf} = v_c$). Podana je z izrazom:

$$v_c = \frac{D \cdot G}{\Delta T_0} \quad (3.2.8)$$

Pri celični rasti se talina na vrhu in ob celični steni bogati s topljencem, kar zniža ravnotežno temperaturo strjevanja preostale taline. Difuzija topljenca v talino omogoča rast celičnega vrha, medtem ko se preostala talina v medceličnem prostoru pogosto strjuje kot heterogeni zlog.

Celična struktura je stabilna samo v ozkem območju temperaturnega gradienta. Z nadaljnjim znižanjem temperaturnega gradienta oziroma z večanjem hitrosti rasti strjevalne fronte celična rast namreč prehaja v dendritno. S spremembo morfologije pa se spremeni tudi smer rasti. Medtem ko rastejo celice v nasprotni smeri odvoda toplote, rastejo primarne in sekundarne dendritne veje v kristalografsko prednostnih smereh. Smer odvoda toplote v odvisnosti od kristalografske orientacije vpliva na stabilnost strjevalne fronte in s tem na morfologijo strjevanja.



Slika 3.2.2: Morfologija mejne površine trdno/tekoče v odvisnosti od hitrosti strjevalne fronte.

Celice, ki rastejo v nasprotni smeri odvoda toplote, so stabilne, z nagibanjem celic pa prehaja morfologija v dendritno rast.

Celice, ki nastanejo zaradi konstitucijske podhladitve taline, imenujemo tudi celice pri majhni hitrosti rasti strjevalne fronte. Stabilnost in rast teh celic sta odvisni od temperaturnega gradienta G in od hitrosti rasti strjevalne fronte v_{sf} oziroma od razmerja G/v_{sf} , ki določa morfološko obliko strjevanja. Z naraščanjem vrednosti G/v_{sf} se stabilnost celic povečuje, nasprotno pa prehaja fronta s padanjem vrednosti G/v_{sf} (naraščanje hitrosti rasti strjevalne fronte ali zmanjšanje temperaturnega gradienta) v dendritno rast.

Z naraščanjem hitrosti rasti strjevalne fronte postaja dendritna mikrostruktura vse finejša, difuzijska razdalja pred strjevalno fronto se krajša ($l_i \cong D_i/v_{sf}$), povečuje pa se vpliv kapilarnosti na morfologijo strjevanja. Pri dovolj veliki hitrosti (v_c – njena velikost je odvisna od sestave zlitine) postanejo dendriti za difuzijske procese pregrobi in rast strjevalne fronte znova preide v celično morfologijo. Tako nastale celice imenujemo tudi celice pri veliki hitrosti rasti strjevalne fronte. Njihov nastanek ni toliko odvisen od temperaturnega gradienta ($G > 0$), ampak predvsem od hitrosti rasti strjevalne fronte. Z nadaljnjim naraščanjem hitrosti postanejo zaradi zmanjšane difuzijske poti atomov radiji vrhov celic tako majhni, da prevlada vpliv površinske napetosti, ki preprečuje nadaljnje zmanjševanje radija. Znova postane stabilna ravna strjevalna fronta, kar ima za posledico strjevanje brez mikrosegregacij. To hitrost, pri kateri se znova pojavi ravna strjevalna fronta, imenujemo hitrost absolutne stabilnosti. Njena velikost je odvisna predvsem od kemijske sestave zlitine oziroma od ravnotežnega temperaturnega intervala strjevanja:

$$v_a = \frac{\Delta T_o \cdot D}{k_{(v)} \cdot \Gamma} \quad (3.2.8)$$

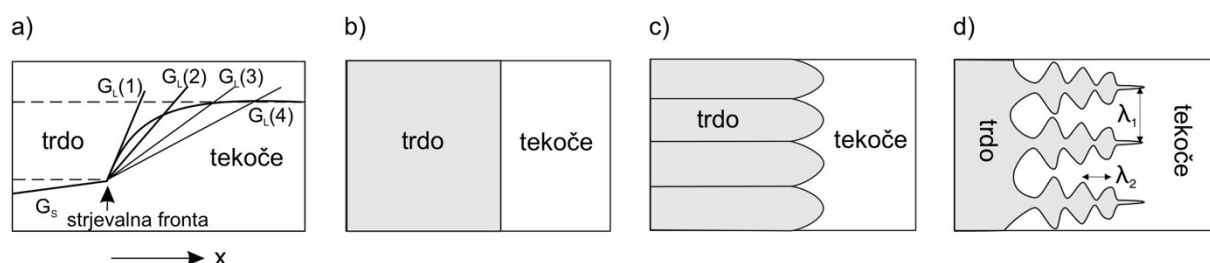
Kadar ima zlitina majhen ravnotežni interval strjevanja ($\Delta T_o = mC_o(1 - k_p)/k_p$), je hitrost absolutne stabilnosti (v_a) manjša od hitrosti ujetja topljenja (v_t). Zato pri takšnih zlitinah že pri relativno majhnih hitrostih strjevalne fronte dosežemo strjevanje brez mikrosegregacij. Nasprotno pa z naraščanjem ravnotežnega intervala strjevanja hitrost absolutne stabilnosti (v_a) s koncentracijo legirnega elementa v zlitini hitro narašča in postane pri določeni koncentraciji večja od hitrosti ujetja topljenja ($C > C_{krit} \Rightarrow v_a > v_t$). Zato v zlitinskih sistemih z velikim ravnotežnim intervalom strjevanja težko dosežemo strjevanje brez mikrosegregacij, saj bi morala hitrost strjevalne fronte doseči vrednost hitrosti ujetja topljenja (v_t).

3.2.2.2 Dendriti

Dendriti so morfologija rasti strjevalne fronte, ki se pojavijo pri pogojih nestabilnosti celične rasti oziroma ko postanejo motnje na stenah celic stabilne in rastejo v sekundarne dendritne veje.

Smer dendritne rasti pri strjevanju je odvisna od smeri odvoda toplote in od kristalografske orientacije. Zaradi anizotropije površinske energije poteka prednostna rast v smereh, ki so pravokotne na ravnine z večjo površinsko energijo. Rast poteka v tisti prednostni kristalografski smeri, ki je najbližja smeri odvoda toplote.

Pri globularnem strjevanju, kjer imamo izotropen odvod toplote, rastejo dendritne veje v vseh kristalografsko prednostnih smereh.



Slika 3.2.3: Vpliv temperaturnega gradienta na morfologijo strjevalne fronte.

Na obliko in velikost dendritov vpliva predvsem hitrost rasti, ta pa je odvisna od razmer na rastoči fronti primarne dendritne veje. Rast poteka v odvisnosti od hitrosti odvoda toplote in difuzije topljenja z rastne fronte oziroma v odvisnosti od velikosti

temperaturnega in koncentracijskega gradienta, ki sta določena s temperaturno (ΔT_0) in koncentracijsko (ΔC) razliko pred strjevalno fronto (**slika 3.2.3**).

Koncentracijsko razliko lahko pretvorimo v temperaturno razliko ΔT_c , in če upoštevamo še podhladitev zaradi ukrivljenosti (ΔT_r), lahko razmere na strjevalni fronti pri dendritni rasti opišemo z njeno podhladitvijo:

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_t + \Delta T_r \quad (3.2.8)$$

Temperatura na strjevalni fronti (T^*), ki se spreminja v odvisnosti od obogatitve taline s topljencem v pasu pred strjevalno fronto, nam določa stopnjo prenasičenosti $\Omega = \Delta C / \Delta C^*$. Prenasičenost Ω , ki je gonilna sila za difuzijo topljenca, nam tako podaja pogoje dendritne rasti na strjevalni fronti. Za paraboloidno obliko dendritnega vrha je Ivantsov izpeljal izraz funkcijske odvisnosti stopnje prenasičenosti Ω od hitrosti rasti in radija dendritnega vrha:

$$\Omega = I_{(P_c)}, \quad (3.2.9)$$

$$\text{kjer je} \quad I_{(P_c)} = P_c \cdot \exp(P_c) \cdot E_{(P_c)} \quad (3.2.10)$$

in je P_c Peclet-ovo število za difuzijo topljenca ($P_c = v_{sf} R_d / 2D$), $E_{(P_c)}$ pa predstavlja integral eksponentne funkcije oddaljenosti od dendritnega vrha

$$E_{(P_c)} = \int_{P_c}^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (3.2.11)$$

Ob poenostavitvi $I_{(P_c)} \equiv P_c$ dobimo:

$$\Omega = \frac{v_{sf} \cdot R_d}{2D} \quad (3.2.12)$$

Ta izraz nam daje prenasičenost na vrhu dendrita pri strjevanju.

3.2.2.3 Pasovi

Pri velikih hitrostih strjevalne fronte, blizu hitrosti absolutne stabilnosti (v_a), se na prehodu iz celične morfologije strjevalne fronte v ravno pojavi prehodna morfološka struktura, ki jo imenujemo pasovi.

Ta mikrostruktura je bila najprej odkrita pri nekaterih hitro strjenih aluminijevih zlitinah (Al-Zr, Al-Cu, Al-Fe), izdelanih po postopkih laserskega pretaljevanja in litja trakov (melt spinning). Glavne značilnosti te mikrostrukture so:

- nastane pri hitrem strjevanju zlitin s celično-dendritnim tipom strjevanja,
- sestavljen je iz temnih in svetlih pasov, ki se enakomerno ponavljajo,
- pasovi ležijo vzporedno strjevalni fronti in so široki nekaj 100 nm,
- temni pasovi predstavljajo področje s celično morfologijo strjevanja in so sestavljeni iz drobnih celic z izločki sekundarne faze v medceličnem prostoru,
- svetli pasovi so področja, kjer je potekalo brezsegregacijsko strjevanje z ravno strjevalno fronto in pri hitrosti, večji od hitrosti absolutne stabilnosti (v_a). V teh pasovih imamo popolno prenasíčenje v trdni raztopini.

Pasovi nastanejo zaradi periodične nestabilnosti in cikličnega nihanja hitrosti strjevalne fronte, s čimer želi hitrost strjevalne fronte ujeti hitrost gibanja temperaturne izoterme (v_{izo}).

Ko doseže hitrost strjevalne fronte vrednost v_1 , postanejo radiji vrhov celic tako majhni, da površinska napetost preprečuje nadaljnje zmanjševanje. Celična morfologija strjevalne fronte postane nestabilna in prehaja v ravno fronto. S tem se začne ukrivljenost zmanjševati in podhladitev se manjša. Tako pri hitrosti strjevalne fronte v_1 dosežemo maksimalno podhladitev ΔT_{max} in s tem maksimalno gonilno silo za povečanje hitrosti ter za prehod iz celične morfologije v ravno. V modelu, ki ga predlaga Carrard s sodelavci, pride zato pri hitrosti strjevalne fronte v_1 in maksimalni podhladitvi do nezveznega povečanja hitrosti strjevalne fronte na vrednost v_2 . Ker je sedaj $v_{izo} - v_{sf} < 0$, se podhladitev zmanjšuje do vrednosti ΔT_{min} , ko postane ravna fronta nestabilna in prehaja znova v celično, hitrost strjevalne fronte pa nezvezno pade na vrednost v_4 . Tako se na strjevalni fronti znova vzpostavi začetno stanje, ko je $v_{sf} < v_{izo}$. To nihanje hitrosti strjevalne fronte poteka tako dolgo, dokler je hitrost pomikanja temperaturne izoterme (v_{izo}) po velikosti med v_1 in v_3 .

Za razlago pojava si oglejmo naslednji primer:

Temperaturna izoterma pred strjevalno fronto naj se pomika s hitrostjo, ki je po svoji velikosti med v_1 in v_3 ($v_1 < v_{izo} < v_3$), hitrost strjevalne fronte pa naj bo manjša od v_1 ($v_{sf} < v_1$). Zaradi hitrejšega pomika temperaturne izoterme se strjevalna fronta ohlaja ($v_{izo} - v_{sf} > 0 \Rightarrow d\Delta T/dV > 0$) in postaja vse bolj podhlajena. Naraščanje podhladitve pa

povratno deluje kot gonilna sila za povečanje hitrosti strjevalne fronte. Z naraščanjem te hitrosti postaja celična mikrostruktura finejša, radij celic na vrhu strjevalne fronte pa se zmanjšuje. Z naraščanjem hitrosti do vrednosti v_1 podhladitev narašča, kar je posledica večje koncentracije topljenca na strjevalni fronti ΔT_c in vse večje ukrivljenosti vrhov celic ($\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{R_d}$).

3.2.3 Izdelava hitro strjenih zlitin

Hitro strjene kovinske materiale lahko izdelamo z različnimi postopki. Razdelimo jih v tri skupine:

- razprševanje taline,
- izdelovanje tankih trakov,
- površinsko taljenje z laserjem ali elektronskim snopom.

Postopek površinskega taljenja z laserjem ali elektronskim snopom uporabljamo predvsem za oplemenitenje površin. Pri razprševanju talin in izdelovanju tankih trakov pa dobimo kovinske prahove in tanke trakove, ki jih lahko pozneje stisnemo – kompaktiramo in naredimo izdelek določene oblike. Hitrosti ohlajanja in strjevanja so pri izdelavi tankih trakov običajno večje kot pri postopkih razprševanja talin, zato dosežemo v tankih trakovih izrazitejšo rafinacijo mikrostrukture in večje prenasičenje trdnih raztopin.

Dodatna literatura k temu poglavju

W. Kurz, D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, 4th edition, Michigan, 1998.

W. Kurz, R. Trivedi: Rapid solidification processing and microstructure formation; Mat. Sci. & Eng., A 179 / A 180, 46–51, 1994.

3.3 Sintrani materiali

Z izrazom sintrani materiali označujemo vse tiste materiale, ki so izdelani iz prahov, to je iz zrn, ki večinoma niso večja od 0,3 mm. Predmete ali polizdelke oblikujemo s stiskanjem prahu, stiskance pa nato sintramo. Pri tem jih segrejemo v zaščitni atmosferi na temperaturo, ki je primerna materialu, da dobijo izdelki potrebne mehanske in druge lastnosti, ki jih od njih zahtevamo.

Sintranje se uporablja za izdelavo praktično vseh keramičnih materialov pa tudi za številne kovine, zlitine in kompozitne materiale. V nadaljevanju bomo zato posebej omenili le tiste, pri katerih s tehnologijo sintranja dosežemo nove oziroma specifične lastnosti. Ker je sintranje zelo pomembno za doseg želenih mehanskih lastnosti številnih konstrukcijskih materialov, pa si bomo v nadaljevanju podrobneje ogledali tudi sam proces sintranja.

Izdelava konstrukcijskih elementov s sintranjem ima številne prednosti:

- minimalna poraba materiala, energije in mehanske obdelave. Na primer zobnik, ki ga ulijemo, moramo dodatno mehansko obdelovati, medtem ko po sintranju nadaljnja mehanska obdelava ni potrebna,
- konstrukcijski elementi so s sintranjem izdelani praktično na končno dimenzijo z zelo točnimi merami,
- sintran material ima enakomerno mikrostrukturo po celotnem volumnu in zato povsod enake lastnosti,
- mikrostrukturo lahko načrtujemo in natančno kontroliramo,
- izdelava materiala iz prahov omogoča doseganje zelo drobnih kristalnih zrn (nanostrukturni materiali), s čimer vplivamo na napetost tečenja in druge mehanske lastnosti,
- material je kemijsko homogen in ne vsebuje izcej.

Sintranje je velikokrat edina pot za izdelavo določenih materialov. Na primer volfram, ki ima izredno visoko tališče ($T_w = 3380\text{ }^{\circ}\text{C}$) in druge visoko taljive kovine (Mo, Re, Ta), lahko izdelamo samo s sintranjem. Prav tako je sintranje edini postopek za izdelavo zlitin iz sistemov W – Cu, Cu – C in Ag – C. Sistem W – Cu ima popolno netopnost v staljenem in trdnem stanju. Če pa zmešamo prahove W in Cu, prašno mešanico stisnemo v oblikovanec in sintramo, dobimo material z enakomerno porazdeljenimi zrnji W in Cu v mikroskopskem smislu. S spreminjanjem volumskega ali utežnega deleža prahu posamezne komponente v mešanici pa lahko ne glede na termodinamske zakonitosti

sistema W – Cu (fazni diagram) izdelamo poljubne sestave zlitin iz tega sistema. Enako velja tudi za sistem W – Ag. Oba sistema se uporabljata za električne kontakte in za elektrode.

Sistema Cu – C in Ag – C izkazujeta popolno netopnost v trdnem stanju. Tudi v tem primeru je sintranje edina tehnologija, ki omogoča izdelavo komponent iz teh sistemov. Ker se delež posameznega elementa v mešanici lahko spreminja praktično od 0 do 100 %, se spreminjajo tudi lastnosti sintranega izdelka, ki jih lahko napovemo.

Sintranje se uporablja tudi za izdelovanje določenih kovinskih filtrov (bron Cu-Sn9). Tak filter je sestavljen iz kroglic brona, ki jih vidimo s prostim očesom (0,1–1 mm), med kroglicami pa imamo prazen prostor, skozi katerega se pretaka plin ali tekočina.

S pomočjo sintranja izdelujemo tudi frikcijske materiale, ki se uporabljajo za zavorne obloge. Ti materiali so zelo kompleksni, saj se odlikujejo s kombinacijo med seboj izključujočih se lastnosti. Tako morajo izkazovati veliko trenje, pa tudi dobre mazalne lastnosti, hkrati pa morajo dobro prevajati toploto, da se med obratovanjem zavore ne pregrejejo. Zato mora biti tak material sestavljeno gradivo – kompozit iz najmanj treh komponent:

- kovinska komponenta – matica (pri zavornih oblogah so to prahovi Fe),
- frikcijska (zavorna) komponenta (na primer SiO_2),
- mazivo (na primer grafit ali BaSO_4).

Pri teh materialih je zelo pomembno, da imamo na vsakem mikroskopsko majhnem delu prisotne vse tri komponente, ki so seveda med seboj netopne in dajejo na vsakem delu materiala kombinacijo želenih lastnosti.

3.3.1 Predstavitev sintranih materialov

3.3.1.1 Samomazalni ležaji

Sintranje lahko uporabimo za izdelavo samomazalnih, drsnih ležajev (antifrikcijski materiali). Tak material je sestavljen iz kovinskih zrn in določenega volumnskega deleža por. Pore so lahko pri sintranih materialih na površini – odprta poroznost ali pa v notranjosti – zaprta poroznost. Če zapolnimo pri sintranem materialu odprte pore z oljem,

se med obratovanjem ležaja zaradi povišane temperature (volumen olja se poveča) olje izlije na površino in maže ležaj.

Prednost takšnih ležajev je, da ne potrebujejo dodatnega mazanja celotno življenjsko dobo. Zaradi tega jih imenujemo samomazalni ležaji. Navadno so narejeni iz bron. Izhodiščni material je lahko zmes prahov bakra in kositra, predlegirani bron ali mešanica vseh treh. Če uporabimo predlegirani bron, se ležaj med sintranjem krči, če pa elementni prah, se pojavi širjenje. Z uporabo primerne medsebojnega razmerja prahov lahko dosežemo, da ima sinter približno enake mere kot forma. V tem primeru se lahko orodje za stiskanje prahov uporabi tudi za stiskanje na mero, ki je bistveno za ležaje.

Poleg običajnega maziva se poroznim bronastim ležajem doda tudi grafit. Domneva se, da olajša nastanek por, ki imajo primerno velikost in prostornino, da se lahko olje dovaja na celotno stično ploskev ležaja. Hitrost dovajanja olja se avtomatično povečuje z višanjem temperature in s tem z večjo hitrostjo vrtenja, tako da se vselej dosežejo optimalne obratovalne razmere. Za večino aplikacij je prostorninski delež por med 20 % in 35 %. Zgornjo mejo določajo trdnostne lastnosti, ki se zmanjšujejo obratno sorazmerno z večanjem poroznosti.

Dodatno se predvsem za nekritične primere uporabljajo še porozni ležaji iz železa, železa in bakra ali železa, pomešanega z bronom. Največ se uporablja bron CuSn10, ki ima majhen koeficient trenja, veliko obrabno obstojnost in odpornost proti sprijemanju z jekleno gredjo. Izdelovalni postopek je sestavljen iz stiskanja s tlakom 150–230 MPa, sintranjem pri $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v trajanju od 5 min do 10 min, ki mu sledita stiskanje na mero in impregnacija z oljem. Možna je velika produktivnost zaradi kratkega časa sintranja. Ležaji na osnovi železa imajo večjo trdnost, njihov temperaturni razteznostni koeficient pa je podoben kot pri jekleni gredi. Tehnološki postopek izdelave je sestavljen iz: (i) stiskanja, ki poteka med 230 MPa in 380 MPa, (ii) sintranja v atmosferi iz zgorelega plina ali disociiranem amoniaku med $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 30–45 minut ter (iii) stiskanja na mero in impregnacije.

3.3.1.2 Neporozni ležaji

Za zahtevno uporabo se uporabljajo ležaji z jekleno podporo, ki so izdelani iz prahu Cu-Pb in Cu-Sn-Pb. Velikoserijska proizvodnja se izvaja z neprekinjenim procesom, kjer se nasut prah sintra na jekleni podporni trak, zvalja na gostoto, ki je blizu teoretični, do skoraj točnih mer in nato se žari. Poleg velike ekonomičnosti je prednost tudi v tem, da se doseže

enkratna mikrostruktura in lastnosti. Svinec, ki je sicer topen v tekočem bakru in bronu, je skoraj netopen v trdnem stanju. Kadar lijemo, se svinec izloči v obliki grobe, neenakomerno porazdeljene faze. Pri proizvodnji prahov z atomizacijo se kapljice hitro ohlajajo, tako da nastane zelo enakomerna porazdelitev drobnih delcev svinca. Za ta namen se navadno uporabljajo okrogli prahovi, ker zelo dobro tečejo in se bolj gosto zložijo kot nepravilni delci. Razvoj materialov, ki lahko obratujejo v razmerah, kjer ne sme biti olja ali masti, je vodil do suhih ležajev. Ležaji iz teflona so izjemen primer. Teflon je polimer, ki ima na ogljik vezan fluor in ima izjemno majhen koeficient trenja. Obstojeen je do 300 °C skoraj v vseh korozivnih in oksidativnih okoljih. Slabost masivnih delov teflona, kot so majhna trdnost, slaba toplotna prevodnost in velik temperaturni razteznostni koeficient lahko premagamo tako, da vgradimo kovinski prah v teflon. Alternativno lahko porozen ležaj iz brona impregniramo s teflonom. To še posebej velja za ležaje, ki so podprti z jeklom.

3.3.1.3 Filtri

Nadzorovana poroznost je pomembna tudi pri izdelavi kovinskih filtrov in membran, ki imajo večjo trdnost in odpornost proti mehanskim in toplotnim šokom kot keramični.

Velikost por in permeabilnost (propustnost) lahko nadziramo z uporabo prahov, ki imajo ozek pas velikosti. Največ filtrov je narejenih iz brona (CuSn11) iz prahov v obliki krogel. Prah vsujemo v formo in stiskamo, tako da sicer slaba stisljivost okroglih prahov ne povzroča težav. Če želimo, da ima del omejeno ali krajevno poroznost, klasično stiskamo; zato so primernejši nepravilni prahovi.

Kovinski filtri so izdelani iz najrazličnejših kovin: Cu, Ni, bron, nerjavno jeklo, monel in se uporabljajo za filtriranje goriv, kemičnih raztopin in emulzij. Ločujemo tudi tekočine z različno površinsko napetostjo. Na primer pri reaktivnih motorjih ločimo vodo od goriva, ki ga hkrati tudi filtriramo.

3.3.1.4 Torni materiali

Torne komponente iz sintranih materialov so posebej primerne za močno obremenjene dele (zavore letal). Pravzaprav so sestavljene iz neprekinjene kovinske osnove in nekovinskih snovi, ki povzročajo trenje (na primer SiO₂, Al₂O₃). Sestave so kompleksne, saj vsebujejo Cu, Sn, Fe, Pb, grafit, SiC, SiO₂, Al₂O₃... Sintran material ima veliko toplotno prevodnost in se lahko uporablja v širokem področju temperatur. Bakrove zlitine lahko dobro obratujejo do 800 °C, železove pa do 1000 °C. Odpornost proti obrabi je mnogo

večja kot pri materialih s polimerno osnovo in zato se lahko uporabljajo tanjši deli. Zaradi velike površine in tankih prereзов so komponente relativno šibke. Mehanska trdnost se poveča, če spojimo torni element na oporno jekleno ploščo z lotanjem ali varjenjem oziroma s sintranjem obeh komponent pod tlakom.

V primerjavi s polnimi tornimi elementi iz fosforjevega ali aluminijevega brona imajo sintrani materiali več prednosti. Ena od glavnih je širok razpon tornih lastnosti, ki jih dosežemo s spreminjanjem disperzije nekovinskih delcev.

3.3.1.5 Zahtevni konstrukcijski elementi

V večini primerov lahko s prašno metalurgijo izdelamo materiale, ki imajo posebne lastnosti in jih z drugimi postopki težko ali sploh ne moremo doseči. V primeru konstrukcijskih delov upravičenost sloni na drugih temeljih, v večini na večji ekonomičnosti postopka, saj so mehanske lastnosti navadno slabše.

Čeprav so železovi prahovi dragi, pa so prednosti sintranja:

- izdelamo lahko dele, ki imajo skoraj končne ali celo končne mere, zato se delež odrezovanja zmanjša ali v celoti odpade;
- izkoristek materiala je večji, delež izmeta pa zanemarljiv.

Prihranek zaradi odrezovanja je večji pri manjših delih, zato so sintrani deli navadno manjši ($< 0,5$ kg). Drugi razlog je v tem, da se z večanjem velikosti povečuje velikost in cena stiskalnic. Zaradi tega ima stisljivost prahu velik pomen; posledično je uporaba predlegiranega prahu s slabo stisljivostjo majhna.

Ko so potrebne večje trdnosti, kot jih daje čisto železo, se doda prah čistih zlitinskih elementov. Izbira je omejena na elemente, ki ne oksidirajo v komercialnih varovalnih atmosferah, največkrat se doda okoli 10 % Cu. Prednost bakra je tudi v tem, da se tali pod temperaturo sintranja (1120°C) in je zato legiranje zelo hitro. Dodajata se lahko tudi Ni in Mo, toda potrebne so višje temperature sintranja, pri katerih so potrebne dražje peči in višji obratovalni stroški.

Najcenejši utrjevalni element za železo je ogljik, toda njegova uporaba v sintranih delih je odvisna od zmožnosti nadzorovati sestavo. Toda ker ogljik ne reagira le s kisikom, temveč tudi z vodikom, so potrebne posebne atmosfere, v katerih je ogljikov potencial v

ravnotežju z ogljikom v jeklu. Najpogostejša dodatka sta Cu in Cu + C. Za povečanje trdnosti se uporablja infiltracija z bakrom z majhnim deležem železa in mangana, da se izognemo eroziji. Ni treba infiltrirati celotnega dela; navadno zadostuje le krajevna infiltracija najmočnejše obremenjenih področij.

Delež sintranih konstrukcijskih delov iz neželeznih kovinskih materialov je manjši, toda kljub temu se izdelajo pomembne količine Cu, medi, Ni-Cu in brona, v razvoju pa je izdelava aluminijevih zlitin iz prahov.

Zaradi širokega strjevalnega intervala zlitin Cu-Sn se je težko izogniti meddendritski poroznosti bronastih ulitkov in zato je težko uliti tesne hidravlične fitinge (cevní fazonski deli). Temu se izognemo, če jih izdelamo s prahovi. Čeprav je v sintrih vedno določen delež poroznosti, je to v obliki ločenih drobnih por, ne pa v povezani poroznosti kov v ulitkih. Te gostote so seveda bistveno večje kot v samomazalnih ležajih.

Titanove zlitine, izdelane iz prahov, pridobivajo na pomenu zaradi vedno večje uporabe hladnega in vročega izostatskega stiskanja. Zlitina TiAl6V4 se izdeluje z mešanjem elementnih prahov ali iz predlegiranih prahov, izdelanih s postopkom v plazmi vrteče se elektrode (PREP) za ventile, kroglice ventilov in fitinge v kemični industriji, kirurške implantate, pritrditvene elemente v letalski in vesoljski industriji, dele letal, ohišja raket, kompresorskih lopatic ... V zadnjem času so bili razviti kompoziti na osnovi titana, ki vsebujejo delce TiC za povečanje trdnosti pri povišanih temperaturah, povečane trdote in večjega modula elastičnosti.

Pri jeklenih delih se lahko omejitvam geometrije izognemo tako, da izdelamo dva dela in ju spojimo; lotanje z bakrom ali z varjenjem. Druga možnost je uporaba sestavljive forme. Stisnjenec se odstrani z ločitvijo obeh polovic forme – Olivetti proces.

3.3.1.6 Kovanje prahov

Pri tem postopku stisnemo prah v preprosto obliko, ki je med osnovno obliko za kovanje in končnim izdelkom. Ta stisnjenec, ki ga imenujemo predoblika, se sintra in vroče kuje do končne oblike in mer v utopu. Stopnja deformacije je dovolj velika, da se gostota približuje teoretični in zato so mehanske lastnosti podobne lastnostim gnetnih zlitin. V nekaterih primerih so celo boljše, saj sintran izkovek nima usmerjenosti, ima večjo kemično homogenost in drobnejšo mikrostrukturo, prav tako pa nima notranjih nekontinuiranosti, ki izvirajo iz lite mikrostrukture. Seveda obstajajo tudi razlike glede sestave jekel. Elementa, kot sta Si in Mn, ne smeta biti prisotna, toda razvili so jekla, ki

vsebujejo Ni in Mo; njuna oksida se lahko pred sintranjem reducirata. Sintrani izkovki se lahko toplotno obdelujejo na enak način kot gnetne zlitine.

Proizvodni stroški pri kovanju prahov so večji kot pri konvencionalnem litju in kovanju predvsem zaradi visoke cene izhodiščnega materiala in orodij. Toda zaradi večje točnosti mer lahko prihranimo pri odrezovanju in pri investicijah v postopke odrezovanja. Kovanje se predvsem uporablja za izdelavo delov za avtomobilsko industrijo.

3.3.1.7 Karbidne trdine

Pojem karbidne trdnine označuje skupino sintranih, trdih in proti obrabi obstojnih materialov, ki temeljijo na karbidih enega ali več naslednjih elementov: W, Ta, Ti, Mo, Nb in V, ki so povezani s kovino, ki ima nižje tališče, navadno Co. Najpogosteje se uporablja WC. S spreminjanjem velikosti in vrste karbidnih delcev, deleža vezivne kovine in razmer pri sintranju lahko optimiziramo obrabno obstojnost, udarno trdnost, odpornost proti sprijemanju in trdoto v vročem. Pri vlečenju žice je na primer obrabna obstojnost matrice ključnega pomena, medtem ko je za rezalna orodja zelo pomembna udarna trdnost.

Izdelava se začne z močnim mešanjem drobnega kobaltovega prahu s karbidnimi prahovi primerne velikosti – navadno med $0,5\mu\text{m}$ in $10\mu\text{m}$. Prahovi so zelo drobni v primerjavi z drugimi pri metalurgiji prahov in posledično težko tečejo, če sploh. Zato jih pred polnjenjem forme aglomerirajo. Granule se pomešajo z vezivom in stisnejo v formo. Stisnjenec se pedsintra v vodik ali vakuumu pri okoli $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, da se odstrani mazivo, sintra pa med $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. V pedsintranem stanju lahko material odrezujemo. To tehniko uporabljamo, ko se za majhne serije ne izplača izdelovati posebnega orodja. Navadno se deli stisnejo in sintrajo v dokončno obliko in mere. Vroče stiskanje v grafitnih formah se tudi uporablja, še posebej za velike kose, tudi vroče izostatsko stiskanje se komercialno uporablja za popolno odstranitev poroznosti.

Drugi materiali, v katerih so boridi in nitridi kovin vezani z vezivnimi kovinami, so tudi znani, vendar se omejeno uporabljajo. Treba je zagotoviti osnovo, ki jim daje zadostno podporo, da ostane orodje ostro. Vsak postopek rezanja zahteva posebno obravnavo in material osnove je lahko bron ali pa tudi karbidne trdine.

3.3.1.8 Električne in magnetne komponente

Kompozitne zgradbe, ki jih lahko dosežemo samo s postopki metalurgije prahov, se množično uporabljajo pri izdelavi električnih kontaktov in ščetakih. Možno je kombinirati dobro električno prevodnost in majhno kontaktno upornost Cu ali Ag s trdnostjo, toplotno odpornostjo in odpornostjo proti obločni eroziji W, Mo, Ni ... ali z dobrimi mazalnimi lastnostmi grafita. Tudi pri izdelavi komponent za magnetne aplikacije ponuja metalurgija prahov ekonomske in tehnične prednosti. Majhni trajni magneti (Alnico, Cunife, Cunico), ki jih stisnemo in sintramo v končno obliko in velikost, imajo enakovredne magnetne lastnosti, toda drobnejšo mikrostrukturo in večjo trdnost kot liti materiali. Mehkomagnetni sintrani materiali v železu, Si-Fe in železu, ki vsebuje okoli 5 % P, se uporabljajo za izdelavo magnetnih polov in armatur za uporabo pri enosmerni napetosti. Uporaba sintranih močno permeabilnih laminatnih komponent iz Ni-Fe ali permalloya za transformatorje se povečuje in z uvajanjem neposrednega valjanja prahov bo gotovo prišlo do novih aplikacij.

Verjetno je ena od najbolj pomembnih uporab kovinskih prahov v magnetne namene uporaba jeder za samoinduktivna navitja v visokofrekvenčnih komunikacijskih napravah. Jedra se izdelujejo s stiskanjem izoliranega kovinskega prahu. Sintranje ni potrebno, čeprav navadno izvajamo toplotno stabilizacijo ali popuščanje napetosti, da bi dosegli optimalne magnetne lastnosti. Čistost in strog nadzor sestave sta nujna; kot surovina pa se lahko uporabljajo elektrolizni in karbonilni prahovi ter predlegirani prahovi permalloya.

Druga vrsta magnetnih materialov, ki jih izdelujemo z metalurgijo prahov, so feriti ali magnetni oksidi. S kombinacijo železovega oksida z dvovalentnimi oksidi magnezija, niklja, mangana, bakra, cinka ... dobimo materiale s širokimi področji mehko- in trdomagnetnih lastnosti. Mehki feriti se uporabljajo za jedra v radijskih in televizijskih sprejemnikih. Vedno večja miniaturizacija osebnih hi-fi in telekomunikacijskih naprav zahteva proizvodnjo sintranih magnetov med redkimi zemljami in kobaltom ter uvajanje novih vrst Nd-Fe-B-magnetov.

3.3.1.9 Kompoziti s kovinsko osnovo

Kovine, ki imajo drobne in enakomerno razporejene delce nekovinske faze, so znane že dalj časa. Ideja je, da bi dosegli enako utrditev kot pri izločevalnem utrjanju, vendar brez te slabosti, da bi se z višanjem temperature utrjevalna faza raztapljala, njen utrjevalni učinek pa bi se zmanjšal. Zgodnji primer je bil SAP (sintran aluminijev prah), ki je bil narejen iz močno oksidiranih aluminijevih kosmičev, stisnjen in sintran, ter nato vroče

preoblikovan, da bi porušili plast Al_2O_3 in enakomerno porazdelili oksidne delce v osnovi. Lastnosti so se sicer izboljšale, toda ekonomične proizvodnje v velikih količinah ni bilo. Toda stvari so se dramatično spremenile, ko so z novimi postopki pridobili dosti drobnejše nekovinske delce, ti imajo boljše mehanske lastnosti predvsem pri povišanih temperaturah.

V večini primerov je utrjevalna faza stabilni oksid z drugo kovino; za te materiale imamo izraz, da so disperzijsko utrjeni z oksidi (ODS – Oxide Dispersion Strengthened). Izdelujejo se po več postopkih. Pri enem izmed njih segrejemo material osnove s kovino, ki tvori oksid, v atmosferi, ki je reducirajoča za osnovno kovino, toda oksidativna za drugo kovino. Slednja se pretvori v oksid, ki je enakomerno porazdeljen v osnovi (notranja oksidacija). V primeru žlahtnih kovin (Ag, Pt ...) lahko segrevamo na zraku; mnogo električnih kontaktov sestavlja srebro z disperzijo kadmijevega oksida ali indijevega oksida. Notranja oksidacija se pojavi, ker kisik difundira v srebro, zato je to pri debelejših procesih dolgotrajen postopek. V tem primeru ni najpomembnejši cilj izboljšati trdnost, temveč električne lastnosti – odpornost proti kontaktnemu varjenju. V nekaterih primerih se material osnove v obliki soli meša z raztopino soli druge kovine, ki tvori stabilnejši oksid. Zmes se segreje v atmosferi, ki reducira osnovno ter oksidira drugo kovino. ODS-platina in volfram sta narejena na ta način. Pri drugih kompozitih so utrjevalni element viskerji ali vlakna.

Najnovejši postopek, ki omogoča izdelavo materialov za visoke temperature, predvsem plinske turbine za reaktivne motorje, je mehansko legiranje. Prah se obdeluje v mlinih, navadno atritorjih. Prah je zmes kovine in žarovzdržnega materiala. Mešanje je zelo dolgo, tako da se delci žarovzdržnega materiala razbijejo in vgradijo v osnovno kovino. Legirani prah se nato stisne, sintra in preoblikuje z ekstruzijo ali vročim valjanjem. Uporabljajo se superzlitine, izdelane na ta način, poskusno pa mehansko legirajo aluminijeve zlitine. Pri aluminiju se mehansko legirana zlitina s podobnim postopkom, kjer je začetna zmes sestavljena iz aluminijevega prahu in grafita, ki se vgradi v material in tvori karbid Al_4C_3 .

3.3.2 Tehnologije izdelave sintranih materialov

Splošno zaporedje operacij pri metalurgiji prahov je shematično prikazano na **sliki 3.3.1**. Prahovi komponent se pomešajo skupaj z mazivom, dokler ne dosežemo homogene mešanice. Mešanico vsujemo v formo, kjer jo s stiskanjem zgostimo. Stisnjencu pravimo »zelenec«, ki pomeni nesintran; od tod izhajata izraza »zelena gostota« in »zelena trdnost«. Zatam se stisnjenec sintra. Izjema je izdelava filtrov iz kroglastega prahu bron, ki ga ne stiskamo, temveč le vsujemo v primerno oblikovano formo, kjer se sintra: to je sintranje nasutega prahu (angl. loose powder sintering).

Stisnjenec segrejemo, navadno v varovalni atmosferi, pod tališče glavne komponente, da se prašni delci zavarijo in da del pridobi trdnost, primerno za nameravano uporabo. V nekaterih primerih se manjšinske komponente stalijo pri temperaturi sintranja: proces imenujemo sintranje s tekočo fazo. Delež tekoče faze mora biti omejen, da del zadrži svojo obliko. Včasih stopnji stiskanja in sintranja združimo. Stiskanje lahko poteka pri povišani temperaturi, zato med njim poteka tudi sintranje: to je vroče stiskanje ali sintranje pod tlakom. Včasih sintran del še naprej obdelujemo: ponovno stiskamo, galvaniziramo.

3.3.2.1 Izdelava prahov

Kovinske prahove lahko izdelamo na različne načine. Najpogosteje uporabljeni postopki so:

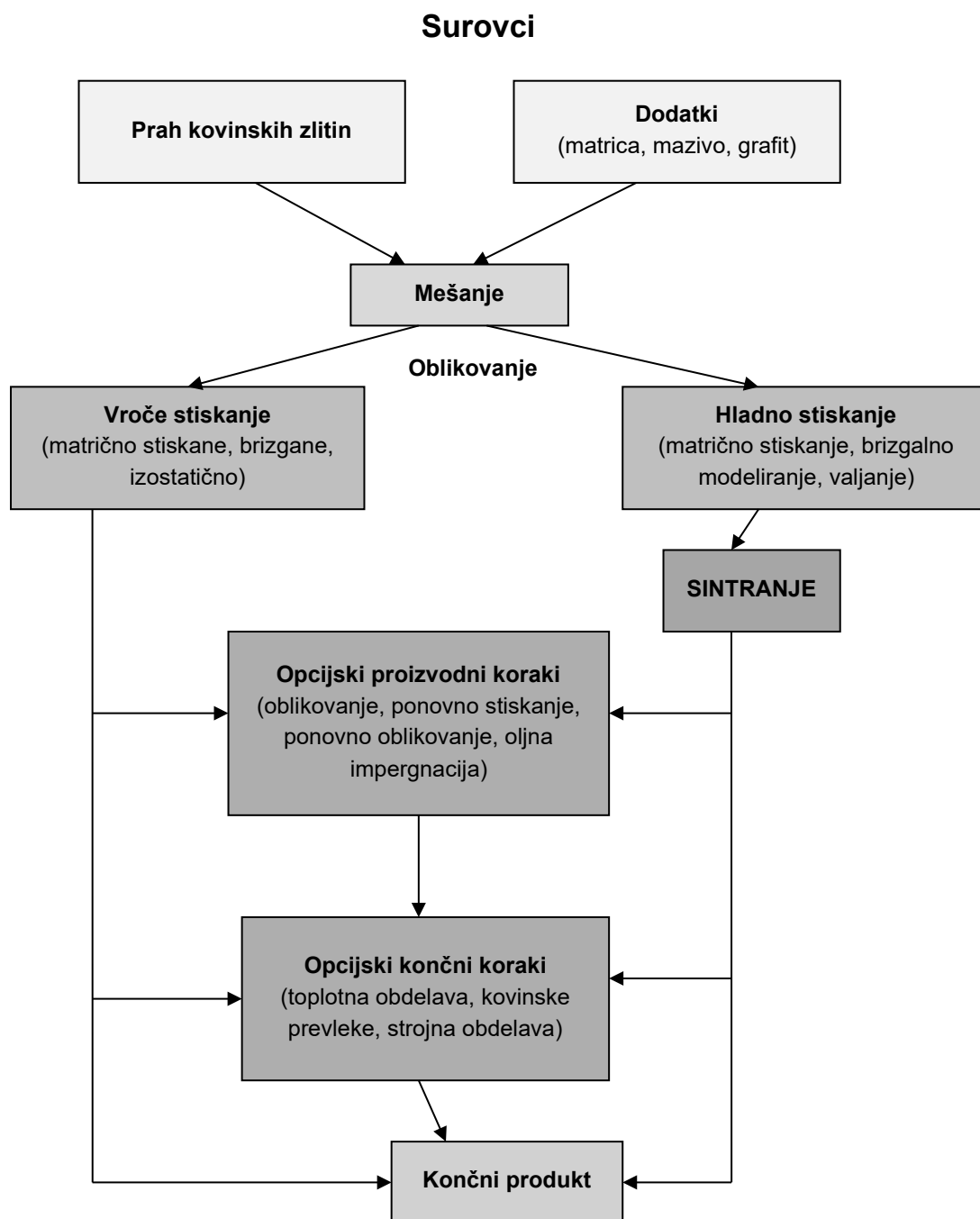
- redukcija iz spojine v trdnem stanju (običajno oksida),
- izločanje iz solne raztopine,
- atomizacija (razprševanje) taline,
- mehansko drobljenje,
- toplotni razkroj kemične spojine.

Redukcija v trdnem je bila dolgo časa najbolj pogosto uporabljena metoda za izdelavo železovega prahu. Izbrana ruda se zdrobi, pomeša z ogljikom in potuje skozi kontinuirno peč, kjer potekajo reakcije, pri katerih nastane železova goba, ki jo nato zdrobimo, odstranimo nekovinski material in presejemo. Ker postopek ne vključuje nobene rafinacije (očiščenja), je čistoča prahu zelo odvisna od čistoče surovin. Nepravilni gobasti delci so majhni, dobro stisljivi, tako da dobimo stisnjence z dobro zeleno trdnostjo. Žarovzdržne kovine navadno reduciramo z vodikom, prav tako pa tudi baker.

Pri **elektrolizi** se v primernih razmerah – sestava elektrolita, temperatura, gostota toka – številne kovine izločajo v obliki gobe ali prahov. Navadno so potrebni nadaljnji postopki: pranje, sušenje, redukcija, žarjenje in drobljenje. Baker je glavna kovina, ki jo proizvajamo na ta način, poleg njega pa tudi krom in mangan. V teh primerih nastane gost in krhek nanos, ki ga moramo zdrobiti v prah. Nekoč so proizvajali elektrolizno železo v večjih količinah, sedaj se večinoma nadomešča s cenejšimi postopki. Značilnosti prahov sta velika čistost in gostota.

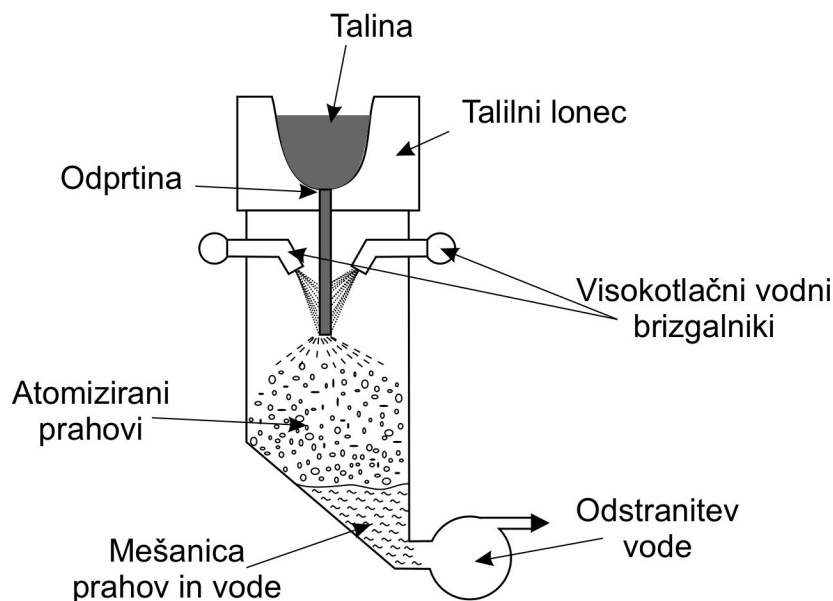
Za izdelavo prahov krhkih materialov, kot so intermetalne zlitine in ferozlitine (ferokrom, ferosilicij ...), lahko uporabimo **mehansko drobljenje**. Pri tem procesu zmeljemo v prah v krogličnih mlinih grobe delce materiala. Postopek »Hladni tok« (Coldstream process) se

uporablja za izdelavo zelo drobnih prahov, ki so potrebni za vbrizgovalno oblikovanje prahov v forme (angl. injection moulding). Zrnat material, ki je lahko grobo atomiziran prah, dodajamo v plin skozi venturijevo cev (zožen del cevi, v katerem je manjši tlak kot v okolici, zato sesa prah). Za zoženim delom se plin adiabatno razpenja (brez izmenjave toplote z okolico) in se pri tem močno ohladi, s tem pa tudi prah, ki ga nosi s seboj. Prah postane bolj krhek, in ko trči v trdno tarčo, se razleti v veliko število drobnih delcev.



Slika 3.3.1: Metalurški proces sintranja.

Pri procesu **atomizacije** tekočo kovino razpršimo v drobne kapljice in hitro strdim, preden se zaletijo druga v drugo ali zadenejo trdno površino (**slika 3.3.2**). Osnova te metode je, da tanek curek taline razbijemo z močnim curkom plina ali tekočine. Zrak, dušik in argon so najpogostejše uporabljeni plini, voda pa tekočina. Na Japonskem so v neki tovarni proizvajali prah s curkom tekočega parafina, da bi čim bolj zmanjšali koncentracijo kisika na površini prašnih delcev. Proces se je izkazal za tehnično učinkovitega, toda prednosti niso odtehtale višjih stroškov.



Slika 3.3.2: Atomizacija kovin in zlitin.

S spreminjanjem številnih parametrov (oblika, velikost in število šob, tlak in pretok fluida, premer curka taline) lahko nadziramo velikostno porazdelitev prašnih delcev v širokih mejah. Obliko delcev pretežno določa hitrost strjevanja in se spreminja od okrogle, ko uporabimo plin z majhno toplotno kapaciteto, do zelo nepravilne, če uporabimo vodo. To metodo lahko uporabimo pri vseh kovinah, ki jih lahko stalimo. Komercialno se uporablja za izdelavo prahov železa, bakra, orodnih jekel, legiranih jekel, brona, medi in nizkotaljivih kovin, kot so aluminij, kositer, svinec, cink, kadmij.

Kovine, ki so nagnjene k oksidaciji (na primer zlitine, ki vsebujejo krom), atomiziramo z inertnim plinom, posebej z argonom. Obstaja še več postopkov, ki se vedno bolj uporabljajo, eden izmed njih je centrifugalna atomizacija. Obstajata dva glavna tipa centrifugalne atomizacije:

- pri prvem se posoda s tekočo kovino vrti okoli navpične osi z zadostno hitrostjo, da pršijo okoli kapljice kovine ali da curek taline pada na vrteči se disk ali stožec;

- pri drugem se kovinska palica vrti z veliko hitrostjo, prost konec palice pa se tali na primer z elektronskim curkom ali plazemskim oblokom. Ta postopek imenujemo postopek z vrtečo se elektrodo (REP; Rotating Electrode Process). Palica se lahko vrti v vodoravni ali v navpični osi. Posebna prednost te metode je, da lahko poteka v zaprti posodi z nadzorovano atmosfero ali celo v vakuumu, da proizvedemo čist prah zelo reaktivnih kovin. Pri procesu REP ni stika z ognjevarnimi materiali, zato se močno zmanjša delež nekovinskih vključkov v prahu in v komponentah, izdelanih iz prahov.

Atomizacija je posebej uporabna za izdelavo zlitin v obliki prahov, kajti zlitinski elementi so v tekočem stanju povsem pomešani med seboj. Tako ima vsak delec enako kemično sestavo. S tem postopkom lahko izdelamo tudi zlitino Cu-Pb, ker se Cu in Pb v tekočem povsem mešata, pri strjevanju pa se svinec izloči iz taline. Pri normalnem strjevanju zlitine nastanejo močne svinčeve izceje, po atomizaciji pa vsebuje končni produkt drobne in enakomerno porazdeljene delčke svinca v vsakem prašnem delcu.

Kemični postopki se pogosto uporabljajo. Eden najbolj značilnih postopkov je izdelava nikljevega prahu iz nikljevega karbonila. Ta proces so razvili z namenom, da bi rafinirali nikelj (povečali njegovo čistost). Nikelj selektivno reagira s CO (drugi elementi pa ne) in nastane nikljev karbonil v plinastem stanju. Ob povišanju temperature ali znižanju tlaka se razkroji v nikelj in ogljikov monoksid ($\text{Ni(CO)}_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{CO}$).

Enak postopek se uporablja tudi za železo in se uporablja predvsem takrat, ko se zahteva velika čistoča. Ostre zahteve po čistosti prahov pri injekcijskem brizganju (injection moulding) so povečale uporabo karbonilnega prahu. Značilna velikost železovega prahu, izdelanega po tem postopku, je 1–5 μm , toda postopek omogoča doseganje tudi drugačnih velikosti.

3.3.2.2 Mešanje prahov

Cilj mešanja je zagotoviti homogeno mešanico in primešati mazivo. Popularna maziva so stearinska kislina, stearin, kovinski stearati, predvsem cinkov stearat, in druga organska maziva na osnovi voska. Glavna naloga maziva je zmanjšati trenje med prahom in površino orodja – stenami forme ter jedrnimi palicami, vzdolž katerih drsi prah med stiskanjem. To pripomore k doseganju zaželeni enakomernosti gostote od vrha do dna stisnjenca. Enako pomembno je tudi, da zmanjšanje trenja olajša izmetavanje stisnjenca in minimizira tendenco za tvorbo razpok. Predlagano je bilo, da je funkcija maziv tudi

olajšano drsenje delcev enega poleg drugega, toda dvomimo lahko, da je to pomembno, kajti dobre stisnjence lahko dosežemo tudi brez primešanega veziva, na primer z mazanjem stene forme ali z izostatskim stiskanjem. Previdnost pri izbiri maziva je potrebna, ker lahko vpliva na zeleno in sintrno trdnost, predvsem če ostanejo ostanki razkrojenih organskih snovi. Premočno mešanje tudi poveča navidezno gostoto. Poleg tega premočno mešanje omogoči, da mazivo v celoti prekrije površino delcev prahov, kar zmanjša področja neposrednega kovinskega stika med delci prahov, od katerih je odvisna zelena trdnost. Zmanjša se tudi sposobnost tečenja, ki je pomembna lastnost za naslednji korak: polnjenje forme s prahom. V posebnem primeru karbidnih trdin poteka mešanje v krogličnem mlinu, kajti tam želimo doseči, da bi vezivo (kobalt) v celoti prevleklo vsak karbidni delec. Ker zelo drobni delci ne tečejo, je treba mešanico granulirati.

3.3.2.3 Stiskanje prahov

Pomešane prahove stisnemo v obliko v togi formi, ki je narejena iz jekla ali iz karbidne trdine. Tlaki so navadno med 150 MPa in 190 MPa. Na tej stopnji stisnjenec obdrži svojo obliko zato, ker se delci prahu hladno zavarijo. Stisnjenec mora biti dovolj trden, da vzdrži izmetavanje iz forme in nadaljnje transportiranje pred sintranjem. Stiskanje je kritična operacija celotnega procesa, saj so končna oblika in mehanske lastnosti v največji meri odvisne od stopnje in enakomernosti gostote po stiskanju. Prahovi pod tlakom se ne obnašajo kot tekočine, saj se tlak ne prenaša enakomerno, poleg tega pa je tok prahu v prečni smeri minimalen. Zato je doseganje primerne gostote predvsem odvisno od konstrukcije forme.

Zgradba orodja: Pri konstruiranju orodij moramo zaradi omejenega prečnega toka in zahtev po izmetavanju stisnjence v smeri stiskanja upoštevati naslednje:

- razmerje dolžina proti širini. Uporabljeni tlak in gostota se zmanjšujeta z dolžino stisnjence. Stiskanje z obeh strani izenači porazdelitev tlaka, toda v sredini dela ostane področje z manjšo gostoto. Zato ni priporočljivo, da bi razmerje dolžina : širina preseglo 3 : 1;
- utori v orodju, prečne luknje in obratna koničnost niso možni, ker stisnjence ni mogoče odstraniti iz orodja;

Izdelamo jih lahko z nadaljnjo mehansko obdelavo, čeprav lahko z zahtevno, fleksibilno zgradbo orodij presežemo te omejitve.

- poševni robovi zahtevajo orodja z ostrimi robovi, ki so lomljivi. Priporoča se, da se poševne ploskve orodij ne končajo z ostrimi robovi, temveč z ravnimi ploskvami;
- izogibati se je treba nenadnim spremembam prereza, ker se tam pojavijo koncentracije napetosti, ki lahko vodijo do nastanka razpok, kot rezultat napetosti, ki jih povzroča elastično razširjanje (povratno vzmetenje), ki se pojavi, ko zelenec iztisnemo iz modela;
- v prvem približku je velikost dela, ki ga lahko naredimo, neposredno odvisna od kapacitete stiskalnice, toda na to vplivata tudi kompleksnost dela in število premikov bata. Ti dejavniki tudi vplivajo na produktivnost. Čim enostavnejši je del, lažje ga je proizvajati z veliko hitrostjo. S takimi deli se doseže produktivnost okoli 1 del na sekundo z uporabo mehanskih stiskalnic. S hidravličnimi stiskalnicami lahko dosežemo večje pritiske – tudi do 5000 ton, toda hitrosti so mnogo manjše: 10 delov na minuto;
- zaradi trenja med delci prahu in stenami forme se tlak progresivno zmanjšuje z večanjem dolžine komponente. Jasno je, da vsi ti faktorji pridobivajo na pomenu ob večanju velikosti stisnjenca, in to je eden izmed omejujočih dejavnikov za ekonomsko izdelavo sintranih delov. Te učinke lahko zmanjšamo z izboljšanim mazanjem in obojestranskim stiskanjem, številne stiskalnice pa uporabljajo večkratno premikanje batov in to s spodnje in zgornje strani forme.

Podobne rezultate lahko dosežemo tudi z enkratnim stiskanjem v lebdeči (floating) formi. Možno je, da po stiskanju nadaljujemo s pomikanjem forme navzdol. S tem izvlečemo formo iz stisnjenca, namesto da bi stisnjenec izvrgli iz forme s premikanjem spodnjega bata navzgor.

Odvisnost med zeleno gostoto in tlakom stiskanja je hiperbolična. Zato obstaja praktičen optimalen tlak, nad katerim je nadaljnja zgostitev zelo majhna, obraba orodja pa se močno poveča. Tudi prisotnost maziva lahko omeji gostoto. Čeprav je navadno delež maziva manjši kot 1 % mase, je njegova prostornina lahko 5 % ali več. Zatorej tudi tedaj, ko v zelencu ni por, njegova gostota ne more preseči 95 % teoretične gostote. Uporaba mazanja sten lahko zaobide to težavo, toda praktične težave z uporabo takšnega maziva, ki se mora obnoviti pred vsakim nadaljnjim polnjenjem modela, omejujejo njegovo uporabo na posebne primere.

Orodja: Osnovni deli orodja so forma, v katero vsujemo prah, in bati, s katerimi stiskamo prah. Če ima del luknje, ki potekajo povsem skozenj, uporabljamo jedrne palice, ki jih postavimo v položaj, preden vsujemo prah. Več batov, ki delujejo neodvisno, uporabljamo

takrat, ko ima stisnjenec več nivojev – različnih debelin. Forma in jedrne palice oblikujejo obris (konturo) stisnjencev vzporedno s smerjo stiskanja (njegov tloris), zato ne smejo imeti niti vdolbin niti izboklin prečno na smer delovanja sile, kajti drugače stisnjencev ne bi mogli odstraniti iz orodja.

Orodja izdelujemo iz jekel ali karbidnih trdin. Uporaba dražjih orodij iz karbidnih trdin se povečuje, ker so bolj vzdržljiva, na tej osnovi pa se tudi izognemo velikim stroškom zamenjave orodja in plačilu delovne sile. Poleg naštetih materialov se za te namene vse več uporabljajo tudi sintrana hitroreznna jekla. Kratkoročno in za manjše serije so bolj ekonomična navadna jekla.

Natančnost mer in visoka kakovost površine sta izjemno pomembna, kajti eden izmed glavnih razlogov, ki upravičuje proizvodnjo sintranih delov, je velika točnost mer in kakovost površine, zaradi česar nadaljnja mehanska obdelava ni potrebna.

Izredno pomembna je tudi vzdržljivost forme. Odvisna pa ni le od materiala, ki ga stiskamo, in zahtevane gostote, temveč tudi od uporabljenega maziva, stopnje obrabe orodja, ki ga še dopuščamo, sposobnosti orodjarja in kompleksnosti orodja. Z jeklenimi orodji lahko izdelamo do 200.000, s karbidnimi trdinami pa tudi do milijon stisnjencev.

Medtem ko večino sintranih delov izdelamo s stiskanjem mešanice prahov pri navadni temperaturi in naknadnim sintranjem, včasih uporabljamo tudi **vroče stiskanje**. Pri povišanih temperaturah so kovine mehkejše in zato lahko s stiskanjem dosežemo večje gostote. Možno je, da se z vročim stiskanjem izognemo ločenemu sintranju, toda večinoma se ne. Vroče stiskanje je upravičeno le tedaj, ko dosežemo bistveno boljše lastnosti kot s hladnim stiskanjem. Ugotovljeno je, da sintranje tudi po vročem stiskanju izboljša lastnosti, zato ga skoraj vedno izvajamo. Uporabo vročega stiskanja omejujejo mnogo večji stroški, kajti uporabljati moramo posebne forme, ki so odporne proti povišanim temperaturam, in nadzorovano atmosfero, medtem ko je hitrost izdelave zelo majhna. Navadno ga uporabljamo za izdelavo karbidnih trdin in diamantnih rezalnih orodij; torej materialov, ki so zelo dragi.

Izostatsko stiskanje: Ta metoda se uporablja vedno pogosteje. Pri hladnem izostatskem stiskanju (uveljavljena je kratica CIP, ki izhaja iz angleškega poimenovanja »Cold Isostatic Pressing«) je prah v fleksibilni (gibki) formi – kapsuli, ki je navadno izdelana iz poliuretana. Potopimo jo v tekočino, navadno vodo, ki jo načrpamo do visokega tlaka. Na ta način stisnemo prah z vseh strani z enakim tlakom. Ker ne uporabljamo maziva, lahko dosežemo veliko in enakomerno gostoto. Ta proces odstrani številne omejitve glede geometrije delov

v primerjavi z enostranskim stiskanjem v togih formah. Tankostenski valji in deli z utori ne predstavljajo nobenih težav. Postopek se v vedno večji meri avtomatizira, kar povečuje produktivnost, ki se približuje produktivnosti stiskanja v togih formah. Hladno izostatsko stiskanje se je utrdilo kot pomembna metoda za izdelavo stisnjencev ne samo v metalurgiji prahov, temveč tudi pri izdelavi keramike.

Tudi vroče izostatsko stiskanje je zelo pomembno (uveljavljena je kratica HIP, ki izhaja iz angleškega poimenovanja Hot Isostatic Pressing). V tem primeru kot tlačno sredstvo ne moremo uporabljati tekočin, temveč vroče pline – navadno argon. Še več, kapsula ne more biti elastomer, temveč zelo mehka in duktilna kovina. Pri temperaturah stiskanja poteka tudi sintranje, zato zelena trdnost ni pomembna. Posledično so najbolj zaželeni okrogli prahovi, ki imajo največjo navidezno gostoto. Postopek se uporablja za izdelavo drogov superzlitin, hitroreznih jekel, titana, keramike ..., kjer je integriteta delov najpomembnejša.

Sinter – HIP (sintranje in vroče izostatsko stiskanje v isti posodi): Pri sintranih delih odstranimo odprto poroznost, to je poroznost, povezano s površino, ko doseže relativna gostota okoli 92 %. Pri sintranju v vakuumu v porah ni plina, zato lahko z vročim izostatskim stiskanjem dosežemo stoddotno gostoto brez uporabe kapsul. V relativno novem procesu izvedemo sintranje in vroče izostatsko stiskanje v isti posodi. Najprej se posoda evakuira (iz nje se izčrpa zrak), segreje na temperaturo sintranja, nato pa se v primernem trenutku začne dovajati argon pod visokim tlakom. Proces se na kratko imenuje sinter-HIP ali sintranje s pomočjo tlaka (Pressure Assisted Sintering) in hitro nadomešča dvostopenjski proces, sestavljen iz vakuumskega sintranja in vročega izostatskega stiskanja različnih materialov, na primer za rezalna orodja iz karbidnih trdin.

Injekcijsko brizganje kovinskih prahov (Metal injection moulding): Pri tem dobimo zelence, ki jim ne moremo reči stisnjenci. Postopek je precej enostaven: kovinski prah se močno pomeša z organskim vezivom, da nastane plastična masa, ki se pri rahlo povišani temperaturi vbrizgne v formo na enak način kot pri izdelavi plastičnih delov. V začetku so se celo uporabljali enaki stroji. Nato se zelenec iztisne iz forme, odstrani se vezivo in del se sintra. Dosežemo lahko gostote do okoli 99 % ter veliko točnost mer. Poudariti je treba, da je proces bistveno dražji od tradicionalnih postopkov, toda izdelamo lahko dele zahtevnih oblik, ki jih z normalnimi postopki ne moremo izdelati; tudi če bi jih izdelali z odrezovanjem, bi bili zelo dragi.

Toda proces ima več dodatnih zahtev. Ena od največjih skrivnosti uspeha je sestava veziva. Vezivo mora imeti številne primerne lastnosti: dobro mora omočiti (obdati) prahove in ustvariti enakomerno maso, pri odstranjevanju veziva se del ne sme zvegati ali porušiti.

Danes je na voljo več različnih veziv. Tudi glede prahu obstajajo določene zahteve. Da bi dosegli zmes, ki se da z lahkoto vbrizgniti in enakomerno zapolniti formo, mora biti prah zelo droben: v vsakem primeru drobnejši kot $20\ \mu\text{m}$, še boljše pa je, če je med $2\ \mu\text{m}$ in $10\ \mu\text{m}$. Da pa bi zmanjšali delež veziva, ki ga je okoli 50 %, pa naj bo prah čim bolj okrogel, delci pa morajo biti gosti (brez poroznosti). Droben prah ima še to prednost, da se zaradi velike specifične površine hitreje sintra.

Najprej so s to metodo izdelovali dele iz niklja, najbrž zato, ker je že bil na tržišču zelo drobn karbonilni nikelj. Uspeh procesa je vodil v razvoj drugih postopkov: drobljenje v hladnem toku (Coldstream) in plinsko razprševanje pri zelo visokem tlaku.

Odstranjevanje veziva je naslednja specifična operacija. Najpogostejše dele previdno segrejemo in povzročimo, da vezivo izpari ali se razkroji. Kakor koli, odstranjevanje veziva je počasen proces, odvisen od debeline največjega prereza, traja lahko od nekaj ur do nekaj dni. Ena študija je pokazala, da bi uporaba grobega prahu lahko prispevala k skrajšanju te stopnje zaradi manjšega deleža veziva. Postopek je omejen le na drobne dele.

Sintranje teh delov se normalno ne razlikuje od sintranja stisnjencev, toda ker ima začetni zelenec mnogo večji delež veziva (okoli 50 %), je skrček pri sintranju zelo velik. Zdi se pravi čudež, da se lahko dosežejo tako velike točnosti mer. Potreben predpogoj je, da je začetna mešanica povsem enakomerna in da je posledično tudi skrček povsod enak.

Zgostitev prahu pri atmosferskem tlaku: Droben prah se nasuje v modele iz borosilikatnega stekla, ki se vstavi v keramično posodo, napolnjeno s peskom. Iz napolnjenih modelov izsesajo zrak do tlaka $\sim 10^{-4}$ mbar in zatalijo. Vse skupaj segrejejo v peči z zračno atmosfero določen čas pri določeni temperaturi, dokler se ne doseže 95–99 % teoretične gostote. Povezava med delci se doseže z nizkotaljivo snovjo, ki se doda med mešanjem, zgostitev pa se doseže z visokotemperaturnim difuzijskim spajanjem brez taljenja. Zgoščene predoblike odstranimo iz peči in ohladimo. Zaradi različne ohlajevalne hitrosti (termičnega razteznostnega koeficienta) med kovino in stekleno kapsulo se steklo zlomi.

Postopek CERACON: Izraz izhaja iz Ceramic Granular Consolidation. Formo napolnimo z vročimi keramičnimi zrnji, nato vstavimo predgreto predobliko v vročo keramiko, ki takrat, ko jo stisnemo z enosono silo, učinkuje kot psevdo-izostatični tlačni medij. Dosežemo zgostitev in deformacijo predoblik ter teoretično gostoto (100 %). Čas enega cikla je stvar sekund. Konsolidaciji sledi odstranitev iz forme in ločitev keramičnih zrn in delov. Možna je avtomatizacija.

3.3.2.4 Sintranje zelenih oblikovancev

Pojem sintranje pogosto uporabljamo za celoten proces izdelave zlitin in izdelkov po postopkih **metalurgije prahov**, od priprave in mešanja prahov ter kompaktiranja do samega sintranja v pravem pomenu besede. Sintranje samo pa je visokotemperaturno žarjenje, kjer poteka proces zgostitve in mehanske utrditve, pri katerem preide porozni keramični, kovinski ali kompozitni material (zeleni oblikovanec) iz drobnodisperznega prašnatega stanja pod vplivom toplote v trdno telo z bistveno manjšo specifično površino. Temperatura, pri kateri poteka proces, je nižja od temperature tališča materiala, tako da izdelek ohrani obliko, ki jo je imel pred sintranjem. Pri tej temperaturi običajno tudi ne sme priti do kakšne kemične reakcije. Oblikovanec iz praška je pred žganjem sestavljen iz posameznih zrn (kristalov), gostota materiala pa je 40 – 75 % teoretične gostote začetne snovi, odvisno od zrnivosti snovi in metode oblikovanja.

Pri sintranju želimo doseči:

- čim večjo gostoto materiala,
- zgostitev pri čim nižji temperaturi,
- ustrezno mikrostrukturo.

Glede na potek procesa lahko razdelimo sintranje na:

- sintranje v trdnem stanju,
- sintranje pod tlakom,
- sintranje s tekočo fazo.

Postopki sintranja:

Pri najenostavnejši izvedbi sintranja v trdnem stanju poteka žarjenje zelenih oblikovancev v zračni atmosferi. Če ima material visok parni tlak (na primer oksidna keramika s svincem, Zn-feriti, nitridna keramika), se kosi med sintranjem zakopljejo v prah z enako ali podobno sestavo.

Proces sintranja lahko pospešimo, če med žarjenjem poteka fazna premena oziroma kemijska reakcija, katere rezultat je zelen izdelek – **reakcijsko sintranje**. V praksi lahko tak postopek poteka le na dva načina:

1. Z reakcijo in-situ med dvema trdnima komponentama, katere rezultat je zelena fazna kombinacija; ta metoda je zlasti primerna za boride, silicide, karbide (na primer: ZrB_2 , MoSi_2).
2. Ko osnovna trdna komponenta tvori skelet in reagira z drugo komponento, ki je lahko plin (nitridi, oksidi, sulfidi) ali pa talina (silicidi).

Najbolj znana primera reakcijskega sintranja sta izdelava Si_3N_4 in SiC . Gost, reakcijsko vezani Si_3N_4 dobimo tako, da se Si prah stisne in nitridira pri temperaturi, ki je nižja od temperature tališča silicija. Ko nastane skelet Si_3N_4 , se hitrost reakcije poveča s tem, da se poviša temperatura, ker taljenje ni več nevarno. V primeru reakcijskega sintranja SiC se skelet SiC in grafita impregnira s talino Si, ki reagira z grafitom. Na tak način dobimo SiC z gostoto okrog 95 % teoretične gostote.

Hitrost zgoščevanja lahko povečamo, če med segrevanjem zeleni oblikovanec stiskamo – **vroče stiskanje**. Pri takšnem sintranju so najvišje temperature nižje za 300–500 °C. Zato pride tak postopek v poštev, če je material hlapen (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , PbO , ZnO) oziroma če z običajnim sintranjem ne dosežemo potrebne gostote. Slabost postopka je v stroških, saj se orodje hitro obrablja. Kljub temu je to običajen postopek za pripravo izdelkov iz SiC , Si_3N_4 , B_4C , AlN , TiB_2 in drugih. S tem postopkom se izdelujejo reakcijske posode, šobe, elektrode, keramična orodja, lopatice za plinske turbine, sedeži za ventile, oklepne ploščice, feriti, izdelki za infrardečo optiko in drugo. Orodja so običajno iz grafita ali korunda, če pa temperature niso preveč visoke, pa se lahko uporabljajo tudi superzlitine. Problem obrabe, ki je prisoten pri vročem stiskanju, lahko rešimo z **vročim izostatskim stiskanjem**. Pri tem procesu se material, ki ga je treba zgostiti, inkapsulira v primerne posode (te so iz kovin z visokim tališčem ali superzlitin) ali pa se material predsintira do nastanka zaprte poroznosti. Princip postopka je analogen izostatskemu stiskanju v hladnem (oblikovanje izdelka), le da je medij, ki prenaša tlak, plin. Postopek omogoča izdelavo zapletenih oblik z enakomerno gostoto po prostornini vzorca.

Poleg obravnavanih postopkov sintranja srečamo v industrijski praksi še posebne postopke, ki so redkeje v uporabi ali pa se uporabljajo le za določeno vrsto izdelkov. K tem posebnim tehnikam lahko prištevamo: **nanašanje iz plinske faze** (za tvorbo tankih plasti, odpornih proti obrabi); **taljenje in ulivanje** (za izdelavo ognjevdržnih materialov z veliko gostoto in grobozrnato mikrostrukturo za obloge metalurških peči); **razprševanje taline, iztiskovanje, usmerjena kristalizacija** (za izdelavo keramičnih vlaken); **reakcije s penjenjem in-situ** (za izdelavo keramičnih pen, ki se uporabljajo kot filtri za pline, korozivne tekočine in raztaljene kovine).

Ker so fizikalne, kemijske in mehanske lastnosti keramike pri določeni sestavi odvisne predvsem od mikrostrukture, je jasno, da izbiro postopka sintranja oziroma celotne priprave določenega materiala narekujejo predvsem mikrostrukturne zahteve:

- razmerje gostota/poroznost,
- porazdelitev faz,
- povprečna velikost zrn in porazdelitev velikosti,
- anizotropija,
- mikrorazpoke,
- homogenost.

Poleg teh kriterijev je izbor tehnologije odvisen še od zahtev glede parametrov, ki se nanašajo na oblikovanje (dimenzije in dimenzijske tolerance, oblika, kakovost površine) in od ekonomskih parametrov.

3.3.3 Gonilna sila sintranja

Keramični in kovinski prahovi imajo veliko površino, katere precejšen del pri sintranju izgine zaradi spajanja delcev na stični površini. Ker so mejne površine področja z večjo energijo kot notranjost kristala, velja, da ima material v stanju z večjim deležem mejnih površin tudi večjo energijo. Torej velja, da imajo zeleni oblikovanci pred sintranjem večjo energijo kot material po sintranju. Ker vemo, da vsak sistem v termodinamskem smislu teži k temu, da se v danih razmerah nahaja v stanju z najmanjšo energijo, lahko smatramo težnjo po zmanjšanju površin za gonilno silo sintranja, saj s tem preide oblikovanec v termodinamsko stabilnejše stanje z manjšo energijo.

Med sintranjem pa potekajo tudi drugi procesi, ki še dodatno prispevajo k zmanjšanju energije sintranega materiala. Tako je celotno zmanjšanje energije med sintranjem posledica:

- zmanjšanja deleža površin zaradi naraščanja povprečne velikosti delcev;
- zmanjšanja deleža površin zaradi izginjanja zunanjih – prostih površin;
- zmanjšanja števila napak v kristalni zgradbi (prehod neurejene kristalne zgradbe prašnih delcev v bolj urejeno kristalno zgradbo);
- zmanjšanja notranjih napetosti.

Energijski prispevki teh pojavov so po vrednosti majhni, največji delež pa predstavlja izginjanje zunanjih prostih površin in s tem povezano zmanjšanje površinske energije. Lahko rečemo, da je gonilna sila odvisna predvsem od velikosti prašnih delcev oziroma od poroznosti materiala, ki ga sintramo. Gonilna sila sintranja je reda velikosti 0,1–100 J/mol snovi, pri čemer velja spodnja vrednost za grobe prahove ($d > 100 \mu\text{m}$) oziroma za manjšo poroznost.

Gonilno silo sintranja lahko obravnavamo na makroskopski ali na mikroskopski ravni. ***Makroskopsko gonilno silo*** predstavlja razlika med prosto energijo oblikovanja pred sintranjem (G_1) in prosto energijo sintranega kosa (G_2). Tako lahko gonilno silo sintranja na makroskopski ravni zapišemo z zmanjšanjem proste energije sistema zaradi zmanjšanja deleža zunanjih površin:

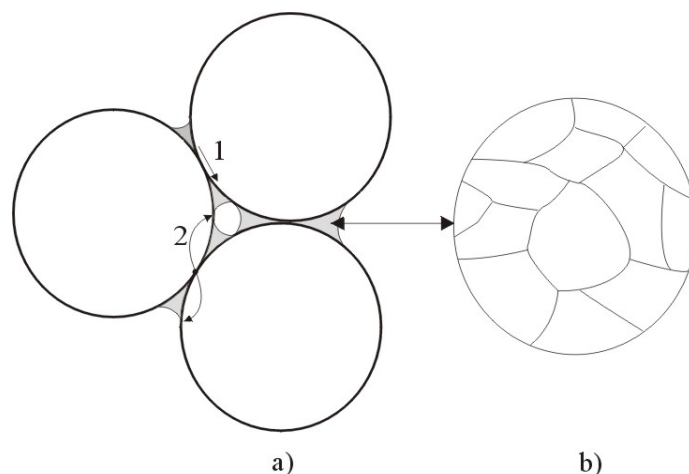
$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (3.3.1)$$

Mehanizem sintranja na makroskopskem nivoju je sestavljen iz dveh pojavov:

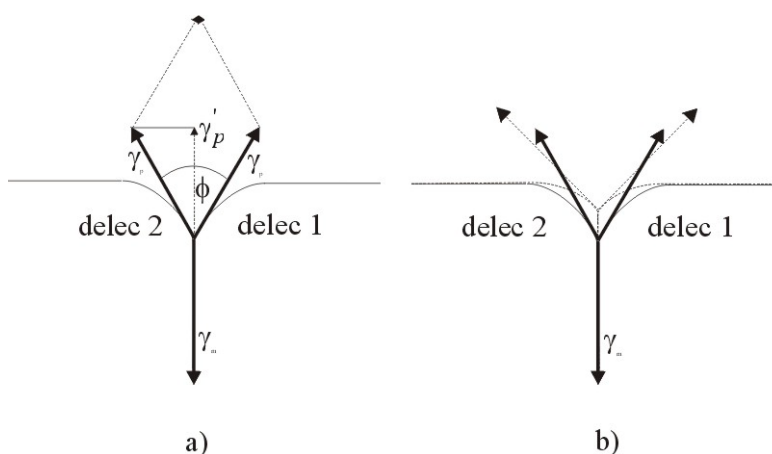
1. rasti delcev,
2. izginjanja zunanjih prostih površin in sočasnim naraščanjem mej zrn v področju stika med delci.

Oba pojava (rast delcev in zmanjšanje deleža zunanjih prostih površin) lahko potekata sočasno, vendar se izključujeta, saj vodita do različnih mikrostruktur. Prevlada tisti pojav, ki poteka v danih razmerah hitreje. Če prevladajo procesi, ki vodijo do povečanja gostote materiala (zmanjšanje deleža zunanjih površin s prenosom atomov iz mejnega področja med zrn na prosto površino pore (**slika 3.3.3a**), postajajo pore manjše in s časom izginjajo. Če pa prevlada proces rasti delcev, rastejo tako meje zrn kakor tudi pore.

Ker med sintranjem v področju stikov oziroma v grlu dveh prašnih delcev narašča površina mej zrn, imamo pri sintranju poleg gonilne sile tudi zaviralno silo (posledica naraščanja energije mej zrn (**slika 3.3.3b**). Energija mej med zrn je običajno manjša od površinske energije in prav tako je delež na novo nastalih mej zrn bistveno manjši od deleža prostih površin, ki med sintranjem izginejo, zato zaviralna sila ne zmanjša bistveno gonilne sile.



Slika 3.3.3: (a) Prenos atomov iz mejnega področja med zrn na prosto površino pore z difuzijo po mejah (1) ali s prostorninsko difuzijo (2) in (b) finožrnata mikrostruktura v področju stikov.



Slika 3.3.4: Površinske napetosti v stiku proste površine z mejo zrna v grlu dveh prašnih delcev.

Če izhajamo iz mehanizma sintranja, ki vodi do zgoščevanja (izginjanje zunanjih prostih površin s sočasnim naraščanjem mej zrn v področju stika med delci), dobimo za potek sintranja potreben pogoj, da ***mora biti energija meje zrna (γ_m) manjša od vsote površinskih energij (γ_p) v smeri meje zrna***. Ker je projekcija γ_p v smeri meje zrna (slika 3.3.4a):

$$\gamma'_p = \gamma_p \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (3.3.2)$$

lahko pogoj za potek sintranja zapišemo kot:

$$\gamma_m < 2\gamma_p \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (3.3.3)$$

Ob izpolnjevanju tega pogoja se bo meja zrna pomaknila navzgor (**slika 3.3.4b**) oziroma bo naraščala na račun zmanjšanja deleža zunanjih površin. Torej mora biti kot ϕ manjši kot 180° , da lahko poteka zgoščevanje. Za številne oksidne sisteme velja, da je $\phi \approx 120^\circ$, kar pomeni, da je $\gamma_m/\gamma_p \approx 1$ (pri kovinskih materialih je to razmerje med 0,25 in 0,5).

Primer ugotovitve gonilne sile:

- Izračunajmo spremembo proste entalpije za oksid, če naraste povprečni premer delcev od 0,5 na 10 μm . Privzemimo, da je molska prostornina oksida 10 cm^3/mol in $\gamma_p = 1 \text{ J/m}^2$.
- Izračunajmo še spremembo proste entalpije za primer, ko smo 0,5 μm velike kroglice sintrali kot kocke skupaj v sintran material. Kot ϕ za ta oksid je 100° .

Ad a) Računajmo na 1 mol oziroma 10 cm^3 in privzemimo, da so vsi delci enakega premera.

Število oksidnih delcev N je tako enako: $N = \frac{3 \cdot V_m}{4\pi \cdot r^3} = 1,5 \times 10^{14}$;

skupna površina teh delcev je: $S^{0,5} = 4\pi \cdot r^2 \cdot N = 120 \text{ m}^2$;

celotna površinska energija je: $\gamma_{cel}^{0,5} = S \cdot \gamma_p = 120 \text{ J}$;

enako dobimo za $\gamma_{cel}^{10} = 6 \text{ J}$;

sledi, da je sprememba proste entalpije oziroma gonilna sila pri rasti delcev od 0,5 do 10 μm :

$$\Delta G = \gamma_{cel}^{10} - \gamma_{cel}^{0,5} = 6 \text{ J} - 120 \text{ J} = -114 \text{ J}.$$

Ad b) Pri sintranju delcev oksida, ki so kroglasti s premerom 0,5 μm in katerih število je $N^{0,5}$, se zelena gostota približuje teoretični. Zato lahko privzamemo, da se pri sintranju krogle preoblikujejo v kocke, s katerimi lahko zapolnimo vso prostornino. Ob tej predpostavki lahko na osnovi zakona o ohranitvi mase izračunamo stranico teh kock:

$$a^3 = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ in } a \approx 0,4 \mu\text{m},$$

ob poznanem kotu ϕ pa lahko izračunamo γ_m : $\gamma_m = 2\gamma_p \cos \frac{\phi}{2} = 1,28 \text{ J/m}^2$.

S temi podatki lahko najprej ugotovimo celotno površino mej med zrni (prosto površino zanemarimo): $S_m = \frac{6a^2N}{2} = 72 \text{ m}^2$, nato energijo oksida po sintranju:

$\gamma_m^{cel} = S_m \cdot \gamma_m = 92,16 \text{ J}$ in končno še gonilno silo sintranja:

$$\Delta G = \Delta \gamma = \gamma_m^{cel} - \gamma_{cel}^{0.5} = 92,16 \text{ J} - 120 \text{ J} = -27,84 \text{ J}$$

Na atomskem nivoju se makroskopska gonilna sila kaže v razliki kemijskega potenciala $\Delta\mu$ zaradi različne ukrivljenosti mejnih površin. Ta razlika vodi do prenosa atomov, ki lahko na makroskopskem nivoju povzroči rast delcev oziroma zgoščevanje. **Mikroskopska gonilna sila** je torej:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 < 0 \quad (3.3.4)$$

saj imajo atomi pred sintranjem na ukrivljenih površinah večji kemijski potencial μ_1 kot po sintranju na bolj ravnih površinah μ_2 . Prenos atomov, ki poteka s področja z večjim kemijskim potencialom (bolj ukrivljene površine) na področje z manjšim kemijskim potencialom (bolj ravne površine), predstavlja torej **mikroskopski mehanizem sintranja**.

Razliko med kemijskim potencialom atomov na ravni površini in kemijskim potencialom atomov na ukrivljeni površini (z ukrivljenostjo κ) lahko zapišemo kot:

$$\Delta\mu = \mu_{ukr} - \mu_{rav} = \gamma_p \Omega_x \kappa \quad (3.3.5)$$

kjer je γ_p površinska napetost in Ω_x prostornina atoma oziroma spojine X. Razlika kemijskega potenciala $\Delta\mu$ v materialu je posledica:

- **gradienta koncentracije atomov** na različno ukrivljenih površinah, zaradi česar poteka **difuzija atomov**,
- **različnih parnih tlakov** na različno ukrivljenih površinah, zaradi česar poteka **proces izparevanja in kondenzacije atomov**,
- **različne napetosti** na različno ukrivljenih površinah, zaradi česar poteka **viskozno in plastično tečenje materiala**.

Torej so **glavni mehanizmi**, ki omogočajo prenos atomov pri sintranju:

- difuzija,
- izparevanje in kondenzacija,

- viskozno in plastično tečenje.

Pri tem poteka prenos atomov z mesta z večjo prosto energijo na mesto z manjšo prosto energijo.

Difuzija poteče zaradi različne koncentracije praznin oziroma atomov v odvisnosti od ukrivljenosti površine. Z naraščanjem ukrivljenosti površine (zmanjševanje polmera delca) narašča število vrzeli v kristalni mreži. Zaradi razlike v koncentraciji nastane razlika kemijskega potenciala,

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (3.3.6)$$

ki povzroči difuzijski tok vrzeli izpod ukrivljene površine v področje pod ravno površino, kar pomeni difuzijo atomov v nasprotno smer. Za primer stacionarne difuzije (koncentracijska razlika se s časom ne spreminja) lahko ta tok opišemo s 1. Fickovim zakonom:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.3.7)$$

kjer je D temperaturno odvisni difuzijski koeficient – $D = D_0 e^{-Q/RT}$. V primeru, ko se gradient koncentracije s časom spreminja, pa velja 2. Fickov zakon:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (3.3.8)$$

Pri difuziji sta pomembni predvsem mejna in prostorninska difuzija.

Izparevanje in kondenzacija potekata zaradi različnega parnega tlaka snovi v odvisnosti od ukrivljenosti proste površine. Čim večja je ukrivljenost (manjši radij delcev), tem večji je parni tlak snovi (Kelvinova enačba):

$$\frac{p_r}{p_\infty} = e^{\frac{2\gamma V_m}{RT r}} \quad (3.3.9)$$

kjer je: $p_{(r)}$ – parni tlak na površini s polmerom r , $p_{(\infty)}$ – parni tlak na površini z neskončnim polmerom, γ – površinska napetost, V_m – molska prostornina, R – plinska konstanta in T – temperatura. Torej velja približno:

$$p_{(r)} \approx p_{(\infty)} \cdot e^{1/r} \quad (3.3.10)$$

Atomi se na različno ukrivljenih površinah nahajajo na različnih energijskih nivojih, kar lahko znova izrazimo z razliko kemijskega potenciala:

$$p_{(r)} \approx p_{(\infty)} \cdot e^{\frac{1}{r}} \quad (3.3.11)$$

Atomi snovi bodo zato izparevali na bolj ukrivljeni površini (konveksna površina) in se kondenzirali na bolj ravni ali celo konkavni površini. Torej predstavlja konveksna površina delcev izvor snovi – atomov, konkavna površina vratu med delcema pa ponor (mesto, kjer se atomi odlagajo).

Viskozno in plastično tečenje je posledica različnih napetosti glede na ukrivljenost površine. Površinska napetost ustvarja tlačno napetostno stanje pod konveksno površino delca (če gledamo od zunaj na površino delca) in natezno napetostno stanje pod konkavno površino delca. Napetostna razlika na dveh mestih je odvisna od polmera ukrivljenosti površine in je dana z enačbo (Laplacejeva enačba):

$$\Delta\sigma = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3.12)$$

kjer je γ površinska napetost, r_1 in r_2 pa sta ukrivljenosti opazovanih površin. Razlika v napetosti ustvari razliko v kemijskem potencialu obeh površin ($\Delta\mu = \Delta\sigma \cdot \Omega$ - Ω je atomska prostornina), kar povzroči znova prenos (difuzijo) atomov v področje manjšega potenciala. Lahko pa pride zaradi nastale napetostne razlike tudi do viskoznega ali plastičnega tečenja materiala. Za tak viskozni tok pod vplivom površinske napetosti je Frenkel predlagal izraz:

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta} \cdot t \quad (3.3.13)$$

kjer je x polmer grla med kroglicama s polmerom r , γ je površinska napetost, η viskoznost in t čas. Prenos snovi od konveksne h konkavni površini in sama prostorninska difuzija seveda ne zmanjšujeta poroznosti oziroma ne privedeta do povečanja gostote materiala (ne pride do skrčenja materiala). Skrčenje (povečanje gostote) nastopi pri plastičnem tečenju in pri difuziji atomov na površine por. To je takrat, ko poteka prenos snovi iz prostorninskega dela med delcema – stični del prostornine – na proste površine por. Gostoto sintranega materiala poveča izginjanje por.

3.3.4 Model sintranja

Shematično si lahko prašne delce, ki jih sintramo, predstavljamo kot toge kroglice, ki se stikajo v točkah. Med njimi so pore, katerih mejne površine so proste površine kroglic. Proces sintranja takšnih delcev lahko razdelimo na štiri faze:

1. nastanek grl,
2. debeljenje grl in naraščanje stične površine; pore se zaoblijo, nastopi krčenje,
3. krčenje por in rast zrn,
4. zaprte pore se združujejo in počasi izginjajo na površino; zrna intenzivno rastejo.

V začetni fazi sintranja se prašni delci zlepijo in med njimi se ustvarijo vratovi oziroma grla. Vrat definiramo s polmeroma x in ρ . Pri tem predstavlja polmer x polmer vratu in je pozitivna veličina, polmer ρ pa daje ukrivljenost zunanje površine vratu in je negativna veličina. Napetost, ki se pojavi v področju grla zaradi ukrivljenosti površine, lahko izrazimo z že znano Laplacejevo enačbo, ki dobi ob upoštevanju predznakov polmerov obliko:

$$\Delta\sigma = \gamma \cdot \left(-\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x}\right) \quad (3.3.14)$$

Ker je običajno $x \gg \rho$, lahko člen $1/x$ zanemarimo in enačba dobi obliko:

$$\Delta\sigma = \left(-\frac{\gamma}{\rho}\right) \quad (3.3.15)$$

Med procesom sintranja vrat raste, mehanizmi, ki to rast omogočajo, pa so že prej omenjeni (difuzija, prenos skozi plinsko fazo, viskozno tečenje). Kinetiko rasti vratu lahko v splošnem opišemo z enačbo:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \frac{F(T)}{a^m} \cdot t \quad (3.3.16)$$

kjer je $F(T)$ funkcija temperature, t čas, n in m pa sta eksponenta, značilna za posamezni prevladujoči mehanizem rasti vratu (**tabela 3.3.1**).

Tabela 3.3.1: Vrednosti eksponentov n in m v odvisnosti od prevladujočega mehanizma.

m	n	mehanizem
1	2	viskozni (newtonski) tok
2	3	prenos skozi plinsko fazo
3	5	prostorninska difuzija
4	6	difuzija po mejah
4	7	površinska difuzija

Prostornina por med prašnimi delci se med procesom sintranja zmanjšuje. Površinska napetost mejnih površin por poskuša te pore stisniti. V atomskem merilu se to zgodi s prenosom snovi iz meje med delci (iz stičnih površin) na mesta notranje površine por (na proste površine kroglic). Na ta način se centra dveh zrn približujeta, pora postaja vse manjša, površina stika med zrn pa se večja – skrček materiala. V začetnem stadiju sintranja je logaritem skrčka premosorazmeren času in proces lahko opišemo s splošno enačbo:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K \cdot t^n \quad (3.3.17)$$

$$\text{kjer je } K = K_1 \cdot \frac{\gamma \cdot \Omega \cdot D}{k \cdot T \cdot M^3} \quad (3.3.18)$$

$$\text{in je } D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.3.19)$$

V teh enačbah je $\Delta L/L$ linearni skrček, γ površinska napetost, Ω atomska prostornina, M velikost delcev $n = 1/3 - 2/3$ (odvisno od prevladujočega mehanizma).

Pora izgine tako, da povzroči defekte v kristalni mreži zrn. Da se pora zapolni s snovjo AB, morajo v področje pore difundirati ioni obeh elementov. Pri tem sta celotna hitrost zapolnitve pore in s tem skrček odvisna od difuzije počasnejšega iona.

Velikost skrčka pri sintranju je odvisna od dosežene gostote zelenega oblikovanca in od gostote po sintranju. Spremembe dimenzij in gostote med sintranjem povezuje enačba:

$$\frac{\Delta l}{l} = \left[1 - \left(\frac{\rho_z}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \cdot 100 \quad (3.3.20)$$

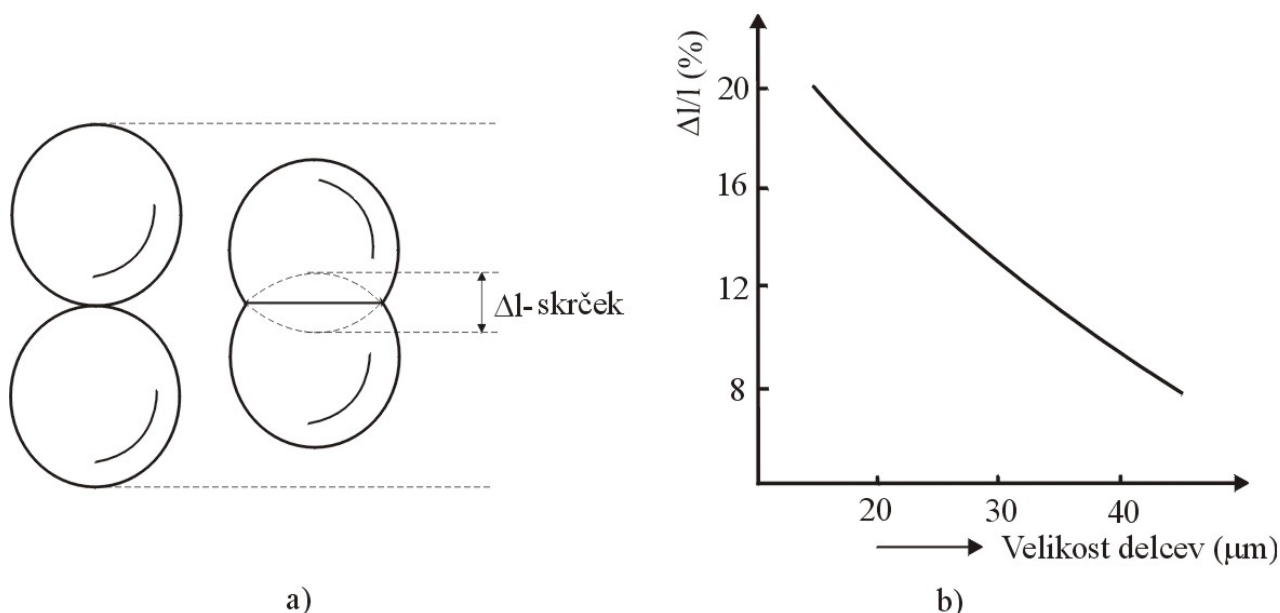
kjer je ρ_s gostota sintranega materiala, ρ_z pa zelena gostota – to je gostota stisnjenega ali drugače oblikovanega vzorca pred sintranjem.

Primer izračuna linearnega skrčka:

Izračunajmo linearni skrček sintranega izdelka z gostoto 93 % teoretične gostote, če je imel zeleni oblikovanec pred sintranjem gostoto 60 % teoretične gostote.

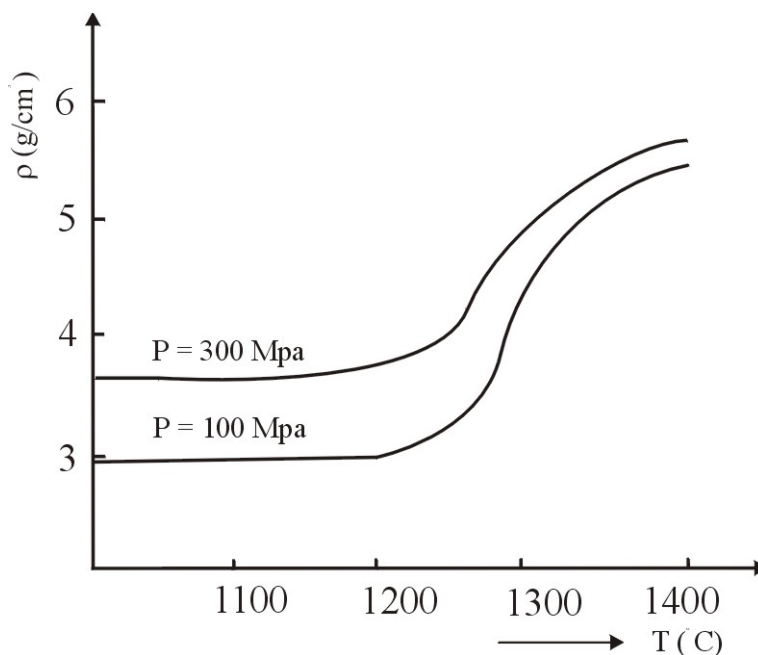
$$\frac{\Delta l}{l} = \left[1 - \left(\frac{0,6}{0,93} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \cdot 100 = 13,5\%$$

Na skrček med sintranjem vpliva tudi velikost delcev. Pri večjih delcih je skrček manjši (**slika 3.3.5**), ustrezno nižja pa je tudi gostota po sintranju.

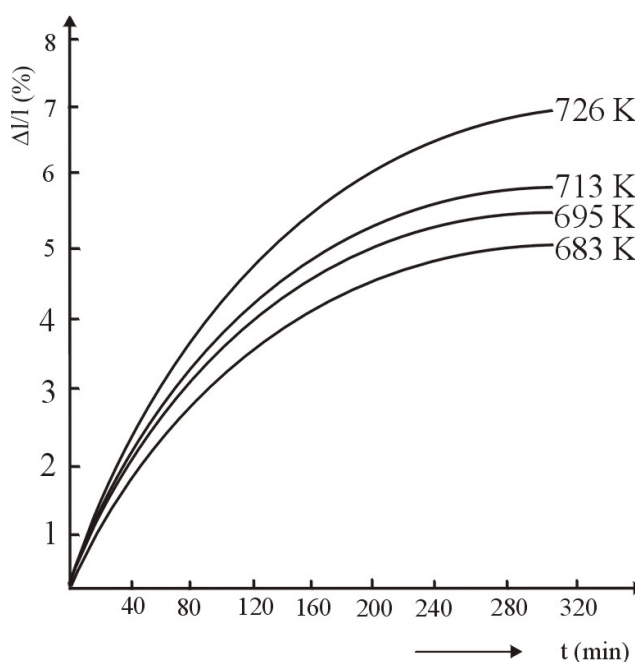


Slika 3.3.5: Skrček pri sintranju dveh kroglic (a) in vpliv velikosti prašnih delcev volframa na skrček pri sintranju pri $T_{\text{sin}} = 1800\text{ °C}$ in $t = 5\text{ h}$.

Procese sintranja spremljamo v določenih razmerah na laboratorijskih vzorcih z dilatometrijskimi meritvami ali z opazovanjem v visokotemperaturnem mikroskopu. Merimo skrček v odvisnosti od časa izotermnega sintranja oziroma spreminjanje gostote od časa ali temperature sintranja (**sliki 3.3.6 in 3.3.7**). Krivulje izotermnega sintranja pri različnih temperaturah na **sliki 3.3.7** kažejo, da dosežemo večjo gostoto veliko lažje pri višji temperaturi sintranja kot pa po daljšem času.



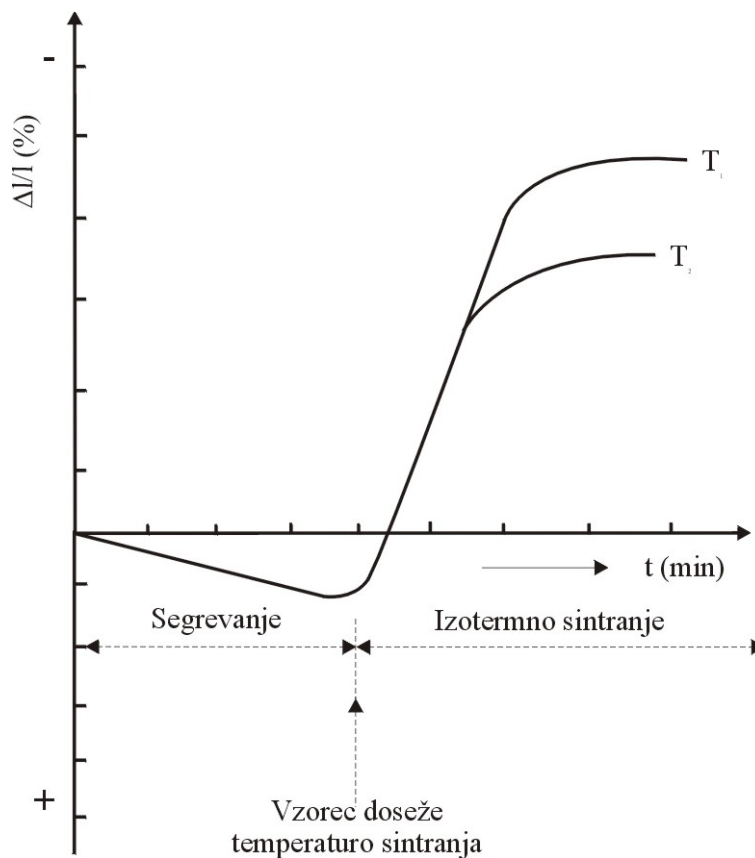
Slika 3.3.6: Dosežena gostota pri sintranju BaTiO₃ keramike po dveh urah pri različnih tlakih.



Slika 3.3.7: Krivulje izotermnega sintranja za NaF pri različnih temperaturah v odvisnosti od časa.

Ker je potek zgoščevanja odvisen tudi od hitrosti segrevanja, spremljamo proces sintranja pogosto že v fazi segrevanja. Tako dobimo popolno krivuljo sintranja (**slika 3.3.8**), ki je sestavljena iz dilatometrične krivulje med segrevanjem in dilatometrične krivulje med izotermnim sintranjem. Na takšni popolni krivulji sintranja lahko ocenimo temperaturo začetka zgoščevanja in tudi hitrost zgoščevanja ($d\left(\frac{\Delta l}{l}\right) \cdot \frac{1}{dt}$). Vzorce segrevamo pri takšnih poskusih s konstantno hitrostjo segrevanja. Do začetka sintranja se dimenzija vzorca

povečuje zaradi toplotnega raztezka. Ko dosežemo temperaturo sintranja, pa poteče zgoščevanje zelo hitro, tako da dosežemo že v zelo kratkem času skoraj končno gostoto.



Slika 3.3.8: Dilatometrska krivulja sintranja.

Temperatura sintranja je tista temperatura, pri kateri doseže vzorec želeno gostoto (~95 % teoretične gostote) v razumno kratkem času (nekaj ur). Sintranje se začne pri temperaturi, ko postane gibljivost atomov oziroma ionov dovolj velika, da začnejo difundirati. Temperaturo sintranja pogosto ocenjujemo na 0,6–0,7 temperature tališča (dane v Kelvinih). Ta ocena pa je groba in poznanih je precej izjem. Temperatura začetka sintranja ni odvisna od zelene gostote oziroma od tlaka sintranja. Sta pa od ρ_s kot smo že prej videli, odvisna gostota po sintranju in skrček.

Mikrostruktura, ki nastaja med sintranjem, je močno odvisna od *rasti zrn*. Tudi v tem primeru je površinska napetost gonilna sila procesa. Termodinamično ravnotežje v polikristalnih agregatih dosežemo takrat, ko je vzpostavljeno statično ravnotežje med površinskimi napetostmi mej med zrn (slika 3.3.9a), torej ko velja:

$$\gamma_{23} = \gamma_{12} \cos \theta_2 + \gamma_{31} \cos \theta_3 \quad (3.3.21)$$

Če zanemarimo vpliv usmeritve, velja, da je $\gamma_{12} = \gamma_{23} = \gamma_{31}$, tako da je $\theta_{12} = \theta_{23} = \theta_{31} = 120^\circ$. Torej velja, da je ravnotežni kot med mejami zrn enak 120° . Takšen kot med mejami zrn pa se lahko vzpostavi takrat, ko je vsako zrno obdano s šestimi sosedi. Ker imajo zrna veliko robov, je večina mej med zrni ukrivljena. Le zrna, ki imajo šest robov, imajo ravne meje. Zrna, ki imajo manj kot šest robov, imajo konkavne meje, meje zrn, ki imajo več kot šest robov, pa so konveksne (**slika 3.3.9b**). Zaradi težnje po zmanjšanju površine se bo meja med zrni gibala proti centru ukrivljenosti zrna. Zrna, ki imajo več kot šest robov, bodo zrasla na račun zrn, ki imajo manj kot šest robov (večja zrna rastejo, manjša pa izginjajo). Hitrost gibanja meje je definirana s produktom mobilnosti M in sile F , ki povzroči gibanje:

$$v = M \cdot F \quad (3.3.22)$$

Mobilnost je funkcija difuzijske hitrosti oziroma je odvisna od temperature. Površinska napetost meje γ_m pa povzroči silo, ki je obratno sorazmerna s polmerom ukrivljenosti r :

$$F = \frac{2\gamma_m}{r} \quad (3.3.23)$$

Hitrost gibanja meje zrna je obratno sorazmerna ukrivljenosti meje ($v = \frac{dr}{dt} = \frac{l}{r}$), zato bo povprečna hitrost rasti zrn obratno sorazmerna premeru zrn:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{D} \quad (3.3.24)$$

Z integracijo tega izraza pa dobimo:

$$D - D_0 = K \cdot t^{1/2} \quad (3.3.25)$$

kjer je D premer zrn v času t in D_0 premer zrn pri $t = 0$.

Ker je običajno po končanem sintranju $D \gg D_0$, lahko zgornji izraz poenostavimo in dobimo:

$$D = (Kt)^{1/2} \quad (3.3.26)$$

oziroma če napišemo splošen izraz:

$$D = (K \cdot t)^n \quad (3.3.27)$$

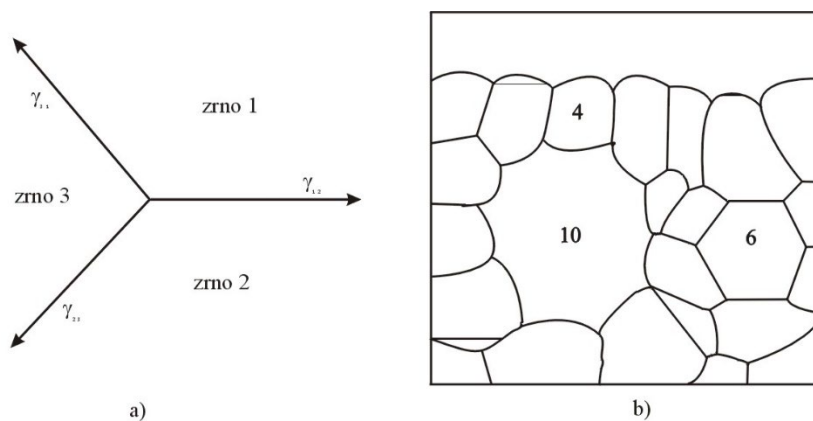
in je n eksperimentalno ugotovljen eksponent ($0,3 < n < 0,5$).

Na rast zrn med sintranjem vplivajo tudi poroznost in vključki. Pora ali vključek na meji zadržita rast zrn. Pora na meji zrna se lahko z mejo tudi pomika – meja vleče poro in zrno raste počasneje. Meja pa lahko oviro tudi preskoči (pri povišanih temperaturah) in rast zrn je znova hitrejša.

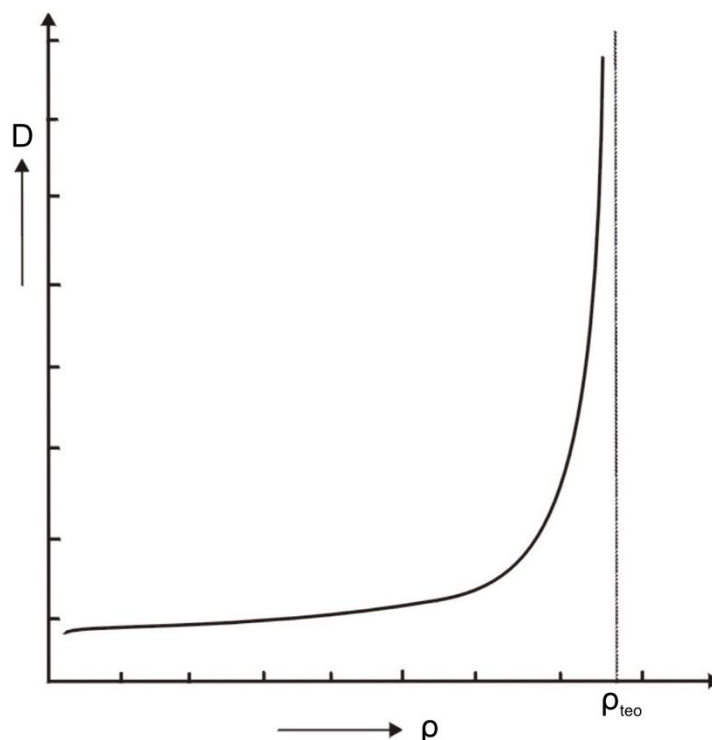
Pri razvoju mikrostrukture v enofazni keramiki velja odnos med velikostjo zrn D in poroznostjo P :

$$D \cdot P^n = \text{konst.} \quad (3.3.28)$$

Odnos med velikostjo zrn D in gostoto materiala med sintranjem pa kaže diagram na **sliki 3.3.10**.



Slika 3.3.9: Termodinamično ravnotežje med površinskimi napetostmi mej med zrn (a) in odvisnost ukrivljenosti meje med zrn od števila sosednjih zrn.



Slika 3.3.10: Spreminjanje velikosti zrn z naraščanjem gostote med sintranjem

Dodatna literatura k temu poglavju

- P. W. Atkins: Physical Chemistry, 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
 W. D. Callister: Materials Science and Engineering – An Introduction, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
 D. Kolar: Tehnična keramika, I. in II. Knjiga, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
 A. Kelly, N. H. Macmillan: Strong Solids, 3d edition, Clarendon Press, Oxford, England, 1986.
 H. Oettel, H. Schumann, Metallografie, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
 R. J. Borg, G. D. Dienes: The Physical Chemistry of Solids, Academic Press, New York, 1992.

3.4 Keramični materiali

Keramične materiale razdelimo glede na njihovo uporabo (funkcionalna razdelitev) na **klasično-tradicionalno keramiko** in **tehnično keramiko**. H klasični keramiki prištevamo: glino, glinenec, kaolinit, gradbene materiale, kamenine in porcelan. K tehnični keramiki pa prištevamo tiste materiale, ki jih uporabljamo na različnih področjih tehnike. Glede na funkcionalne lastnosti, ki jih pri posamezni vrsti tehnične keramike izkoriščamo, ločimo:

1. Elektrokermiko
 - izolacijski materiali (Al_2O_3 , BeO , MgO),

- feroelektrični materiali (BaTiO_3 , SrTiO_3),
 - piezoelektrični materiali,
 - polprevodniki (BaTiO_3 , SiC , $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, V_2O_3 in drugi oksidi prehodnih kovin),
 - ionski prevodniki ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2).
2. Magnetno keramiko
- šibkomagnetni feriti,
 - močnomagnetni feriti.
3. Optokeramiko
- prosojni Al_2O_3 ,
 - prosojna keramika $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2$.
4. Keramiko za uporabo v kemiji
- plinski senzorji (ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2),
 - senzorji vlage ($\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$),
 - katalizatorji,
 - elektrode (titanati, sulfidi, boridi).
5. Termično keramiko
- infrardeča grela (ZrO_2 , TiO_2).
6. Tehnično keramiko
- rezalna orodja (Al_2O_3 , TiC , TiN),
 - obrabno obstojni (frikcijski) materiali (Al_2O_3 , ZrO_2),
 - toplotno odporni materiali (SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3).

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

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

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

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

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

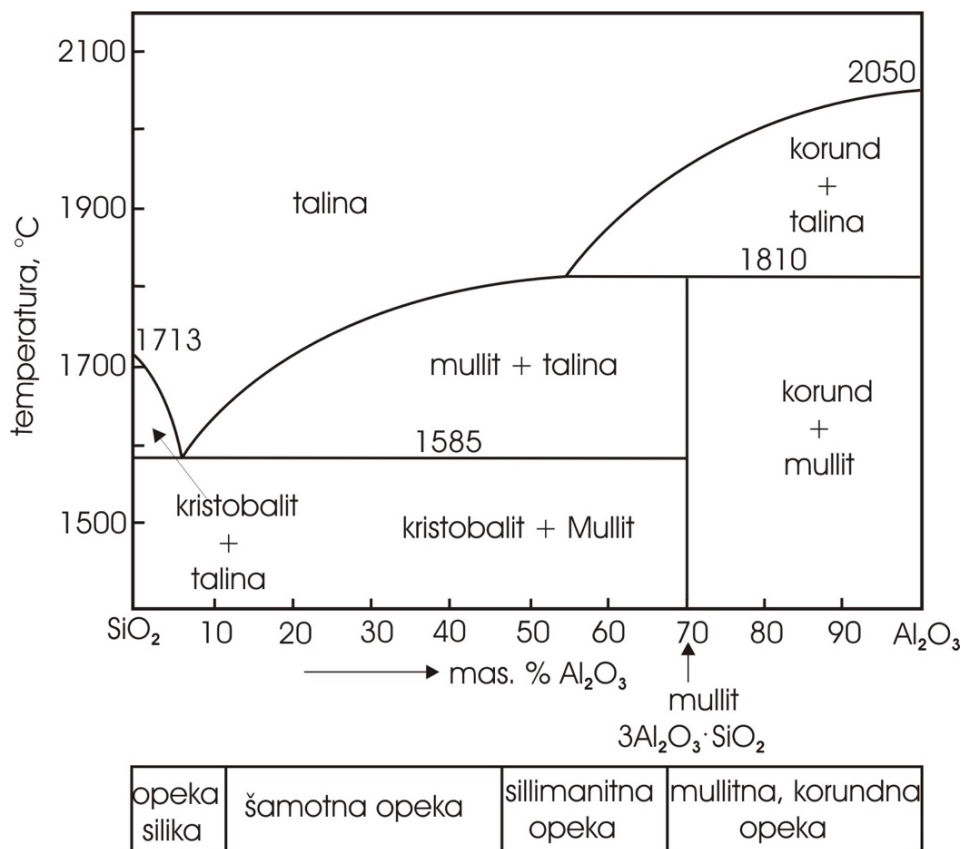
Toplotni izmenjevalniki: Dobra toplotna prevodnost SiC v kombinaciji z veliko trdnostjo pri povišanih temperaturah in dobro obstojnostjo proti toplotnim šokom so lastnosti, ki dajejo temu materialu veliko uporabnost pri izdelavi toplotnih izmenjevalnikov.

3.4.1 Konstrukcijska keramika

3.4.1.1 Korundna keramika – Al_2O_3

Visokokakovostna gosta korundna keramika je bila prvotno razvita za potrebe elektroindustrije, ki je zahtevala majhne dielektrične izgube in veliko upornost. Tehnična korundna keramika vsebuje minimalno 80 % Al_2O_3 in dodatke drugih oksidov (SiO_2 , MgO , ZrO_2). Drobnozrnata, gosta korundna keramika ima veliko trdnost, trdoto, kemijsko odpornost in obrabno obstojnost. S posebnimi postopki lahko izdelamo celo transparenten material. S tehničnega stališča je edini zadržek za širšo uporabnost v strojništvu sorazmerno slaba odpornost proti toplotnemu šoku. Slabost tega materiala je tudi velik temperaturni razteznostni koeficient in rast kristalnih zrn med sintranjem (preprečujemo jo z dodatkom MgO ~0,16 mas.%). Zaradi majhne cene začetnega prahu in dobro poznane tehnologije izdelave se ta material uporablja za številne

nizkotemperaturne namene (obloge mlinov, mlevna telesa, šobe za peskanje, oklepni elementi, laboratorijska keramika).



Slika 3.4.1: Fazni diagram $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

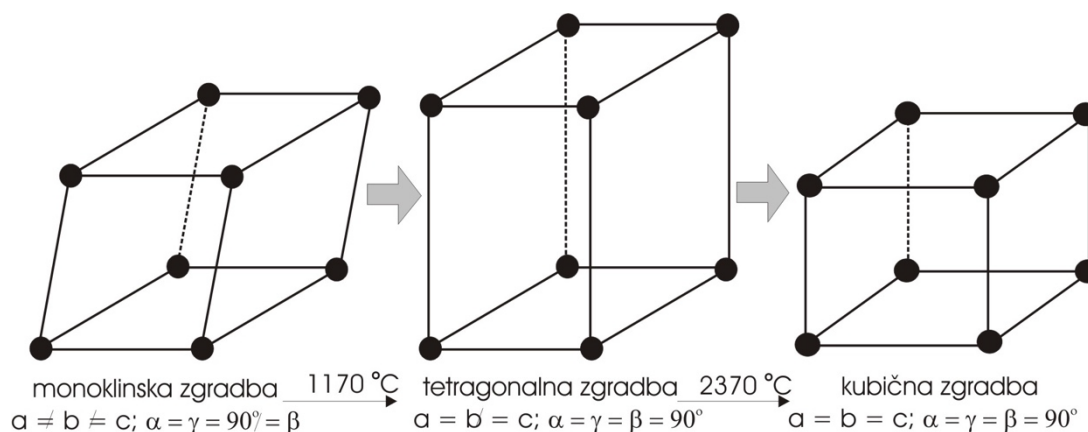
Korund ne reagira z ZrO_2 niti se v njem ne raztaplja, zato lahko korundno keramiko premensko utrdimo z dispergiranimi delci ZrO_2 . S tem material sicer nekoliko izgubi na trdoti, trdnost in odpornost proti širjenju razpoke pa se mu povečata tudi do 100 %. Meja uporabnosti premensko utrjenega korundnega materiala je omejena s temperaturo premene delcev ZrO_2 pri segrevanju, ki je približno 1100 °C. Material se uporablja za dinamično obremenjene konstrukcijske dele. Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) predstavlja tudi osnovno kristalno fazo mullitno-korundne keramike, iz katere se izdelujejo različni visokotemperaturni izdelki (na primer vžigne svečke za motorje). Korund in mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) iz sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (slika 3.4.1) pa sta tudi pomembni fazi ognjevzdržnih gradiv.

3.4.1.2 ZrO_2 -keramika

Gostega monoklinskega ZrO_2 ni možno izdelati, ker material zaradi fazne premene pri ohlajanju (slika 3.4.2) ne zdrži nastalih napetosti in razpade. Z dodatki stabilizatorjev (MgO , CaO , Y_2O_3) lahko zadržimo visokotemperaturno kubično modifikacijo do sobne

temperature, vendar je ta keramika zelo krhka in ima majhno trdoto. ZrO_2 -keramika je postala uporabna kot konstrukcijski material takrat, ko je bilo ugotovljeno, da lahko s toplotno obdelavo dosežemo precipitacijo delcev tetragonalne faze iz kubične matice. Njegova uporabnost je bila omejena na ognjevzdržne materiale, saj ima zelo majhno toplotno prevodnost in zelo visoko tališče.

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



Slika 3.4.2: Premena kristalne mreže ZrO_2 med segrevanjem (ohlajanjem).

3.4.1.3 MgO-keramika

Vsebuje minimalno 90 % magnezijevega oksida, ki se izdeluje iz minerala magnezita (MgCO_3). Odlikuje se z visoko temperaturo tališča ($2800\text{ }^{\circ}\text{C}$), veliko toplotno in kemijsko stabilnostjo, dobro odpornostjo proti koroziji in toplotno prevodnostjo. V redukcijski atmosferi je MgO keramika stabilna do $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, v oksidativni atmosferi pa celo do $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Glavna pomanjkljivost tega materiala je slaba odpornost proti toplotnemu šoku. V praksi se uporabljata predvsem MgO keramika z visoko gostoto, ki vsebuje manj kot 1 %

poroznosti ($P < 1\%$), in porozna struktura s 30 % poroznosti. Primerjalni pregled lastnosti obeh tipov MgO keramike ter nekaterih drugih pomembnejših materialov inženirske keramike podaja **tabela 3.4.1**.

Tabela 3.4.1: Lastnosti izbranih materialov inženirske keramike.

Lastnost	Enota	Al ₂ O ₃	MgO (P<1 %)	MgO (P~30 %)	ZrO ₂	SiC	AlN
Gostota	g/cm ³	3,69	3,4	2,5	6,0	3,15	3,15
Elastični modul	GPa	300	250	90	200	390	320
Upogibna trdnost	MPa	330	165	50	900	400	280
Lomna žilavost	MPa m ^{1/2}	4,5	-	-	13	3	3,3
Trdota	HV	1175	-	-	1300	-	11000
Toplotna prevodnost	W/mK	18	9	8	2	90	200
Specifična toplota	J/kgK	880	880	880	400	800	730
Razteznostni koeficient	10 ⁻⁶ K ⁻¹	7,3	13,5	12	10,3	4,5	5,0

3.4.1.4 SiC-keramika

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

- reakcijsko spajanje Si in C; SiC je narejen z infiltracijo staljenega silicija v stisnjeno mešanico SiC in C;
- vroče stiskanje SiC, ki vsebuje 2–3 % Al₂O₃;
- sintranje SiC z dodatkom B in C.

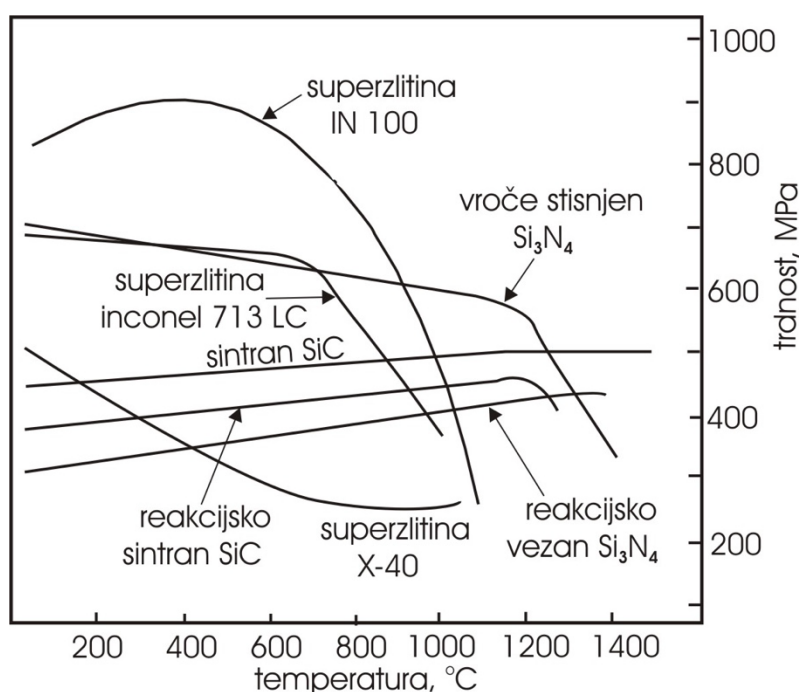
Vse tri metode izdelave se med seboj precej razlikujejo tako po mikrostrukturi izdelanega SiC kot po njegovih lastnostih. Dobra toplotna prevodnost in majhen koeficient temperaturne razteznosti dajeta temu materialu zelo dobro odpornost proti toplotnemu šoku, tanka plast SiO₂, ki se tvori na površini, pa ščiti material pred nadaljnjo oksidacijo.

Silicijev karbid se pretežno uporablja zaradi velike trdote v industriji abrazivov. Zaradi velike trdnosti pri visokih temperaturah in obstojnosti proti toplotnemu šoku se uporablja v kemični industriji kot ognjevdržno gradivo. V strojništvu se izrabljajo njegove dobre tribološke lastnosti in odpornost proti abraziji (deli črpalk za agresivne tekočine, šobe za peskanje, deli ventilov, ki so izpostavljeni eroziji, tesnila). V novjšem času pa potekajo tudi preizkusi izdelave delov za motorje z notranjim zgorevanjem (turbopolnilniki, sedeži ventilov, ventili, obloga valjev, cevi izpušnih plinov).

3.4.1.5 Si_3N_4 -keramika

Je prav tako ognjevdržna kot SiC, vendar začne občutno disociirati nad $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Zaradi tega ga ne moremo neposredno sintrirati. Ena od možnosti izdelave kompaktnega materiala je nitriranje Si prahu v dušikovi atmosferi. Tako dobimo mikroporozen in srednje trden material, ki ga lahko dodatno vroče izostatsko stisnemo. Z vročim stiskanjem ob dodatku MgO dobimo gost material z veliko trdnostjo (**slika 3.4.3**), vendar je vroče stiskanje zelo neprimerna tehnologija izdelave kompliciranih oblik. Si_3N_4 lahko tudi sintramo z večjimi dodatki MgO in/ali Y_2O_3 , ki tvorita staljeno fazo in omogočata zgoščevanje ter preprečujeta disociacijo. Tovrstni materiali so zaradi enostavnosti tehnološkega postopka zelo primerni za izdelavo konstrukcijskih elementov.

3.4.1.6 B_4C -keramika



Slika 3.4.3: Upogibna trdnost nekaterih vrst nitridne keramike v odvisnosti od temperature in primerjava z natezno trdnostjo nekaterih visokotemperaturnih zlitin.

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

3.4.2 Kompozitna keramika

Kot smo že omenili, so keramični materiali zelo primerni za uporabo pri visokih temperaturah, saj imajo veliko odpornost proti oksidaciji in tudi odpornost proti poslabšanju drugih lastnosti zaradi povišanih temperatur. Širšo uporabo teh materialov omejuje majhna lomna žilavost, ki se običajno giblje v območju med 1 in 5 MPa m^{1/2}, kar je bistveno manj kot pri materialih s kovinsko matico, kjer so te vrednosti v območju med 15 in 150 MPa m^{1/2}. Ta slabost keramičnih materialov se poskuša v novejšem času odpraviti z razvojem keramičnih kompozitov. Danes že poznamo keramične kompozite z močno povečano lomno žilavostjo (6–20 MPa m^{1/2}). Izboljšanje je posledica interakcije razpoke, ki se širi po keramični matici, z delci oziroma vlakni (načrtno dodane) utrjevalne faze. Pri tem delci ali vlakna utrjevalne faze zaustavijo širjenje razpoke. Utrjevalni učinek je odvisen od mehanizma interakcije med razpoko in utrjevalno fazo oziroma od načina utrditve. Najbolj razširjena načina utrjanja in izboljšanja lomne žilavosti keramičnih materialov sta transformacijsko utrjanje in utrjanje z vlakni.

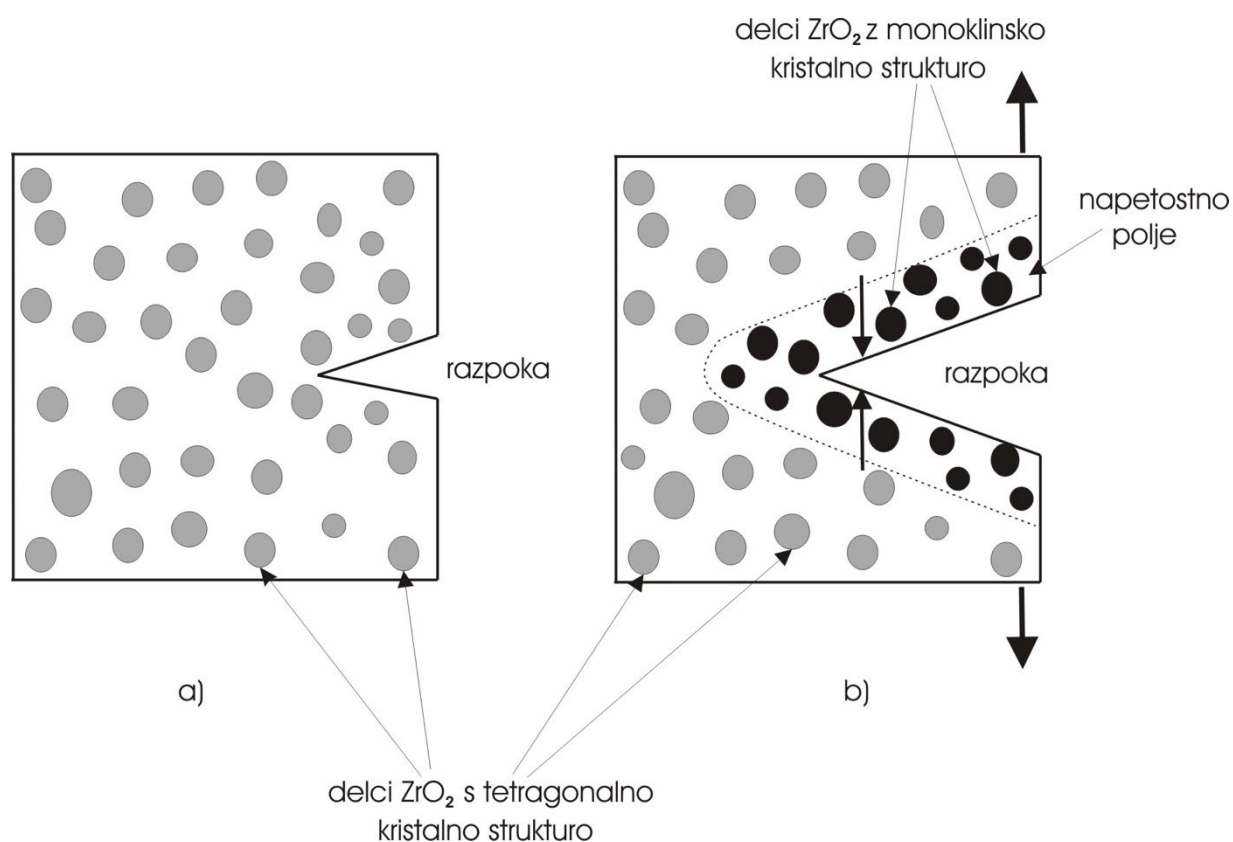
3.4.2.1 Transformacijsko utrjanje

Eden od najbolj uporabljenih načinov utrjevanja je tako imenovano ***transformacijsko utrjanje***. Pri tem načinu utrjanja se v keramično matico (običajno Al₂O₃) dodajo drobno dispergirani delno stabilizirani delci ZrO₂ (kot stabilizatorji se običajno uporabljajo CaO, MgO in CeO). Delna stabilizacija omogoča, da ima večina delcev ZrO₂ pri sobni temperaturi namesto stabilne monoklinske kristalne zgradbe metastabilno tetragonalno. V primeru širjenja razpoke v takšnem kompozitnem materialu povzroča napetostno polje pred rastočo razpoko transformacijo metastabilnih delcev ZrO₂ iz tetragonalne v monoklinsko zgradbo. Ker je ta transformacija povezana s povečanjem prostornine delcev, se ustvari v mejni plasti matice okoli vrha razpoke tlačno napetostno polje, ki zapira oziroma stiska razpoko in tako zadržuje njeno rast (**slika 3.4.4**).

Temperatura fazne premene pri ohlajanju je odvisna od velikosti delcev ZrO₂, od deleža stabilizatorjev, kot so Y₂O₃, MgO, ali CaO, ter od notranjih napetosti, ki preprečujejo fazno premeno. Pri tem MgO in CaO favorizirajo stabilizacijo metastabilne kubične faze

in njeno obstojnost do sobne temperature. Na drugi strani dodatek Y_2O_3 stabilizira obstojnost metastabilne tetragonalne faze.

Z ustrezno tehnologijo – toplotno obdelavo je možno zadržati delce ZrO_2 v metastabilni tetragonalni obliki tudi pri sobni temperaturi, tako da premeno vzbudi šele zunanja napetost. Pri tem nastanejo velike tlačne napetosti okoli premenskih delcev, del zunanje napetosti pa se porabi tudi za samo premeno in za tvorbo mikrorazpok, ki poleg tega zavirajo tudi katastrofalno napredovanje preloma ob konici nateznih napetosti (**slika 3.4.5a**).

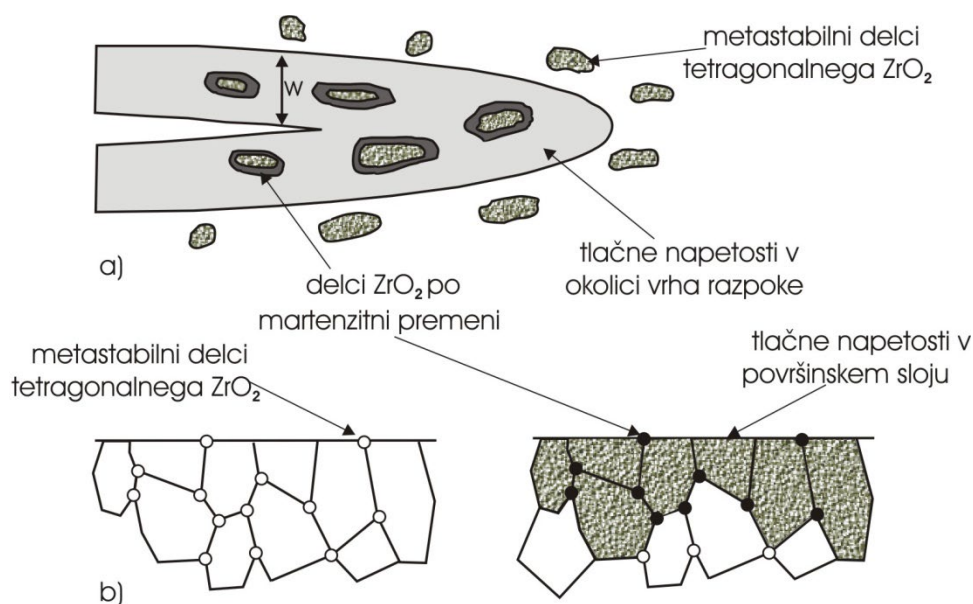


Slika 3.4.4: Shematičen prikaz transformacijskega utrjanja; a) matica pri vrhu razpoke pred transformacijo metastabilnih delcev ZrO_2 in b) zapiranje razpoke zaradi tlačnih napetosti po transformaciji.

Glede na vrsto in količino uporabljenih stabilizatorjev lahko transformacijsko utrjeno ZrO_2 keramiko razdelimo v dve glavni skupini: (i) delno stabilizirano ZrO_2 keramiko (Partially Stabilized Zirconia – PSZ) in (ii) tetragonalno polikristalno ZrO_2 keramiko (Tetragonal Zirconia Polycrystals – TZP). Za delno stabilizirano ZrO_2 keramiko je značilno, da je njena mikrostruktura sestavljena iz enakoosnih zrn kubičnega ZrO_2 velikosti približno 50 nm ter fino dispergiranih precipitativ metastabilne tetragonalne faze ZrO_2 , submikronske velikosti (približno 0,1 nm) – **slika 3.4.5a**. Izdelava delno

stabilizirane ZrO_2 keramike poteka s toplotno obdelavo, ki jo lahko razdelimo v tri stopnje:

- (i) Segrevanje in sintranja ZrO_2 keramike z dodatkom približno 10 % MgO v področju obstojnosti kubične faze faznega diagrama $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ (**točka 1** v faznem diagramu na **sliki 3.4.6**).
- (ii) Po sintranju sledi hitro ohlajanje keramike v dvofazno področje faznega diagrama $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ (**točka 2** v faznem diagramu na **sliki 3.4.6**) ter izotermno žarjenje (staranje) tako dolgo, dokler ne pride do nukleacije finih izločkov metastabilne tetragonalne faze, enakomerno dispergiranih po volumnu kubične matice. Delci metastabilne tetragonalne faze morajo biti manjši od kritične velikosti, pri kateri lahko poteče transformacija tetragonalnih delcev v monoklinske.
- (iii) Toplotna obdelava se zaključi s hitrim ohlajanjem keramike do sobne temperature. To ima za posledico, da ostane preostala kubična faza stabilna do sobne temperature (**točka 3** v faznem diagramu na **sliki 3.4.6**). Mikrostruktura delno stabilizirane ZrO_2 keramike je tako pri sobni temperaturi sestavljena iz kubične ZrO_2 matice s fino disperzijo metastabilnih delcev tetragonalne faze ZrO_2 po njenem volumnu (**slika 3.4.5a**).

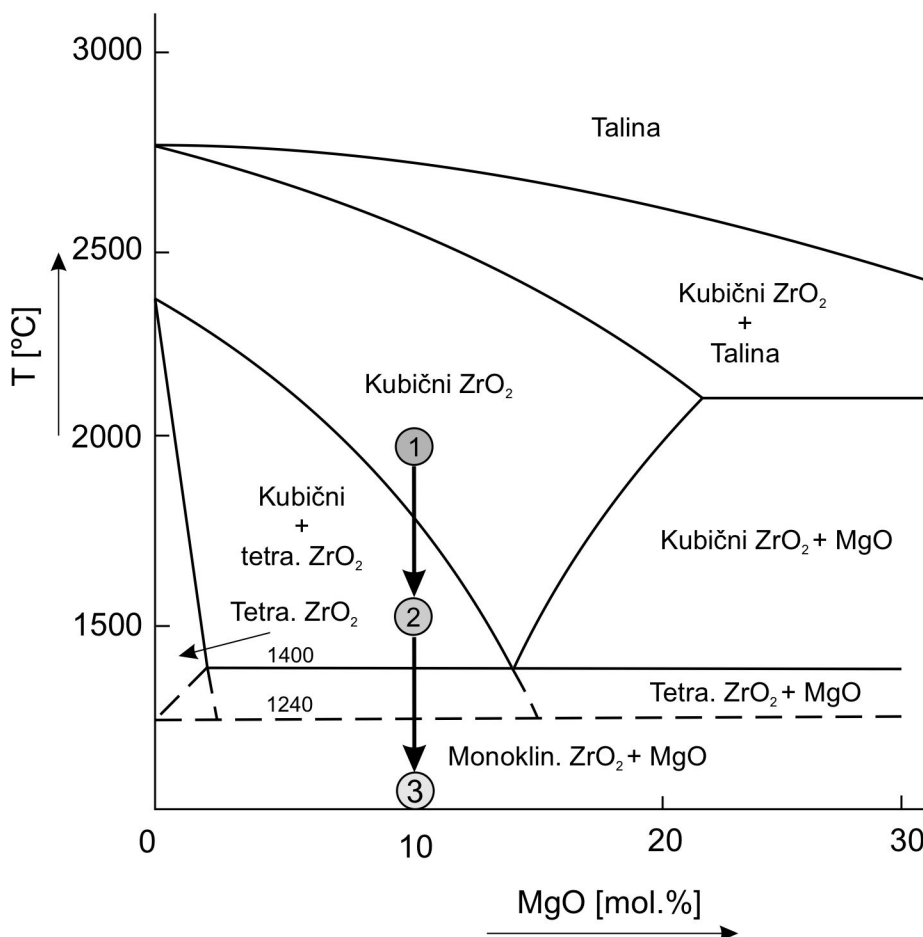


Slika 3.4.5: Shematični prikaz transformacijskega utrjanja pri delno stabilizirani ZrO_2 keramiki.

Za tetragonalno polikristalno ZrO_2 keramiko je značilno, da je ponavadi stabilizirana pretežno z Y_2O_3 . Izdelamo jo s sintranjem homogene mešanice monokristalnih submikronskih prahov ZrO_2 ter prahov Y_2O_3 . Takšna velikost in porazdelitev prahov

mogoča, da med sintranjem velikost ZrO_2 prahovi ne preseže kritične vrednosti, nad katero bi prišlo do njihove transformacije iz tetragonalne v kubično fazo. S to tehnologijo sintranja lahko izdelamo skoraj 100-odstotno tetragonalno polikristalno ZrO_2 keramiko, katere mikrostruktura je pri sobni temperaturi sestavljena iz metastabilnih tetragonalnih submikronskih zrn ZrO_2 in homogeno dispergiranimi delci Y_2O_3 .

Po sintranju lahko še dodatno izboljšamo trdnostne lastnosti tako tetragonalne polikristalne ZrO_2 keramike kot tudi delno stabilizirane ZrO_2 keramike z mehansko obdelavo površine (brušenje, poliranje). Mehanska obdelava povzroči v površinskem sloju napetostno inducirano martenzitno transformacijo metastabilne tetragonalne faze v monoklinsko. Zaradi povečanja volumna, ki je posledica martenzitne premene, se v površinskem sloju pojavijo tlačne napetosti, ki preprečujejo morebitno širjenje mikrorazpok, kar ugodno vpliva na izboljšanje trdnosti in žilavosti (slika 3.4.5b).



Slika 3.4.6: Fazni diagram ZrO_2 – MgO in prikaz režima toplotne obdelave delno stabilizirane ZrO_2 keramike.

3.4.2.2 Utrjanje z vlakni

Izboljšanje lomne žilavosti lahko pri keramičnih materialih dosežemo tudi z **utrjanjem z vlakni**. V novejšem času sta med najpogostejše uporabljenimi vlakni SiC in Si₃N₄. Izboljšanje lomne žilavosti je v teh primerih posledica interakcije vrha razpoke z vlaknom, pri čemer vlakno:

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

V splošnem velja, da dodatek vlaken keramičnim materialom izboljša predvsem njihovo trdnost in lomno žilavost, kar se lepo vidi iz **tabele 3.4.2**, kjer so dane vrednosti za trdnost in lomno žilavost čiste keramike Al₂O₃ in kompozitov Al₂O₃ + SiC z različnim deležem vlaken SiC. Poleg teh izrazitih sprememb pa se pri keramičnem kompozitu pogosto izboljšata še odpornost proti visokotemperaturnemu lezenju in odpornost proti temperaturnim šokom, zmanjša pa se raztros vrednosti prelomnega modula.

Keramični kompoziti z matico Al₂O₃ in vlakni SiC se lahko uporabljajo za rezalna orodja. Običajno vsebujejo 30–45 vol % vlaken SiC. Med uporabo se rezalna orodja močno segrevajo, saj so za odstranjevanje kovinskih delcev potrebne velike strižne napetosti za plastično deformacijo in strig. Visoke temperature lahko povzročijo poškodbe na orodjih, zato je treba pri uporabi rezalnih orodij iz običajnih materialov (na primer lita Co zlitina z WC) rezalne hitrosti močno zmanjšati. Nasprotno pa obdrži kompozit Al₂O₃-SiC veliko trdnost in žilavost tudi pri temperaturah nad 1400 °C, zato lahko pri uporabi orodij iz teh materialov obdržimo optimalne relativno velike rezalne hitrosti.

Tabela 3.4.2: Mehanske lastnosti kompozita z matico Al₂O₃, utrjeno z vlakni SiC.

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

Za matice keramičnih kompozitov se največ uporabljajo silicijev karbid (SiC), silicijev nitrid (Si₃N₄), aluminijev oksid (Al₂O₃), mulit (3Al₂O₃·2SiO₂), kubični borov nitrid (BN), borov karbid (BC), sialoni in intermetalne spojine. **Silicijev karbid (SiC)** je zelo trd in abraziven material, odporen proti eroziji ter kemikalijam v reduktivni atmosferi. V oksidativnem okolju se pri visokih temperaturah oksidira. Silicijevega karbida v naravi ni, industrijsko pa ga pridobivamo iz kremenca in koksa v električnih obločnih pečeh (**karborund** – trgovsko ime). Izdelke iz silicijevega karbida lahko izdelamo z vročim stiskanjem, sintranjem, reakcijskim spajanjem ali pa s postopkom CVD (Chemical Vapour Deposition – napajanje iz parne faze s kemijsko reakcijo). Osnovne lastnosti silicijevega karbida v odvisnosti od načina izdelave so zbrane v **tabeli 3.4.3**.

Tabela 3.4.3: Lastnosti silicijevega karbida, izdelanega po različnih tehnologijah.

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

Silicijev nitrid nastopa v dveh modifikacijah: α -Si₃N₄ in β -Si₃N₄. Obe imata heksagonalno kristalno zgradbo z različno dolžino osi c . Pri uporabi te keramične matice je največji problem kontaminacija s kisikom. Kot tehnologije izdelave se uporabljajo: sintranje, vroče izostatsko stiskanje, reakcijsko združevanje in napajanje CVD. Lastnosti silicijevega nitrida so prikazane v **tabeli 3.4.4**.

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

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

Tabela 3.4.4: Lastnosti silicijevega nitrida.

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

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

- α -BN ima heksagonalno plastno zgradbo, podobno grafitu, s teoretično gostoto 2,27 kg/dm³. Zaradi lahkega drsenja plasti se podobno kot grafit uporablja kot sredstvo za mazanje. Njegova prednost pred grafitom je, da pri visokih temperaturah ne oksidira.
- β BN ima kubično kristalno zgradbo in se odlikuje z izjemno veliko trdoto (po trdoti je ta material takoj za diamantom). Njegova teoretična gostota je 3,48 kg/dm³.
- γ BN ima prav tako heksagonalno zgradbo kot α BN, vendar z večjo gostoto 3,48 kg/dm³.

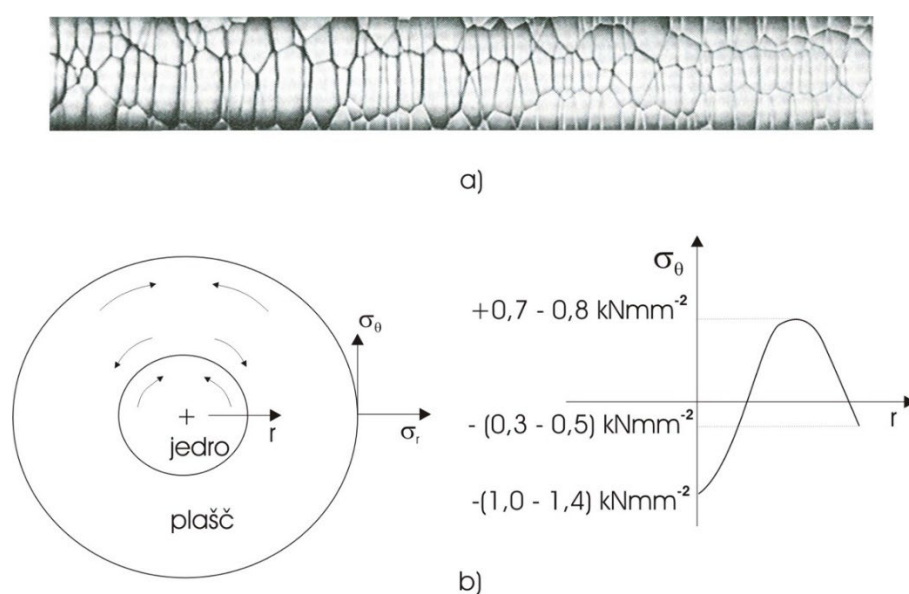
Borov karbid spada prav tako med keramične matice z majhno gostoto, visokim tališčem in veliko trdoto. Prahove borovega karbida dobimo z reakcijo briketov B₂O₃ in ogljika v električnih obločnih pečeh ($2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$). Specifičnost borovega karbida je tudi, da lahko prahove B₄C sintramo v gost material z majhno poroznostjo brez uporabe tlaka med sintranjem. Gostota tega materiala je okrog 2,5 kg/dm³.

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

Zahteve po tehničnih materialih z veliko trdnostjo in duktilnostjo so v novjšem času pripeljale tudi do uporabe matic iz **intermetalnih spojin**. To so spojinske faze dveh ali več kovinskih elementov. Po svoji zgradbi so lahko urejene ali neurejene ter

stehiometrične ali nestehiometrične. Primer takšnih intermetalnih spojin so: Ni_3Al , FeAl , Ti_3Al , MoSi_2 . Za prakso so uporabne predvsem nestehiometrične intermetalne spojine.

Kot utrjevalna faza se pri keramičnih kompozitih uporabljajo predvsem **steklena**, **ogljikova**, **borova** in **oksidna** vlakna. Borova vlakna so izdelana s postopkom CVD napajanja bora na substrat. To pomeni, da je borovo vlakno (tako kot vsa druga vlakna), izdelano s postopki napajanja, že samo po sebi kompozit. Ker poteka postopek napajanja pri visokih temperaturah ($\sim 1000^\circ\text{C}$) je izbira materiala za podlago, ki predstavlja jedro borovega vlakna, omejena. Običajno se kot substrat uporablja volframova žica ali ogljikovo vlakno. Ker spada volfram med težke kovine ($\rho = 19,3 \text{ kg/dm}^3$), imajo borova vlakna v primeru uporabe W kot substrata večjo gostoto kot elementni bor. Borova vlakna imajo nanokristalno strukturo z velikostjo zrn okrog 2 nm (**slika 3.4.7a**). Zaradi tako majhnih zrn, ki so težko ločljiva, se mikrostruktura borovih vlaken v praksi velikokrat zmotno označuje kot amorfna. V borovih vlaknih so zaostale napetosti (**slika 3.4.7b**), ki močno vplivajo na njihove mehanske lastnosti. Izvor teh napetosti so: (I) napetosti v kroglicah bora zaradi rasti kroglic; (II) napetosti, ki nastanejo zaradi difuzije bora v volframovo jedro (tvorba reakcijske cone volframovega borida – $\text{W}_2\text{B}_5 + \text{WB}_4$); (III) napetosti, nastale zaradi razlike v koeficientu temperaturne razteznosti borovega plašča in volframovega jedra (oziroma plasti volframovega borida). Povprečna natezna trdnost teh vlaken je med 3 in 4 GPa, modul elastičnosti pa med 380 in 400 GPa. Trgovsko izdelana borova vlakna imajo premer okrog $140 \mu\text{m}$ z volframovim jedrom premera okrog $10 \mu\text{m}$, tališčem pri 2040°C in z gostoto okrog $2,6 \text{ kg/dm}^3$ ($\rho_B = 2,34 \text{ kg/dm}^3$).



Slika 3.4.7: Površina borovih vlaken (a) in prikaz zaostalih napetosti v prečnem prerezu vlaken (b).

Na koncu omenimo še posebne keramične kompozite, med katere štejemo hibride in kompozite z ogljikovo osnovo. Pri **hibridnih kompozitih** je keramična matica utrjena z dvema ali več različnimi vrstami vlaken (pogosta je kombinacija ogljikovih in steklenih vlaken). Tako izdelani kompoziti imajo običajno še boljšo kombinacijo lastnosti oziroma lahko dosežemo želene lastnosti ob nižji ceni.

Zelo obetaven in sodoben keramičen kompozit predstavlja tudi kompozit z ogljikovo matico, ki je utrjena z ogljikovimi vlakni (poznan je pod trgovskim imenom kompozit **ogljik-ogljik**). Tukaj sta matica in utrjevalna faza iz istega materiala. Kompozit se odlikuje z velikim modulom elastičnosti in natezno trdnostjo pri visokih temperaturah nad 2000 °C, dobro odpornostjo proti lezenju in relativno veliko lomno žilavostjo. Majhen koeficient temperaturne razteznosti in velika toplotna prevodnost omogočata majhno občutljivost tega kompozita za toplotne šoke. Slabost tega kompozita sta občutljivost za visokotemperaturno oksidacijo in velika cena.

3.4.3 Keramična stekla

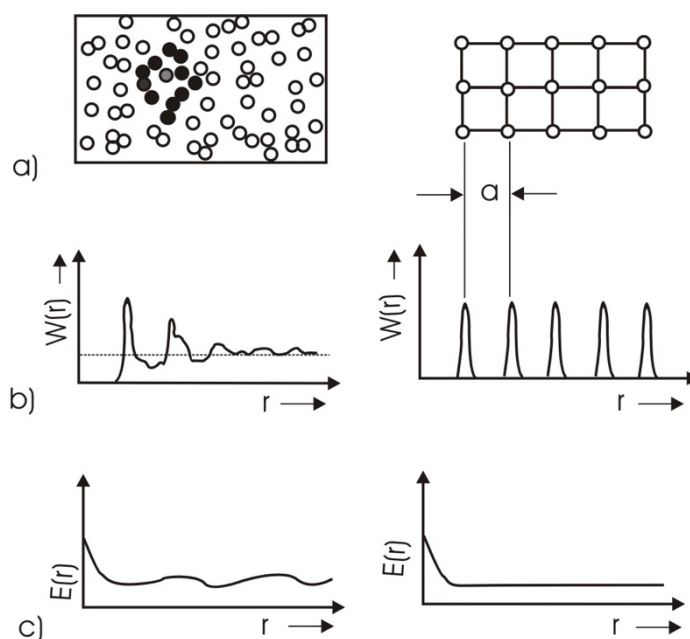
Nekatere snovi, ki kljub počasnemu ohlajanju ne kristalizirajo, ampak se strdijo v neurejeno trdnino, se imenujejo stekla. Ti materiali se po svojih lastnostih razlikujejo od drugih materialov tudi od kristalne keramike. Stekla so amorfnе snovi. Obratno pa ne velja. Vse amorfnе snovi niso stekla. Osnovna razlika je v tem, da so stekla temperaturno zelo stabilna in pri segrevanju ne kristalizirajo (zelo dolgo) ter se neposredno stalijo. Nasprotno pa druge termodinamsko metastabilne amorfnе snovi, dobljene na primer s hitrim ohlajanjem (amorfnе kovine dobimo pri hitrostih ohlajanja, ki so med 10^6 in 10^8 K/s), pri povišanih temperaturah kristalizirajo, saj je prosta energija kristalnega stanja teh snovi bistveno manjša od proste energije v amorfnem stanju. Stekla so torej materiali, katerih prosta energija je v amorfnem stanju le malo večja od tiste v stanju urejenega kristala.

3.4.3.1 Zgradba stekel

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

razmerja oziroma je spremenjena medsebojna orientacija). Značilne razlike med zgradbo kristalne in amorfne snovi nam lepo pokažeta verjetnostni $W(r)$ in energijski profil $E(r)$ za obe zgradbi na **sliki 3.4.8**.

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



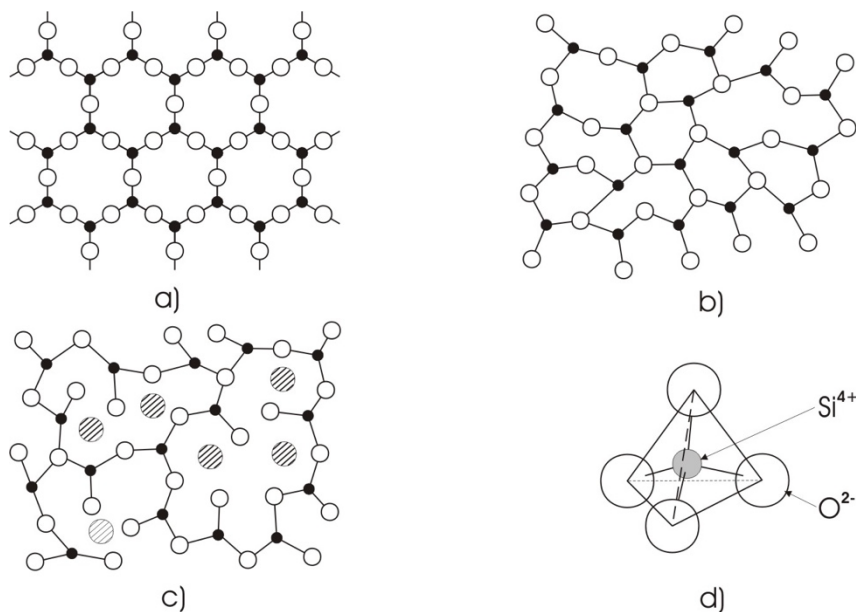
Slika 3.4.8: Verjetnostni ($W(r)$) in energijski ($E(r)$) profil za kristalno in amorfno zgradbo.

Natančna ugotovitev in opis struktur v amorfni snovi sta še vedno nezanesljiva. Vse modele, ki poskušajo danes opisati zgradbo amorfni materialov, lahko v splošnem razdelimo v dve glavni skupini:

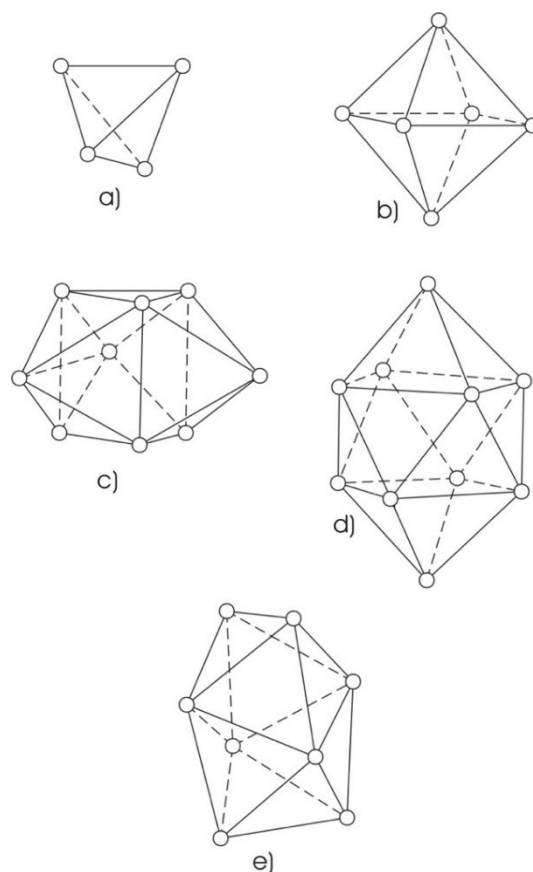
1. Modeli za materiale, ki imajo usmerjene vezi med atomi (materiali s kovalentnimi vezmi med atomi – primer amorfno steklo SiO_2).

2. Modeli za materiale, v katerih so vezi med atomi neusmerjene (ionske snovi, kovinski materiali).

Amorfno steklo SiO_2 sestavljajo tetraedri SiO_4^{4-} , ki se med seboj razlikujejo po majhnem odstopanju v kotih med posameznimi deli tetraedra (**slika 3.4.9**). Zaradi tega pride do različnih kotov usmerjenosti vezi in do različnih razdalj med atomi, ki tvorijo med seboj enak tip vezi (kemijska vez je zato med določenimi atomi šibkejša). Pri vgrajevanju drugih ionov v zgradbo čistega SiO_2 se kemijske vezi med silicijem in kisikovimi atomi oslabijo, kar ima za posledico, da je celotna zgradba oslabiljena (**slika 3.4.9c**). Za stekla z usmerjenimi kemijskimi vezmi so značilne tudi tako imenovane nepravilnosti v zgradbi oziroma defekti. Najbolj pogoste in najpomembnejše so **viseče oziroma proste vezi** (na določenem mestu je razporeditev takšna, da posamezni atom nima partnerja za tvorbo kemijske vezi), ki oslabijo celotno strukturo stekla.



Slika 3.4.9: Dvodimenzionalna shema urejene kristalne mreže SiO_2 (a); neurejena amorfna mreža (b); mreža s prostimi vezmi zaradi prisotnosti ionov drugih elementov (c); SiO_4^{4-} tetraeder (d).



Slika 3.4.10: Tetraeder (a), oktaeder (b), trigonalna prizma (c), arhimedova prizma (d), dodekaeder (e).

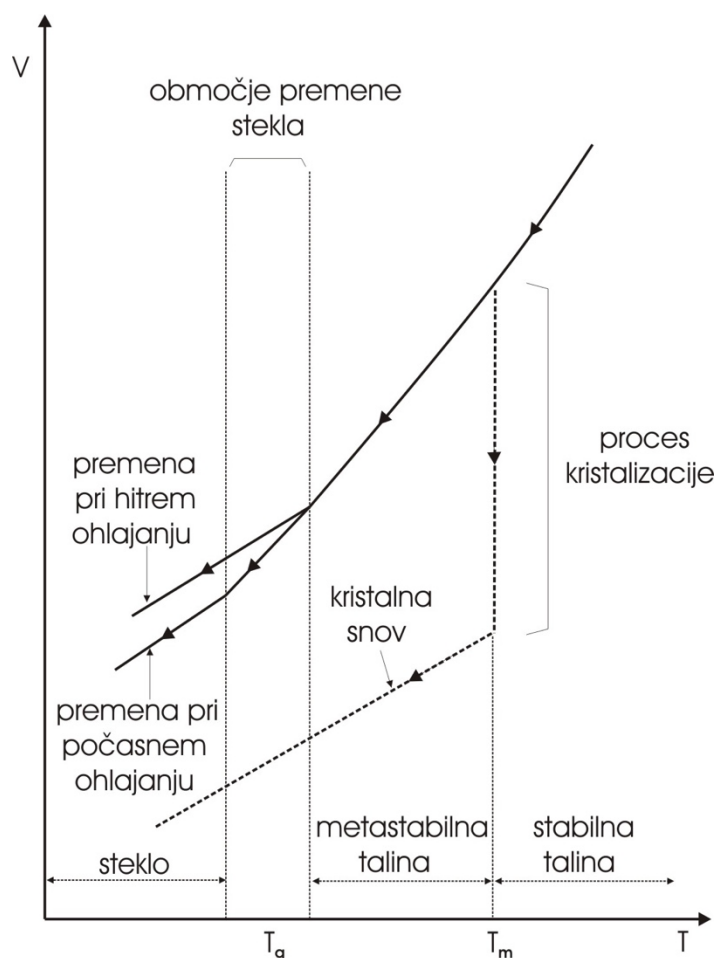
Med najbolj uveljavljenimi modeli za opis amorfne zgradbe v materialih z neusmerjenimi vezmi (kovine) je Bernalov model DRPHS (Dense Random Packing of Hard Spheres – gost neurejen sklad trdnih krogel, ki so enako velike in tako razporejene, da se sosednje krogle med seboj dotikajo in med njimi ni praznega prostora za drugo enako veliko kroglo). Po tem modelu predstavlja amorfna zgradba prosto monoatomsko tekočino, v kateri obstaja pet tipov monoedrov (**slika 3.4.10**).

Pogostost teh monoedrov je v amorfni strukturi različna. Največ je tetraedrov (86,7 %), nato pa po pogostosti sledijo oktaedri (5,4 %), trigonalne prizme (3,8 %), dodekaedri (3,7 %) in arhimedove prizme (0,5 %). Faktor zapolnitve v teh zgradbah je okrog 0,63. V notranjosti teh skupkov so praznine, v katere se lahko vgrajujejo metaloidi, če izpolnjujejo določene kristalokemične pogoje. Kadar so zapolnjene vse praznine, je delež metaloidnih atomov ~21 %, kar se ujema z dejstvom, da kažejo pri kovinskih materialih zlitine s sestavo $K_{80}M_{20}$ največjo tendenco po tvorbi amorfne snovi.

3.4.3.2 Premena $L \rightarrow S_{(\text{amorfno})}$

Značilnost stekla se kaže v spremembi nekaterih lastnosti (c_p , V) pri ohlajanju iz tekočega stanja (**slika 3.4.11**). S padajočo temperaturo prehaja talina stekla pri temperaturi T_f v področje podhlajene taline. Pri tej temperaturi bi morala teoretično poteči kristalizacija, saj ima (hipotetična) kristalna oblika teh materialov večjo termodinamsko stabilnost, vendar pa je zaradi slabe gibljivosti atomskih oziroma molekulskih skupin, ki gradijo snov – monoedrov (močno izražena nagnjenost k tvorbi amorfne zgradbe), kristalizacija potlačena tudi pri majhni hitrosti ohlajanja.

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



Slika 3.4.11: Sprememba prostornine pri ohlajanju taline in prehodu v steklasto stanje.

3.4.3.3 Devitrifikacija

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

3.4.3.4 Sestava stekel

Osnovni tvorec stekla je SiO_2 , ki lahko vsebuje še različne druge okside. Stabilna stekla tvorijo tudi oksidi B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 in drugi. Stekla tvorijo tudi nekatere kombinacije oksidov, čeprav posamični oksidi stekel ne tvorijo (*intermediati*). Takšni sistemi so na primer $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ in $\text{K}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Pri steklih pogosto srečamo tako imenovane

modifikatorje, ki jih dodamo zato, da stekla spreminjajo lastnosti (optične, električne, termične, mehanske). Navadno se vgrajujejo v mrežo, prekinjajo kemične vezi med osnovnimi tvorci stekla (na primer PbO) in tako spreminjajo lastnosti stekla. Sestava nekaterih osnovnih vrst stekel je podana v **tabeli 3.4.5**.

Tabela 3.4.5: Sestava in lastnosti nekaterih vrst stekel.

Vrsta stekla	Glavne sestavine (mas. %)							Drugi dodatki	Značilnost
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	PbO		
Kremenovo steklo	99								majhen temperaturni raztezek; velika viskoznost
96-% kremenovo steklo	96				4				majhen temperaturni raztezek; velika viskoznost
Borovo steklo PYREX	81	2		4	12				majhen temperaturni raztezek; majhna ionska izmenljivost
Stekla za steklenice	74	1	5	15		4			lahko obdelovanje; trajnost
Oksenska stekla	72	1	10	14		2			trajnost
Stekla za žarnice	74	1	5	16		4			lahko oblikovanje
Steklo za steklena vlakna	54	14	16		10	4			majhen delež alkalijskih
Optično steklo	50			1				BaO, 13 % K ₂ O, 8 % ZnO, 8 %	lomni količnik in disperzija
Svinčevo steklo	67			6			17	K ₂ O, 10 %	velik lomni količnik

3.4.3.5 Toplotna obdelava stekel

Stekla nimajo ostro določene temperature tališča, ocenimo lahko le območje taljenja, ki je definirano z viskoznostjo $10^{1,5}P < \eta < 10^{2,5}P$. Po dogovoru imenujemo temperaturo, pri kateri doseže $\eta = 10^{2,6}P$ temperaturo zmehčičja. Viskoznosti med $\eta = 10^4P$ in $\eta = 10^7P$ imenujemo delovno območje, kjer lahko steklo obdelujemo. Napetosti, ki se pojavljajo v

steklih, popuščamo pri temperaturah, pri katerih je viskoznost med $\eta = 10^{12} P$ in $10^{13} P$, pri teh viskoznostih je tudi temperatura prehoda v steklo T_g .

Pri tem je viskoznost definirana z izrazom:

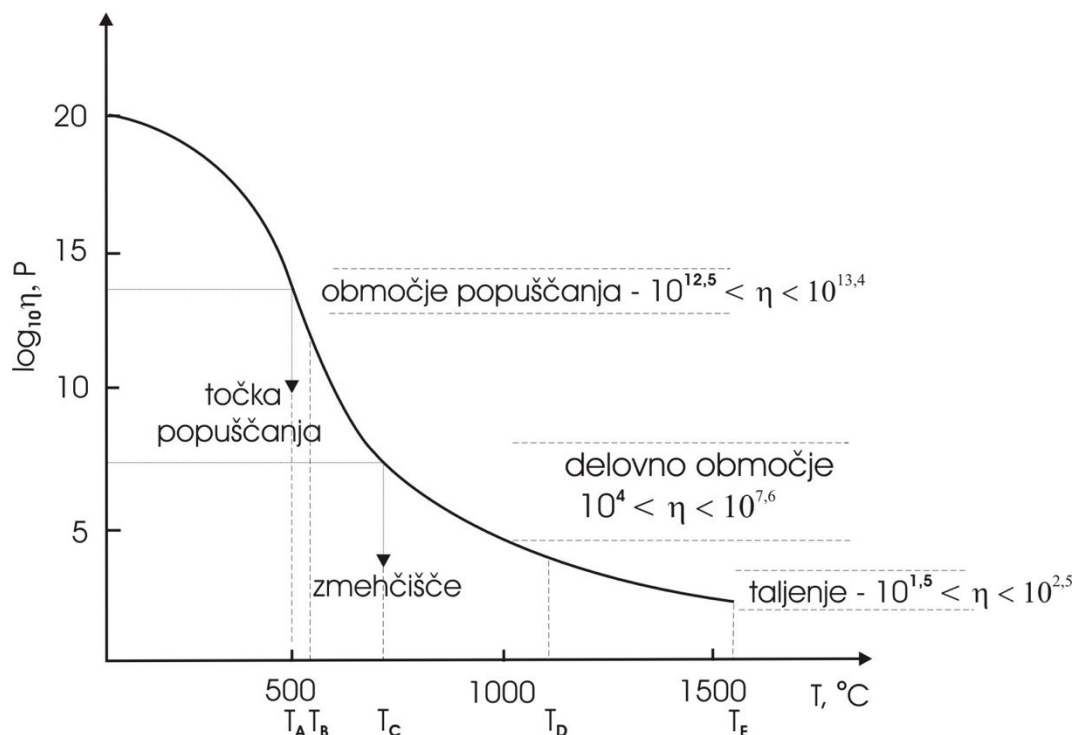
$$\eta = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{dv}{dy}} = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}} \quad (3.4.1)$$

kjer se η podaja v Pa s – Paskal sekunda (1 Poise $P = 0,1 Pa \cdot s$). Spreminjanje viskoznosti nad temperaturo T_g pa podaja enačba:

$$\eta = \eta_o \cdot e^{Q/RT} \quad (3.4.2)$$

Točke T_A , T_B , T_C , T_D , T_E in T_G , ki so prikazane na **sliki 3.4.12**, pomenijo:

- $T_A \rightarrow \eta \approx 10^{14} P$: temperatura deformiranja, pri kateri se material zlomi, še preden poteče plastična deformacija.
- $T_B \rightarrow \eta \approx 10^{13} P$: temperatura popuščanja, pri kateri oziroma nad katero postane difuzija atomov dovolj velika (hitra), da lahko zaostale napetosti izginejo v tehnološko sprejemljivem času.
- $T_C \rightarrow \eta \approx 5 \times 10^7 P$: temperatura zmehčanja, tj. najvišja temperatura uporabe stekla, pri kateri še ne pride do dimenzijskih sprememb. Do te temperature stekla segrevamo.
- $T_D \rightarrow \eta \approx 10^4 P$: delovna točka, temperatura, do katere lahko steklo preoblikujemo.
- $T_E \rightarrow \eta \approx 10^2 P$: tališče, ko se viskoznost zmanjša do takšnih vrednosti, da se začne steklo obnašati kot viskozna tekočina.
- $T_g \approx T_B$: nad temperaturo T_g (temperatura steklastega prehoda) se steklo imenuje **podhlajena talina**, pod to temperaturo pa **toga trdnina**.



Slika 3.4.12: Temperaturna odvisnost viskoznosti značilnega natrijevega stekla.

Pri ohlajanju stekla se zaradi krčenja pojavijo termične napetosti, in sicer nastajajo zaradi različne hitrosti ohlajanja posamezne plasti, ki oslabijo prerez in lahko povzročijo zlom – zlom imenujemo tudi toplotni šok. Takšne zaostale notranje napetosti odpravimo s **popustnim žarenjem** pri viskoznosti $10^{13} P$, to je pri T_B . Ob žarenju se napetosti v kristalni mreži sprostijo, tako obdelano steklo pa ima izboljšane mehanske lastnosti.

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

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

Dodatna literatura k temu poglavju

M. Barsoum: Fundamentals of ceramics, McGraw-Hill, 1997.

W. D. Callister: Materials Science and Engineering – An Introduction, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.

D. Kolar: Tehnična keramika, I. in II. Knjiga, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.

W. E. Worrall: Clays and ceramic raw materials, 2nd edition, Elsevier 1986.

P. W. Atkins: Physical Chemistry, 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.

3.5 Aluminijeve zlitine na osnovi al-mg-si (serija 6xxx)

3.5.1 Uvod

Aluminij in njegove zlitine spadajo med bistvene materiale sodobnega sveta. Njihova globalna proizvodnja se že desetletja povečuje. Proizvodnja primarnega aluminija je v letu 2023 presegla 70 milijonov ton, kar je skoraj 35 % več kot pred desetimi leti (<https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>). Poleg tega se vsako leto reciklira do 20 milijonov ton aluminija, kar vodi do skupne letne proizvodnje okoli 90 milijonov ton. Vse večji poudarek ima recikliranje, saj se pri tem porabi le približno desetina energije, ki je potrebna za primarno proizvodnjo. Največji porabniki aluminija in njegovih zlitin so gradbena, transportna in embalažna industrija. Med kovinskimi materiali presega proizvodnjo aluminija le jeklo, pri katerem je letna proizvodnja okoli 1,8 Gt. Glavna prednost aluminijevih zlitin je majhna gostota, okoli 2,7 g/cm³, kar je približno trikrat manj, kot je gostota jekla. Magnezijeve zlitine so sicer manj goste (1,7 g/cm³), vendar heksagonalna kristalna zgradba magnezija negativno vpliva na duktilnost in žilavost, zato letna proizvodnja magnezijevih zlitin ne presega 1 Mt. Po drugi strani imajo ogljikovi kompoziti (ogljikova vlakna v polimerni osnovi) bistveno večjo specifično trdnost kot aluminijeve zlitine, zato ga vedno bolj zamenjuje v letalski industriji.

Aluminijeve zlitine so tradicionalno izdelane z gnetenjem, litjem in metalurgijo prahov. V metalurgijo prahov prištevamo tudi izdelavo delov z dodajalnimi tehnologijami, ki se uveljavljajo v zadnjem obdobju, vendar še vedno predstavljajo le delček svetovne proizvodnje aluminijastih delov. Največji delež odpade na gnetne zlitine, saj je svetovna proizvodnja livnih zlitin okoli 15 Mt, proizvodnja delov iz prahov pa je precej pod 1 Mt.

Aluminijeve gnetne zlitine se delijo glede na kemično sestavo, ki je enaka pri AA – Aluminum Association in po SIST EN standardih. Uporabljamo lahko oznake s kemijskim simbolom (SIST EN 573-1:2005) ali številčno oznako (SIST EN 573-2:2016). Osnovne skupine so: 1xxx – tehnično čisti aluminij, ki vsebuje najmanj 99 % Al; 2xxx – zlitine Al-Cu; 3xxx – zlitine Al-Mn; 4xxx – zlitine Al-Si; 5xxx – zlitine Al-Mg; 6xxx – zlitine

Al-Mg-Si in 7xxx – zlitine Al-Zn, ki lahko vsebujejo še Mg ali kombinacijo Mg in Cu. Zlitine iz serij 2xxx, 6xxx in 7xxx se dajo toplotno obdelati z izločevalnim utrjanjem, pri čemer se največje trdnostne lastnosti dosežejo pri serijah 2xxx in 7xxx. Mehanske lastnosti nekaterih zlitin so v **tabeli 3.5.1**.

Tabela 3.5.1: Lastnosti nekaterih aluminijevih zlitin, ki se izločevalno utrjujejo (stanje T6: topilno žarjenje in umetno staranje). Oznake so skladne s SIST EN 573-2:2016. Zlitine 6086 še ni v tem standardu.

Številčna oznaka zlitine	Kemijska oznaka zlitine	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$
1050A	Al 99,5	min. 20	min. 60	min. 25
6082	AlSi1MgMn	min. 260	min. 310	min. 8
6182	AlSi1MgZr	min. 330	min. 360	min. 9
6110A	AlMg0,9Si0,9MnCu	min. 380	min. 410	min. 10
6086	AlSi1,5Mg1MnCuZr	min. 410	min. 450	min. 10
7075	AlZn5,5MgCu	min. 500	min. 560	min. 7
2014	AlCu4SiMg	min. 420	min. 465	min. 7

V tem poglavju se bomo osredotočili na zlitine serije 6xxx, ki temeljijo na ternarnem sistemu Al-Mg-Si. Pri izločevalnem utrjanju ne dosegajo tako velikih trdnostih lastnosti kot zlitine iz serij 2xxx in 7xxx, vendar imajo odlično plastičnost, zato jih lahko preoblikujemo v vročem in hladnem, z dodatki drugih zlitinskih elementov lahko natezna trdnost preseže 400 MPa, zelo so odporne proti koroziji in se dajo anodizirati (eloksirati). Nekatere zlitine imajo tudi dobro električno prevodnost, zato se lahko uporabljajo v električnih avtomobilih, kjer je ta lastnost pomembna.

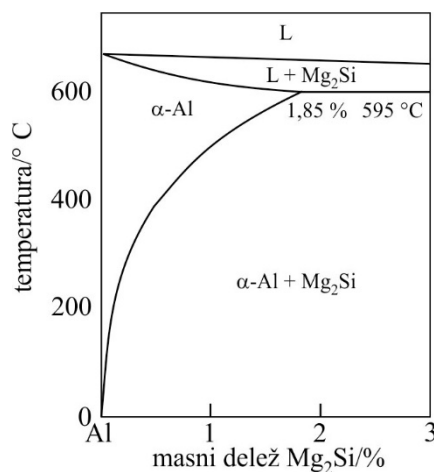
3.5.2 Fazni diagram

Uporabnost zlitin serije 6xxx izvira iz ternarnega faznega diagrama Al-Mg-Si. V tem diagramu tvorita Mg in Si intermetalno spojino Mg_2Si , ki tvori z aluminijevim kotom kvazibinarni evtektski sistem z evtektsko reakcijo:

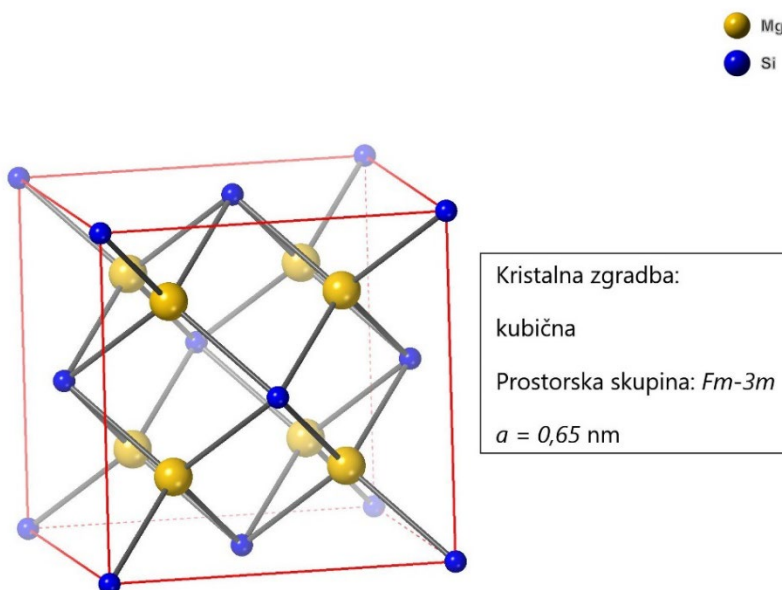


Ta reakcija nima posebnega pomena v tržnih zlitinah, saj leži pri približno 13 % Mg in 4 % Si. Bistveno bolj je pomemben potek krivulje solvus za to fazo v aluminijevem kotu (slika 3.5.1). Pri temperaturi 595 °C se v $\alpha\text{-Al}$ raztopi 1,95 % Mg_2Si , z nižanjem temperature pa topnost hitro pojema. Faza Mg_2Si ima kubično ploskovno centrirano mrežo, kjer Mg atomi zasedajo oglišča in središča ploskev, medtem ko so atomi Si na

mestih tetraedrskih vrzeli; to je na četrtini telesne diagonale (**slika 3.5.3.5.2**). Stabilna faza Mg_2Si ni koherentna z aluminijevo osnovo, zato le malo prispeva k utrjanju, so pa bistveno bolj pomembni metastabilni izločki, ki nastajajo pri staranju.



Slika 3.5.1: Aluminijev kot kvazibinarnega evtektškega diagrama $\alpha\text{-Al} - \text{Mg}_2\text{Si}$. Dodatek Mg in Si zniža temperaturo likvidus. Največja topnost Mg_2Si v $\alpha\text{-Al}$ je 1,85 % pri 585 °C. S padanjem temperature se topnost hitro znižuje. Pri sobni temperaturi je zanemarljiva.



Slika 3.5.2: Kristalna zgradba Mg_2Si spada v ploskovno centrirano kubično zgradbo. Mrežni parameter a je mnogo večji kot v Al ($a = 0,405 \text{ nm}$).

3.5.3 Zaporedje izločanja

Po topilnem žarjenju v enofaznem območju $\alpha\text{-Al}$ se zlitine hitro ohladijo do sobne temperature, da se atomi čim manj premaknejo iz svojih leg in da se ohrani večina presežnih praznin, ki so nastale pri topilnem žarjenju. Silicij in magnezij sta substitucijsko

raztopljena. V aluminijevi trdni raztopini je atom silicija nekoliko manjši, atom magnezija pa nekoliko večji kot atom aluminija.

Po ohladitvi na sobno temperaturo najprej nastajajo skupki atomov (klasterji). V prvi stopnji nastanejo povezave med silicijevimi atomi in prazninami, ker je vezalna energija silicijevih atomov s prazninami zelo velika. Tem se sčasoma pridružijo atomi magnezija, ki difundirajo počasneje kot silicijevi atomi. To poteka že pri sobni temperaturi in ne povzroča izrazitega utrjanja.

Pri nekoliko višjih temperaturah nastanejo kroglaste GP-cone (Guinier-Prestonove cone). Najpomembnejši so izločki β'' , ki povzročajo najizrazitejši utrjevalni učinek. Izločki β'' so iglice, ki imajo monoklinsko kristalno zgradbo. Iglice so koherentne z α -Al. Os iglice je vzporedna b -osi, ta pa robu aluminijeve celice. Tako so iglice razporejene v treh smereh aluminijeve osnove, kot med njimi je 90° .

Pri višjih temperaturah nastanejo izločki β' , ki imajo heksagonalno zgradbo in so delno koherentni z α -Al. Pri še višjih temperaturah nastanejo nekoherentne ploščice ravnotežnih izločkov Mg_2Si , ki ležijo na ravninah (111) aluminijeve osnove.

Kot je že znano iz osnov o izločevalnem utrjanju, se pri zadrževanju pri isti temperaturi po zaključku izločanja majhni izločki raztapljajo, večji pa rastejo (Ostwaldovo zorenje), medtem ko se pri poviševanju temperature izločki raztapljajo, tako da se njihov prostorninski delež zmanjšuje. Pri aluminijevih zlitinah utrjevalni učinek izločkov hitro pojema s temperaturo in pri okoli $250^\circ C$ večinoma izgine. V mikrostrukturi z manj ali brez izločkov lahko rastejo tudi kristalna zrna zelo hitro, kar prispeva k dodatnemu zmehčanju.

3.5.4 Primer gnetne aluminijeve zlitine AA 6086

Tabela 3.5.2: Okvirna kemijska sestava zlitine 6086

Zlitina	Si	Mg	Mn	Zr	Cu	Fe	Cr	Ti	Zn
6086	1,3–1,7	0,85–1,1	0,7–0,8	0,150,25	do 0,75	0,14–0,25	0,15–0,25	do 0,1	do 0,2

Učinki mehčanja so mnogo bolj izraziti v binarnih in ternarnih zlitinah, ki se bolj ali manj uporabljajo za študij temeljnih procesov. Sodobne zlitine so večkomponentne in tudi večfazne. Pri kemijski analizi se preverja vsebnost vsaj dvajsetih elementov, pri čemer ima

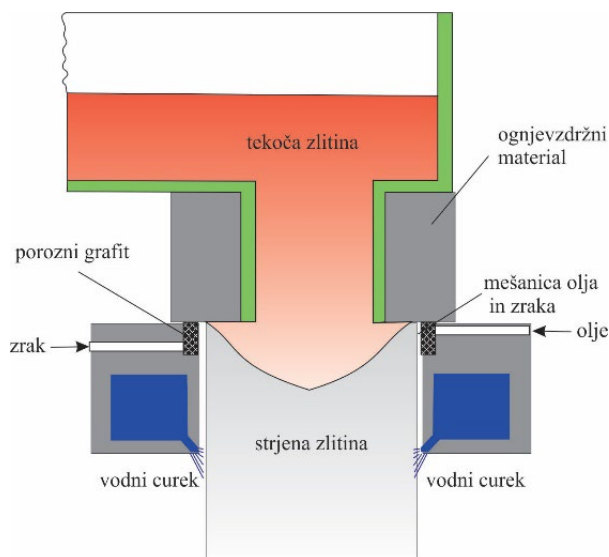
lahko okoli 10 elementov pomemben vpliv na razvoj mikrostrukture in končne lastnosti (**tabela 3.5.2**).

V zlitini 6086 sta osnovna dodatka, ki določata trdnost zlitine, silicij in magnezij. Razmerje Si/Mg kaže, da delež Si presega stehiometrično razmerje v Mg_2Si . Višek Si se lahko vgradi v faze, ki vsebujejo Mn, Fe in Cr, pri izločevalnem utrjanju pa lahko v aluminijevi osnovi nastanejo izločki diamantnega silicija. Dodatek Cu v zlitinah 6xxx povzroči pojav izločkov Q' -AlMgCuSi ($Mg_8Al_4Cu_2Si_7$), ki dodatno utrdijo osnovo. Mangan je element, ki povzroči nastanek faz pri strjevanju (na primer α -Al(Mn,Fe,Cr)Si), ki so praviloma razporejene v meddeditnem prostoru, njihov delež pa se le malo spreminja s temperaturo. Železo je vedno v Al-zlitinah, saj je navzoče že v tehnično čistem aluminiju, ob večanju deleža recikliranja pa ga je v zlitinah vedno več. Krom se dodaja zlitinam, da poveča trdnost in temperaturno obstojnost. Delež mangana, železa in kroma ostane po litju z zmernimi hitrostmi bistveno nad njihovo ravnotežno topnostjo v trdni raztopini, zato pri segrevanju na temperaturo homogenizacije (ali topilnega žarjenja) tvorijo disperzoide, ki igrajo ključno vlogo pri preprečevanju poprave in rekristalizacije. Zelo pomemben dodatek je Zr, ki poveča število disperzoidov in dodatno poveča odpornost proti rasti kristalnih zrn. Titan se dodaja v obliki zlitin Al-Ti-B, da bi pri strjevanju nastalo čim več drobnih kristalnih zrn α -Al s heterogeno nukleacijo.

3.5.4.1 Tehnologija izdelave

V talilno peč se vloži primarni aluminij, lastni (notranji) povratni material, zunanji povratni material in predzlitine, s katerimi se doseže zelena sestava. V današnjem času morajo proizvajalci pri vsaki šarži navesti, kolikšen je bil delež recikliranega aluminija, pri čemer se upošteva le delež zunanjega povratnega materiala. Za celotni proces se izračunata ogljični odtis in delež energije iz obnovljivih virov.

Navzočnost vodika in aluminijevega oksida bistveno poslabša mehanske lastnosti aluminijevih zlitin. Zato se po pretalitvi vložka dodajo talila v talino, da jo razplinijo in odstranijo nekovinske vključke. Aluminijeve gnetne zlitine se ulivajo s postopki kontinuirnega in polkontinuirnega litja (**slika 3.5.3**). Ulitki imajo pravokotni (brame) ali okrogli (drogovi) prečni prerez. Udrobritev kristalnih zrn se doseže z dodajanjem udrobnil; pri aluminijevih zlitinah so to večinoma zlitine iz sistema Al-Ti-B. Udrobritev se lahko doseže tudi z vibriranjem kokile ali z elektromagnetnim mešanjem taline med litjem.



Slika 3.5.3: Shematičen prikaz postopka litja po postopku HTAS (Hot Top – Air Slip; vroča glava z zračnim drsenjem). Prednost postopka je, da zlitina nikjer ne pride v stik s kokilo. S tem se nanjo ne more zalepiti, kar drugače povzroča trganje tanke strjene skorje in pojav livarskih napak.

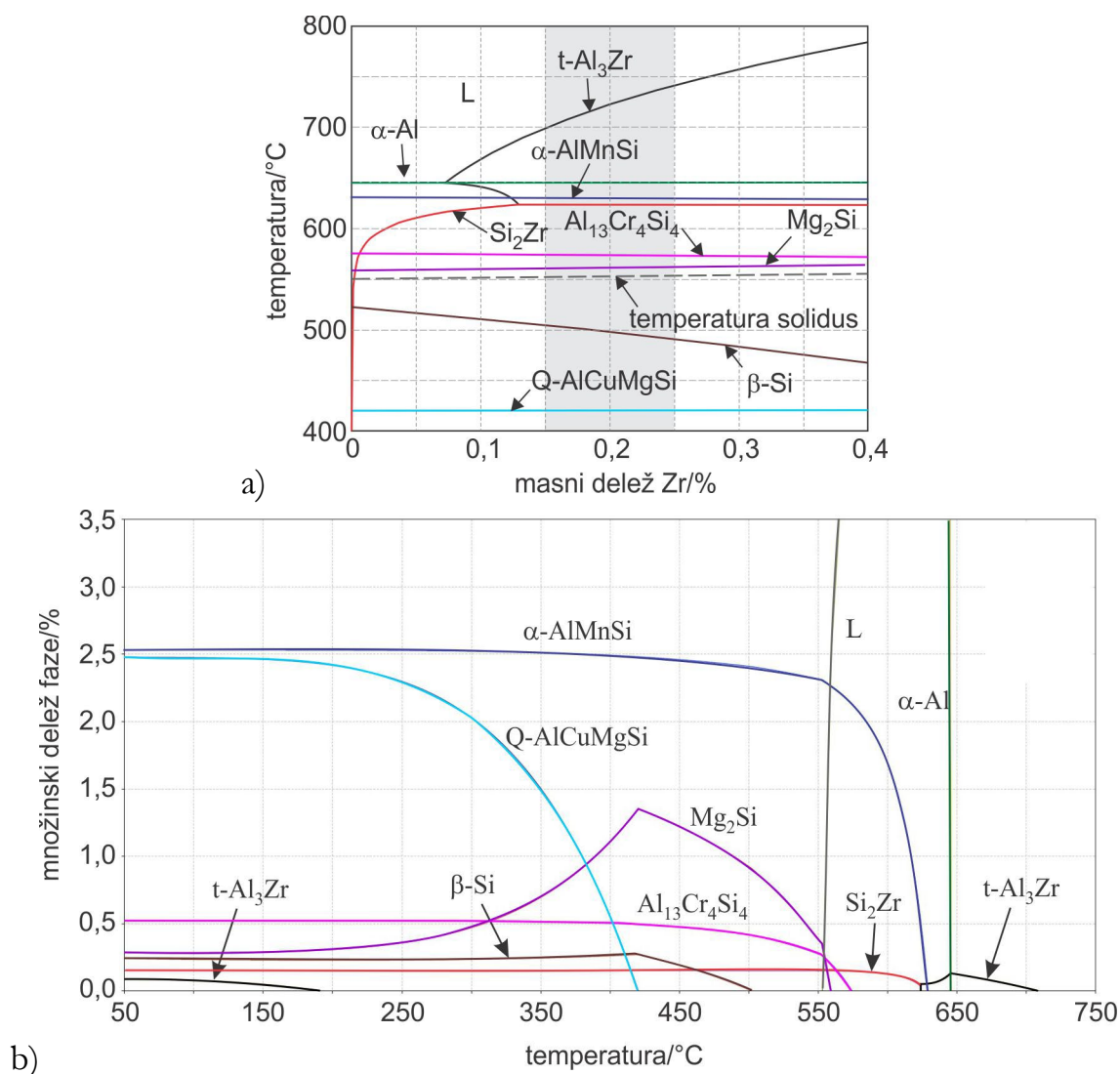
Po litju se brame vroče valjajo, medtem ko drogeve iztiskajo (ekstrudirajo). Končne lastnosti se dosežejo predvsem s toplotnima obdelava T4 in T6. Pri obeh obdelavah se zlitina topilno žari in gasi (hitro ohlaja). Pri obdelavi T4 poteka naravno staranje pri sobni temperaturi, pri obdelavi T6 pa umetno staranje v temperaturnem območju 170–200 °C. Koraki pri toplotni obdelavi so namenjeni doseganju načrtovane mikrostrukture in lastnosti.

3.5.4.2 Termodinamsko modeliranje faznih sestav

Pri načrtovanju novih zlitin se lahko naslanjamo na znanja, ki so pridobljena z eksperimentalnim delom v laboratoriju in z izkušnjami pri industrijski izdelavi zlitin. V današnjem času je eno izmed pomembnih orodij, ki olajša načrtovanje zlitin, termodinamsko modeliranje faznih diagramov. Napovemo lahko faze, ki jih lahko pričakujemo v zlitinah. Osnova za to je poznavanje spreminjanja proste energije G vsake faze v odvisnosti od temperature, tlaka in kemijske sestave. Kakovost oziroma zanesljivost izračunov je odvisna od kakovosti podatkov o termodinamskih lastnostih faz, ki jih lahko pridobimo eksperimentalno ali na temelju različnih fizikalnih modelov snovi. Največkrat lahko napovemo navzočnost ravnotežnih faz, torej faz, ki imajo najmanjšo vrednost proste energije. Obstaja pa že programska oprema, ki omogoča tudi izračun metastabilnih faz in razvoj mikrostrukture pri obdelavah.

a) *Prikaz faznih ravnotežij*

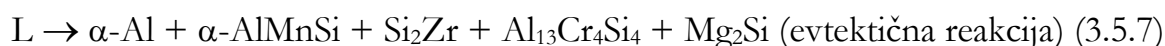
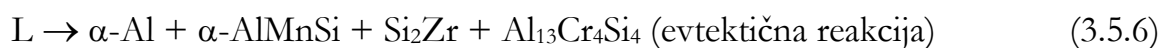
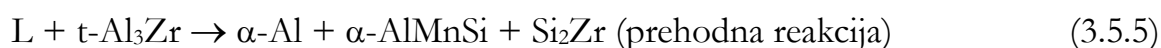
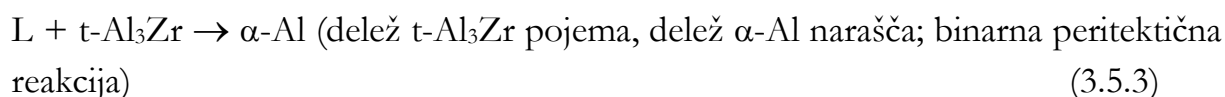
Grafa na **sliki 3.5.4** prikazujeta ravnotežno stanje, s katerima lahko okvirno napovemo procese pri strjevanju in toplotnih obdelavah. Na **sliki 3.5.4a** je prikazan vpliv deleža cirkonija na nastanek faz v zlitini 6086. Na vrhu je krivulja likvidus, ki je v Al-kotu zelena, potem pa črna. V zelenem območju se začne strjevanje z nastajanjem α -Al, v črnem pa tetragonalnega t - Al_3Zr . Z dodajanjem Zr se temperatura likvidus hitro zvišuje, medtem ko se temperatura solidus le malo spreminja. Pojav vsake dodatne faze pri ohlajanju je označen s črto različne barve.



Slika 3.5.4: Ravnotežno modeliranje fazne sestave. A) Vertikalni prerez pri spreminjajočem se deležu cirkonija. Ob večanju deleža cirkonija se zmanjšuje delež aluminija, medtem ko sestava preostalih zlitinskih elementov ostaja nespremenjena. Delež cirkonija v zlitini 6086 je v sivem območju. B) Spreminjanje ravnotežnega deleža faz s temperaturo za zlitino 6086, ki vsebuje 0,17 % Zr.

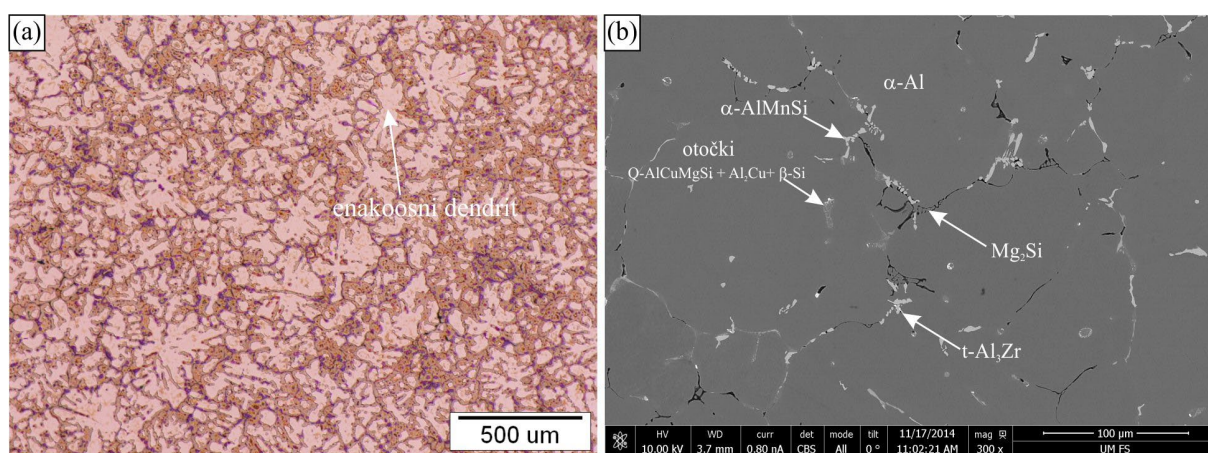
b.) *Teoretični potek strjevanja*

Stopnje strjevanja lahko napovemo iz obeh diagramov. Še posebej koristen je diagram b), ki kaže, kako se spreminja delež faz.



Faza Mg_2Si nastane šele v šesti stopnji. Po ravnotežnem strjevanju je v zlitini pet trdnih faz. Največ je trdne raztopine $\alpha\text{-Al}$, ki ji sledita $\alpha\text{-AlMnSi}$ in Mg_2Si .

3.5.4.3 Lita mikrostruktura



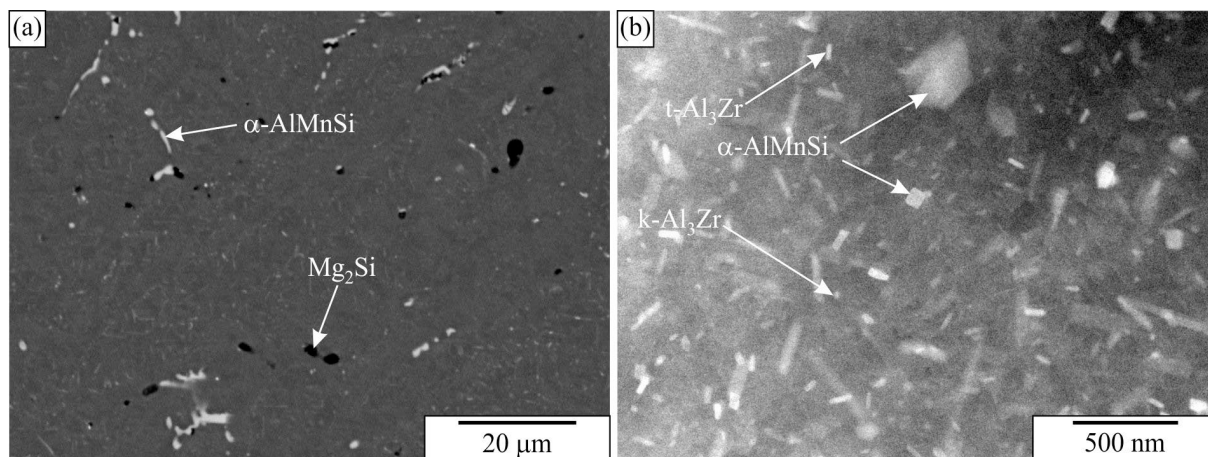
Slika 3.5.5: Mikrostruktura zlitine 6086 po strjevanju: a) Enakoosna dendritna kristalna zrna $\alpha\text{-Al}$. Različni odtenki pomenijo neenakomerno kemično sestavo; navzočnost kristalnih izcej (svetlobna mikroskopija). B) Faze v meddendritnih prostorih. Črna faza je Mg_2Si , svetlo siva pa $\alpha\text{-AlMnSi}$, ponekod lahko prepoznamo $t\text{-Al}_3\text{Zr}$. V otočkih, ki se strdijo zadnji, se pojavijo tudi neravnotežne faze (vrstična elektronska mikroskopija).

Slika 3.5.5 prikazuje dejansko lito stanje. Prevladujejo enakoosna zrna α -Al, ki imajo dendritno morfologijo. To je splošna značilnost vseh aluminijevih gnetnih zlitin. Po litju zlitinski elementi niso enakomerno porazdeljeni v osnovi. Večina elementov se kopiči v delih, ki se zadnji strdijo (Mg, Si, Cu, Mn, Fe), medtem ko je kroma več v središčih dendritov (porazdelitveni koeficient kroma je večji kot 1). V meddendritnem prostoru je največ α -AlMnSi in Mg_2Si , kar je napovedal tudi termodinamski model. Za razliko od modela je v mikrostrukturi tudi t - Al_3Zr , ki bi pri ravnotežnem strjevanju izginil. Zaradi neravnotežnega strjevanja se pojavijo še faze Θ - Al_2Cu , β -Si in Q- $AlMgCuSi$. Slednji se v ravnotežnih razmerah pojavi šele v trdnem stanju, medtem ko je faza Θ - Al_2Cu metastabilna. Izračun napoveduje navzočnost faze, bogate s kromom, $Al_{13}Cr_4Si_4$, ki pa je ni. V realnih razmerah strjevanja se namreč Cr vgradi v α -AlMnSi in ne tvori lastne faze.

3.5.4.4 Homogenizacijsko žarjenje

Homogenizacijsko žarjenje je segrevanje zlitine tik pod temperaturo solidus, da se raztopijo faze, ki vsebujejo elemente, ki zagotavljajo nastanek utrjevalnih izločkov po staranju. Pri aluminijevih zlitinah to žarjenje kombinirajo s segrevanjem na temperaturo vročega preoblikovanja.

V ternarnem sistemu Al-Mg-Si (**slika 3.5.3.5.1**) bi v zlitinah, ki vsebujejo manj kot 1,85 % Mg_2Si , dobili le trdno raztopino α -Al; pri zlitinah nad 1,85 % Si pa bi bil navzoč še presežni Mg_2Si . V zlitinah so, glede na teoretično napoved (**slika 3.5.4b**), pri temperaturi homogenizacijskega žarjenja (540 °C, 6 ur) poleg α -Al navzoče štiri trdne faze. Dejansko sta pomembni α -AlMnSi in Mg_2Si (**slika 3.5.6a**). Faza α -AlMnSi ostane bolj ali manj nespremenjena tako glede oblike kot velikosti. Delež faze Mg_2Si se zmanjša, poleg tega pa se delci zaobljijo. S tem se zmanjša površinska energija. Navzočnost neraztopljene faze Mg_2Si nakazuje, da je trdna raztopina nasičena s silicijem in magnezijem, kar je nujno za doseganje največjih trdnostnih lastnosti po staranju. Med homogenizacijskim žarjenjem se raztopijo faze, ki nastanejo ob koncu strjevanja ali pri izločanju v trdnem stanju (Θ - Al_2Cu , Q- $AlMgCuSi$ in β -Si), medtem ko postane porazdelitev kemijskih elementov povsod enakomerna; kristalne izceje večinoma izginejo.



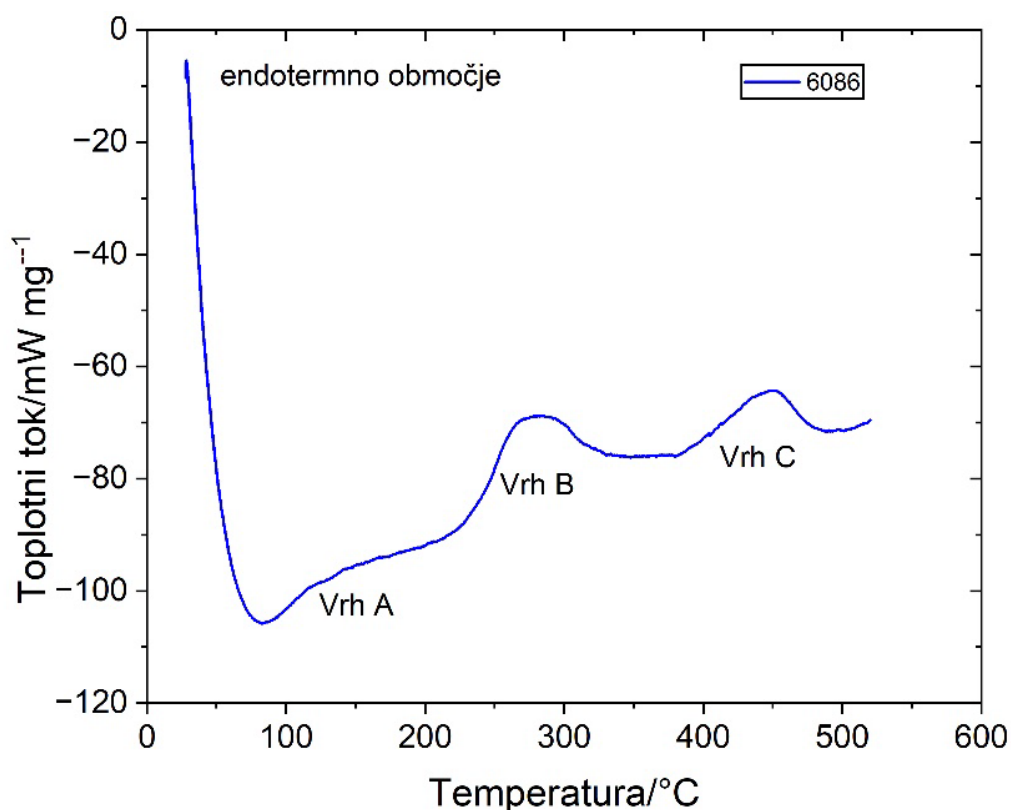
Slika 3.5.6: Mikrostruktura po homogenizacijskem žarjenju. A) Mikroposnetek z vrstičnega elektronskega mikroskopa, kjer sta pri sorazmerno majhni povečavi v glavnem vidni fazi α -AlMnSi (svetlo) in Mg_2Si (črno). V sivi osnovi α -Al so opazne drobne svetle točke; to so disperzoidi. B) Disperzoidi postanejo dobro vidni na mikroposnetkih s presevnega elektronskega mikroskopa.

Toda če opazujemo mikrostrukturo pod večjo povečavo, ugotovimo navzočnost velikega števila delcev v trdni raztopini α -Al. To pomeni, da pri homogenizacijskem žarjenju nismo raztopili vseh faz, temveč so se pri tem izločale celo nove faze. Kako je to mogoče?

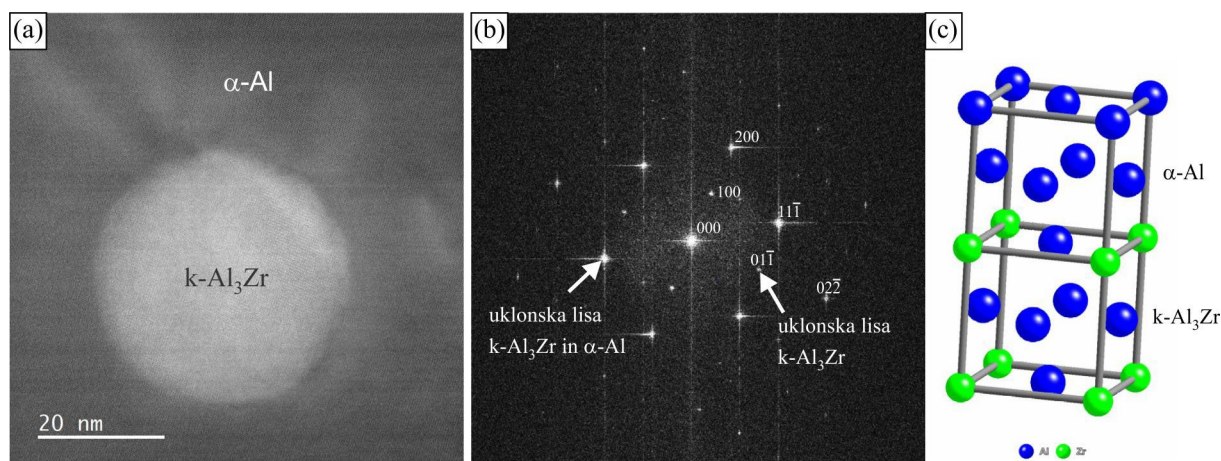
Izločke, ki nastanejo pri homogenizaciji, imenujemo disperzoidi, da jih ločimo od izločkov, ki nastanejo pri staranju. Slednji izločki so metastabilni in niso toplotno obstojni. Pri segrevanju se raztapljajo, postajajo bolj grobi in se spreminjajo v stabilnejše, toda večje izločke, zato utrjevalni učinek pojema. Disperzoide tvorijo elementi, kot so Fe, Mn in Zr. Ti se pri ohlajanju po litju ne izločijo iz trdne raztopine, tako da so v njej v koncentracijah, ki so višje od ravnotežnih; torej tvorijo prenasočeno trdno raztopino. Ti elementi imajo sorazmerno majhno difuzivnost, zato se pri temperaturah umetnega staranja komajda premikajo. Šele ko se temperatura poviša do okoli 400 °C, se začnejo izločati iz trdne raztopine. Nastajajo delci, ki so veliki od 50 do 500 nm. Torej so preveliki, da bi bistveno povečali trdnost, kajti dislokacije jih lahko zaobidejo brez večjih težav. Vendar so toplotno obstojni, zato se ne raztopijo v celoti niti pri temperaturah homogenizacijskega žarjenja in učinkovito preprečujejo rast kristalnih zrn.

Procese lahko posredno spremljamo s postopkom diferenčne dinamične kalorimetrije DSC (iz angl. Differential Scanning Calorimetry). Pri tem segrevamo ali ohlajamo vzorec in referenčni material z določeno hitrostjo. Pri segrevanju 6086 se pojavijo trije eksotermni vrhovi (**slika 3.5.7**). Prvi je povezan z izločanjem GP-con in β'' , drugi z izločanjem β' in β - Mg_2Si , tretji pa z izločanjem disperzoidov.

V tej zlitini nastane največ disperzoidov α -AlMnSi (**3.5.6b**), del disperzoidov je t-Al₃Zr, pojavi pa se tudi kubični k-Al₃Zr (**slika 3.5.8**). Kubični k-Al₃Zr je koherenten z osnovo in ima kubično kristalografsko orientacijo z osnovo (na primer smer [100]-Al₃Zr je vzporedna s smerjo [100]- α -Al, ravnina (100)-Al₃Zr je vzporedna z ravnino (100)- α -Al in enako za katerokoli drugo smer oziroma ravnino). V novjšem času se aluminijevim zlitinam dodaja Sc, ki tvori veliko tovrstnih izločkov in izrazito izboljšuje trdnostne lastnosti, še posebej pri povišanih temperaturah. Zaradi visoke cene skandija je praktična uporaba omejena na najzahtevnejše primere.

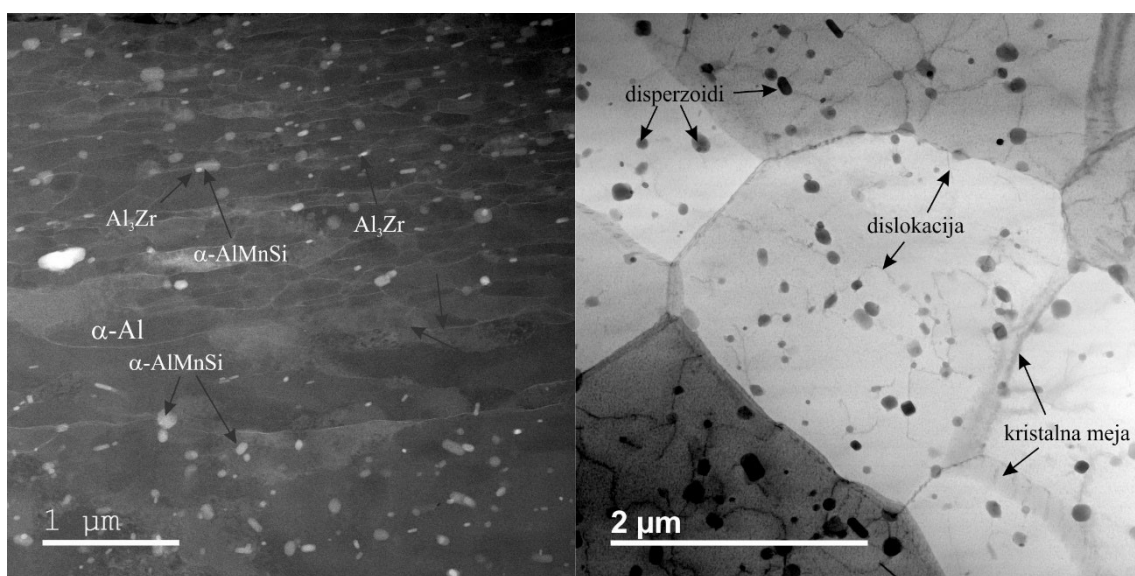


Slika 3.5.7: Krivulja DSC za zlitino 6086. DSC meri toplotne učinke pri segrevanju. Začetno stanje je lito stanje. Vrhovi A, B in C so eksotermni vrhovi in so povezani z izločanjem iz trdne raztopine. Posamezni vrhovi so lahko superpozicija več endotermnih in eksotermnih vrhov. V začetku segrevanja se raztapljajo klasterji atomov in metastabilne GP-cone (endotermno). Nad 100 °C prevladuje nastajanje izločkov β'' (eksotermen vrh A), pri temperaturah nad 250 °C (eksotermen vrh B) pa nastajanje izločkov β' in β . Vrh C je vsota endotermnih reakcij v zvezi z raztapljanjem izločkov β' in β ter nastajanjem disperzoidov β -AlMnSi, t-Al₃Zr in k-Al₃Zr. Prevlada eksotermno nastajanje disperzoidov.



Slika 3.5.8: Presevna elektronska mikroskopija posameznega disperzoida $k\text{-Al}_3\text{Zr}$. A) Mikroposnetek v temnem polju, ki kaže, da je delec kroglast. Opazni so ravni odseki. To so fasete ali ravne ploskve na površini. B) Uklonski vzorec osnove in $k\text{-Al}_3\text{Zr}$ s slike (a). Močnejše lise; npr. 200, je uklon od obeh faz. Šibkejšje lise, npr. 100, je uklon samo od $k\text{-Al}_3\text{Zr}$. C) Prikaz kristalografske orientacije med $\alpha\text{-Al}$ in $k\text{-Al}_3\text{Zr}$: kocka-kocka.

3.5.4.5 Vroča ekstruzija



Slika 3.5.9: Mikroposnetka preseвне elektronske mikroskopije. A) Mikrostruktura po vroči ekstruziji in b) po toplotni obdelavi T6

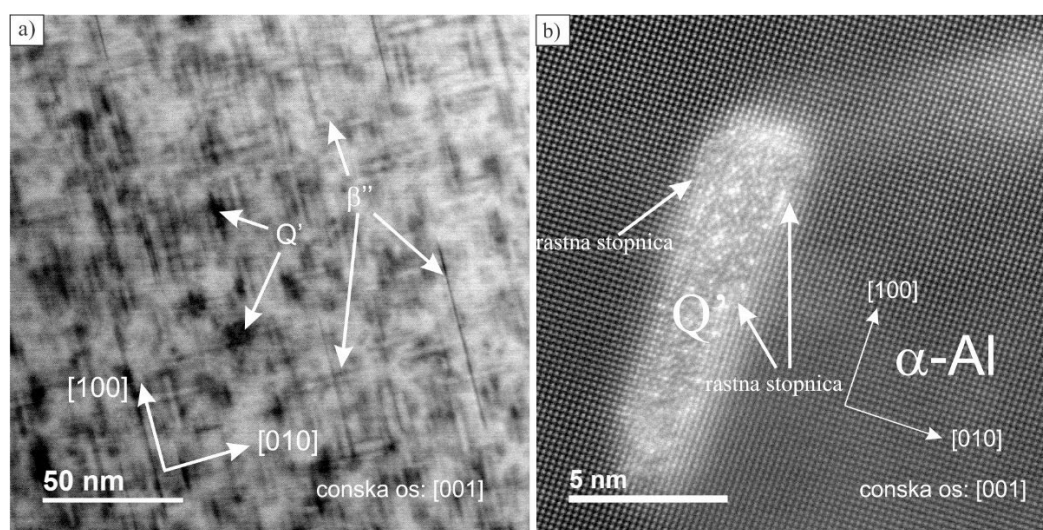
Ekstruzija poteka v vročem. Med plastično deformacijo poteka utrjevanje z nastajanjem dislokacij ter mehčanje z dinamično popravo in rekristalizacijo. Aluminijske zlitine imajo veliko energijo napake zloga, zato so dislokacije ozke in večinoma prevladuje dinamična poprava. Orientacijska razlika med podzrni se povečuje, tako da lahko postopoma nastajajo velikokotne meje. Zrna so razvlečena v smeri ekstruzije, vendar so njihove dolžine zgolj nekaj mikrometrov, širine pa le od nekaj 100 nm do 1 μm . Število

disperzoidov se zmanjša, poleg tega pa se disperzoidi zaoblijo. Kristalna zrna so bistveno manjša v območju z večjo gostoto disperzoidov, kar kaže na njihov pomen pri omejevanju rasti kristalnih zrn (**slika 3.5.9a**).

3.5.4.6 Toplotna obdelava T6

Zlitina se po vročem preoblikovanju toplotno obdela s postopkom T6. Ta je sestavljena iz topilnega žarjenja malo pod temperaturo solidus (podobno kot pri homogenizacijskem žarjenju) in umetnega staranja. S tem se dosežejo največje trdnostne lastnosti. V praksi je možna še obdelava T4 (topilno žarjenje in naravno staranje) in T5 (umetno staranje po ohladitvi s temperature vročega preoblikovanja), vendar so trdnostne lastnosti bistveno manjše.

Pri topilnem žarjenju kristalna zrna α -Al postanejo enakoosna in so nekoliko večja v primerjavi s stanjem po vročem preoblikovanju. Disperzoidi otežijo rast kristalnih zrn. V kristalnih zrnih so tudi dislokacije (**slika 3.5.9b**).



Slika 3.5.10: Presečna elektronska mikroskopija vzorcev zlitine 6086 v stanju T6. a) Mikroposnetek v svetlem polju. Iglice izločkov β'' so razporejene v smereh 100. V smereh [100] in [001] so videti kot iglice, v smeri [001] pa kot krožci. Izločki Q' so različnih oblik, večinoma so tanke ploščice. B) Visokoločljivostni mikroposnetek posameznega izločka Q' v osnovi α -Al. Posamezna svetla točka v α -Al je stolpec atomov, vzporeden robu kocke v smeri [001]. Izloček Q' je nastal na ravnini (010) α -Al. Na zunanijh ploskvah izločka nastanejo nove plasti, ki se širijo vzporedno z zunanjo ravnino. Na sliki se nova ravnina širi od zgoraj navzdol, med prejšnjo in novo ravnino je rastna stopnica.

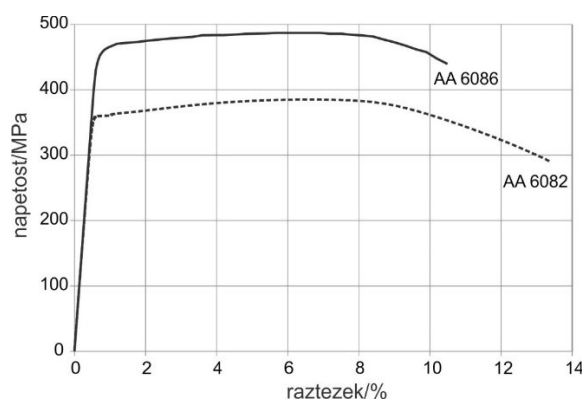
Med umetnim staranjem nastanejo koherentni izločki β'' in Q' in morda tudi diamantni β -Si (**slika 3.5.10**). Izločkov je zelo veliko na nanometriškem nivoju, zato so razdalje med

njimi zelo majhne. Dislokacije morajo med drsenjem prerezati izločke, zato se napetost tečenja močno poveča.

V zlitinah Al-Mg-Si se po ustreznem poteku litja, vroče ekstruzije in toplotne obdelave T6 dosežejo drobna kristalna zrna, velika gostota izločkov ter enakomerno razporejeni disperzoidi. Razlike, ki izvirajo iz kemijske sestave, lahko povzročijo precejšnje razlike v lastnostih med posameznimi zlitinami. To je na **sliki 3.5.11** prikazano za zlitini 6086 in 6082. V zlitini 6086 je več Mg in Si, Cu in Zr, zato so trdnostne lastnosti bistveno višje, medtem ko je razteznost nekoliko nižja.

Med umetnim staranjem nastanejo koherentni izločki β'' in Q' in morda tudi diamantni β -Si (**slika 3.5.10**). Izločkov je zelo veliko na nanometrskem nivoju, zato so razdalje med njimi zelo majhne. Dislokacije morajo med drsenjem prerezati izločke, zato se napetost tečenja močno poveča.

V zlitinah Al-Mg-Si se po ustreznem poteku litja, vroče ekstruzije in toplotne obdelave T6 dosežejo drobna kristalna zrna, velika gostota izločkov ter enakomerno razporejeni disperzoidi. Razlike, ki izvirajo iz kemijske sestave, lahko povzročijo precejšnje razlike v lastnostih med posameznimi zlitinami. To je na **sliki 3.5.11** prikazano za zlitini 6086 in 6082. V zlitini 6086 je več Mg in Si, Cu in Zr, zato so trdnostne lastnosti bistveno višje, medtem ko je razteznost nekoliko nižja.



Slika 3.5.11: Natezna diagrama dveh zlitin v stanju T6. V zlitini AA 6086 so utrjevalni učinki močnejši kot v zlitini AA 6082 zaradi več vrst in večjega skupnega deleža izločkov, več različnih disperzoidov in manjših kristalnih zrn. Napetost tečenja ($R_{p0,2}$) in natezna trdnost (R_m) sta večji, medtem ko je razteznost (A) nekoliko manjša.

3.5.4.7 Zaključek

Sodobne aluminijeve zlitine so rezultat več kot stoletje dolgega razvoja. Pri njihovem nadaljnjem razvoju se uporabljajo različni postopki modeliranja faznih sestav, še vedno pa je potrebnega veliko eksperimentalnega dela tako pri laboratorijskem delu kot pri prenosu v industrijsko prakso. Poznavanje procesov v materialu tako pri strjevanju kot v trdnem stanju omogoča doseganje vedno boljših trdnostnih lastnosti. Tako se natezna trdnost sedanjim zlitinam iz serije 6xxx približuje 500 MPa ob še vedno dobri preoblikovalnosti.

Dodatna literatura k temu poglavju

- I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, M. Qian, *Light Alloys*, Butterworth-Heinemann, 2017.
F. Zupanič, M. Steinacher, S. Žist, T. Bončina, *Microstructure and Properties of a Novel Al-Mg-Si Alloy AA 6086*, *Metals*, 11 (2021) 368.
J. Klemenc, S. Glodež, M. Steinacher, F. Zupanič, *LCF behaviour of high strength aluminium alloys AA 6110A and AA 6086*, *International Journal of Fatigue*, 177 (2023) 107971.

3.6 Titanin titanove zlitine

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

Titan in titanove zlitine zaradi majhne gostote ($4,5 \text{ g/cm}^3$) titana spadajo v skupino lahkih zlitin. Zaradi velike trdnosti oziroma dobrega razmerja med trdnostjo in maso (specifična trdnost), odlične korozijske obstojnosti, dobre lomne žilavosti in odličnih mehanskih lastnosti pri povišanih temperaturah (do okoli 550 °C) se je titan začel uporabljati kot konstrukcijski material pri lankogradnji predvsem v letalski in vesoljski industriji. Danes

se je njegova uporaba razširila tudi na druga področja izdelkov množične potrošnje (zabavna elektronika, športni rekviziti ...).

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

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

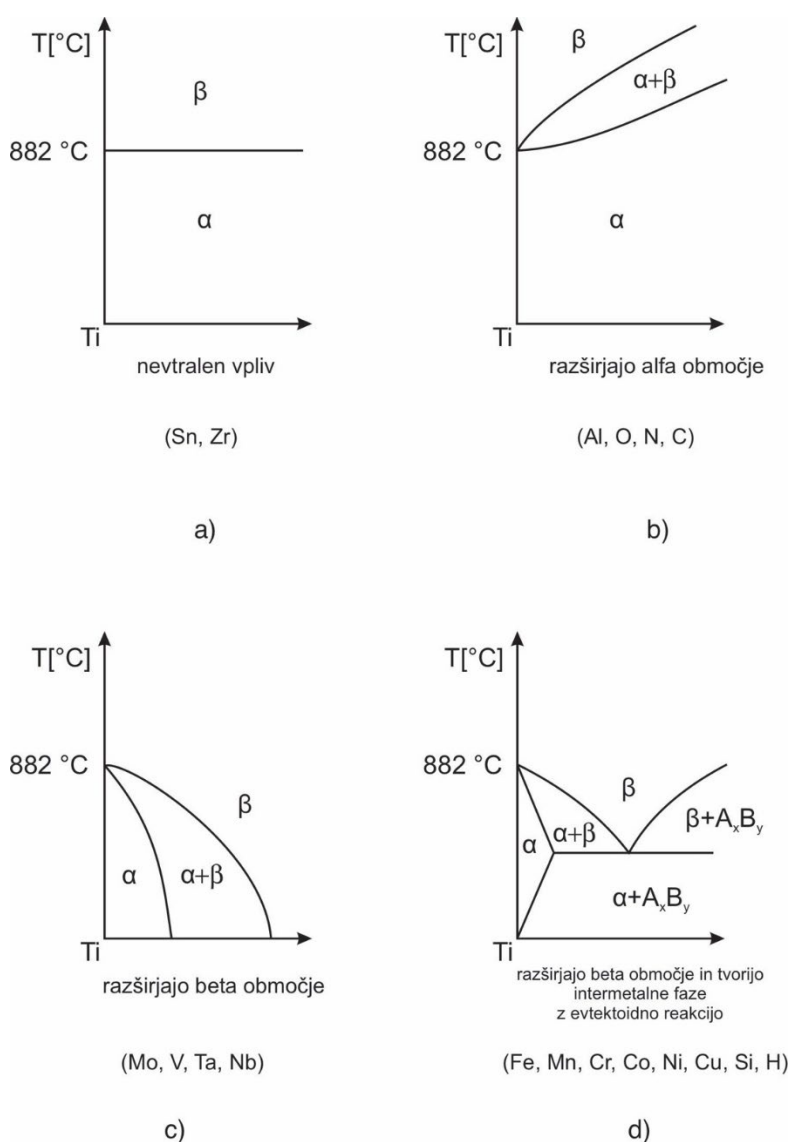
Na transformacijo faze beta v alfa imajo velik vpliv legirani elementi. Elementa Sn in Zr nimata vpliva na potek premene β/α (**slika 3.6.1a**). Elementi Al, O, N in C stabilizirajo α -fazo (alfageni elementi), tako da je obstojna tudi nad 882 °C (**slika 3.6.1b**).

Elementi Mo, V, Ta in Nb stabilizirajo β -fazo (betageni elementi), ki ostane stabilna tudi pod temperaturo 882 °C (**slika 3.6.1c**). V titanovih zlitinah, ki vsebujejo velike količine betagenih elementov, je β -faza stabilna tudi pri sobni temperaturi. Elementi Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Si in H prav tako razširjajo beta območje in pri večjih koncentracijah tvorijo v titanovih zlitinah intermetalne spojine z evtektoidno reakcijo (**slika 3.6.1d**).

Glede na zgradbo mikrostrukture razdelimo titanove zlitine v štiri skupine: (i) zlitine alfa oziroma skoraj alfa, (ii) zlitine alfa + beta, (iii) metastabilne beta zlitine in (iv) beta zlitine (**slika 3.6.2**).

3.6.1 Alfa in skoraj alfa titanove zlitine

Glede na čistost delimo titan v štiri razrede od Ti1 do Ti4 (grade 1 do grade 4), pri čemer predstavlja Ti1 tehnično čist titan (**tabela 3.6.1**). Glavni spremljevalni elementi titana so železo, kisik, dušik in vodik. Titan ima še posebej veliko afiniteto do zadnjih treh omenjenih elementov. Ti elementi že v majhnih količinah zelo vplivajo na spremembo lastnosti titana. Značilno je, da se z naraščanjem vsebnosti kisika, dušika in vodika trdnost občutno poveča, duktilnost pa zmanjša.

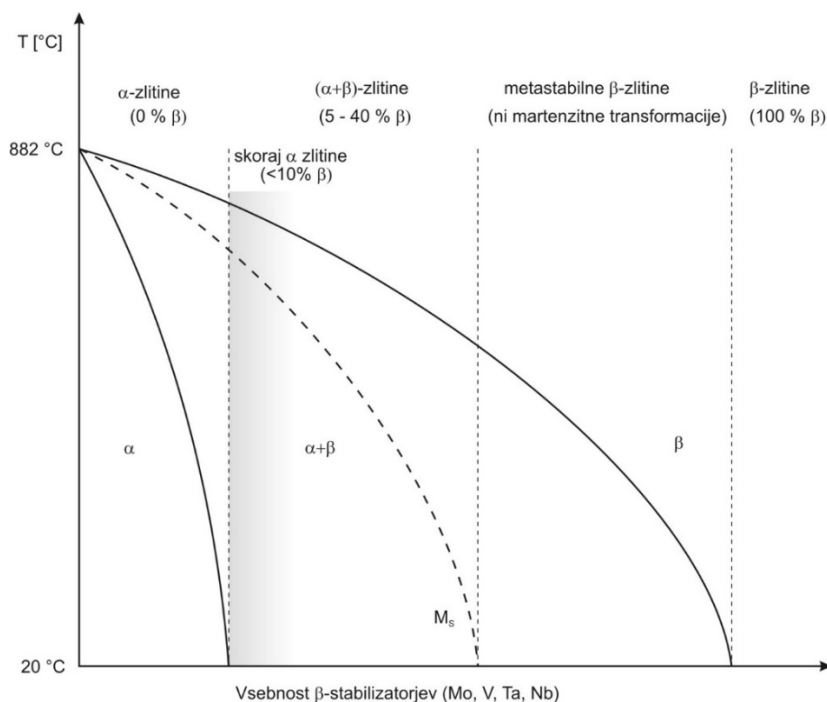


Slika 3.6.1: Vpliv legiranih elementov na potek β/α -premene.

Mikrostruktura alfa in skoraj alfa titanovih zlitin je sestavljena samo iz enakoosnih zrn α -faze oziroma enakoosnih zrn α -faze, na katerih mejah se pojavljajo majhne količine izločkov β -faze. V to skupino spadajo malolegirane Ti zlitine z elementi, kot so O, Sn, Al in Fe. Kisik tvori intersticijsko trdno raztopino s Ti, pri čemer vsak 0,01 mas.% kisika

poveča trdnost za 10,5 MPa. Ob kisiku je eden od ključnih legirnih elementov številnih titanovih zlitin tudi aluminij. Aluminij je alfa-gen element. Z naraščanjem deleža aluminija se pomika temperatura β/α -premene k višjim vrednostim, kar razširja območje obstojnosti α -faze v binarnem faznem diagramu Ti-Al (**slika 3.6.3**). Pri nizkih temperaturah je maksimalna topnost aluminija v trdni raztopini titana približno 24 mas.%.

Zlitine Alfa-Ti imajo odlično korozijsko odpornost, so dobro varivne in enostavne za mehansko obdelavo. Zaradi majhnega števila drsnih ravnin v HGZ-strukturi se težko preoblikujejo. Imajo najvišjo odpornost proti lezenju izmed vseh Ti zlitin. Zaradi slabših mehanskih lastnosti se ne uporabljajo za izdelavo zelo obremenjenih konstrukcijskih elementov, ampak se uporabljajo v kemični, prehrabni, papirni industriji ter energetiki za izdelavo korozijsko odpornih izmenjevalnikov toplote, cevi, kontejnerjev itd. Zlitine Alfa-Ti se ne da utrjevati s toplotno obdelavo. Po navadi se žarijo samo za odpravljanje notranjih napetosti. Najpomembnejši zlitini iz te skupine sta: Ti-5Al-2Sn in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (**tabela 3.6.1**).

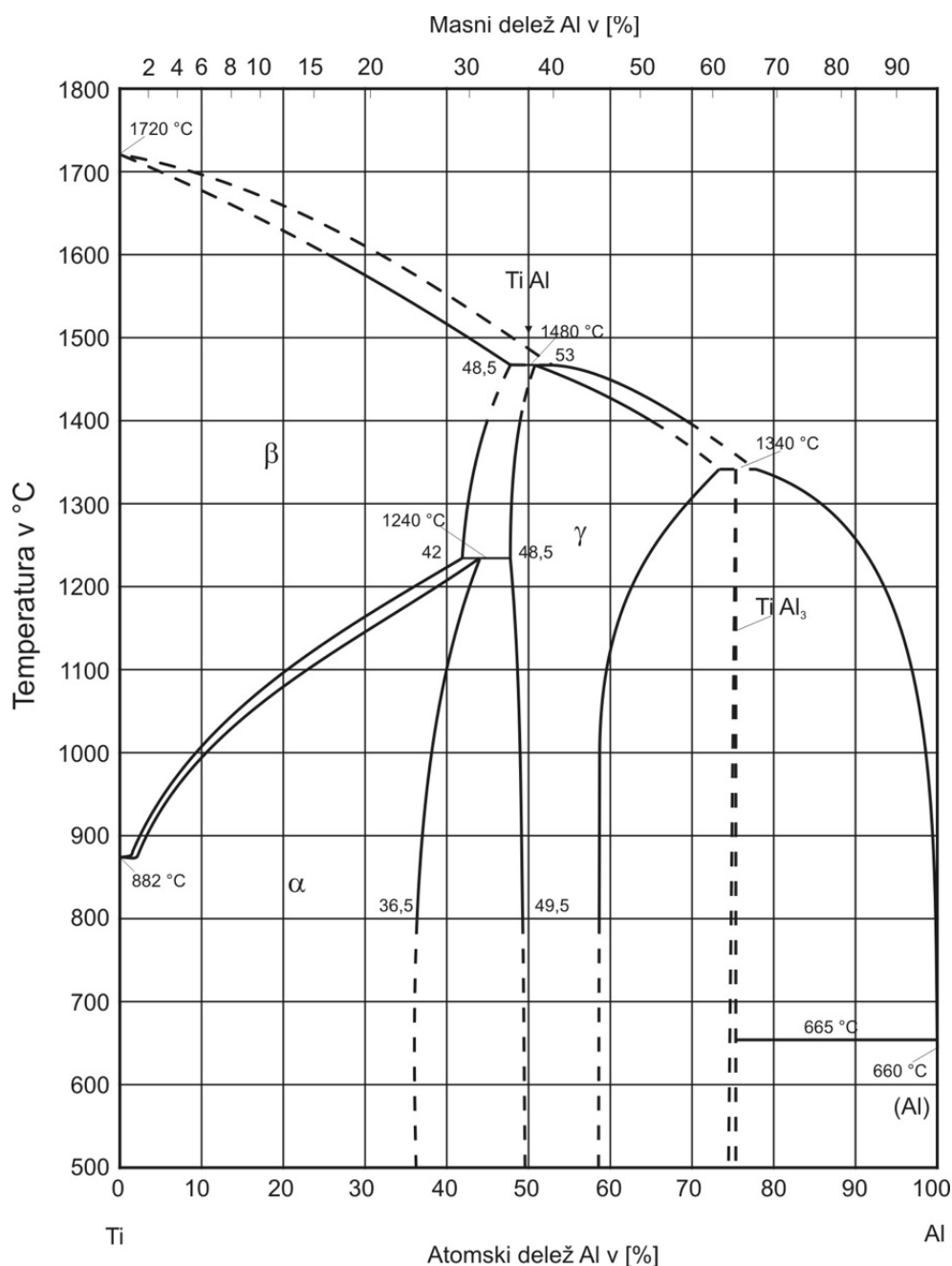


Slika 3.6.2: Klasifikacija titanovih zlitin; vpliv vsebnosti betagenih elementov na razvoj mikrostrukture titanovih zlitin.

3.6.2 Titanove zlitine alfa + beta

Mikrostruktura dvofaznih zlitin (alfa + beta) je heterogena. Sestavljena je iz zrn heksagonalne gosto zložene (HGZ) faze alfa in zrn kubične telesno centrirane (TCK) beta faze. Alfa + beta titanove zlitine so podvržene martenzitivni transformaciji. Dvofazne $\alpha+\beta$ -

zlitine vsebujejo večje količine elementov, ki stabilizirajo β -fazo kot skoraj alfa zlitine. Ta skupina titanovih zlitin je iz tehnično uporabnega vidika najpomembnejša (**tabela 3.6.1**). To še posebej velja za zlitino Ti-6Al-4V, ki se že vse od sredine petdesetih let prejšnjega stoletja uporablja kot zelo pomemben konstrukcijski material na številnih področjih. V praksi predstavlja uporaba te zlitine več kot 45 % celotne potrošnje titana in titanovih zlitin. Prednost dvofaznih titanovih zlitin alfa + beta se odlikuje v možnosti »krojenja« njihove mikrostrukture in lastnosti s številnimi toplotnimi in termomehanskimi obdelavami.



Slika 3.6.3: Binarni fazni diagram Ti-Al.

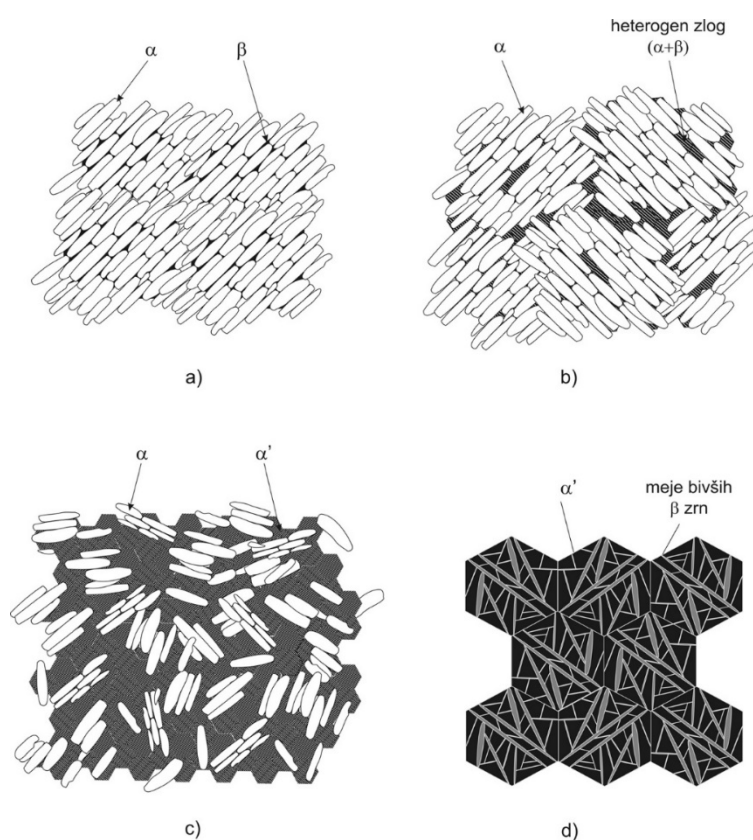
Tabela 3.6.1: Vrste in lastnosti titanovih zlitin.

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

Tako je na primer mikrostruktura Ti-6Al-4V zlitine pri počasnem ohlajanju (ohlajanje s pečjo) iz β -območja sestavljena iz grobo lamelnih zrn α -faze ter ostanka zrn β -faze na mejah α -zrn (**slika 3.6.4a**). Transformacija visokotemperaturne β -faze v nizkotemperaturno α -fazo je zaradi zelo počasnih ohlajevalnih hitrosti difuzijsko vodena. Pri ohlajanju z nekoliko večjimi ohlajevalnimi hitrostmi, ki jih dosežemo z ohlajanjem na zraku, je mikrostruktura zlitine še vedno pretežno sestavljena iz grobo lamelnih zrn α -faze. Obenem pa se na mejah grobih lamel α -faze pojavi heterogen zlog ($\alpha + \beta$) v obliki drobne igličaste strukture (**slika 3.6.4b**). Pri še večjih ohlajevalnih hitrostih (ohlajanje zlitine iz β -območja v olju) se delež in velikost primarnih zrn α -faze drastično zmanjša zaradi omejenih difuzijskih procesov transporta atomov (**slika 3.6.4c**). V tem primeru je premena visokotemperaturne faze le delno difuzijsko vodena, glavnina β -faze pa se z brezdifuzijsko martenzitno premeno pretvori v martenzit (α'). Pri ohlajanju zlitine Ti-6Al-4V iz β -območja s še večjimi ohlajevalnimi hitrostmi, ki jih dosežemo z ohlajanjem v vodi, poteče premena izključno brezdifuzijsko. Mikrostruktura zlitine je tako sestavljena izključno iz fino igličastega martenzita (α'), pri čemer so še vedno jasno vidne meje nekdanjih β -zrn (**slika 3.6.4d**).

Posebnost titanovih zlitin alfa + beta predstavljajo tudi dobre mehanske lastnosti, ki se odražajo v ugodnem razmerju med veliko trdnostjo in trdoto na eni ter žilavostjo na drugi strani. Takšne lastnosti je mogoče doseči s posebnimi termomehanskimi obdelavami, ki je sestavljena iz preoblikovanja v vročem, ki mu sledi topilno žarjenje, ter staranje. Zaradi ugodnega razmerja med trdnostjo, žilavostjo in gostoto se te zlitine veliko uporabljajo v letalski industriji. Ob odličnih mehanskih lastnosti sta za te zlitine značilna tudi dobra korozijska obstojnost in biokompatibilnost, kar jim omogoča uporabo na področju medicine za izdelavo najrazličnejših implantatov (**tabela 3.6.1**).

3.6.3 Metastabilne titanove zlitine beta



Slika 3.6.4: Vpliv ohlajevalne hitrosti na razvoj mikrostrukture Ti-6Al-4V zlitine; (a) ohlajanje v peči, (b) ohlajanje na zraku, (c) ohlajanje v olju in (d) ohlajanje v vodi.

Mikrostruktura metastabilnih titanovih zlitin beta je prav tako heterogena in sestavljena iz zrn α in β -faze. V primerjavi z mikrostrukturo stabilnih titanovih zlitin alfa in beta se pojavi razlika le v poteku fazne premene, kjer zaradi velike vsebnosti elementov, ki stabilizirajo β -fazo pri hitrem ohlajanju zlitin iz β -območja, transformacija ne poteče z martenzitsko premeno, ampak ostane β -faza ohranjena v mikrostrukturi (**slika 3.6.2**). Metastabilne beta zlitine odlikujejo velika trdnost in udarna žilavost ter dobra preoblikovalnost v hladnem.

Iz njih izdelujejo pločevino in folije. Kljub nekoliko višji gostoti se najpogosteje uporabljajo v letalski in vesoljski industriji (**tabela 3.6.1**).

3.6.4 Stabilne titanove zlitine beta

Mikrostruktura stabilnih titanovih zlitin beta je homogena in sestavljena izključno iz zrn β -faze. Zaradi večje gostote, ki je posledica velike vsebnosti legirnih elementov, kot sta molibden in krom, je tehnična uporabna vrednost teh zlitin nekoliko manjša in se v praksi redkeje uporabljajo (**tabela 3.6.1**). Za to vrsto titanovih zlitin niso več značilne tipične lastnosti titanovih zlitin, kot je na primer ugodno razmerje med trdnostjo in gostoto (specifična trdnost).

Dodatna literatura k temu poglavju

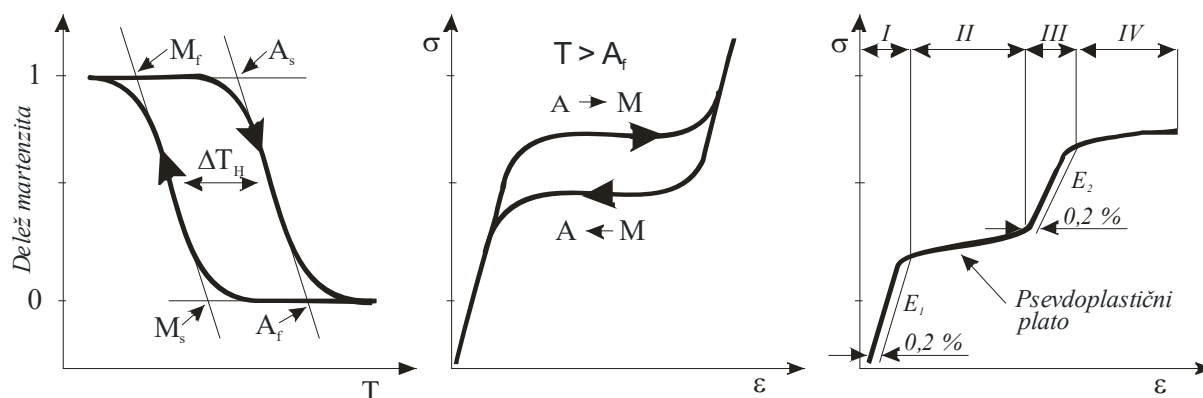
H. Oettel, H. Schumann, Metallografie, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

3.7 Spominske zlitine

Tehniški pomen večine konstrukcijskih materialov temelji na njihovih mehanskih, električnih ali magnetnih lastnostih. Te naj bi bile kar se da neodvisne od vpliva zunanjih dejavnikov.

Razen teh, konvencionalnih materialov, poznamo tudi materiale, ki niso pomembni toliko zaradi svojih lastnosti pri določenih pogojih, temveč predvsem zaradi svojega odziva na spremembe teh pogojev. Takšne materiale imenujemo funkcionalni materiali, mednje pa, razen materialov z oblikovnim spominom, prištevamo še na primer magnetostriktivne materiale, piezo keramike in elektoreološke tekočine.

Za materiale z oblikovnim spominom je, za razliko od drugih materialov, značilna kristalografsko reverzibilna martenzita (brezdifuzijska) fazna transformacija, ki omogoča edinstveno, nekonvencionalno povezanost napetosti, deformacije in temperature. Nizkotemperaturno in visokotemperaturno fazo, kakor pri jeklih, imenujemo martenzit in avstenit. Temperaturi začetka in konca transformacije sta pri segrevanju A_s (austenite start) in A_f (austenite finish), pri ohlajanju pa M_s (martensite start) in M_f (martensite finish), **slika 3.7.1a**.

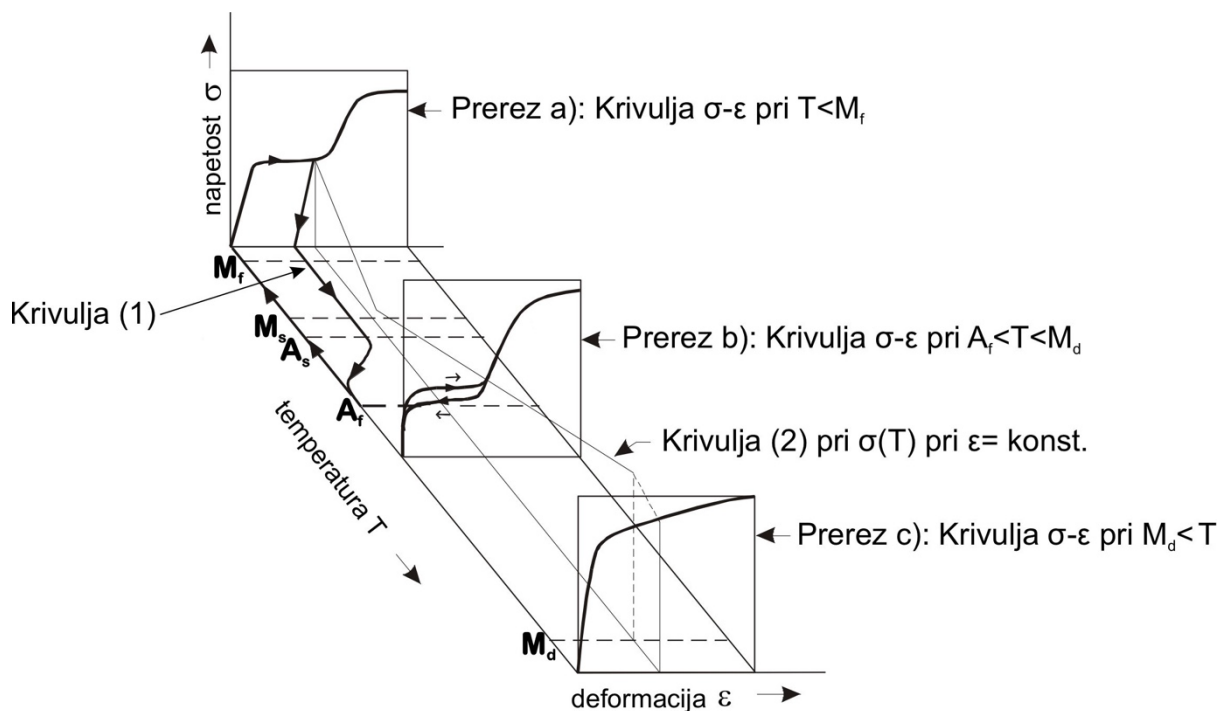


Slika 3.7.1: a) Reverzibilna martenzitisna transformacija – delež martenzita v odvisnosti od temperature; b) napetostno inducirana reverzibilna martenzitisna transformacija pri konstantni temperaturi $T > A_f$; c) psevdoplastična deformacija v martenzitem stanju.

Temperaturno pogojena transformacija lahko povzroči nenavadno veliko deformacijo; če deformacijo ovira zunanja obremenitev, se pri tem močno poveča tudi napetost (sposobnost opravljanja mehanskega dela), **slika 3.7.2**, krivulja 2. Pri temperaturah nad A_f lahko sprožimo reverzibilno martenzitisno transformacijo s povečanjem napetosti. V tem primeru je možen nenavadno velik raztezek ob zelo majhnem dodatnem prirastku napetosti, **slika 3.7.1b**. Pri ponovnem zmanjšanju napetosti potečeta transformacija in sprememba oblike v obratni smeri in v obratnem vrstnem redu (avstenitni kristal, ki se je zadnji transformiral v martenzitem, se prvi transformira nazaj v avstenit). V martenzitem stanju so spominske zlitine sposobne velikih neelastičnih sprememb oblike brez drsenja dislokacij ob majhnih spremembah napetosti, **slika 3.7.1c**, področje II. V zvezi z naštetimi lastnostmi poznamo naslednje pojave:

- psevdoplastičnost (PP),
- enosmerni oblikovni spomin (SME – shape memory effect),
- dvosmerni oblikovni spomin (TWSME – two way shape memory effect),
- psevdoelastičnost (PE), superelastičnost (SE), gumijasto obnašanje (RB – rubber like behavior).

Veliko avtorjev podrobno obravnava kristalografske in termodinamične osnove teh pojavov, zato bodo v nadaljevanju le na kratko fenomenološko opisani. Pri temperaturah nad M_d se tudi spominske zlitine obnašajo kakor večina drugih kovinskih zlitin, **slika 3.7.2**, izotermni prerez c.



Slika 3.7.2: Shematična ilustracija temperaturno odvisnih mehanskih lastnosti zlitin z oblikovnim spominom – prerez a in krivulja (1): enosmerni oblikovni spomin; prerez b: psevdoelastičnost; prerez c: konvencionalno obnašanje pri $T > M_d$; krivulja (2): napetost v odvisnosti od temperature pri konstantnem raztezu.

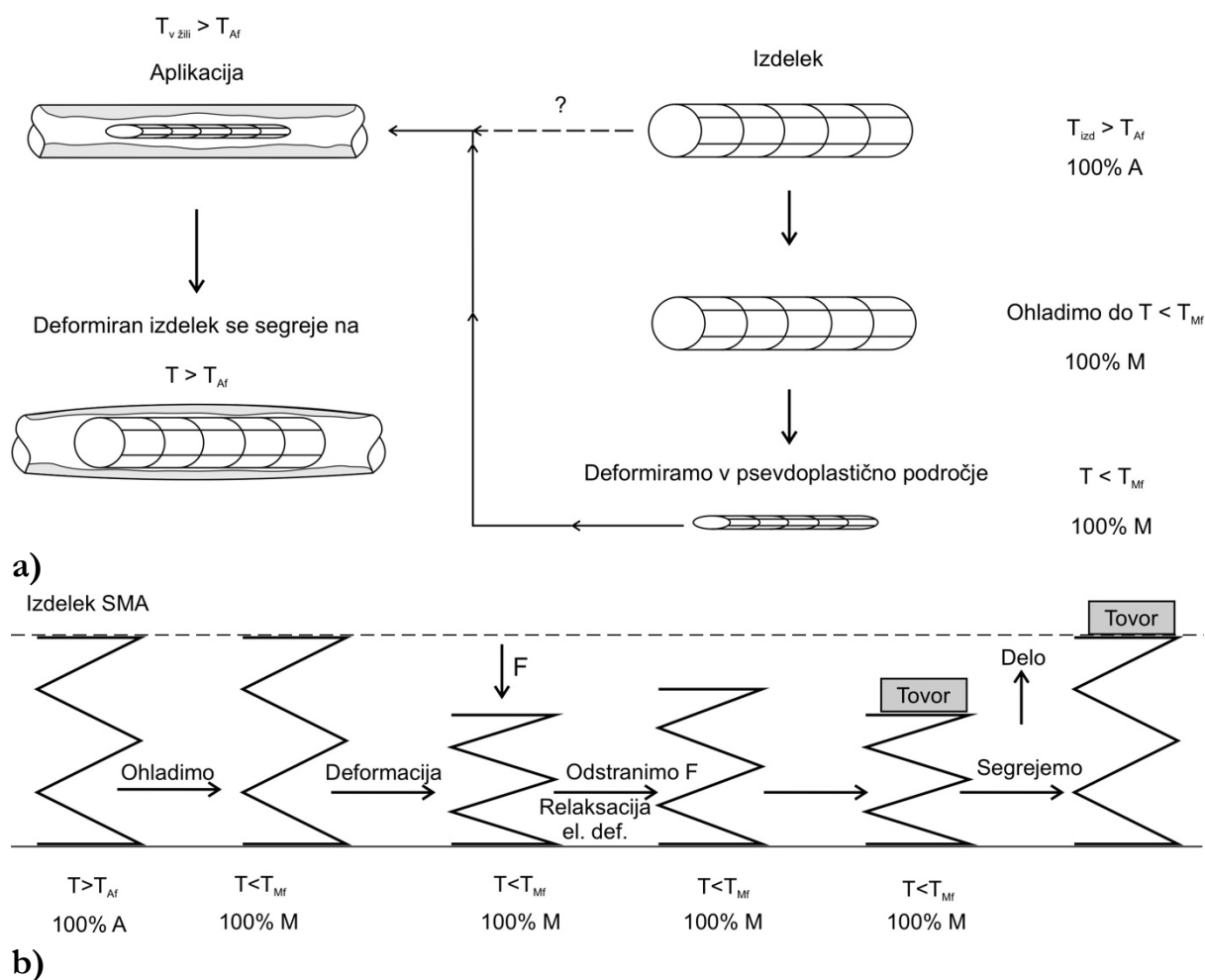
3.7.1 Pseudoplastičnost

Zlitine z oblikovnim spominom se obnašajo pod mejo elastičnosti enako kot drugi materiali. Nad mejo elastičnosti se drugi materiali začnejo plastično deformirati, pri čemer je najpomembnejši mehanizem deformacije drsenje dislokacij. Tudi zlitine z oblikovnim spominom se začnejo plastično deformirati, le da praktično brez drsenja dislokacij. Če so v martenzitnem stanju, deformacijo brez drsenja dislokacij omogoča samopopravljanje martenzita – razraščanje glede na smer obremenitve ugodneje orientiranih martenzitnih ploščic na račun manj ugodno orientiranih. Deformacija po razbremenitvi sicer ne izgine, je pa, za razliko od plastične deformacije, ki temelji na drsenju dislokacij, reverzibilna, če ni večja od 5 do 10 %. Odpraviti jo je mogoče s segrevanjem v avstenitno področje. Zato ta pojav imenujemo pseudoplastičnost. Med pseudoplastičnim deformiranjem napetost le malo narašča (pseudoplastični plato, **slika 3.7.1c**, področje II). Močnejše začne naraščati šele, ko nadaljnja deformacija ni več mogoča s poravnavanjem martenzita – začne se elastična deformacija poravnane matrenzita (**slika 3.7.1c**, področje III) in nato prava plastična deformacija (**slika 3.7.1c**, področje IV).

3.7.2 Enosmerni oblikovni spomin

Če material v martenzitnem stanju psevdoplastično deformiramo (**slika 3.7.2**, izotermni prerez a), nato pa segrejemo v avstenitno področje, se martenzit transformira v tako oblikovana in orientirana avstenitna zrna, iz kakršnih je nastal (kristalografsko reverzibilna martenzitna transformacija) – materialu se povrne prvotna oblika, kakršno je imel pred psevdoplastično deformacijo martenzita. Pri ponovnem ohlajanju v martenzitno stanje ostane oblika nespremenjena (**slika 3.7.2** – krivulja 1). Ta pojav poznamo pod imenom enosmerni oblikovni spomin in je naravna, kristalografska lastnost materialov z oblikovnim spominom. Če vračanje v prvotno obliko ovira zunanja obremenitev, napetost močno naraste (**slika 3.7.2**, krivulja 2), lahko tudi do 800 MPa, konstrukcijski element pa je pri tem sposoben opraviti mehansko delo do 5 J/g svoje mase (**slika 3.7.3**).

3.7.3 Dvosmerni oblikovni spomin



Slika 3.7.3: Primeri uporabe spominskih zlitin z enosmernim oblikovnim spominom: (a) žilna opornica in (b) aktuator.

Naravna lastnost materialov z oblikovnim spominom je, da si »zapomnijo« svojo obliko pred psevdoplastično deformacijo v martenzitnem stanju, ne pa tudi oblike, ki so jo dobili z deformacijo. Vendar jih je mogoče tega »naučiti« s treningom. Trening so ciklične termomehanske obdelave, s katerimi dosežemo, da se pri ohlajanju avstenit transformira v tiste martenzitne variante (in s tem tudi v tisto zunanjo obliko), ki smo jih (oziroma obliko) ustvarili s psevdoplastično deformacijo v martenzitnem stanju. Dvosmerni oblikovni spomin torej pomeni, da ima material v martenzitnem stanju eno obliko, v avstenitnem stanju pa drugo, pri čemer spremeni obliko iz ene v drugo vsakič, ko poteče reverzibilna martenzitna transformacija v eno ali drugo smer. Dvosmerna reverzibilna deformacija je bistveno manjša kot enosmerna, le do 4 % pri Ni-Ti zlitinah, pri Cu zlitinah pa še manjša.

3.7.4 Psevdoelastičnost, superplastičnost, gumijasto obnašanje

S pojmom psevdoelastičnost večina avtorjev označuje reverzibilno martenzitno transformacijo, ki ni posledica spremembe temperature, ampak spremembe napetostnega stanja. Dovolj velika obremenitev povzroči transformacijo avstenita v martenzit, kar omogoča nenavadno veliko deformacijo konstrukcijskega elementa, pri ustrezni kemijski sestavi zlitine celo do 18 %, **slika 3.7.1b** in **slika 3.7.2**, izotermni prerez b. Razbremenitev omogoči ponovno transformacijo v avstenitno stanje in povratek v prvotno obliko.

Nekateri avtorji označujejo ta pojav s pojmom superelastičnost, psevdoelastičnost pa je po njihovem mnenju širši pojem: vsaka navidezno plastična deformacija pri konstantni temperaturi, ki po razbremenitvi izgine. Zato psevdoplastičnost poleg superelastičnosti vključuje tudi gumijasto obnašanje (rubber-like behavior). Gumijasto obnašanje je deformacija martenzita pod vplivom zunanje obremenitve in temelji na reverzibilnih premikih dvojčičnih mej. Je reverzibilna (po razbremenitvi izgine), večja od prave elastične in manjša od psevdoplastične ali superelastične deformacije. Poteka pri obremenitvah, ki presegajo pravo elastično območje, vendar še ne povzročajo psevdoplastične deformacije.

3.7.5 Primeri zlitin z oblikovnim spominom

Težko je reči, kdaj je bil v literaturi prvič omenjen pojav oblikovnega spomina pri materialih. Prvo opazovanje pojava, povezanega z oblikovnim spominom pri kovinskih materialih, pripisujejo Arneju Ölanderju, ki je že leta 1932 poročal o opazovanju nenavadnega obnašanja, podobnega gumi, v zlitini Au-Cd. Vendar je bil tehnološki potencial materialov z oblikovnim spominom prepoznan šele leta 1963, ko je raziskovalna skupina pod vodstvom Buehlerja prvič uradno poročala o lastnostih materialov z

oblikovnim spominom oziroma spominskih zlitinah. Širše znanstveno zanimanje za ta pojav je sprožilo odkritje znanstvenikov iz ameriškega mornariškega laboratorija v Silver Springsu v Marylandu v ZDA, ki so odkrili pojav oblikovnega spomina v zlitini niklja in titana z ekvatomsko sestavo. Novo zlitino so poimenovali nitinol (Ni-Ti: niti, naval ordnance laboratory: nol). Med obsežnimi nadaljnjimi raziskavami je bilo odkritih še veliko drugih materialov z oblikovnim spominom. Izkazalo se je, da se oblikovni spomin ne pojavlja samo pri kovinskih materialih, ampak tudi v keramičnih (delno stabiliziran cirkonij) in polimernih materialih (poliuretanu). Vendar je trenutno le zelo malo materialov z oblikovnim spominom, ki so komercialno dostopni. Poleg Ni-Ti zlitin so to še zlitine iz zlitinskih sistemov Cu-Al-Zn in Cu-Al-Ni ter nedavno odkrite zlitine z oblikovnim spominom na osnovi Fe.

Danes so komercialno na voljo spominske zlitine iz sistema, Ni-Ti v najrazličnejših oblikah (tanki filmi, vlakna, žice, cevke, prahovi in celo v obliki celičnih struktur). Poudariti je treba, da je zaradi kompleksne in zahtevne proizvodnje cena spominskih zlitin zelo visoka, podjetij, ki so sposobna obvladovati tako zahtevno proizvodnjo, pa je v svetovnem merilu le peščica, saj se je po začetni evforiji, ki je vladala predvsem v 90. letih prejšnjega stoletja, njihovo število močno zmanjšalo. Izjemen uspeh nekaterih medicinskih aplikacij v zgodnjih 90. letih prejšnjega stoletja je ustvaril prvi komercialni trg Ni-Ti zlitin z oblikovnim spominom. Od takrat je industrija nitinola še naprej rasla z vrtoglavo hitrostjo, z ocenjenimi stopnjami letne rasti nad 50 %. Letna svetovna količina proizvedenih zlitin z oblikovnim spominom iz sistema Ni-Ti je ocenjena na več kot 500.000 kg, pri čemer je približno polovica te količine proizvedena v ZDA. Največja poraba spominskih zlitin je na področju elektronike in predvsem na področju izdelave medicinskih pripomočkov. Celotna vrednost svetovnega trga materialov in komponent iz Ni-Ti zlitin je ocenjena na približno 50 milijonov dolarjev, pri čemer je maloprodajna vrednost izdelkov, ki so večinoma odvisni od edinstvenih lastnosti Ni-Ti zlitin, nekajkrat večja. Največje količine Ni-Ti spominskih zlitin se uporabijo za izdelavo okvirjev za očala, ortodontskih (žic) lokov, cevni spojk in v preteklosti tudi anten mobilnih telefonov. Kar zadeva prihodke, pa industrija medicinskih pripomočkov (žilne opornice, fleksibilne vodilne žice ...) še vedno prevladuje s svojimi izdelki majhnega obsega, a visoke vrednosti. Ocenjeno je, da znaša maloprodajni trg žilnih opornic do 3 milijarde dolarjev na leto, pri čemer do polovice trga žilnih opornic predstavljajo opornice na osnovi Ni-Ti zlitin. Drugo pomembno področje, kjer so se Ni-Ti spominske zlitine zelo uspešno uveljavile, je letalska in vesoljska industrija. Pritrdilne naprave z oblikovnim spominom v ameriškem bojnem letalu F16 so bile leta 1969 med prvimi večjimi tehničnimi aplikacijami Ni-Ti spominskih zlitin z oblikovnim spominom. Danes se komponente z oblikovnim spominom implementirane v visoko kritične komponente v vesoljski industriji, na primer »Frangibolt« aktuator za

izpust satelitov iz nosilne vesoljske ladje Clementine (1986) ali NiTi-žica, ki služi kot električno prožen aktuator na vozilu Sojourner Roverju na Marsu (1997).

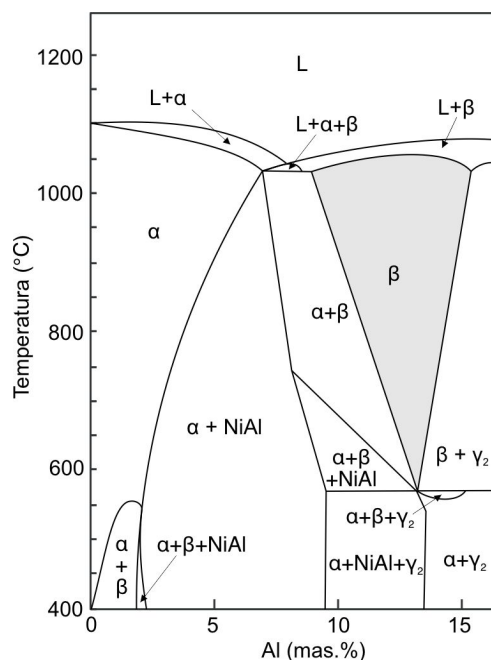
Najbolj razširjene komercialne spominske zlitine na osnovi bakra so zlitine Cu-Zn-Al in Cu-Al-Ni. Slednje so sicer nekoliko dražje, vendar so med vsemi spominskimi zlitinami na osnovi bakra najmanj nagnjene k degradaciji spominskih lastnosti zaradi staranja. Po mnogih lastnostih zlitine Cu-Al-Ni ne dosegajo Ni-Ti zlitin ali spominskih zlitin na osnovi železa. Med največje slabosti prištevamo majhno reverzibilno deformacijo polikristalnih Cu-Al-Ni zlitin (do 4 % pri enosmernem oblikovnem spominu oziroma do približno 1,5 % pri dvosmernem), kar je posledica interkristalnega loma že pri nizkih povprečnih napetostih. Vzroki so predvsem velika elastična anizotropnost ($E_{\langle 111 \rangle} / E_{\langle 001 \rangle} = 13$), velika kristalna zrna, velika odvisnost transformacijske deformacije od orientacije kristalov, segregacije na mejah zrn (kisik ...). Prvi trije vzroki povzročajo velike koncentracije napetosti na kristalnih mejah, četrti pa oslabi meje same. Vendar so Cu-Al-Ni zlitine bistveno cenejše od Ni-Ti zlitin, razen tega pa so trenutno edina alternativa, če so zahtevane visoke temperature martenzitetne transformacije. Ni-Ti zlitine imajo temperature martenzitetne transformacije med $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri zlitinah na osnovi železa sicer lahko z ustrezno sestavo dvignemo temperaturo A_f do približno $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, vendar ostane temperatura M_s okrog sobne temperature ali pod njo. Temperature martenzitetne transformacije zlitin Cu-Al-Ni so med $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in so odvisne od vsebnosti Al in Ni, pri čemer je odvisnost od vsebnosti Al bistveno močnejša. Temperaturo M_s je mogoče približno izračunati z empirično enačbo

$$M_s\text{ (}^{\circ}\text{C)} = 2020 - 45 \cdot (\text{ut.\%Ni}) - 134 \cdot (\text{ut.\%Al}) \quad (3.7.1)$$

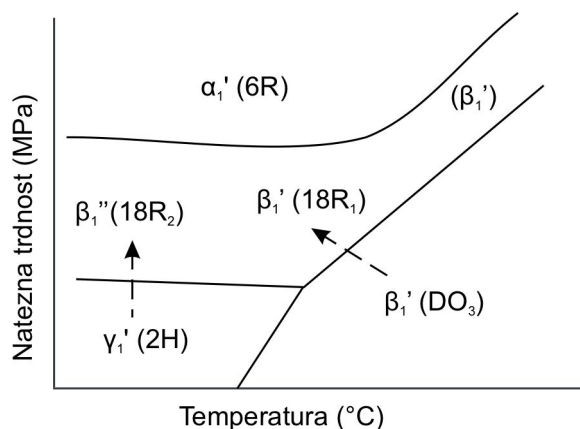
Zlitinam Cu-Al-Ni je, nasprotno kot pri železovih zlitinah, mogoče z ustrezno kemijsko sestavo dvigniti tudi temperaturo M_f daleč nad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Običajno imajo Cu-Al-Ni zlitine približno evtektoidno kemijsko sestavo. Fazni diagram zlitine s 3 mas.% Ni prikazuje **slika 3.7.4**.

Spominske lastnosti zlitin Cu-Al-Ni temeljijo na lastnostih binarne visokotemperaturne Cu-Al faze β , ki ima prostorsko centrirano kubično strukturo. Ta med ohlajanjem pri 565° evtektoidno razpade na nizkotemperaturni fazi α in γ_2 . Z dovolj hitrim ohlajanjem je evtektoidni razpad mogoče preprečiti in namesto njega nastopi martenzitetna transformacija. Pri vsebnosti Al nad 11 mas.% faza β med ohlajanjem še pred martenzitetno transformacijo dobi urejeno strukturo – se transformira v urejeno metastabilno fazo β_1 s supermrežo tipa DO_3 . V tem primeru ima urejeno strukturo tudi martenzitet, ki iz nje

nastane. Pri vsebnosti Al med 11 in 13 mas.% prevladuje β_1' martenzit z monoklinsko strukturo tipa 18R₁. Pri vsebnosti Al nad 13 mas.% pa γ_1' martenzit z ortorombično strukturo tipa 2H. Kateri od njiju bo nastajal oziroma prevladoval, je odvisno tudi od temperature in napetostnega stanja. Razen teh dveh se lahko, spet odvisno od temperature in napetostnega stanja, pojavijo še druge vrste martenzita (**slika 3.7.5**).



Slika 3.7.4: Ternarni fazni diagram Cu-Al-Ni, vertikalni prerez pri 3 mas.% Ni.



Slika 3.7.5: Shematični fazni diagram zlitine Cu-Al-Ni v koordinatnem sistemu temperatura-napetost.

Optimalne spominske lastnosti imajo zlitina z okrog 14 mas.% Al. Temperatura martenzitne transformacije se z naraščajočo vsebnostjo Al hitro znižuje in pri 14 mas.% Al se temperatura M_s že približa sobni temperaturi. Razen tega se z naraščajočo vsebnostjo Al povečujeta nagnjenost k izločanju nizkotemperaturne faze γ_2 (kubična intermetalna

spojina Cu_9Al_4) in krhkost zlitine. Nikelj v ternarnih zlitinah učinkovito zavira difuzijo Al in Cu ter tako omogoči ohranitev enofaznega stanja do temperature M_s . Z naraščajočo vsebnostjo Ni se evtektoidna točka pomika k višjim vsebnostim Al, obenem pa narašča krhkost zlitine. Optimalna kemijska sestava spominskih zlitin Cu-Al-Ni je tako pri približno 14 mas.% Al in od 3 do 4,5 mas.% Ni.

V zlitinah Cu-Al-Ni med ohlajanjem faza β_1 v splošnem evtektoidno razpade na α in γ_2 že nad temperaturo M_s , martenzitsna transformacija ne poteče in zlitina nima oblikovnega spomina. Za martenzitsno transformacijo (in s tem za ustvarjanje oblikovnega spomina) je potrebna dovolj velika podhladitev faze β_1 , ki jo v večini primerov dosežemo šele s toplotno obdelavo, sestavljeno iz žarjenja v temperaturnem območju stabilnosti faze β_1 (običajno pri temperaturah okrog 800 °C) in gašenja v vodi. To toplotno obdelavo navadno imenujemo betatizacija in betagašenje.

Dodatna literatura k temu poglavju

- K. Otsuka, C. M. Wayman. in: Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge (1998) 9.
 M-Y. Kao, S. Fariabi, P. E. Thoma, H. Ozkan, L. Cartz,: Shape Memory Materials and Phenomena – Fundamental Aspects and Applications, MRS vol. 246, Pittsburgh, (1992) 225.
 P. Tautzenberger : Ingenieur-Werkstoffe 1 (1989) 61.
 J. Perkins: Mat.Sci.Eng. 51 (1981) 181.
 H. Scherngell: Stability and Optimization of the Two-Way Effect in NiTi and CuAlNi Shape Memory Alloys, doktorska disertacija, Montanistična univerza v Leobnu, Leoben, 2000.

3.8 Materiali za shranjevanje vodika

V sodobni družbi pridobimo večino energije iz fosilnih goriv, kot so nafta, premog in zemeljski plin, kar je iz ekološkega stališča zelo problematično, saj se pri sežiganju fosilnih goriv sprošča v ozračje ogljikov dioksid, ki kot toplogredni plin prispeva h globalnemu segrevanju ozračja. Zaradi omejenih zalog fosilnih goriv in vedno bolj onesnaženega okolja so stremjenja v sodobni družbi k čim večji uporabi obnovljivih virov energije. Pri tem je največji izziv zamenjava fosilnih goriv z alternativnimi, za pogon osebnih in tovornih vozil, saj ta povzročijo približno 20 % vseh emisij ogljikovega dioksida. Eden od obetavnih kandidatov alternativnih virov energije je vodik. V vodikovi gorivni celici se vodik s kisikom ponovno spaja v vodo in pri tem oddaja energijo v obliki električne energije. Možno ga je uporabiti tudi kot gorivo v prilagojenem motorju z notranjim zgorevanjem. Vendar pa se pri uporabi vodika kot alternativnega vira energije srečamo z

dvema tehnološkima problemoma, in sicer (i) s pridobivanjem vodika in (ii) njegovim shranjevanjem ter nadzorovanim sproščanjem.

Tabela 3.8.1: Pregled tehnologij shranjevanja vodika (ρ_m – gravimetrična gostota, ρ_v – volumetrična gostota, T – delovna temperatura, p – tlak).

Metoda shranjevanja	ρ_m [mas.%]	ρ_v [kgH ₂ m ⁻³]	T [°C]	p [bar]	Princip in opombe
Visokotlačne jeklenke	13	<40	Sobna temperatura	800	Stisnjen vodik (molekularen H ₂) v jeklenkah iz lahkih kompozitnih materialov (natezna trdnost 2000 MPa)
Tekoči vodik v kirogenih rezervoarjih	Odvisno od dimenzije rezervoarja	70,8	-252	1	Tekoč vodik (molekularen H ₂), izgube nekaj % vodika na dan
Adsorbiran vodik	≈2	20	-80	100	Fizisorbcija vodika (molekularnega H ₂) na materialih z velikimi aktivnimi površinami, popolnoma reverzibilen proces
Absorbiran vodik na intersticijskih mestih (kovinski hidridi)	≈2	150	Sobna temperatura	1	Intersticijsko raztapljanje vodika (atomaren H) v kovinski mreži, proces je reverzibilen pri sobni temperaturi
Kompleksni hidridi	<18	150	>100	1	Kompleksni hidridi ([AlH ₄] ⁻ ali [BH ₄] ⁻), adsorbcija pri visokih tlakih, desorbcija pri visokih temperaturah
Reakcije med kovinami in vodo	<40	>150	Sobna temperatura	1	Oksidacija kovine z vodo, pri kateri se sprosti vodik, proces ni popolnoma reverzibilen

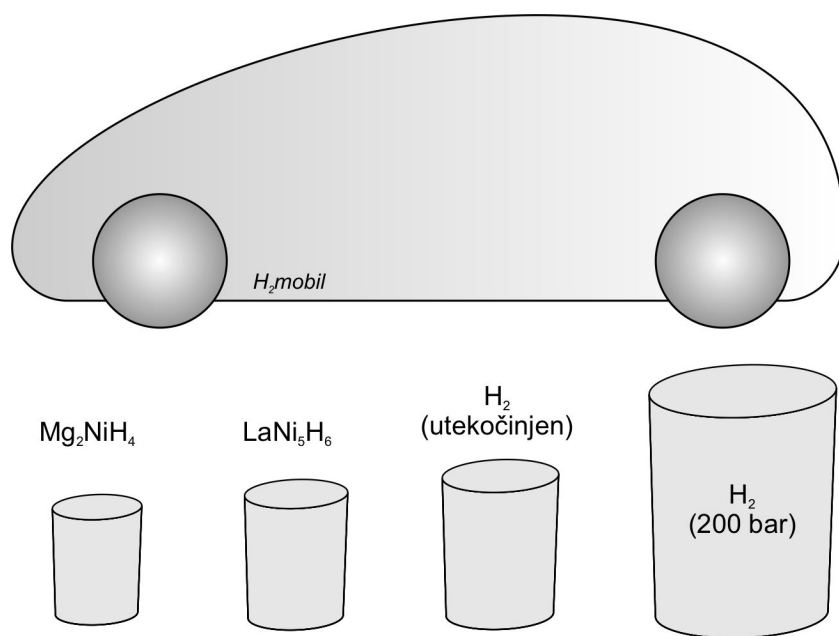
Vodik je kot sestavni element vode na Zemlji prisoten v praktično neomejenih količinah, vendar pa na Zemlji ni prostega vodika. Zato ga moramo proizvesti z elektrolizo vode, ki je pa energijsko zelo neučinkovit proces. Danes najbolj razvite države sveta veliko sredstev namenjajo razvoju tehnologij gospodarnega pridobivanja vodika z uporabo obnovljivih virov energije in razvoju tehnologij shranjevanja. Za celotno panogo, povezano s pridobivanjem, shranjevanjem in uporabo vodika, se je uveljavil termin ekonomija vodika.

Danes ob dveh konvencionalnih načinih shranjevanja vodika (vodik v jeklenkah pod pritiskom, vodik v tekočem stanju) poznamo še štiri načine shranjevanja vodika, kjer je ta vezan v snovi (**tabela 3.8.1**). Vodik, vezan v snovi, je lahko (i) adsorbiran na površino prek

van der Waalsovih sil, (ii) absorbiran na intersticijska mesta v kristalu, (iii) vezan v kompleksnih hidridih ali (iv) vezan s kemijsko reakcijo (reakcija med kovino in vodo).

3.8.1 Konvencionalne metode shranjevanja vodika

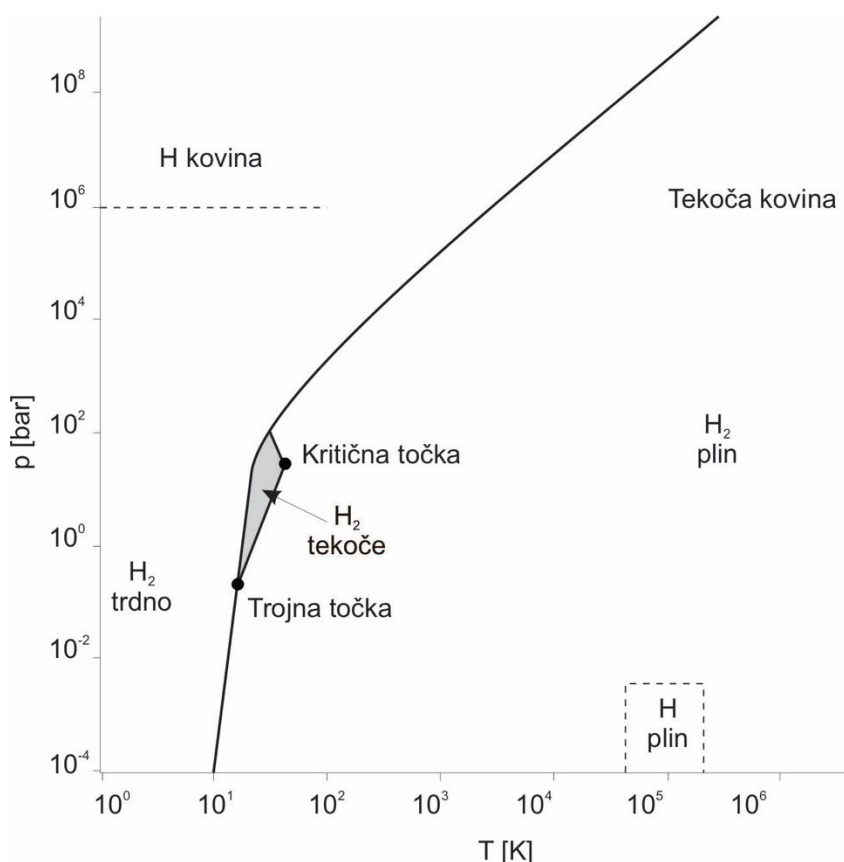
Za uporabo vodika kot pogonskega goriva vozil je pomembno, da je rezervoar, v katerem je shranjen vodik, čim lažji ter da ima tem manjši volumen. Moderen komercialno dosegljiv avtomobil z motorjem z notranjim izgorevanjem, prilagojenim na uporabo vodika, porabi za približno 400-kilometrsko razdaljo 8 kg vodika. Medtem ko avtomobil z gorivno celico potrebuje za enako razdaljo le 4 kg vodika. Vodik je pri sobni temperaturi in tlaku 1 bar plin z gostoto 0,08988 g/L, zato zasede 4 kg vodika volumen 45 m³, kar ustreza sferičnemu rezervoarju s premerom 5 m. Uporaba tako velikega rezervoarja je v osebnem avtomobilu vsekakor nedopustna (**slika 3.8.1**). Organizacija US Department of Energy Hydrogen Plan je postavila zaželene vrednosti shranjenega vodika na 6,5 mas.% (masni delež) pri volumski gostoti 62 H₂ kg/m³. Zaradi tehničnih omejitev je potrebno, da se vodik sprošča in ponovno veže pri zmernih pogojih, to je pri tlaku od 1 do 10 barov in v temperaturnem območju od 0 do 100 °C. Trenutno še noben način shranjevanja vodika ne ustreza zastavljenim kriterijem, potekajo pa na tem področju intenzivne raziskave možnih kandidatov.



Slika 3.8.1: Shematični prikaz volumen 4 kg vodika v odvisnosti od načina shranjevanja v primerjavi z velikostjo osebnega avtomobila (dolžina osebnega vozila na skici je približno 4 m).

3.8.1.1 Utekočinjen vodik

Pri nizkih temperaturah je vodik trden (gostota $70,6 \text{ kg/m}^3$ pri 11 K), kot kapljevina (gostota 70 kg/m^3) pa obstaja le v ozkem temperaturnem območju med trojno ($13,8 \text{ K}$) in kritično točko (32 K) (glej fazni diagram vodika na **sliki 3.8.2**). Pri zunanjem zračnem tlaku je tekoči vodik običajno shranjen v kriogenih tankih pri temperaturi 21 K . Sistem za shranjevanje mora biti odprt, saj nad kritično točko ni tekoče faze, zato bi tlak v sistemu lahko hitro zelo narasel. Slabost shranjevanja vodika v utekočinjenem stanju predstavlja tudi njegovo izparevanje. Za dvostenske vakuumsko izolirane sferične rezervoarje s prostornino približno 50 m^3 so izgube zaradi izparevanja okrog $0,4 \text{ mas. \%}$ na dan. Izgube zaradi izparevanja so pri manjših rezervoarjih še veliko večje, zaradi večjega razmerja med površino in volumnom. Draga tehnologija utekočinjevanja in zahtevno hranjenje tako omejujeta uporabo utekočinjenega vodika za masovno uporabo v avtomobilski industriji. Zelo uspešno pa se utekočinjen vodik uporablja pri aplikacijah v vesoljski in letalski panogi, kjer visoka cena ne predstavlja omejitve in kjer se plin porabi v kratkem času. Tako je tekoči vodik gorivo za vesoljske rakete Ariane, plovila Space Shuttle ter vojaških letal, kot sta Lockheed in Tupolijev.



Slika 3.8.2: Fazni diagram vodika; tekoči vodik obstaja le v ozkem temperaturnem območju med trojno točko pri $21,2 \text{ K}$ in kritično točko pri 32 K .

3.8.1.2 Vodik pod pritiskom

Shranjevanje vodika v jeklenkah pod pritiskom se v trenutnih maloserijskih in prototipnih avtomobilih uporablja najpogosteje. Jeklenke za visok pritisk so običajno cilindrične oblike. Konvencionalne jeklenke, izdelane iz aluminija ali jekla, zdržijo do 200 barov pritiska, sodobne jeklenke iz kompozitnih materialov pa tudi do 800 barov ob volumski gostoti vodika do 36 kg/m^3 . Plašč takšnih jeklenk je sestavljen iz treh slojev. Notranji sloj je izdelan iz polimernega materiala, ojačenega s slojem ogljikovih vlaken ter z zunanjo plastjo, izdelano iz aramida, ki preprečuje mehanske in korozijske poškodbe jeklenke. V prihodnosti je cilj izdelati jeklenko z maso do 110 kg, ki bi zdržala 700 barov pritiska in dosegla volumsko gostoto vodika 30 kg/m^3 (vodik predstavlja 6 mas. % celotne mase polne jeklenke).

Velika količina porabljene energije za kompresijo vodika ob doseženi relativno nizki gostoti vodika ter zelo visokih tlakih, potrebnih za shranjevanje, so glavne slabosti tega tehnično enostavnega načina shranjevanja vodika. Za uporabo vodika pod pritiskom v gorivni celici ali motorju z notranjim zgorevanjem je treba močno zmanjšati tlak s posebnimi reducirnimi ventili na le nekaj barov. Takšni ventili zaradi pomanjkljive varnosti niso dovoljeni za uporabo v mobilnih aplikacijah v vseh državah. Življenjska doba jeklenk je prav tako bistveno manjša kot pri avtomobilskem tanku, kjer teh omejitev praktično ni.

3.8.2 Vodik, vezan v snovi

Veliko kovin in zlitin je sposobnih reverzibilno absorbirati velike količine vodika. Vendar pa je le peščica kovinskih sistemov primerna za shranjevanje vodika, namenjenega mobilnim aplikacijam. Zaradi tehničnih omejitev je treba doseči čim večji delež shranjenega vodika ob čim manjši skupni masi in volumnu. Vodik, vezan v snovi, je lahko (i) absorbiran na intersticijska mesta v kristalu (kovinski hidridi), (ii) vezan v kompleksni hidrid, (iii) adsorbiran na površino prek van der Waalsovih sil (ogljikove nanocевke in drugi nanoporozni materiali), in (iv) vezan s kemijsko reakcijo (reakcija med kovino in vodo).

3.8.2.1 Kovinski hidridi

Vodik reagira pri povišanih temperaturah z več prehodnimi kovinami in njihovimi zlitinami ter tvori hidride (**tabela 3.8.2**). Najbolj reaktivni so elektropozitivni elementi, kot so Sc, Y, lantanidi, aktinidi ter člani Ti in V skupine. Binarni hidridi prehodnih kovin (MH_n) imajo večinoma kovinski značaj (M – atom kovine), njihova sestava pa običajno

zelo odstopa od idealne stehiometrije ($n=1,2,3$) Vodikovi atomi so na intersticijskih mestih – v oktaedričnih ali tetraedričnih prazninah med kovinskimi atomi. S tehničnega vidika so še obetavnejši hidridi kovinskih zlitin, ki tvorijo intermetalne spojine. Pri teh je možno s spreminjanjem sestave do neke mere vplivati na lastnosti hidrida. Najenostavnejši primer so sistemi tipa AB_xH_n in A_xBH_n , kjer je element A običajno redka zemlja in tvori stabilne hidride, medtem ko je element B prehodna kovina in tvori le nestabilne hidride. Vsaj polovico vsebnosti elementa B predstavlja nikelj, saj je ta zelo dober katalizator disociacije vodika.

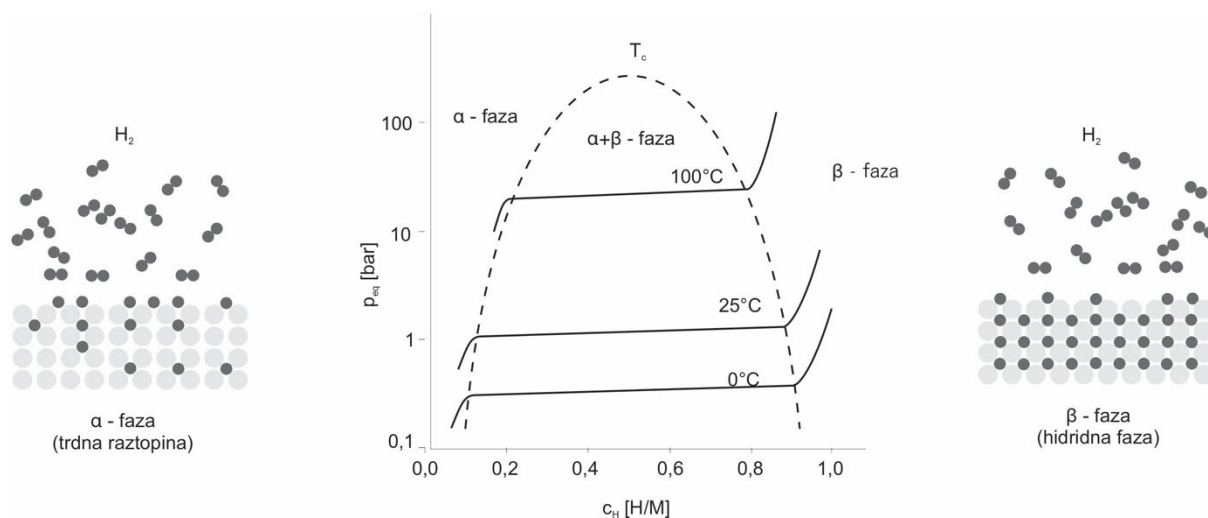
Proces shranjevanja vodika v kovinski hidrid se začne z disociacijo vodikove molekule ob stiku s kovino ter absorpcijo atomov vodika v matico kovinskega hidrida, pri čemer vodikovi atomi prispevajo elektrone v elektronske pasove kovine. Termodinamsko lahko absorpcijo vodika opišemo z izotermami tlak-koncentracija, kot prikazuje **slika 3.8.3**. Pri majhnem volumskem razmerju med atomi vodika in atomi kovinske matice ($H/M < 0,1$) se vodik eksotermno raztopi v kovini in pri tem nastane trdna raztopina α -faza (**slika 3.8.3**). Kovinska mreža se pri tem raztegne sorazmerno s koncentracijo vodika, nekaj desetink nm na vodikov atom. Raztopljen vodik v kovinski rešetki lahko niha okrog ravnovesne lege ali difundira skozi kristal – preskakuje med intersticijskimi mesti.

Tabela 3.8.2: Nekatere intermetalne spojine in njihove sposobnosti shranjevanja vodika.

Tip	Kovina	Hidrid	mas. %	p,T
elementaren	Pd	$PdH_{0,6}$	0,56	0,020 bar, 298 K
AB_5	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	1,37	2 bar, 298 K
AB_2	ZrV_2	$ZrV_2H_{6,5}$	3,01	10-8 bar, 323K
AB	FeTi	$FeTiH_2$	1,89	5 bar, 303 K
A_2B	Mg_2Ni	Mg_2NiH_4	3,59	1 bar, 555 K
TCK	TiV_2	TiV_2H_4	2,6	10 bar, 313 K

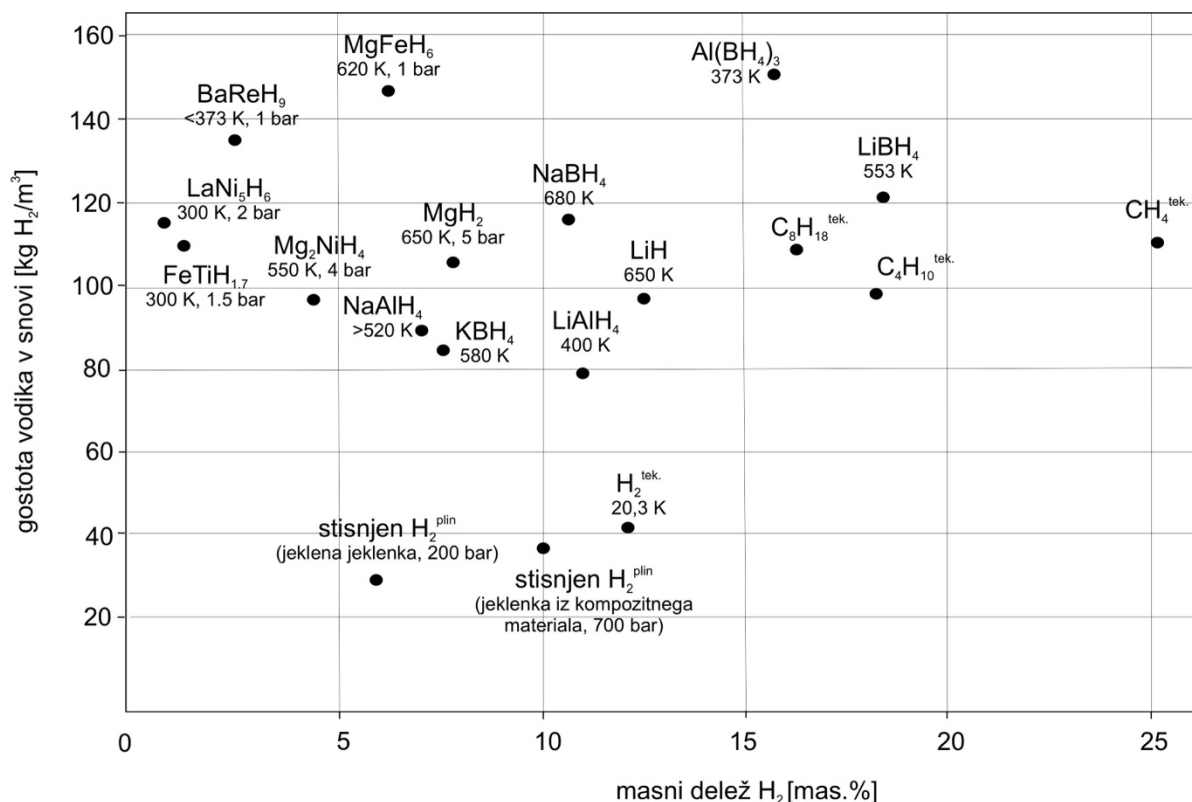
Pri večji koncentraciji vodika ($H/M > 0,1$) postaja vse bolj pomembna interakcija med posameznimi vodikovimi atomi, kar povzroči nukleacijo in rast hidridne faze β -faza (**slika 3.8.3**), ki je nekaj časa v ravnotežju z α -fazo. V tem področju se na diagramu na izotermah izoblikuje plato, kjer dolžina platoja predstavlja merilo za količino reverzibilno absorbiranega vodika v kovinskem hidridu ob majhni spremembi tlaka. Območje ravnotežja obeh faz se konča pri kritični temperaturi T_c , nad to temperaturo je prehod zvezen. Koncentracija vodika v hidridni fazi je do $H/M=1$. Zaradi povečanja volumna se kristalna mreža razširi za 10–20 % kristalne mreže matice. To povzroči velike notranje napetosti v kristalu, ki zaradi tega običajno razpade v droben prah velikosti od 10 do 100 μm .

Ena od značilnosti kovinskih hidridov je doseganje zelo velikih volumskih gostot ob majhnih gravimetričnih gostotah shranjenega vodika (**slika 3.8.4**). Gravimetrična gostota je manjša od 3 mas. % zaradi velike gostote atomov prehodnih elementov. Tako je za LaNi_5 značilna volumska gostota vodika 115 kg/m^3 , medtem ko je največja dosežena volumska gostota vodika 150 kg/m^3 dosežena v kompleksnem hidridu Mg_2FeH_6 in $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Večina kovinskih hidridov doseže pri absorpciji vodika razmerje med vodikom in kovino do 2 ($\text{H}/\text{M}=2$). Nekateri kovinski hidridi dobro absorbirajo in desorbirajo vodik tudi pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku.



Slika 3.8.3: Diagram tlak-koncentracija-temperatura za adsorpcijo vodika v intermetalni spojini in shematični prikaz α in β faze v kovinskem hidridu. S črtkano črto je prikazano območje soobstoja obeh faz, ki se konča pri kritični temperaturi T_c .

Danes najbolj razširjene zlitine za shranjevanje vodika so na osnovi intermetalne spojine LaNi_5 , ki jo odlikujejo hitra in reverzibilna absorpcija z majhno histerezo, plato pri tlaku nekaj barov ob sobni temperaturi in dobra obstojnost pri večkratnem polnjenju. Volumska gostota vodika v $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ pri 2 barih je enaka kot gostota plinastega vodika pri 1.800 barih, vendar pa se ves vodik sprosti pri 2 barih. Ta gostota je nekoliko manjša, vendar še vedno večja od gostote tekočega vodika. Ker sta lantan in nikelj težka atoma, je masni odstotek shranjenega vodika pod 2 mas.%. Za uporabo v vozilih je to premalo, se pa te snovi uporabljajo za izdelavo kovinsko hidridnih baterij, ki se veliko uporabljajo tudi za pogon električnih vozil.



Slika 3.8.4: Gostota in masni delež shranjenega vodika. Mg_2FeH_6 ima največjo gostoto, ki je dvakrat večja kot gostota tekočega vodika. BaReH_9 ima največje razmerje $\text{H}/\text{M}=4,5$. LiBH_4 ima največji masni delež shranjenega vodika 18 ut. % (Re – atom kovin redkih zemelj). Za vodik, shranjen pod pritiskom, so podane vrednosti za jeklenke iz jekla (natezna trdnost 460 MPa in gostota 6500 kg/m^3) in jeklenko iz hipotetičnega kompozitnega materiala (natezna trdnost 1500 MPa in gostoto 3000 kg/m^3).

3.8.2.2 Kompleksni hidridi

Nekatere lahke kovine iz I., II. in III. skupine periodnega sistema, kot so litij, bor, natrij in aluminij, tvorijo z vodikom množico kompleksnih hidridov. Prednost kompleksnih hidridov odlikuje njihova majhna gostota in sposobnost vezave tudi več kot dveh vodikovih atomov na en kovinski atom. Vodik v kompleksnih hidridih je običajno v ogliščih tetraedra z atomom Al ali B v sredini, pri čemer se negativni naboj aniona $[\text{BH}_4]^-$ in $[\text{AlH}_4]^-$ kompenzira s pozitivnim nabojem kationa Li ali Na. Tipična predstavnika kompleksnih hidridov sta LiBH_4 in NaAlH_4 . Posebej je zanimiv LiBH_4 , saj je litijev ion med alkalijskimi kovinami najlažji, zato je masni delež vodika v takem kompleksu zelo velik, kar 18 mas. %. Slaba stran kompleksnih hidridov pa je tvorba močne ionske ali kovalentne vezi pri absorpciji vodika, zato poteka desorpcija kompleksnih hidridov pri visokih temperaturah in običajno v več stopnjah, kar otežuje hitro ciklično polnjenje in praznjenje, ki je potrebno na področju vozil in transporta. Za LiBH_4 so značilne temperature desorpcije v intervalu med 80 °C in 600 °C, reverzibilnost reakcij med

absorbcijo in desorbcijo pa znanstveniki še niso dokončno pojasnili. Znano je, da je mogoče z dopiranjem kompleksnih hidridov s katatalizatorji, kot sta SiO_2 in TiO_2 , temperaturo desorbcije nekoliko znižati in pospešiti kinetiko procesa.

Znanstveniki domnevajo, da bodo zaradi visoke volumetrične in gravimetrične gostote prav kompleksni hidridi v bližnji prihodnosti predstavljali najresnejše kandidate za shranjevanje vodika, namenjenega področju vozil in transporta (**slika 3.8.4**).

3.8.2.3 Nanocevk

Princip reverzibilnega shranjevanja vodika temelji pri nanostrukturnih materialih na fizesorbciji, kjer je količina adsorbiranega vodika sorazmerna z njihovo površino. Obetajoči kandidati za shranjevanje vodika so zato mikro- in nanostrukturni porozni materiali (porozni ogljik, ogljikove nanocevk in nanovlakna, zeoliti ter kovinsko-organski kompozit), ki imajo veliko aktivno površino. Za dobro adsorbcijo morajo biti pore čim manjše – z majhnim krivinskim radijem. Nanocevk in nanovlakna kažejo veliko kapaciteto shranjevanja, kjer se vodik nalaga na notranjih in zunanjih površinah nanocevk ter v intersticijske praznine med cevki. Notranja in zunanja stran cevk imata različne sposobnosti adsorbcije, razlog je ukrivljenost površine in posledično več najbližjih sosedov na notranji strani. Problem nanocevk je, da so običajno zaprte na obeh koncih. Zato vodik v cevko sploh ne more. Cevke se lahko odprejo z delovanjem močnih kislin, vendar pri tem na robovih nastanejo napake. Na žalost so poskusi pokazali, da se večje količine vodika (4–6 mas.%) adsorbirajo šele pri nizki temperaturi, okrog temperature tekočega dušika.

Glavno pomanjkljivost shranjevanja vodika z adsorbcijo predstavlja majhna dosežena gravimetrična in volumetrična gostota vodika, in še to je mogoče doseči pri zelo nizkih temperaturah (blizu temperature tekočega dušika).

3.8.2.4 Reakcija alkalnih kovin z vodo

Omeniti velja še vsem znan šolski primer sproščanja vodika pri reakciji nekaterih lahkih kovin (na primer Na, Li) z vodo. Če majhen košček Na položimo v čašo, ki vsebuje vodo, poteče naslednja reakcija:

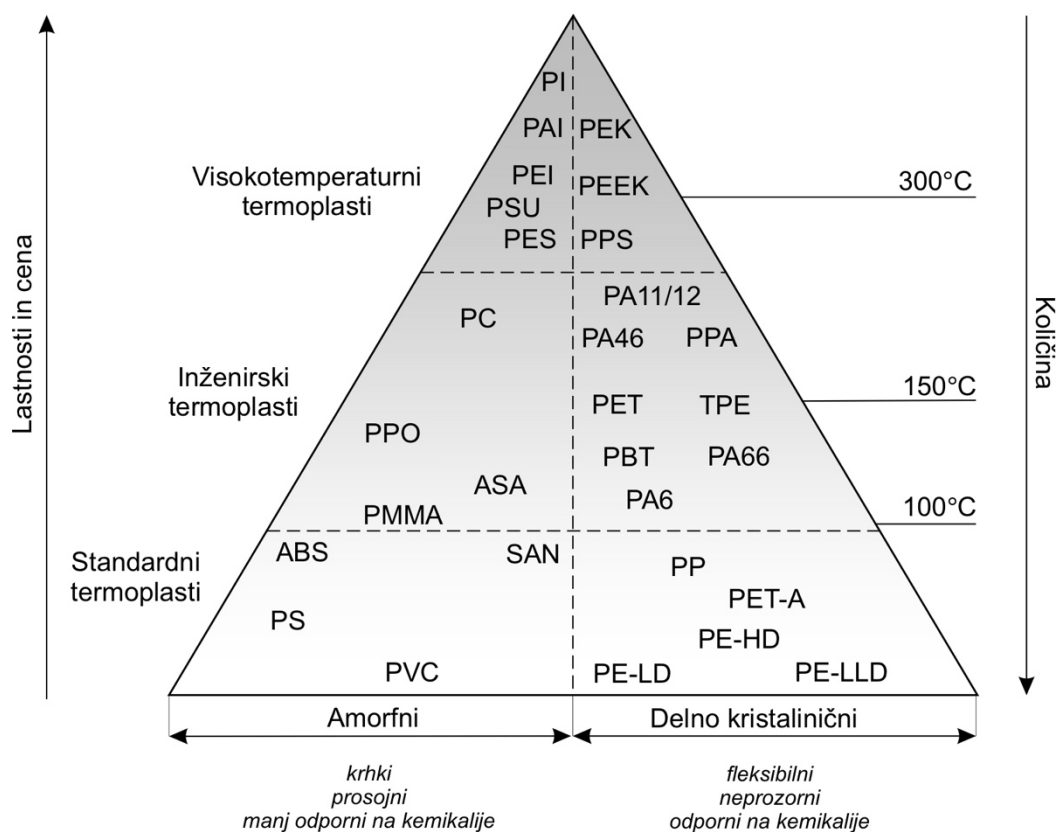


Pri reakciji vsak atom natrija proizvede en atom vodika, tako da je gravimetrična gostota pridobljenega vodika reakcije približno 4 mas.%. Reakcija ni direktno reverzibilna, vendar pa se lahko natrijev hidroksid pozneje s pomočjo na primer sončne peči pretvori nazaj v čisti natrij. Voda, ki nastane pri reakciji vodika s kisikom, se lahko ponovno uporabi za reakcijo z natrijem. Z uporabo litija pri istem procesu pa je mogoče pridobiti do 14 mas.% vodika. Za 4 kg vodika bi potrebovali 28 kg litija in vodo, ki nastane v gorivni celici. Ko bi porabili ves vodik, bi nam ostalo 99 kg litijevega hidroksida, ki se ga lahko reciklira. Alkalne kovine kot vir shranjevanja vodika so enostavne za uporabo, saj bi lahko avtomobil ponovno napolnili v nekaj minutah.

Dodatna literatura k temu poglavju

- H. Oettel, H. Schumann, Metallografie, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
 A. Züttel, Materials for hydrogen storage, Materials Today, september 2003, str. 24–33.
 J. Ren, et al., Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review, International journal of hydrogen energy 42, 2017, str. 289–311.
 Y. Kojima, Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers, International journal of hydrogen energy 44, 2019, str. 18179–18192.

3.9 Visokotemperaturni polimerni materiali



Slika 3.9.1: Razvrstitev polimerov glede na maksimalno temperaturo uporabe in zgradbo.

Z imenom visokotemperaturni polimerni materiali označujemo termoplaste, ki jih odlikujejo izjemno visoka temperaturna stabilnost, dobra kemijska obstojnost in odlične mehanske lastnosti. Za visoko temperaturne polimere je značilno, da jih lahko dolgotrajno uporabljamo pri temperaturah, ki so višje od 150 °C (**slika 3.9.1**). Takšna kombinacija lastnosti naredi visokotemperaturne polimere primerna za številne aplikacije v avtomobilski, letalski, vesoljski, elektronski in drugih industrijskih panogah, kot sta medicina in jedrska tehnika.

3.9.1 Kriteriji za izbiro visokotemperaturnih polimerov

Glavni kriterij izbire termoplastov za uporabo pri visokih temperaturah so čim višja: (i) temperatura steklastega prehoda (T_g), (ii) temperatura tališča (T_m) in (iii) temperatura držanja oblike (HDT) polimera. To je temperatura, pri kateri preizkušane iz termoplasta ne bo več sposoben obdržati svoje oblike pod vplivom delovanjem zunanje obremenitve (0,45 ali 1,8 MPa, ASTM E2092). Dodatno še na visokotemperaturno obstojnost termoplastov vpliva velikost temperaturnega intervala med temperaturo steklastega prehoda (T_g) in temperaturo tališča (T_m). Na splošno velja, da čim manjši je temperaturni interval med T_g in T_m , tem boljša je temperaturna obstojnost termoplastov, ob pogoju, da je T_g kar se da visok. Dodatno še na visokotemperaturno obstojnost vpliva stopnja kristaliničnosti. Na splošno imajo termoplasti z višjo stopnjo kristaliničnosti višjo temperaturno obstojnost. Dodatno lahko temperaturno obstojnost povečamo še z dodatkom utrjevalnih faz v obliki vlaken (steklena, ogljikova, aramidna) ali delcev (SiO_2 , TiO_2). V **tabeli 3.9.1** so zbrane glavne mehanske in fizikalne lastnosti v industrijski praksi najpogosteje uporabljenih visokotemperaturnih polimerov.

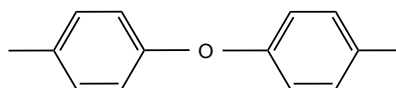
Tabela 3.9.1: Pregled pomembnih fizikalnih in mehanskih lastnosti izbranih visokotemperaturnih polimerov.

Polimer		ρ [g/cm ³]	T_g [°C]	T_m [°C]	T_s [°C]	HDT [°C]	E [GPa]	R_m [MPa]	IZOD [Jm ⁻¹]
Delno kristalinični	PEK	1,32	153	372	280	185	4,3	110	65
	PEEK	1,30	143	340	200	148	3,8	140	85
	PPS	1,35	85	288	160	120	4,2	94	32
	LCP	1,40	120	280	200	187	10,6	182	60
Amorfni	PI	1,33	250	-	260	305	2,4	88	43
	PAI	1,42	275	-	220	274	4,6	186	142
	PEI	1,27	217	-	170	200	3,0	105	50
	PSU	1,24	193	-	150	174	2,5	75	69
	PES	1,37	237	-	200	210	3,2	90	84

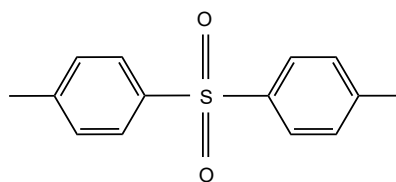
3.9.2 Kemijska zgradba visokotemperaturno obstojnih polimerov

Pri polimerih, ki imajo v molekuli vgrajene benzenove obročje, se poveča temperaturna obstojnost do približno 130 °C (na primer PC, PET/PBT). Fluor vsebujoči polimeri se lahko uporabljajo še pri višjih temperaturah, vendar zaradi nizke trdnosti in togosti ter nagnjenja k lezenju niso uporabni kot konstrukcijski materiali. Nadaljnje zvišanje mejnih temperatur uporabe se doseže s spajanjem benzenovih obročev s kisikovimi, žveplovimi in sulfonskimi skupinami (**slika 3.9.2**). Najvišje temperature obstojnosti imajo poliimidi, kjer so benzenovi obroči vezani s ciklično skupino, ki vsebuje dušik. Posledica te strukture so močnejše verige, s tem pa povišana temperatura tališča, vendar tudi težja predelovalnost. Dodatno lahko temperaturno obstojnost še povečamo z dodatkom steklenih, ogljikovih ali aramidnih vlaken.

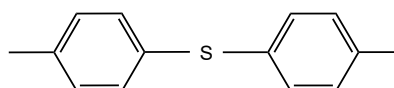
Difenileterska skupina



Difenilsulfonska skupina



Difenilsulfidna skupina



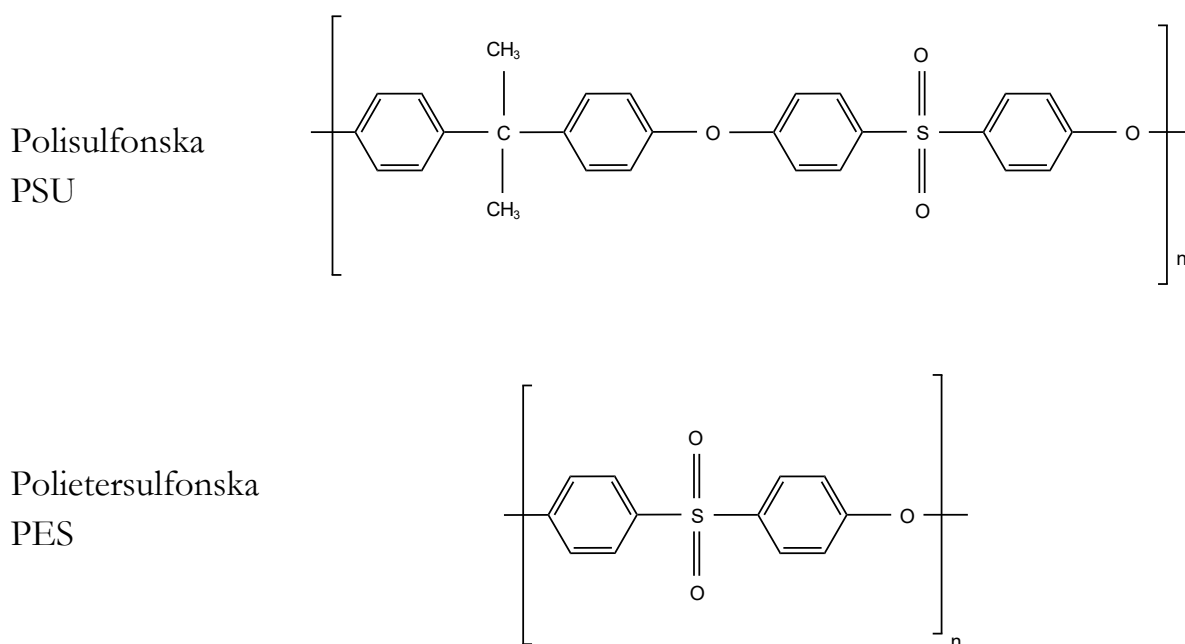
Slika 3.9.2: Najpomembnejše skupine visokotemperaturnih polimerov.

3.9.3 Primeri visokotemperaturnih polimerov in njihove lastnosti

Visokotemperaturne termoplaste razdelimo na amorfne in semikristalinične. Najpomembnejši predstavniki visokotemperaturnih amorfnih termoplastov so: polisulfoni (PSU), poli(etersulfoni) (PES) in polieterimidi (PEI). Med semikristaliničnimi pa so v praksi najbolj razširjeni polieterketoni (PEK), polietereeterketoni (PEEK) in polyfenilensulvidi (PPS). Prednost semikristaliničnih termoplastov pred amorfnimi je tudi v njihovi odlični kemijski odpornosti na razne kisline, baze in organska topila (na primer PEEK in PPS) ter boljši žilavosti.

3.9.3.1 Polisulfoni (PSU, PES)

Poliarilsulfoni so polikondenzacijski polimeri, ki imajo v glavni verigi vključene žveplove atome v obliki sulfonske skupine (SO_2), ki je povezana z dvema aromatskima esterskima skupinama. Polisulfoni so amorfni polimeri s T_g med 190 in 290 °C (**slika 3.9.3**). Imajo dobre mehanske in dielektrične lastnosti. So zelo toplotno stabilni in odporni proti lezenju, hidrolizi in oksidaciji, razredčenim kislinam in bazam. Predelujejo se z ekstrudiranjem ter injekcijskim brizganjem. Uporabljamo jih za izdelavo konstrukcijskih elementov, ki so izpostavljeni visokim temperaturam. Zaradi amorfne strukture so polisulfoni prozorni.

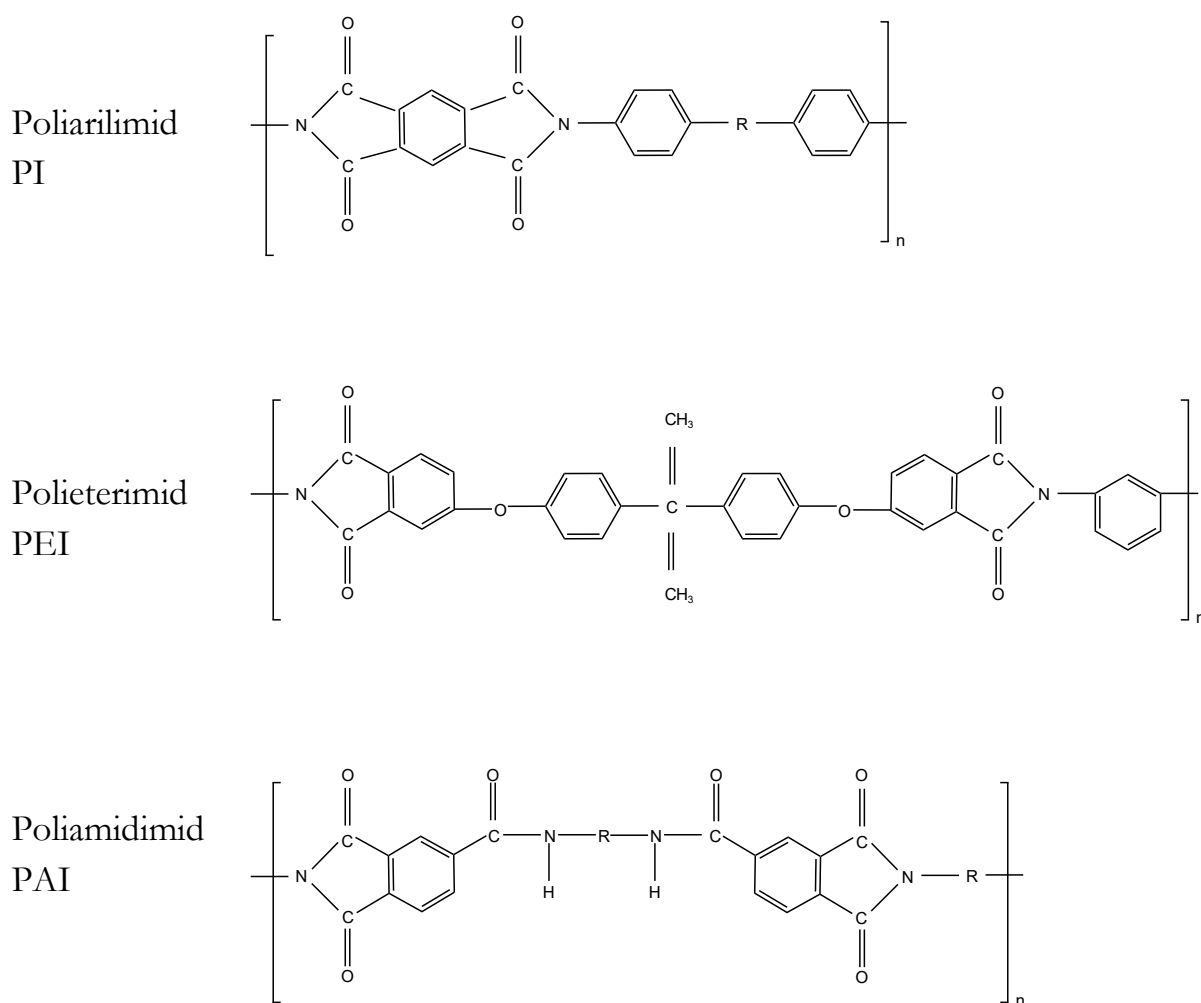


Slika 3.9.3: Strukturni formuli PSU in PES.

3.9.3.2 Poliimidi (PI), poliamidiimidi (PAI), polieteramidi (PEI)

Čisti poliamidi so visokotemperaturno obstojni (do 400 °C) aromatični duroplastični polimeri, ki se predelujejo s sintranjem, stiskanjem in odrezavanjem. Tehnično bolj zanimivi so kopolimeri polimidov (na primer PAI in PEI), ki se dajo termoplastično predelovati z ekstrudiranjem in injekcijskim brizganjem. PAI je strukturna modifikacija PI, pri kateri se en del aromatične imidne komponente zamenja z aromatičnim amidom s ciljem izboljšanja predelave. Poliamidiimidi so linearni termoplasti z amorfno strukturo (**slika 3.9.4**). Značilnosti PAI so visoka trdnost in trdota v širokem temperaturnem območju med -190 °C in +280 °C, a nižja žilavost. Za njih je značilen zelo majhen toplotni raztezek, ki ima včasih vrednosti velikostnega reda kovin, predvsem pri utrjenih tipih s steklenimi ali ogljikovimi vlakni. So obstojni v alifatskih in aromatskih topilih, estrih, etrih

in alkoholih, kerozinu in razredčenih kislinah. Neobstojni pa so v koncentriranih kislinah in bazah ter vodnih raztopinah amonijaka. Uporabljajo se za izdelavo konstrukcijskih elementov, kjer je potrebno majhno trenje pri povišanih temperaturah, na primer zobniki, visoko obremenjeni drsni elementi v vesoljski, nuklearni in vakuumski tehniki (tesnila, puše, zaporne plošče). V letalski industriji se uporabljajo za izdelavo komponent letal in delov motorjev, za izolacijske folije za elektromotorje, kondenzatorje, transformatorje in tiskana vezja.



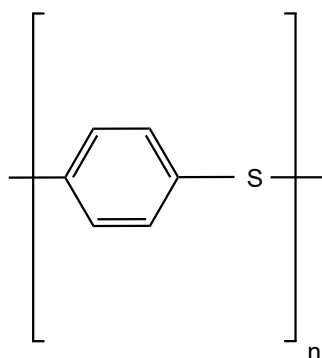
Slika 3.9.4: Strukturne formule PI, PAI in PEI.

3.9.3.3 Polifenilensulfid (PPS)

Polifenilensulfid je linearni plastomer, nepolaren z majhnim navzemanjem vlage. Ima relativno nizko molsko maso, je pretežno kristaličen s temperaturo steklastega prehoda T_g 85 °C in temperaturo tališča 288 °C (slika 3.9.5). Je toplotno zelo stabilen polimer in

uporaben do temperature 260 °C. Odlikuje ga dobra odpornost proti kemikalijam. Do 200 °C se ne topi v nobenem topilu. Obstoje v koncentriranem NaOH, HCl in H₂SO₄. V razredčeni HNO₃ je tudi hidrolizno obstojen. Neobstoje v koncentrirani HNO₃. Je zelo odporen proti gorenju. Neojačan se uporablja za prevleke polprevodniških elementov in folije. Ojačan s steklenimi, ogljikovimi ali aramidnimi vlakni se uporablja za izdelavo konstrukcijskih elementov, ki so mehansko, termično, električno in kemijsko zelo obremenjeni. Za izdelke iz PPS je značilna visoka oblikovna natančnost tudi pri zelo tankih debelinah sten (0,25 mm). Pogosto ga uporabljamo kot nadomestek lahkih kovin, duroplastov ali keramike. PPS, utrjen s steklenimi ali ogljikovimi vlakni, ohrani zelo visoko trdnost in togost tudi pri povišanih temperaturah. Ima zelo dobro odpornost proti obrabi in lezenju. Predeluje se z ekstruzijo, injekcijskim brizganjem, oblikovnim prešanjem in odrezavanjem. Mogoče ga je ultrazvočno variti ali lepiti z epoksidnimi ali akrilnimi lepili.

Polifenilensulfid
PPS



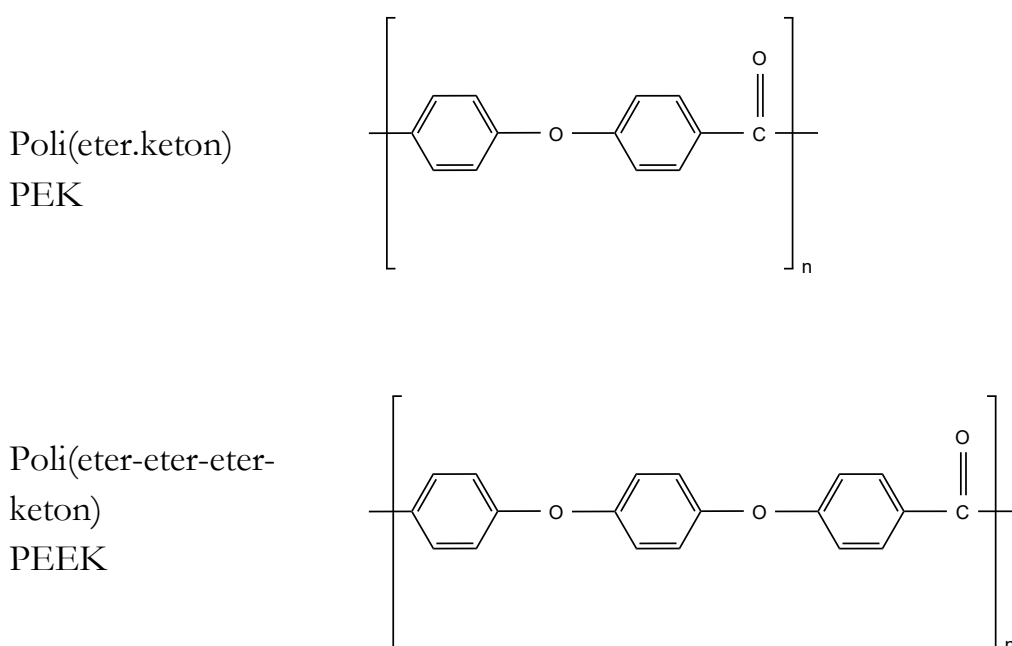
Slika 3.9.5: Strukturna formula PPS.

3.9.3.4 Poliaril-eter-ketoni (PAEK)

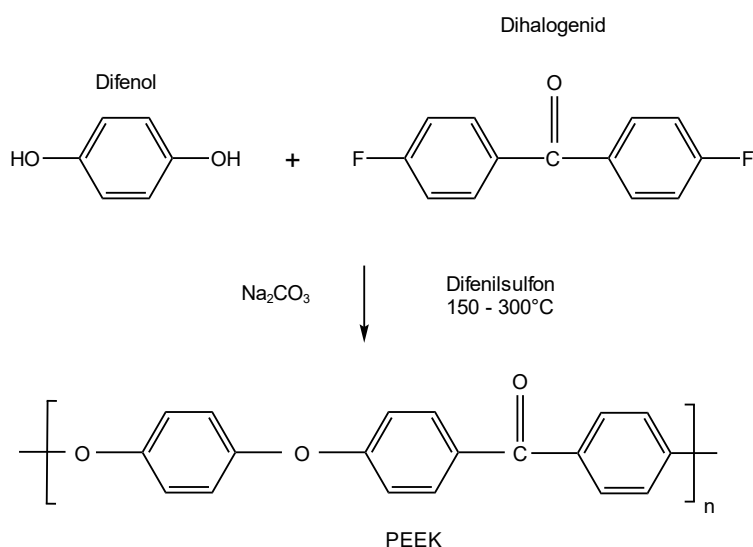
Na splošno kovinske materiale zamenjuje skupina obetavnih visoko zmogljivih organskih – polimernih materialov s splošnim imenom poli(aril-eter-keton)i (PAEK). Med PAEK spadajo polimeri, kot so PEEK, poli(eter-keton) (PEK), poli(eter-eter-eter-keton) (PEEEK), poli(eter-eter-keton-keton) (PEEKK), poli(eter-keton-eter-keton-keton) (PEKEKK) in poli-eter-keton-keton (PEKK), **slika 3.9.6**. Med njimi se v inženirski praksi najpogosteje uporablja PEEK, ki je amorfen ali delno kristaliničen, policiklični in aromatičen material in je predstavnik termoplastičnih inženirskih materialov z linearno strukturo in zelo nizko gostoto (1,3 g/cm³).

PAEK polimeri so visoko zmogljivi polimeri (high performance polymers – HPP), sestavljeni iz aromatskih benzenskih skupin, ki so povezane z etrskimi in ketonskimi skupinami. PEEK je bil prvič sintetiziran leta 1978, leta 1980 pa se je začela njegova

komercialna uporaba. Sinteza PEEK poteka na dva načina: z nukleofilno ali elektrofilno substitucijo. PEEK za medicinsko uporabo se sintetizira zgolj z nukleofilnim postopkom (**slika 3.9.7**). Pri elektrofilnem postopku namreč nastane PEEK v obliki gela. Nukleofilna reakcija običajno poteče pri 300 °C med 4,4-difluorobenzofenonom in dinatrijevo soljo hidrokinona v mediju, kot je difenil sulfon. Med polimerizacijo ne pride do skrčkov. Na molekularni ravni je PEEK sestavljen iz aromatskih fenil-1,4 obročev, ki se povežejo s ketonskimi in etrskimi skupinami. Proces kristalizacije, morfologija kristalov in termične lastnosti PEEK so zelo podobne lastnostim polietilentereftalata (PET).



Slika 3.9.6: Strukturni formuli PEK in PEEK.



Slika 3.9.7: Nukleofilna substitucija sinteze PEEK.

PEEK je predstavnik PAEK in ima odlične biološke, fizikalne, kemijske in mehanske lastnosti. Izkazuje izjemno visoke temperaturne odpornosti, dobro odpornost na korozijo, kemijske vplive in UV svetlobo. Odlikuje ga majhno navzemanje vlage. Amorfen v obliki folij je visokotransparenten. Ima visoko natezno trdnost (140–170 MPa), ki se do temperature steklastega prehoda ($T_g = 143\text{ }^{\circ}\text{C}$) skoraj ne spremeni. Ima visoko obrabno obstojnost do temperature $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, visoko udarno žilavost in je odporen proti tvorbi napetostnih razpok ter odlično prenaša dinamične obremenitve. Temperaturno je uporaben do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, kratkotrajno celo do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termična degradacija se začne nad $326\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri čemer ima temperaturo tališča okoli $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je zelo težko gorljiv. Pri gorenju se tvori izjemno majhna količina dima. Obstojen je skoraj v vseh organskih in anorganskih kemikalijah. Hidrolizno je obstojen do $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neobstojeen je v dušikovi kislini. Topi se v koncentrirani žveplovski kislini. Odlikuje ga dobra toplotna prevodnost, predvsem pri ojačanih tipih s steklenimi ali ogljikovimi vlakni.

Zaradi odličnih mehanskih, kemijskih in termičnih lastnosti ter nizke gostote ga uporabljamo kot nadomestek kovin za izdelavo najrazličnejših komponent v letalski, vesoljski, elektronski, avtomobilski industriji ter na področju medicine in stomatologije. V medicini se lahko uporablja za umetne kosti ter za ortopedske, zobne in hrbtenične vsadke. Izboljšanje tehnologije predelave in obdelave površine omogoča tudi lažjo in pogostejšo uporabo v zobozdravstvu za ogrodja, mostičke, baze protez, teleskope, začasne prevleke in začasne ali trajne nazidke za zobne vsadke. Poleg tega je prednost PEEK pred kovinskimi nadomestki tudi njegova barva.

PEEK predelujemo z ekstrudiranjem, injekcijskim brizganjem in 3D tiskom s tehnologijo ciljnega neprekinjenega nalaganja snovi (FDM/FFF). Odlično se PEEK in PEEKovi kompoziti predelujejo z najrazličnejšimi postopki odvzemanja. Zaradi visoke temperature tališča je spajanje možno z ultrazvočnim varjenjem ali varjenjem s trenjem. Spajanje je možno tudi z lepljenjem z epoksidnimi in cianakrilatnimi lepili, pri čemer je treba površino narediti hrapavo z mehanskim ali kemičnim postopkom.

PEEK lahko uporabljamo kot neojačan material, na splošno pa poznamo tudi več kompozitov na osnovi PEEK:

- PEEK z dodatkom ogljikovih vlaken se uporablja za zobne in druge vsadke ter za kolenske sklepe,
- PEEK z dodatkom steklenih vlaken se zaradi stabilnosti pri visokih temperaturah uporablja v letalski industriji,

- bioaktivni PEEK ima izboljšane mehanske in biološke lastnosti; dodatki so predvsem hidroksiapatit, titanov dioksid, kalcijev silikat in stroncijev ter nano fluoridni hidroksiapatit; prednost za uporabo v medicini je, da je bioaktiven in vpliva na hitrejšo rast kostne mase okoli zobnega vsadka,
- PEEK, neprepusten za rentgenske žarke, je PEEK z dodatkom barijevega sulfata; uporablja se predvsem za hrbtenične vsadke,
- PEEK z dodatkom keramičnih (TiO_2) vlaken ali delcev; uporablja se predvsem za zobno protetiko zaradi dobrih mehanskih lastnosti in manj zahtevne predelave; prav tako nudi tudi dobre estetske lastnosti; fina granulacija omogoča dobro poliranje, kar posledično onemogoča nabiranje zobnih oblog na končnih izdelkih; prav tako je možnost spremembe barve med uporabo nizka.

Dodatna literatura k temu poglavju

- D. Kyriacos, High-Temperature Engineering Thermoplastics, Brydson's Plastics Materials, 21, Elsevier, 2017, str. 545–615.
- V. R. Sastri, Fillers (Including Fibers Reinforcements), Plastics in Medical Devices, 8, Elsevier, 2014, 173–213.
- M. Žigon, Uvod v polimere, Ljubljana, 2009, 108–119.

3.10 Visokotrdnostna vlakna

K visokotrdnostnim vlaknom uvrščamo sintetična anorganska in organska vlakna, ki so lahko polikristalne ali amorfne zgradbe, katerih premer je le nekaj mikrometrov. Odlikuje jih visoka natezna trdnost in modul elastičnosti. V skupino sintetičnih anorganskih vlaken uvrščamo steklena, ogljikova, borova in druga keramična vlakna (Al_2O_3 , SiC). Glavni predstavnik visokotrdnostnih sintetičnih organskih vlaken pa so aramidna vlakna, vlakna iz visokomolekularnega polietilena (UHMWPE) in vlakna iz polimerov s tekočimi kristali (LCP).

Vlakna so izdelana s postopki ekstruzijskega predenja in vlečenja v obliki kontinuiranih filamentov. Princip ekstruzijskega predenja temelji na taljenju prekurzorjev v ekstruderju ter transport z zobniškimi črpalkami na več predilnih mest s predilnimi šobami – ekstruzijsko predenje iz taline. Alternativen postopek ekstruzijskemu predenju iz taline je predenje iz raztopine, ki temelji predenju brez ekstrudorja, kjer se vlakna sintetizirajo iz raztopljenega prekurzorja, ki prehaja iz polikondenzacijskega reaktorja prek črpalk na predilne šobe. Predilne šobe so sestavljene iz filtrov v obliki žične mreže ali porozne sintrane strukture, ki vsebuje več tisoč drobnih odprtin na cm^2 (do 16.000 odprtin/ cm^2),

skozi katere prehaja talina prekurzorjev pod zelo visokim tlakom, ki lahko doseže od 450 do 1000 barov. Tako nastane snop vlaken (multifilament), ki se iz šob vodi še v tekočem ali delno tekočem stanju v hladilni kanal, kjer se vlakna ohlajajo s prepihanjem s komprimiranim zrakom. Sočasno s fazo hlajenja poteka tudi vlečenje oziroma raztezanje vlaken s konstantno zunanjo obremenitvijo v aksialni smeri za doseg želene usmerjene mikrostrukture. Po postopku predenja in vlečenja se običajno površina vlaken oplasči z zaščitnimi prevlekami, ki ščitijo vlakna pred mehanskimi poškodbami in korozijo, hkrati pa omogočajo dobro adhezijo z matrico pri izdelavi kompozitov. Vlakna se v praksi običajno uporabljajo v obliki snopov oziroma multifilamentov, v katerih je v primeru steklenih vlaken več deset vlaken (angl. Rovings) oziroma pri ogljikovih vlaknih več tisoč vlaken (angl. Tows). Nadaljnja klasifikacija vlaken temelji tudi na njihovi dolžini in usmeritvi. Poznamo neusmerjena – diskontinuirna vlakna, ki so lahko: kratka vlakna ($l < 7,5$ mm), dolga vlakna ($l \geq 7,5$ mm), narezana vlakna (angl. mat) ($l = 25\text{--}50$ mm). Kontinuirna vlakna pa so lahko usmerjena po celotni dolžini izdelka oziroma polizdelka v obliki tkanih tkanin ali kombinacije tkanih tkanin in kontinuiranih usmerjenih vlaken, ki so značilne za poltrudirane profile in razne 3D-strukture. V **tabeli 3.10.1** je podan pregled najpomembnejših mehanskih in fizikalnih lastnosti visokotrdnostnih inženirskih vlaken, predstavljenih v tem poglavju.

Tabela 3.10.1: Pregled mehanskih in fizikalnih lastnosti visokotrdnostnih inženirskih vlaken.

Tip vlaken	d [mm]	r [g/cm ³]	E [GPa]	R_m [MPa]	A [%]
E-steklena vlakna	8–14	2,5–2,58	69–81	1400–3900	1,8–4,9
Ogljikova vlakna	4–10	1,75–2,15	228–500	2000–5900	0,4–2,4
Aramidna vlakna (Kevlar)	12	1,44–1,5	120–135	2800–4100	2,2–2,8
Borova vlakna	≥ 100	2,6	400	3600	0,8
UHMWPE	9–38	0,95–0,98	65–175	2400–3900	2,5–4
LCP (Vectran)	23–27	1,4	65–80	2800–3200	3–3,7

3.10.1 Sintetična anorganska vlakna

3.10.1.1 Steklена vlakna

Steklena vlakna so izdelana s postopkom ekstruzije taline stekla skozi šobo z več drobnimi odprtinami premera nekaj mikrometrov (angl. spinneret) pri visokih tlakih in temperaturi približno 1200 °C. Ekstruziji sledi vlečenje vlaken v testastem stanju skozi votlice. Tako izdelana vlakna imajo premer med 3 in 20 mm. Med postopkom vlečenja se površina vlaken še dodatno zaščiti z nekaj nanometrov debelo površinsko prevleko (tako imenovani size), ki ščiti vlakna pred mehanskimi poškodbami in preprečuje oksidacijo površine, saj

že pojav majhnih nepravilnosti na površini vlaken zelo poslabša njihove mehanske lastnosti, nekontrolirana oksidacija površine pa lahko vodi k nezadostni adheziji med matrico in vlakni pri izdelavi kompozitov. Površinska prevleka »size« se pozneje med postopkom izdelave kompozitov odstrani in nadomesti s prevlekami iz aditivov (angl. coupling agent), ki ugodno vplivajo na povečanje jakosti kemijske vezi med vlakni in matrico. Steklena vlakna ločimo glede na sestavo stekla, iz katerega so narejena, na:

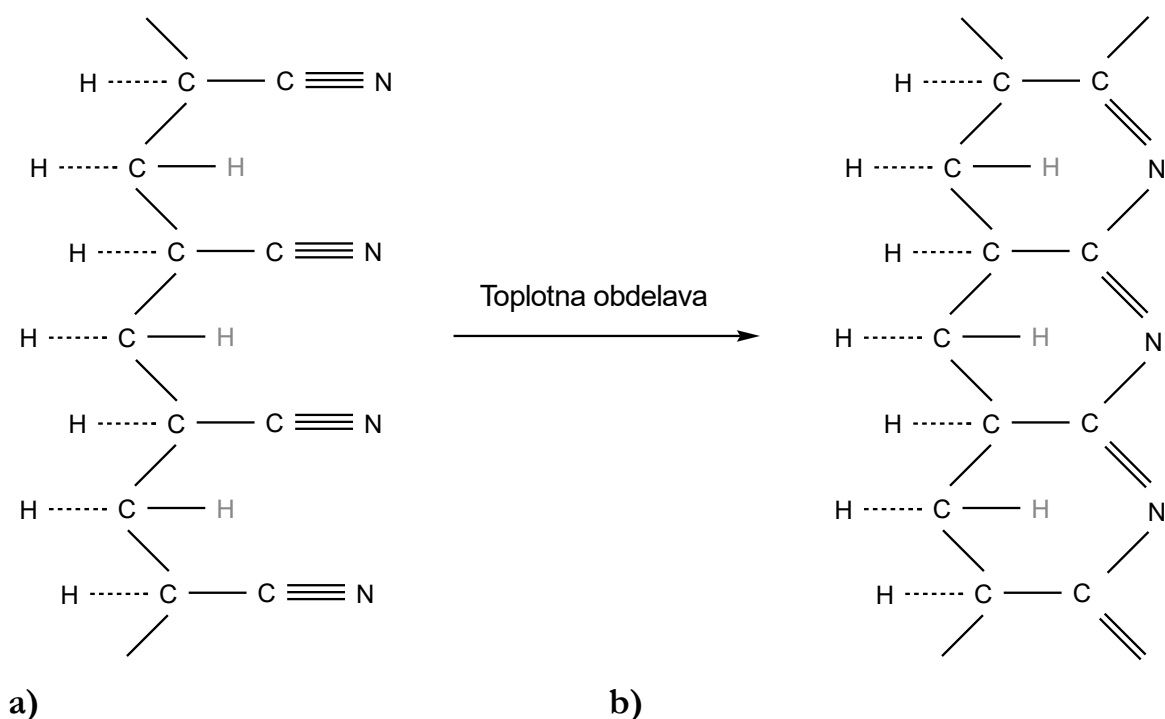
- E-steklena vlakna, ki so narejena iz nizko alkalnega alumino borosilikatnega stekla, ki jih odlikuje dobra električna izolativnost.
- S-steklena vlakna, ki so narejena iz magnezijevega borosilikatnega stekla in jih odlikuje visoka natezna trdnost.
- C-steklena vlakna, ki so narejena iz natrijevega borosilikatnega stekla, ki jih odlikuje odlična kemijska obstojnost.
- Kvarčna steklena vlakna, narejena iz kremenčevega stekla (SiO_2) visoke čistine (99,5 mas.%), ki jih odlikuje najvišja specifična trdnost med vsemi visokotemperaturnimi materiali. Kvarčna steklena vlakna lahko dosežejo natezne trdnosti do 5900 MPa.
- Bazalna vlakna lahko prav tako uvrstimo v skupino steklenih vlaken, saj imajo podobno kemijsko sestavo. Narejena so iz bazaltnih kamnin, ki vsebujejo približno 46 % SiO_2 . Tehnološki postopek izdelave bazaltnih vlaken je podoben kot pri klasičnih steklenih vlaknih, le da ekstruzija taline poteka pri še višjih temperaturah, približno 1500 °C. Gostota bazaltnih vlaken je nekoliko večja kot pri običajnih steklenih vlaknih (2,7 g/cm³). Višja je prav tako njihova natezna trdnost. So zelo obstojna v alkalnih ali kislih medijih ter v slani vodi. V primerjavi z ogljikovimi in aramidnimi vlakni ima večjo tlačno in strižno trdnost (**tabela 3.10.1**). Bazalna vlakna so premera med 9 in 13 mm. Odlikuje jih visokotemperaturna obstojnost, zato so primerna za izdelavo ognjeodpornega tekstila, neprebojnih jopičev ter kot utrjevalna faza kompozitov v avtomobilski, letalski in vesoljski industriji. V gradbeništvu se prav tako uporabljajo kot utrjevalna faza betonov.

Steklena vlakna se uporabljajo predvsem za izdelavo kompozitnih materialov s polimerno matrico na številnih področjih v gradbeništvu, letalski, avtomobilski in ladijski industriji.

3.10.1.2 Ogljikova vlakna

Ogljikova vlakna se od visokotrdnostnih vlaken najpogosteje uporabljajo kot utrjevalna faza pri kompozitih s polimerno matrico zaradi visoke specifične trdnosti in modula elastičnosti. Odlične mehanske lastnosti ohranijo tudi pri povišanih temperaturah, vendar je treba njihovo površino zaščititi pred visokotemperaturno oksidacijo. Zgradba ogljikovih

vlaknen ni popolnoma kristalna, ampak so sestavljena iz kristalnih (grafitnih) in amorfnih področij. Tehnološki postopki izdelave ogljikovih vlaken so zelo kompleksni in temeljijo na uporabi različnih organskih prekurzorjev (rayon, poliakrilnitril (PAM) ali ostankov rafiniranja nafte (smole)). Izdelava ogljikovih vlaken se začne s procesom karbonizacije prekurzorskih vlaken s postopkom oksidacije pri temperaturi 300 °C, ki mu sledi proces termične pirolize vlaken v inertni atmosferi. Vlakna morajo biti med potekom pirolize obremenjena na nateg. Proces termične pirolize poteka v nizu peči s progresivno naraščajočimi temperaturami od 700 do 3000 °C. S tem procesom se proizvedejo ogljikova vlakna različnih kvalitete, kjer je velikost dosežene natezne trdnosti in modula elastičnosti odvisna od deleža ogljika v vlaknih. Ta variira v razponu med 80 do 90 mas.%. Na **sliki 3.10.1** je shematično prikazana sinteza ogljikovih vlaken, pri kateri nastanejo lestvičaste verige makromolekul z reakcijo cianonitrilnih funkcionalnih skupin ($-C\equiv N$) iz »raztegnjenih« makromolekul PAN. Izdelava ogljikovih vlaken se zaključi z nanosom površinske prevleke iz epoksidne smole z nizko molekulsko maso (angl. sizing). Epoksidna prevleka ščiti površino vlaken pred poškodbami in hkrati pripomore k boljši adheziji s polimerno matrico pri izdelavi kompozitov. Struktura ogljikovih vlaken je anizotropna in posledično so takšne tudi njihove lastnosti.



Slika 3.10.1: Sinteza ogljikovih vlaken; prikaz nezamrežene fleksibilne makromolekule PAM (a), ki se pod vplivom toplotne obdelave zamreži v togo, »lestvi podobno« strukturo (b).

Ogljikova vlakna imajo običajno premer med 4 in 10 mm. Uporabljajo se v obliki dolgih kontinuiranih ali kratkih vlaken. Kontinuirana ogljikova vlakna so komercialno dobavljiva v obliki snopičev nezvitih vlaken. V snopiču je večkratnik tisočih vlaken in se glede na število vlaken delijo na majhne snopiče, ki vsebujejo od 1000 (1K) do 24000 (24K) vlaken, in velike snopiče, ki vsebujejo od 48.000 (48 K) do 320.000 (320 K) vlaken. Dodatna klasifikacija ogljikovih vlaken običajno temelji na osnovi velikosti modula elastičnosti. Tako jih razdelimo v štiri razrede: (i) standardni, (ii) srednji, (iii) visok in (iv) zelo visok modul.

Kompoziti, utrjeni z ogljikovimi vlakni, se danes najpogosteje uporabljajo na področjih izdelave športne in rekreacijske opreme (ribiške palice, palice za golf, smuči ...), za izdelavo komponent v avtomobilski, letalski, vojaški in vesoljski industriji (krila, stabilizatorji, komponente krmil, rotorji ...).

3.10.1.3 Borova vlakna

Borova vlakna so kompozitna vlakna, narejena s kemijskim postopkom nanašanja prevlek iz parne faze (chemical vapour deposition, CVD). S CVD-postopkom se nanese prevleka bora na tanko žico volframa, ki služi kot substrat. Žica volframa je običajno premera okrog 10–15 mm. Postopek CVD-nanosa poteka pri visoki temperaturi (1000 °C). Postopek je izredno drag, zato je uporaba borovih vlaken slabo razširjena. Za borova vlakna je značilno, da imajo visoko natezno in tlačno trdnost.

3.10.1.4 Keramična vlakna

V to skupino uvrščamo vsa druga vlakna, narejena iz keramičnih materialov, kot so vlakna iz Al_2O_3 , SiC , BN in Si_3N_4 . Za to skupino vlaken je značilno, da ohranijo dobre mehanske lastnosti tudi pri zelo visokih temperaturah, zato se uporabljajo predvsem kot utrjevalna faza v obliki diskontinuiranih ali kontinuiranih vlaken ter viskerjev v kompozitih s keramično ali kovinsko matrico.

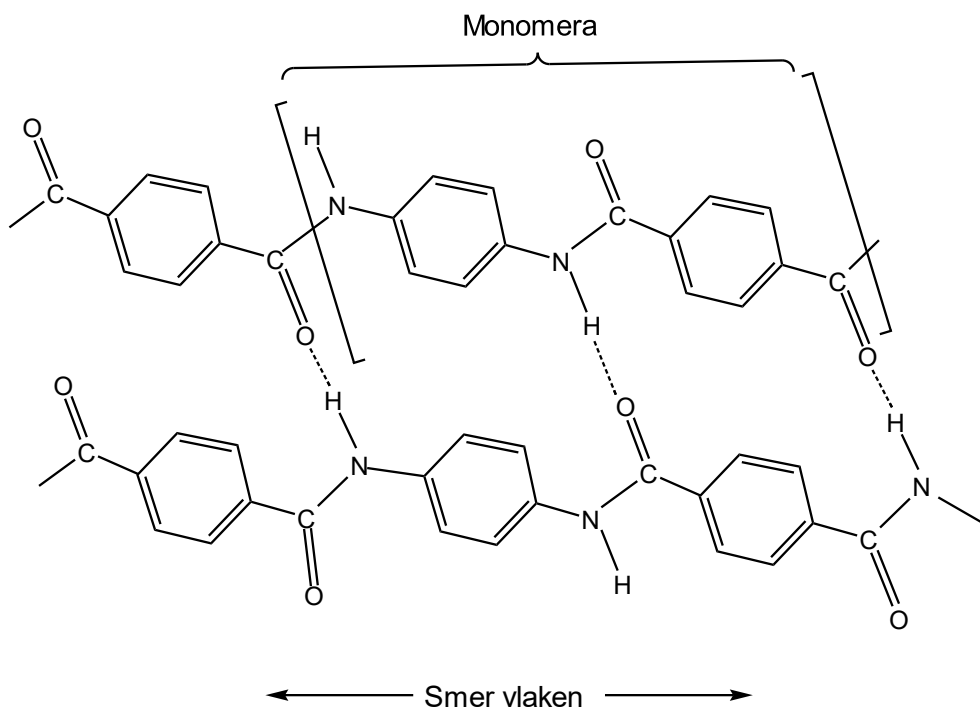
3.10.2 Sintetična organska vlakna

3.10.2.1 Aramidna vlakna

Aramidna vlakna spadajo v skupino visokotrdnostnih sintetičnih organskih vlaken. Spadajo v skupino aromatičnih poliparafenilen tereftalamidov. Med sintezo se toge monomere usmerijo v smeri osi vlaken kot domene pri tekočih kristalih in tako tvorijo

polimerne verige. Sosednje verige so med seboj povezane s šibkimi vodikovimi vezmi (**slika 3.10.2**). Aramidna vlakna so narejena s postopkom predanja iz taline. Odlikujeta jih visoka specifična natezna trdnost in modul elastičnosti, ki sta med najvišjimi med vsemi sintetičnimi vlakni. Slabo pa prenašajo tlačne obremenitve. Čeprav spadajo aramidna vlakna v skupino termoplastov, ohranijo dobre mehanske lastnosti tudi pri povišanih temperaturah in so odporna proti gorenju. Uporabljamo jih lahko v temperaturnem razponu med -200 in $+200$ °C. Komercialno so se vlakna začela uporabljati v 70. letih prejšnjega stoletja (Kevlar, Nomex, Twaron/Technora). Obstaja več razredov aramidnih vlaken, ki se ločijo glede na velikost modula elastičnosti, natezne trdnosti in razteznosti. So obstojna v večini organskih topil ter neobstoja v stiku s koncentriranimi kislinami in bazami. Odlikuje jih visoka udarna žilavost, odpornost proti lezenju in utrujanju ter imajo odlično obrabno obstojnost. Imajo negativen koeficient temperaturnega raztezka in so hidrofilna.

Aramidna vlakna se najpogosteje uporabljajo v kompozitih, ki imajo polimerne matrice (epoksidne smole ali poliestri). Tipična uporaba teh aramidnih kompozitov je za izdelavo neprebojnih jopičev, športnih izdelkov, pnevmatik, vrvi, tlačnih posod in kot nadomestek za azbest v avtomobilskih zavornih oblogah in oblogah sklopke ter tesnilih.



Slika 3.10.2: Shematični prikaz monomera in tvorbe polimernih verig aramidnih vlaken.

3.10.2.2 Vlakna iz visokomolekularnega polietilena (UHMWPE)

Polietilenska vlakna z ultra visoko molekulsko maso (UHMWPE) se proizvajajo z raztapljanjem UHMWPE v topilu in nato postopkom predenja iz raztopine skozi šobe z zelo majhnimi odprtinami (spinneret). Predenju sledi vlečenje vlaken za doseg kar se da popolnoma usmerjenih molekularnih verig s skoraj 100-odstotno kristalno strukturo.

Za polietilenska vlakna je značilno, da dosegajo najvišje vrednosti specifične trdnosti od vseh polimernih vlaken. Uporabljajo se predvsem za aplikacije, kjer sta zahtevana visoka udarna žilavost in obrabna obstojnost. Vlakna UHMWPE imajo nizke dielektrične lastnosti, zaradi česar so praktično nevidna za radar. Zaradi hidrofobnega značaja teh vlaken so izjemno odporna proti vlagi, vendar pa imajo slabo temperaturno odpornost in tako kot aramidna vlakna tudi slabo tlačno trdnost in odpornost na lezenje. Zaradi kemične inertnosti in nizke površinske energije je adhezija z večino polimernih matric nekoliko slabša v primerjavi z drugimi visokotrdnostnimi vlakni.

3.10.2.3 Vlakna iz polimerov s tekočimi kristali (LCP)

Pri vlaknih iz termoplastičnih tekočih kristalov gre za aromatična poliestrska vlakna (na primer Vectran), ki so proizvedena iz kopolimerov polifenilen tereftalata. Visokotrdnostna vlakna iz tekočerkristalnih polimerov se izdelajo s postopkom predenja iz taline z uporabo konvencionalnih postopkov ekstruzije poliestrov. Postopek izdelave LCP-vlaken s predenjem iz taline je enostavnejši in okolju prijaznejši kot postopek izdelave UHMWPE vlaken s predenjem iz raztopine, za pripravo katere je potrebna uporaba zelo močnih kislin. Mehanske lastnosti LCP-vlaken so primerljive z aramidnimi vlakni, vendar izkazujejo boljšo odpornost proti lezenju. Iz teh vlaken se izdelujejo najrazličnejše visokotrdnostne vrvi in napihljivi elementi, kot so zračne blazine. Takšne zračne blazine so bile tudi uporabljene za blaženje uspešnega pristanka Pathfinderja na površju Marsa leta 1997.

Dodatna literatura k temu poglavju

- W. D., Callister, Fundamentals of materials science and engineering, Ney York, John Wiley & Sons, 15, 2001, str. S162–S203.
- D. Kyriacos, High-Temperature Engineering Thermoplastics, Brydson's Plastics Materials, 21, Elsevier, 2017, str. 545–615.
- V. R. Sastri, High-Temperature Engineering Thermoplastics, Plastics in Medical Devices, 8, Elsevier, 2014, 173–213.
- M. Žigon, Uvod v polimere, Ljubljana, 2009, 108–119.
- F. R. Jones, Handbook of Polymer-Fibre Composites, 1994.

3.11 Biopolimeri

Med biopolimere spadajo vsi polimerni materiali, ki izpolnjujejo vsaj enega od naštetih kriterijev, in sicer: (i) so biorazgradljivi in/ali (ii) sintetizirani iz obnovljivih surovin. Tako v skladu s to definicijo biopolimere razdelimo v tri skupine:

1. Biopolimeri, sintetizirani iz obnovljivih surovin, na biološki osnovi, ki so biorazgradljivi. V to skupino spadajo termoplasti na osnovi polilaktične kisline (PLA), polihidroksialkanoatov (PHA), škroba in hitozana.
2. Biopolimeri, sintetizirani iz obnovljivih surovin, na biološki osnovi, ki pa niso biorazgradljivi. V to skupino spadajo na biološki osnovi sintetiziran polipropilen (bio-PP), polietilen (bio-PE), polivinilklorid (bio-PVC) in polietilen tereftalat (bio-PET).
3. Biopolimeri, narejeni iz fosilnih surovin, ki pa so biorazgradljivi, kot na primer polikaprolakton (PCL), poli(butilen sukcinat) (PBS), poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT).

Pod pojmom biorazgradljivost smatramo lastnost polimerov, da jih je mogoče pod vplivom delovanja mikroorganizmov v določenem času in v specifičnem okolju razgraditi v osnovne produkte, kot sta voda in CO₂. Biorazgradljivi polimeri so certificirani v skladu s številnimi mednarodnimi standardi (ISO 17088:2012, EN 13432:2000, EN 14995:2006 in ASTM D6400-12). Pojem bioosnovan polimer pa pomeni, da je določen polimer izdelan iz obnovljivih virov, čeprav standardov, kaj je bioosnovan polimer, še ni. So pa standardi, ki omogočajo kvantificiranje biološke vsebnosti materialov z analizo izotopov ogljika (ASTM D6866-12).

Danes proizvodnja biopolimerov in njihovih kompozitov obsega približno 1 % celotne proizvodnje polimernih materialov, vendar njihov delež iz leta v leto narašča zaradi vse bolj omejenih fosilnih virov ter vse strožjih okoljskih predpisov, ki podpirajo razvoj materialov in tehnologij z nizkim ogljičnim odtisom. V nadaljevanju poglavja bodo predstavljeni biopolimeri, ki so komercialno najbolj razširjeni in s svojimi mehanskimi lastnostmi najbolj obetavni kot matrice za izdelavo biokompozitnih materialov.

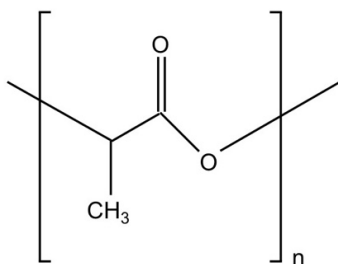
3.11.1 Termoplasti na osnovi polilaktične kisline (PLA)

Termoplasti na osnovi polilaktične kisline (PLA) so danes v inženirski praksi komercialno najbolj razširjeni biopolimeri. Sinteza PLA je večstopenjski proces, ki se začne s proizvodnjo mlečne kisline in konča z njegovo polimerizacijo. Mlečna kislina je šibka

karboksilna kislina s kemijsko formulo, $C_3H_6O_3$ in spada med alfavhidroksikarboksilne kisline, ker ima na prvem ogljikovem atomu ob karboksilni skupini vezano hidroksilno skupino. Mlečna kislina je kiralna in ima dva optična izomera. Ena je tako imenovana L-(+)-laktična kislina ali (S)-laktična kislina, druga pa je njena zrcalna podoba, D-(-)-laktična kislina ali (R)-laktična kislina. Večina komercialno dostopen PLA predstavlja PLA, sintetiziran iz monomerov L – laktične kisline (PLLA), **slika 3.11.1**. Surovino za proizvodnjo mlečne kisline predstavljajo enostavni sladkorji (glukoza, maltoza, laktoza, saharoza in deksroza), ki jih pridobimo iz stranskih produktov kmetijskih pridelkov (koruznega ali krompirjevega škroba, sladkorne pese ali trsa in tudi iz sirotke). Postopek sinteze PLA iz monomerov mlečne kisline tako poteka v več stopnjah, in sicer:

- 1) Hidroliza – v tej stopnji se vhodna surovina (na primer koruzni škrob) hidrolizira s kislino ali encimom in tako pretvori v glukozo.
- 2) Fermentacija – glukozo je nato podvržena fermentaciji z bakterijami, kot je *Lactobacillus acidophilus*, ki jo pretvorijo v mlečno kislino.
- 3) Stopenjska polimerizacija (polikondenzacija) – mlečna kislina se nato prečisti in podvrže polikondenzaciji. To je kemična reakcija, pri kateri se monomeri mlečne kisline združijo v dolge polimerne verige, ki tvorijo PLA.
- 4) Purifikacija – končni produkt se nato očisti in suši, da se odstranijo morebitne nečistoče, ki bi lahko vplivale na kakovost materiala.

Mehanske, toplotne in biorazgradne lastnosti komercialnega PLA so odvisne od molekulske mase, stopnje kristaliničnosti ter čistosti in relativne količine enantiomerov. PLA ima lahko delno kristalinično ali amorfno strukturo. Delež kristalne strukture v PLA je odvisen od postopka in pogojev sinteze, kot so temperatura, tlak in hitrost ohlajanja. Za doseganje visoke stopnje kristalnosti je treba uporabiti visoko stopnjo čistosti monomerov. Delno kristalinični PLLA ima temperaturo tališča med 160 in 185 °C in temperaturo steklastega prehoda v območju 50–65 °C. Kar zadeva mehanske lastnosti, je PLA običajno krhek z modulom elastičnosti v razponu od 2 do 5 GPa, natezno trdnostjo med 30 in 65 MPa ter deformacijo ob prelomu od 1 % do 7 %. Mehanske lastnosti PLA so tako primerljive z mehanskimi lastnostmi komercialnih termoplastov, narejenih iz fosilnih virov, kot na primer PP, PE, PET in PS. Iz PLA lahko izdelujemo izdelke z ekstrudiranjem, injekcijskim brizganjem in 3D-tiskom. Najpogosteje se uporablja za izdelavo embalaže, filamentov za 3D-tisk, medicinske pripomočke, igrače in kozmetične izdelke. PLA je biorazgradljiv v industrijskih kompostih v prisotnosti mikroorganizmov, kisika, vode in svetlobe v 45 dneh v skladu z mednarodnim standardom ISO 14855-1. Biorazgradnja je možna tudi na domačih kompostih, vendar poteka bistveno daljši čas.



Slika 3.11.1: Monomera PLA.

PLA je mogoče sintetizirati s popolnoma amorfno ali delno kristalinično strukturo, pri čemer je delež kristalinične strukture med 35 in 40 %. Na stopnjo kristaliničnosti vpliva delež L-laktične kisline. Če je njen delež v PLA nad 93 %, bo struktura PLA delno kristalinična. Če je delež L-laktične kisline med 50 in 93 %, pa bo struktura PLA vedno amorfna. Stopnja kristaliničnosti zelo vpliva na mehanske lastnosti PLA in tudi na sposobnost razgradnje s hidrolizo. Višja kot je stopnja kristaliničnosti, težja je razgradnja PLA s hidrolizo. Obenem pa večji delež kristaliničnosti vpliva na večjo trdnost in modul elastičnosti ter poslabša žilavost.

Dodatno je mogoče izboljšati mehanske lastnosti PLA z orientacijo makromolekulskih verig. Če se orientacija izvede pri nižjih temperaturah, dosežemo povečanje modula elastičnosti, ne da bi povečali delež kristaliničnosti. Običajno je temperatura steklastega prehoda komercialnih PLA od 50 °C do 80 °C ter temperatura tališča od 130 °C do 180 °C. Na stopnjo kristaliničnosti lahko pri PLA vplivamo tudi z dodatkom aditivov, ki tvorijo nukleacijska mesta (na primer titanov dioksid, kalcijev sulfat, natrijev stearat ...). Tako lahko lastnosti termoplasta na osnovi PLA zelo variirajo. Trdnost, trdoto in modul elastičnosti lahko spreminjamo v odvisnosti od stopnje kristaliničnosti, molekulske mase, kemijske sestave in procesnih parametrov. Za PLA s polikristalinično strukturo odlikujejo dobre mehanske lastnosti, ki so primerljive z lastnostmi tradicionalnih nebiorazgradljivih plastomerov (glej **tabelo 3.11.1**). Dodatno lahko mehanske lastnosti PLA še izboljšamo z dodatkom mikro- in nanopolnil v obliki delcev ali vlaken, pri čemer je smiselno izbrati polnilo, ki je tudi biorazgradljivo (naravna vlakna iz lana, jute, konpolje, kenafa, celuloze ...). Številne študije obravnavajo uporabo PLA kot matrice za izdelavo kompozitov, utrjenih z naravnimi vlakni (NFC – natural fiber composites). V zvezi s tem se je PLA izkazal za primerno matrico, ki pogosto kaže lastnosti, ki so primerljive, če ne celo višje kot pri običajnih plastomerih.

Dokazano je bilo, da je mogoče izdelati kompozit na osnovi PLA, utrjen z lanenimi vlaki, ki doseže do 50 % višjo natezno trdnost v primerjavi s podobnim kompozitom na osnovi PP ob enakem deležu lanenih vlaken (30 mas.%). Občutno se je pri tem izboljšala togost kompozita, katerega modul elastičnosti je dosegel 8,4 GPa v primerjavi s 3,4 GPa za neojačan PLA. Ob mehanskih lastnostih se je povečala tudi toplotna prevodnost kompozita. V zadnjih letih potekajo intenzivne raziskave na področju razvoja kompozitov, utrjenih s celuloznimi nanovlakni in nanoviskerji ter pridobljenih iz biomase. Rezultati raziskav so pokazali, da je mogoče mehanske lastnosti PLA znatno izboljšati že z dodatkom manjših vsebnosti celuloznih nanovlaken. Tako je znašala natezna trdnost kompozita, ki je vseboval samo 5 mas. % celuloznih nanovlaken, ekstrahiranih s kenafovo kašo 71 MPa v primerjavi z 51 MPa (nejojačan PLA). Modul elastičnosti se je pa povečal z 2,9 na 3,6 GPa. V **tabeli 3.11.1** je podana primerjava mehanskih in fizikalnih lastnosti PLA in drugih biopolimerov, z lastnostmi običajnih, tehničnih termoplastov.

Tabela 3.11.1: Primerjava mehanskih in fizikalnih lastnosti biopolimerov z lastnostmi običajnih termoplastov.

	Tip	T _m [°C]	T _g [°C]	r [g/cm ³]	E [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
Biopolimeri	PLA	130–180	40–80	1,24	2000–3000	62	9
	PHB	170–180	117	1,20–1,30	2200	32	4
	PGA	252	40	1,50–1,60	7600	117	13
	PCL	65	-60	1,07	190	15–18	>500
	PBAT	110–115	-30	1,25–1,27	52	-	>500
Običajni polimeri	PP	176	-10	0,91	1710	36,9	142
	HDPE	137	-100	0,96	1450	30	400
	LDPE	108	-100	0,918	130	10	450–810
	ABS	-	105	1,03	1790–3200	29,8–43	10–50
	PC	-	147	1,20–1,22	2000–2400	55–75	80–150
	PA66	258	47	1,15	3100	85	70

PLA se predeljuje z ekstrudiranjem, injekcijskim brizganjem, vlečenjem vlaken in filmov ter 3D-tiskom. Zaradi slabe temperaturne obstojnosti se PLA predeluje pri temperaturah med 185 in 190 °C, ki so malenkost nad temperaturo tališča. Med dolgotrajno izpostavljenostjo povišanim temperaturam zelo hitro pride do toplotne razgradnje PLA, ki se manifestira v cepitvi verig makromolekul in tvorbi laktida, posledica pa je zmanjšanje viskoznosti in elastičnosti taline. Tako je procesno okno predelave PLA in PLA-kompozitov zelo ozko, dodatno še nizke hitrosti kristalizacije zahtevajo daljše cikle pri injekcijskem brizganju. Temperaturno obstojnost in elastičnost taline ob ohranjanju nizke

viskoznosti je mogoče doseči z bolj široko porazdelitvijo molekulske mase. Predelavo pri nižjih temperaturah je mogoče doseči tudi z dodatkom plastifikatorjev, na primer nizkotemperaturnega PEG, polipropilen glikola ali maščobne kisline.

Dodatna literatura k temu poglavju

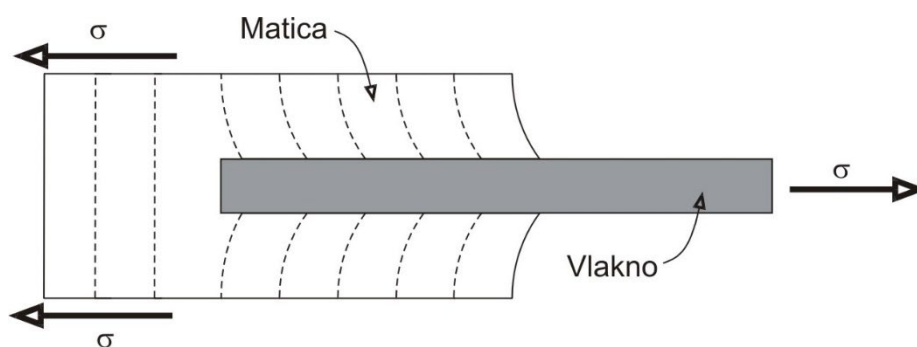
R. E. Cameron, A. Kamvari-Moghaddam: Synthetic bioresorbable polymers, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2012, str. 96–118.

F. Sarasini: Biocomposites for High-Performance Applications, Rome, Elsevier, 2017, str. 82–123.

S. Pilla: Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, New Jersey, John Wiley & Sons, 2011.

3.12 Kompoziti in načrtovanje njihovih lastnosti

Napetost, s katero je natezno obremenjena matica kompozita, utrjenega z vlakni (σ_0), se zaradi kemijske vezi na mejni površini matica/vlakno prenese na vlakno. Posledično se na tej mejni površini pojavi strižna napetost τ . Zaradi kemijske povezanosti na mejni površini in zaradi različnih modulov elastičnosti obeh faz (matice in vlaken) se deformacija matice spreminja s prečno oddaljenostjo od vlakna in tudi vzdolž vlakna (**slika 3.12.1**). Velikost napetosti, ki se pri tem prenese z matice na vlakno, je odvisna od jakosti kemijske vezi na mejni površini in od dolžine vlaken. Matica se v okolici vlakna strižno deformira, na koncih vlaken pa ni prenosa napetosti z matice na vlakna.



Slika 3.12.1: Prenos napetosti z matice na vlakno.

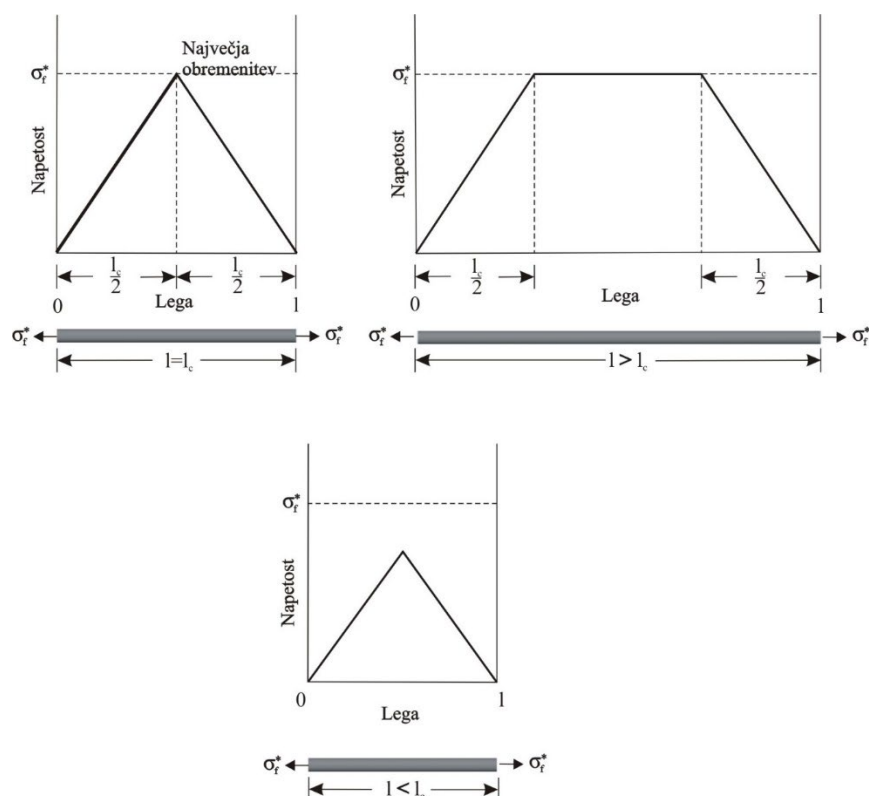
Napetost, ki se prenese z matice na vlakno, narašča z oddaljenostjo od koncev vlaken in doseže pri določeni oddaljenosti x najvišjo vrednost ($\sigma_{max} = \sigma_0$). Če je dolžina vlakna (l) enaka $2x$, je σ_{max} dosežena točno na polovici dolžine vlakna. Dolžino $l = 2x$ zato imenujemo kritična dolžina vlakna (L_c). Kritična dolžina je odvisna od premera vlaken ($d = 2r$), natezne trdnosti vlaken (σ_f) in od jakosti kemijske vezi na meji matica/vlakno oziroma od strižne trdnosti matice (τ_c), če privzamemo, da je jakost kemijske vezi na mejni

površini enaka ali celo večja od strižne trdnosti matice. Ob poznavanju teh parametrov lahko izračunamo kritično dolžino vlaken:

$$L_c = d \cdot \sigma_f / 2 \cdot \tau_c. \quad (3.12.1)$$

Če delujemo na kompozit s $\sigma = \sigma_f$ in je $l = L_c$, se doseže σ_f točno na sredini vlakna (**slika 3.12.2**). Z naraščanjem jakosti kemijske vezi narašča hitrost povečevanja napetosti na enoto dolžine vlakna oziroma se poveča kot α , kritična dolžina vlaken pa se skrajša. Če je $l > L_c$, postaja utrjanje z vlakni še uspešnejše, saj narašča dolžina segmenta vlakna, ki je obremenjeno z $\sigma = \sigma_f$. Nasprotno velja, da postaja utrjanje z vlakni manj uspešno, če je $l < L_c$, saj na nobenem segmentu dolžine vlakna ne dosežemo napetosti σ_f .

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



Slika 3.12.2: Porazdelitev napetosti po vlaknu v odvisnosti od dolžine vlaken in jakosti kemijske vezi.

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

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

3.12.1 Določitev lastnosti kompozita s kontinuirnimi vlakni, usmerjenimi v smeri delovanja zunanje sile – vzdolžna obremenitev

Oglejmo si najprej primer, kako lahko izračunamo trdnost in modul elastičnosti kompozita, utrjenega z dolgimi vlakni, ki so vsa usmerjena v smer, delovanja zunanje sile na kompozit (**slika 3.12.3a**). Izpeljava velja za pogoj, da sta sestavini trdno povezani (idealna kemijska vez na mejni površini), da imata enaki Poissonovi števili in da se obe sestavini oziroma kompozit pod vplivom zunanje sile raztegneta enako. Deformacije kompozita in obeh sestavin so v vzdolžni smeri enake (indeksi c, f in m pomenijo kompozit, vlakno in matico, v pa vzdolžno smer):

$$\varepsilon_{cv} = \varepsilon_f = \varepsilon_m = \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (3.12.2)$$

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

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f; \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m. \quad (3.12.3)$$

Obremenitev na kompozit se razdeli na vlakna in matico:

$$F_{cv} = F_f + F_m = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m. \quad (3.12.4)$$

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

$$\sigma_{cv} \cdot A_{cv} = [E_f \cdot A_f + E_m \cdot A_m] \cdot \varepsilon_{cv} = E_{cv} \cdot \varepsilon_{cv} \cdot A_{cv}, \quad (3.12.5)$$

iz te enačbe pa lahko izrazimo modul elastičnosti kompozita:

$$E_{cv} = \frac{\sigma_{cv}}{\varepsilon_{cv}} = E_f \cdot \frac{A_f}{A_{cv}} + E_m \cdot \frac{A_m}{A_{cv}}. \quad (3.12.6)$$

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

$$E_{cv} = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m = E_f \cdot V_f + E_m [1 - V_f], \quad (3.12.7)$$

kjer je $V_f + V_m = V_c = 1$ (V_f , V_m in V_c so prostorninski deleži vlaken, matice in kompozita). Enačba pove, da velja za modul elastičnosti kompozita E_c pri obremenitvi kompozita v smeri vlaken pravilo mešanic, tj. da je E_c odvisen od modula elastičnosti in prostorninskega deleža obeh sestavin (krivulja $e = \text{konst.}$ na **sliki 3.27**).

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

$$\sigma_{cv} = \sigma_f V_f + \sigma_m [1 - V_f]. \quad (3.12.8)$$

3.12.2 Določitev lastnosti kompozita s kontinuirnimi vlakni, usmerjenimi pravokotno na smeri delovanja zunanje sile – prečna obremenitev

V drugem primeru, pri obremenitvi kompozita v pravokotni smeri na vlakna (**slika 3.26b**), se mehanske lastnosti izračunajo po kriteriju enakih napetosti oziroma pravilu, ki velja za zaporedno vezane sestavine. V tem primeru je namreč v obeh sestavinah – vlaknih in matici – napetost enaka:

$$\sigma_m = \sigma_f = \sigma_{cv}, \quad (3.12.9)$$

razteg kompozita pa je enak vsoti raztegov sestavin:

$$\Delta b_c = \Delta b_m + \Delta b_f. \quad (3.12.10)$$

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

$$\varepsilon_{cp} = \frac{\Delta b_c}{b_c} = \frac{\Delta b_m}{b_c} + \frac{\Delta b_f}{b_c}. \quad (3.12.11)$$

Desno stran enačbe lahko preuredimo:

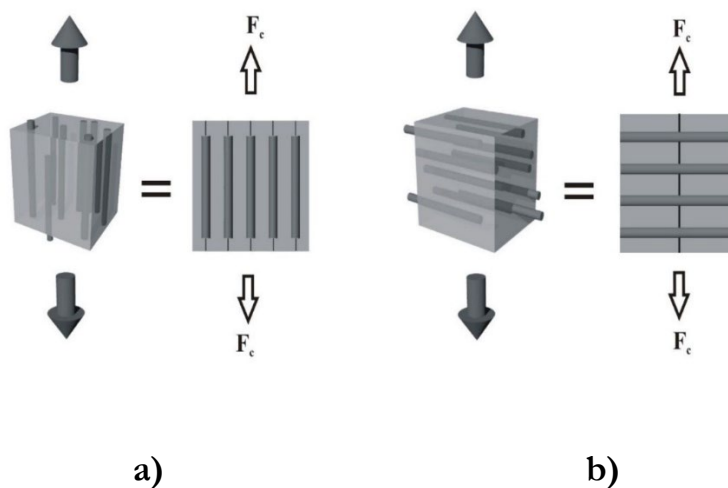
$$\varepsilon_{cp} = \frac{\Delta b_c}{b_c} = \frac{\Delta b_m}{b_m} \frac{b_m}{b_c} + \frac{\Delta b_f}{b_f} \frac{b_f}{b_c} = \varepsilon_m \frac{b_m}{b_c} + \varepsilon_f \frac{b_f}{b_c}. \quad (3.12.12)$$

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

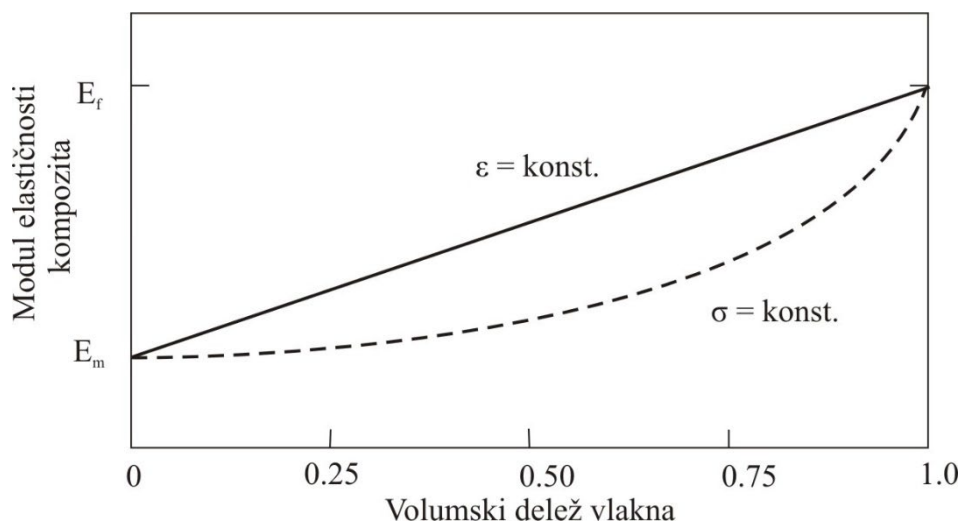
$$\varepsilon_{cp} = \varepsilon_f \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot (1 - V_f). \quad (3.12.13)$$

Z upoštevanjem Hookovega zakona dobimo za modul elastičnosti kompozita, obremenjenega v prečni smeri na vlakna, naslednji izraz (krivulja $s = \text{konst.}$ na **sliki 3.12.4**):

$$E_{cp} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot V_f + E_f \cdot (1 - V_f)}. \quad (3.12.14)$$



Slika 3.12.3: Vz dolžna oziroma vzporedna (a) in prečna oziroma zaporedna (b) obremenitev kompozita, utrjenega s kontinuirnimi vlakni.



Slika 3.12.4: Spreminjanje modula elastičnosti kompozita, utrjenega s kontinuirnimi vlakni, v odvisnosti od prostorninskega deleža vlaken pri vzdolžni ($\epsilon = \text{konst.}$) in prečni ($\sigma = \text{konst.}$) obremenitvi.

3.12.3 Primer izračuna potrebnega prostorninskega deleža vlaken v kompozitu s kontinuirnimi vlakni

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

Sedaj ugotovimo obe prostornini za primer kompozita, utrjenega z visokotrdnostnimi, krhkiimi vlakni in duktilno matico, ki se v plastičnem področju deformacijsko utrjuje (slika 3.12.4). Če tak kompozit obremenimo vzdolžno, je njegova trdnost podana z že znanim izrazom:

$$\sigma_c = \sigma_f V_{fu} + \sigma_m (1 - V_f). \quad (3.12.15)$$

Krivuljo σ - ϵ kompozita lahko razdelimo v dve območji (območje I in območje II). V prvem območju se vlakna in matica deformirajo elastično, zato je ta del krivulje linearen. Pri nadaljnjem naraščanju obremenitve se vlakna še vedno deformirajo elastično, matica pa plastično z deformacijskim utrjanjem. Krivulja σ - ϵ je zato v tem drugem področju še

vedno praktično linearna, vendar z zmanjšanim naklonom. V trenutku, ko so vlakna v kompozitu obremenjena do največje napetosti (σ_{fu}), pri kateri pride do zloma vlaken, deformiranih do ε_f je matica z natezno trdnostjo σ_{mu} obremenjena do napetosti σ_m in je trdnost kompozita podana z izrazom:

$$\sigma_c = \sigma_f V_{fu} + \sigma_m (1 - V_f), \quad (3.12.16)$$

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

$$\sigma_c = (1 - V_f) \sigma_{mu}, \quad (3.12.17)$$

ki je na **sliki 3.12.5** predstavljena s krivuljo C–D. Če pričakujemo utrditev kompozitnega materiala zaradi vlaken, mora veljati v trenutku porušitve vseh vlaken naslednji odnos:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \geq (1 - V_f) \sigma_{mu}. \quad (3.12.18)$$

Ko sta izraza na desni strani enačbe enaka, vsebuje kompozit najmanjši prostorninski delež vlaken. Na **sliki 3.12.5** je to v točki E, kjer se črti A–B in C–D sekata. Tako dobimo za najmanjši prostorninski delež vlaken izraz:

$$V_{min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m}{\sigma_{fu} + \sigma_{mu} - \sigma_m}. \quad (3.12.19)$$

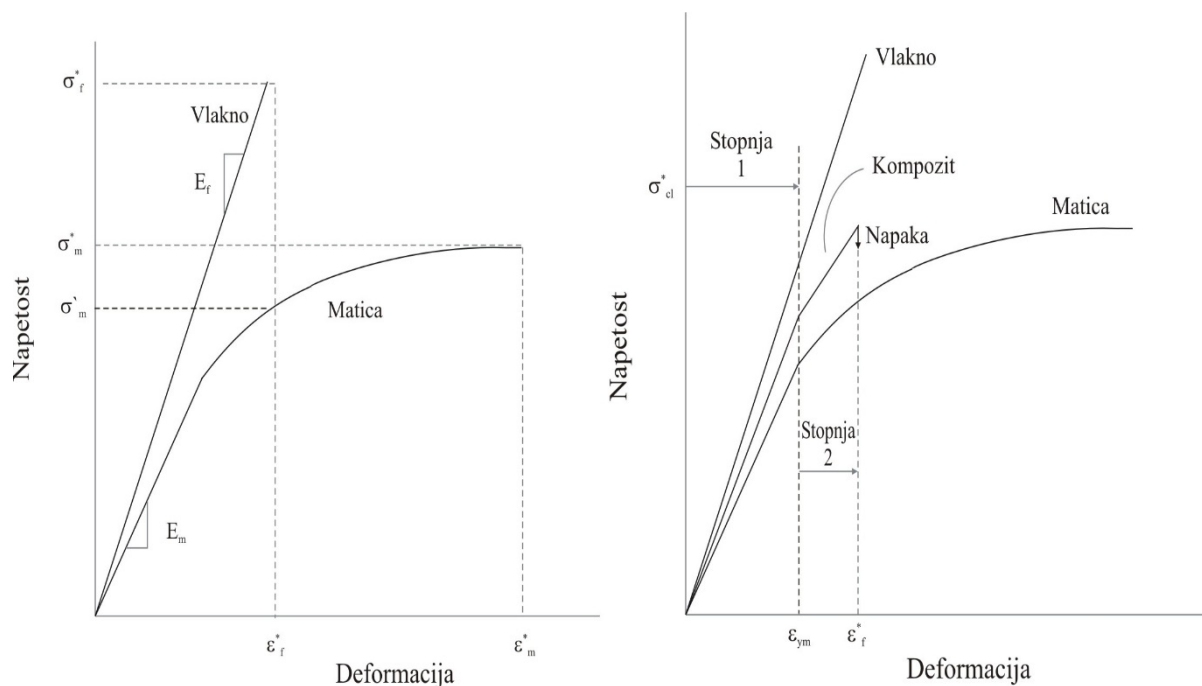
Vidimo, da se z naraščanjem trdnosti vlaken najmanjši prostorninski delež vlaken zmanjšuje. Ker je pri kritični prostornini trdnost kompozita enaka trdnosti nearmirane matice, velja za takšno situacijo:

$$\sigma_{fu} V_f + \sigma_m (1 - V_f) = \sigma_{mu} \quad (3.12.20)$$

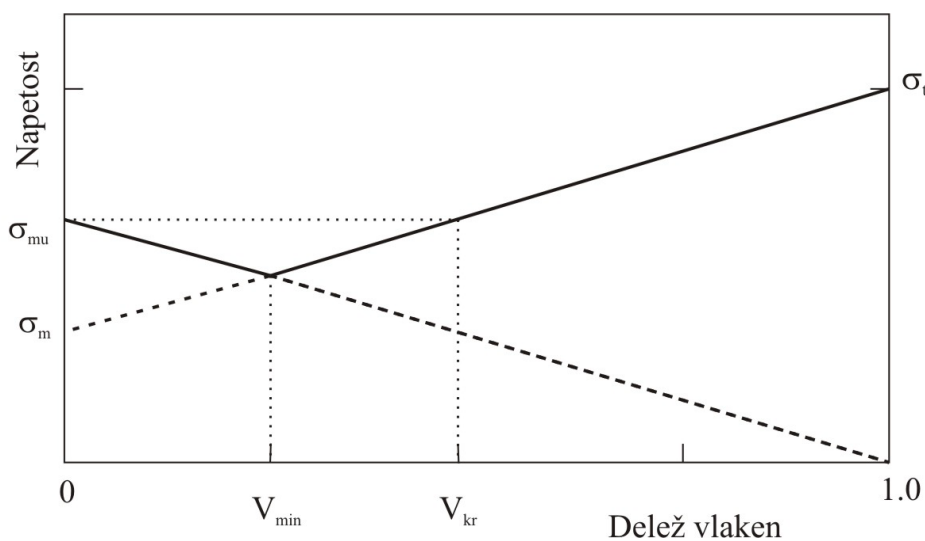
in dobimo kritično prostornino:

$$V_{kr} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m}{\sigma_{fu} - \sigma_m}. \quad (3.12.21)$$

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



Slika 3.12.4: Shematičen prikaz krivulje σ - ϵ za sestavini kompozita (a) in za kompozit (b).



Slika 3.12.5: Določitev najmanjšega in kritičnega deleža vlaken.

3.12.4 Kriterij izbire ustrezne matice

Dobra lastnost pravilno načrtovanih kompozitov pride do izraza pri pretrganju vlaken. Če tak kompozit obremenimo z napetostjo, ki preseže σ_{fu} nekaterih vlaken, ta počijo. Del elastične energije, ki se pri tem, ko vlakno počí, sprosti, se porabi za nastanek nove površine na vlaknih, višek pa omogoča širjenje razpoke. Naloga matic pri tem je, da s svojim plastičnim tečenjem absorbirajo (porabijo) višek energije in zadušijo širjenje. Energijska bilanca je zato eden od osnovnih kriterijev za načrtovanje primernih sestavin kompozita (izbira ustrezne matice za določena, izbrana visokotrnostna vlakna).

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

$$W_e = \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{2}. \quad (3.12.22)$$

Energija novonastalih površin je določena z izrazom:

$$W_p = 2\gamma A = \sigma_c^2 \frac{a_0}{E}, \quad (3.12.23)$$

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

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

Dodatna literatura k temu poglavju

- W. D. Callister: Materials Science and Engineering – an Introduction, 5th editon, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2000. str. S162–S203.
L. Kosec: Kompoziti, KZT, letnik 28, št. 1–2, str. 19–24, 1994.

Literatura

- [1] M. F. Ashby, D. R. Jones: Engineering Materials – An Introduction to their Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [2] M. F. Ashby: Materials Selection in Mechanical Design, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- [3] Askaland D. R. Askaland, The Science and Engineering of Materials, Springer US, New York, 1996.
- [4] P. W. Atkins, M. J. Frazer, M. J. Clugston, R. A. Y. Jones, Kemija: zakonitosti in uporaba, Tehnična založba Slovenije, Ljubljana, 1997.
- [5] M. W. Barsoum: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, Singapore, 1997.
- [6] R. J. Borg, G. D. Dienes: The Physical Chemistry of solid, Academic Press, New York, 1992.
- [7] W. D. Callister: Materials Science and Engineering – an Introduction, 5th editon, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [8] W. F. Smith: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York, 1986.
- [9] R. J. Young, P. A. Lovell: Introduction to Polymers, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [10] J. M. G. Cowie, V. Arrighi: Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [11] K. K. Chawla: Ceramic matrix composites, 2nd edition, Springer US, New York, 2003.
- [12] M. Flemming G., Ziegmann, S. Roth: Faserverbundbauweisen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [13] N. J. Mills: Plastics – Microstructure and Engineering Applications, Butterworh-Heinemann, third edition, London, 2005.
- [14] W. Krenkel: Ceramic matrix composites, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2008.
- [15] O. Schwarz: Kunststoffkunde, Vogel Buchverlag, 2. Auflage, Wurzburg, 1988.
- [16] Ullmann's Encyclopedia, Ullmann's Polymers and Plastics, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2016.
- [17] E. Arzt, D. S. Wilkinson: Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction; Acta metall., vol. 34, No. 10, 1893–1898, 1986;
- [18] E. Arzt, J. Rösler: The kinetics of dislocation climb over hard particles: Effects of an attractive particle – dislocation interaction; Acta metall., vol. 36, No. 4, 1053–1060, 1988.
- [19] J. Rösler, E. Arzt: A new model – based creep equation for dispersion strengthened materials; Acta metall., vol. 38, No. 4, 671–683, 1990.
- [20] M. S. Nagorka, C. G. Levi, G. E. Lucas, S. D. Ridder: The potential of rapid solidification in oxide - dispersion – strengthened copper alloy development; Mat. Sci. & Eng., A 142, 277–289, 1991.
- [21] G. P. Ivantsov: Temperaturnuye Pole Vokrug Sharoobraznogo Tsilindricheskogo i Igloobrazno go Kristalla Rastushchego v Pereokhlazhdennom Rasplave; Dokl. Akad. Nauk, SSSR, vol 58, No 4, 1947; 567–569.
- [22] M. Rühle: Dispersionshärtung metallischer Werkstoffe - Teil I; Z. Metallkde, B 1980.
- [23] M. Rühle: Zum technischen Stand der Dispersionshärtung - Teil I; Metall, 36, H 12, 1982.
- [24] H. Unckel: Entwicklung und Stand der Dispersionshärtung; Metall, 35, H 7, 1981.

- [25] E. Hornbogen, H. Warlimont: *Metallkunde, Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 4th edition, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2001.
- [26] W. Kurz, D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 4th edition, Michigan, 1998.
- [27] W. Kurz, R. Trivedi: *Rapid solidification processing and microstructure formation*; *Mat. Sci. & Eng.*, A 179/A 180, 46–51, 1994.
- [28] P.W. Atkins: *Physical Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
- [29] W. D. Callister: *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [30] D. Kolar: *Tehnična keramika*, I. in II. Knjiga, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
- [31] A. Kelly, N. H. Macmillan: *Strong Solids*, 3d edition, Clarendon Press, Oxford, England, 1986.
- [32] H. Oettel, H. Schumann, *Metallografie*, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [33] R. J. Borg, G.D. Dienes: *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press, New York, 1992.
- [34] M. Barsoum: *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, 1997.
- [35] W. E. Worrall: *Clays and ceramic raw materials*, 2nd edition, Elsevier 1986.
- [36] P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
- [37] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, M. Qian, *Light Alloys*, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [38] F. Zupanič, M. Steinacher, S. Žist, T. Bončina, *Microstructure and Properties of a Novel Al-Mg-Si Alloy AA 6086*, *Metals*, 11 (2021) 368.
- [39] J. Klemenc, S. Glodež, M. Steinacher, F. Zupanič, *LCF behaviour of high strength aluminium alloys AA 6110A and AA 6086*, *International Journal of Fatigue*, 177 (2023) 107971.
- [40] C. Leyens, M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [41] A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*, *Materials Today*, september 2003, str. 24–33.
- [42] J. Ren, et al., *Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review*, *International journal of hydrogen energy* 42, 2017, str. 289–311.
- [43] Y. Kojima, *Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers*, *International journal of hydrogen energy* 44, 2019, str. 18179–18192.
- [44] K. Otsuka, C. M. Wayman. in: *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge (1998) 9.
- [45] M. Y. Kao, S. Fariabi, P. E. Thoma, H. Ozkan, L. Cartz, *Shape Memory Materials and Phenomena – Fundamental Aspects and Applications*, *MRS vol. 246*, Pittsburgh, (1992) 225.
- [46] P. Tautzenberger: *Ingenieur-Werkstoffe 1* (1989) 61.
- [47] J. Perkins: *Mat.Sci.Eng.* 51 (1981) 181.
- [48] H. Scherngell: *Stability and Optimization of the Two-Way Effect in NiTi and CuAlNi Shape Memory Alloys*, doktorska disertacija, Montanistična univerza v Leobnu, Leoben, 2000.
- [49] D. Kyriacos, *High-Temperature Engineering Thermoplastics*, *Brydson's Plastics Materials*, 21, Elsevier, 2017, str. 545–615.
- [50] V. R. Sastri, *Fillers (Including Fibers Reinforcements), Plastics in Medical Devices*, 8, Elsevier, 2014, 173–213.
- [51] M. Žigon, *Uvod v polimere*, Ljubljana, 2009, 108–119.
- [52] W. D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering*, New York, John Wiley & Sons, 15, 2001, str. S162–S203.
- [53] V. R. Sastri, *High-Temperature Engineering Thermoplastics, Plastics in Medical Devices*, 8, Elsevier, 2014, 173–213.
- [54] F. R. Jones, *Handbook of Polymer-Fibre Composites*, 1994.
- [55] L. Kosec: *Kompoziti, KZT*, letnik 28, št. 1–2, str. 19–24, 1994.
- [56] R. E. Cameron, A. Kamvari-Moghaddam: *Synthetic bioresorbable polymers*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2012, str 96–118.
- [57] F. Sarasini: *Biocomposites for High-Performance Applications*, Rome, Elsevier, 2017, str. 82–123.
- [58] S. Pilla: *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2011.

SODOBNI INŽENIRSKI MATERIALI

IVAN ANŽEL, FRANC ZUPANIČ, MIHAEL BRUNČKO

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor, Slovenija
ivan.anzel@um.si, franc.zupanic@um.si, mihael.bruncko@um.si

Skripta, Sodobni inženirski materiali je kot temeljno študijsko gradivo namenjeno predvsem študentom 2. stopnje študijskih programov Strojništva, Gospodarskega inženirstva, Mehatronike in študentom Inženirsko oblikovanja izdelkov. Skripta je sestavljena iz treh poglavij: (i) Zgradba in izbira inženirskih materialov; (ii) Lastnosti inženirskih materialov; (iii) Primeri sodobnih inženirskih materialov. V prvem poglavju je obravnavana zgradba kovinskih, keramičnih, polimernih in kompozitnih materialov ter predstavljeni so kriteriji, ki omogočajo inženirjem glede na željeno kombinacijo lastnosti materialov, njihovo ustrezno izbiro za določeno aplikacijo. Drugo poglavje obravnava lastnosti sodobnih inženirskih materialov s poudarkom na poglobljenem študiju razlage korelacij med zgradbo, mikrostrukturo in lastnostmi. V zadnjem najobsežnejšem poglavju so predstavljeni izbrani primeri sodobnih inženirskih materialov, katerih uporaba v industrijski praksi dandanes zelo aktualna. Če naštejemo samo najbolj zanimive: disperzijsko utrjeni materiali, spominske zlitine, konstrukcijska keramika, materiali za shranjevanje vodika, hitrostrjeni kovinski materiali, sodobne aluminijeve zlitine, biopolimeri in še mnogi drugi.

Ključne besede:

sodobni inženirski
materiali,
zgradba,
mikrostruktura,
lastnosti,
izbira materialov

DOI
[https://doi.org/
10.18690/um.fs.1.2025](https://doi.org/10.18690/um.fs.1.2025)

ISBN
978-961-286-955-7

Keywords:
advanced engineering
materials,
structure,
microstructure,
properties,
material selection

ADVANCED ENGINEERING MATERIALS

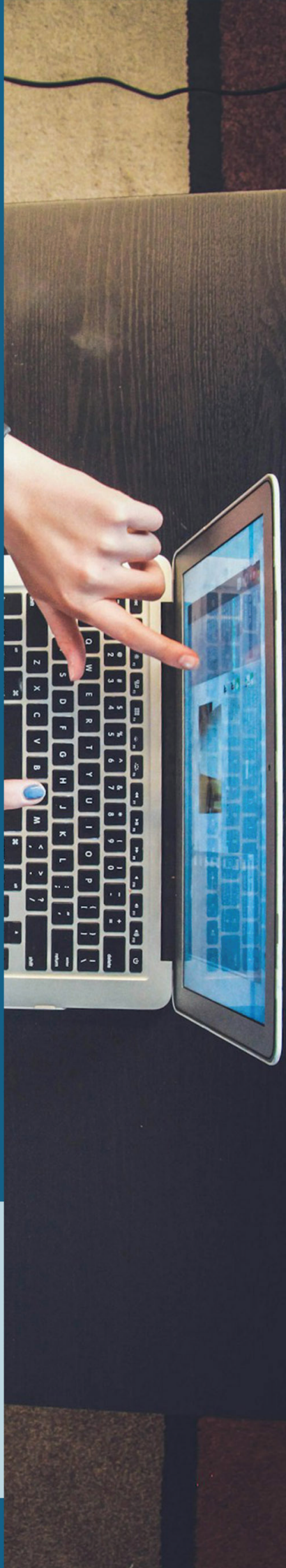
IVAN ANŽEL, FRANC ZUPANIČ, MIHAEL BRUNČKO

University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Maribor, Slovenia
ivan.anzel@um.si, franc.zupanic@um.si, mihael.bruncko@um.si

The script, Advanced Engineering Materials serves as a fundamental literature, primarily intended for students in master's study programs in Mechanical Engineering, Industrial Engineering, Mechatronics, and Product Design. The script is composed of three chapters: (i) Structure and Selection of Engineering Materials; (ii) Properties of Engineering Materials; (iii) Examples of Modern Engineering Materials. In the first chapter, the structure of metallic, ceramic, polymeric and composite materials is discussed, and criteria are presented that enable engineers to select appropriate materials for a specific application based on the desired combination of material properties. The second chapter addresses the properties of modern engineering materials with an emphasis on an in-depth study of the correlations between structure, microstructure, and properties. In the final and most extensive chapter, selected examples of modern engineering materials, whose application is currently very relevant in industrial practice, are presented. To name just the most interesting: dispersion-strengthened materials, shape memory alloys, engineering ceramics, hydrogen storage materials, rapidly solidified metallic materials, modern aluminium alloys, biopolymers, and many others.



University of Maribor Press



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo