

Nekovinski materiali

Ivan Anžel, Franc Zupanič, Mihael Brunčko



Univerzitetna založba
Univerze v Mariboru



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Nekovinski materiali

Avtorji

Ivan Anžel

Franc Zupanič

Mihael Brunčko

Junij 2025

Naslov <i>Title</i>	Nekovinski materiali <i>Non-Metallic 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>	Regina Fuchs-Godec (Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo) Lidija Fras Zemljič (Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo)
Lektoriranje <i>Language editing</i>	Špela Komac
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>	Abstract Rainbow, avtor: TianaZZ, pixabay.com, 2021
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, junij 2025
Dostopno na <i>Available at</i>	https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/979



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

Besedilo © Anžel, Zupanič, Brunčko (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/>

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

620.2(0.034.2)

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

Način dostopa (URL):

<https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/979>

ISBN 978-961-299-004-6 (PDF)

doi: 10.18690/um.fs.5.2025

COBISS.SI-ID 238838787

ISBN 978-961-299-004-6 (pdf)

DOI <https://doi.org/10.18690/um.fs.5.2025>

Cena Brezplačni izvod

Odgovorna oseba
založnika
For publisher

Prof. dr. Zdravko Kačič
rektor Univerze v Mariboru

Citiranje
Attribution

Anžel, I., Zupanič, F., Brunčko, M. (2025). *Nekovinski materiali*. Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba. doi: 10.18690/um.fs.5.2025

Kazalo

UVOD	1
POGLAVJE I: POLIMERNI MATERIALI	3
1.1 Uvod	5
1.2 Kemijske osnove	7
1.2.1 Osnovni pojmi	7
1.2.2 Nastanek polimernih verig	9
1.2.3 Stopnja polimerizacije	15
1.2.4 Delitev polimernih materialov	17
1.3 Zgradba polimernih materialov	19
1.3.1 Kemijske vezi	19
1.3.2 Zgradba polimerne verige	19
1.3.3 Struktura polimerov	21
1.3.4 Strukturne spremembe pri termoplastih	23
1.4 Lastnosti	28
1.4.1 Mehanske lastnosti polimernih materialov	28
1.4.2 Viskoelastičnost	33
1.4.3 Utrujanje in lom pri polimernih materialih	40
1.4.4 Vpliv okolja na lastnosti polimernih materialov	41
1.5 Vrste polimernih materialov	43
1.5.1 Termoplasti	43
1.5.2 Elastomeri	46
1.5.3 Duroplasti	50
Dodatna literatura k temu poglavju	52
POGLAVJE II: INŽENIRSKA KERAMIKA	55
2.1 Uvod	57
2.2 Zgradba keramike	58
2.2.1 Struktura keramike	58
2.2.2 Struktura ionske keramike	59
2.2.3 Struktura kovalentne keramike	61
2.2.4 Struktura kompozitne keramike	62
2.2.5 Realna kristalna zgradba keramike	63
2.3 Lastnosti keramike	64
2.3.1 Krhkost keramike	64
2.3.2 Plastičnost keramike	66
2.3.3 Določitev mehanskih lastnosti	68
2.3.4 Vpliv mikrostrukture na mehanske lastnosti	69
2.3.5 Izboljšanje mehanskih lastnosti	70
2.4 Tehnologije izdelave tehnične keramike	74
2.4.1 Izdelava in priprava prahu	75
2.4.2 Oblikovanje izdelka	76
2.4.3 Sintranje	78
2.4.3.1 Postopki sintranja	79
2.4.3.2 Gonilna sila sintranja	80
2.4.3.3 Model sintranja	81
2.4.4 Mikrostruktura keramike	84
2.5 Pregled keramičnih materialov	85

2.5.1	Konstruktivska keramika	86
2.5.1.1	Korundna keramika – Al_2O_3	86
2.5.1.2	ZrO_2 -keramika	87
2.5.1.3	MgO -keramika	88
2.5.1.4	SiC -keramika.....	88
2.5.1.5	Si_3N_4 -keramika	88
2.5.1.6	B_4C -keramika.....	89
2.5.2	Kompozitna keramika	89
2.5.3	Keramična stekla.....	92
2.5.3.1	Zgradba stekel.....	92
2.5.3.2	Premena $L \rightarrow S_{(\text{amorfno})}$	93
2.5.3.3	Devitrifikacija	94
2.5.3.4	Sestava stekel.....	94
2.5.3.5	Toplotna obdelava stekel.....	94
	Dodatna literatura k temu poglavju.....	96

POGLAVJE III: KOMPOZITNI MATERIALI.....97

3.1	Uvod	99
3.2	Zgradba kompozitov.....	100
3.2.1	Matica	100
3.2.2	Utrjevalna faza.....	101
3.2.3	Mejne površine.....	102
3.3	Lastnosti kompozitov	103
3.3.1	Kompoziti, utrjeni z velikimi delci.....	103
3.3.2	Kompoziti, utrjeni z majhnimi delci.....	103
3.3.3	Z vlakni utrjeni kompoziti.....	104
3.3.4	Vpliv orientacije in deleža vlaken na mehanske lastnosti.....	106
3.4	Vrste kompozitnih materialov	110
3.4.1	Kompoziti s polimerno matico (PMCs)	110
3.4.2	Kompoziti s kovinsko matico (MMCs)	112
3.5	Tehnologije izdelave.....	117
3.5.1	Izdelava kompozitov s keramično matico	117
3.5.3	Izdelava kompozitov s polimerno matico	123
	Dodatna literatura k temu poglavju.....	125

LITERATURA..... 127

Uvod

V skripti **Nekovinska gradiva** bodo študenti spoznali ključne vidike pomena nekovinskih materialov v sodobnem inženirstvu. Ti materiali so danes v številnih panogah nepogrešljivi pri načrtovanju in izdelavi izdelkov, v nekaterih primerih pa že popolnoma nadomeščajo kovine in zlitine. Kombinacija njihovih edinstvenih lastnosti omogoča razvoj tehnološko naprednih rešitev, ki so hkrati energetske učinkovite in prijazne do okolja. S študijskim gradivom **Nekovinski materiali** bodo študenti pridobili poglobljeno razumevanje o zgradbi, lastnostih in tehnologijah izdelave polimernih, keramičnih in kompozitnih materialov.

Skripta je kot temeljno študijsko gradivo namenjena zlasti študentom druge stopnje na študijskih programih Tehniškega varstva okolja, Strojništva, Gospodarskega inženirstva in Mehatronike ter študentom Inženirskega oblikovanja izdelkov. Skripta je sestavljena iz treh samostojnih poglavij:

- (i) Polimerni materiali,
- (ii) Keramični materiali,
- (iii) Kompozitni materiali.

Prvo poglavje obravnava kemijske osnove, zgradbo in lastnosti polimernih materialov. Sledi opis teh materialov, razvrščenih v tri osnovne skupine glede na njihove lastnosti in uporabo: termoplaste, duroplaste in elastomere. V drugem poglavju so predstavljeni keramični materiali s poudarkom na poglobljeni razlagi njihove zgradbe in lastnosti, obravnava pa tudi osnove tehnologije izdelave tehnične keramike. V sklepnem delu poglavja so tako kot pri polimernih materialih podrobneje predstavljene najpomembnejše vrste keramičnih materialov, in sicer konstrukcijska keramika, kompozitna keramika in keramična stekla. V zadnjem poglavju so obravnavani kompozitni materiali s poudarkom na razlagi njihove zgradbe in lastnosti. Opisane so tudi nekatere pomembnejše vrste kompozitnih materialov in tehnologije izdelave.

Avtorji se bralcem že vnaprej zahvaljujejo za njihove kritične pripombe in nasvete, ki bi lahko pripomogli k izboljšanju kakovosti tega študijskega gradiva.

Poglavje I: Polimerni materiali

- 1.1 Uvod
- 1.2 Kemijske osnove
- 1.3 Zgradba
- 1.4 Lastnosti
- 1.5 Vrste polimernih materialov

1.1 Uvod

Polimerni materiali so organske snovi, zgrajene iz polimerov, ki so verigam podobne makromolekule. Naravne polimerne materiale je človek uporabljal že v starih časih v obliki tekstilnih, lesnih in usnjenih izdelkov. Danes je večina polimernih materialov, ki jih uporablja človek, umetno pridobljenih in med najpomembnejše prištevamo plaste (termoplaste in duroplaste), ki jih imenujemo tudi plastične mase, in elastomere. Ti materiali vsebujejo poleg polimerov še razne dodatke – aditive (barvila, mehčala, stabilizatorje), ki omogočajo doseganje želenih lastnosti [1, 2].

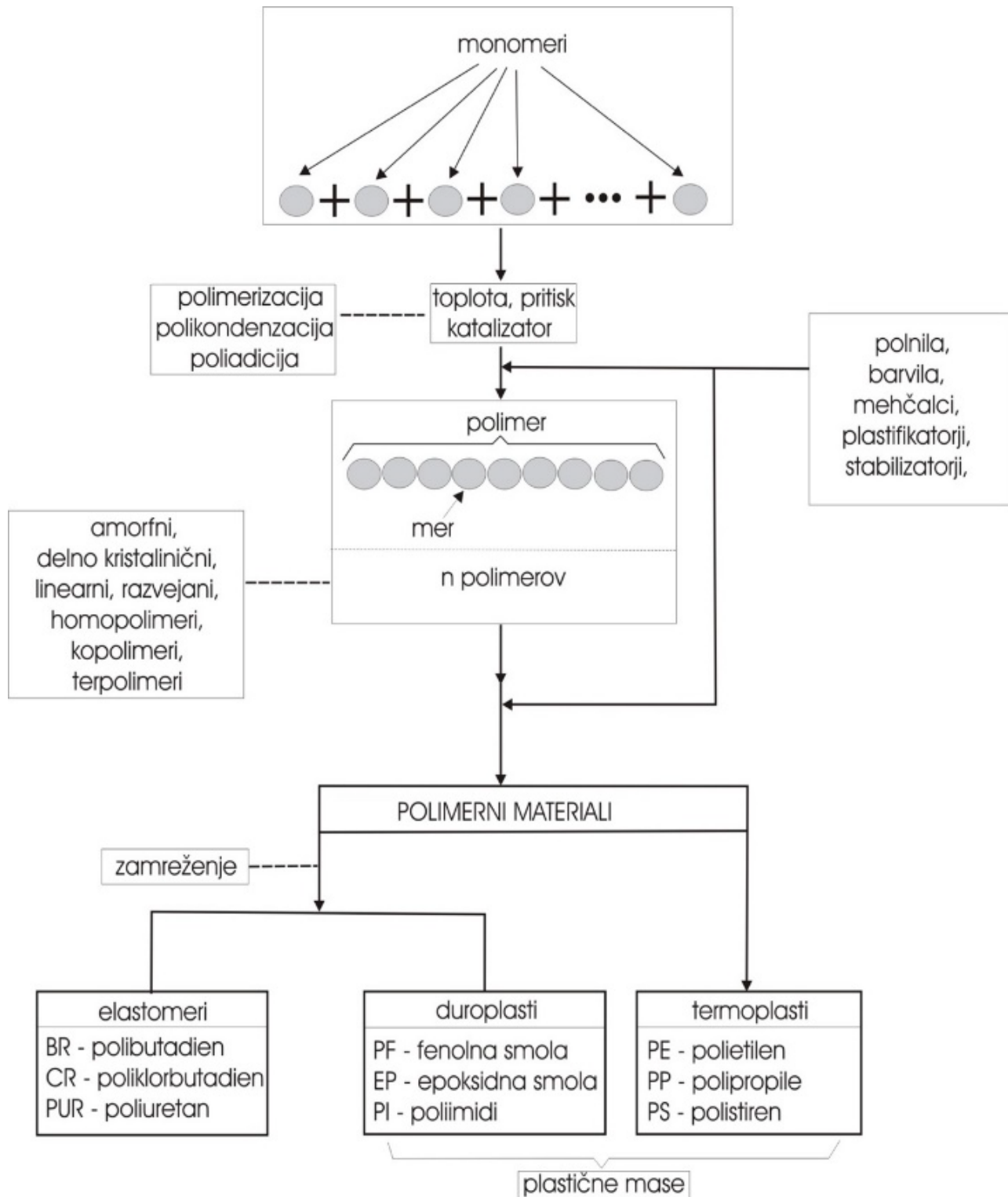
Izraz *polimer* je grškega izvora ter je nastal z združitvijo besed *πολυ* (*poli* – veliko) in *μέρος* (*meros* – del). Prvi ga je že leta 1833 uporabil švedski kemik Jöns Jacob Berzelius za spojine, ki se pri enaki kemijski sestavi razlikujejo po molekulski masi. Do začetka 20. stoletja je prevladovalo mnenje, da so polimeri snovi, v katerih so s sekundarnimi vezmi linearno ali ciklično povezane majhne molekule. Razprave o zgradbi polimerov so med znanstveniki potekale vse do leta 1924, ko je nemški kemik Hermann Staudinger uvedel pojem *makromolekula* [1]. Postavil je teorijo o visokomolekularnih spojinah – makromolekulah oziroma polimerih, ki nastanejo tako, da se s kovalentnimi kemijskimi vezmi med seboj poveže veliko nizkomolekularnih spojin (monomerov). Opisal je tudi strukturo polistirena, polioksimetilena in *cis*-1,4-poliizoprena ter za znanstveni prispevek na področju kemije leta 1953 prejel Nobelovo nagrado. Do leta 1930 je bilo nato potrjeno, da so v naravi najpomembnejše spojine, kot so beljakovine, nukleinske kisline, škrob, celuloza in naravni kavčuk, prav tako makromolekule. Sledilo je obdobje, v katerem je ameriški znanstvenik Paul Flory pojasnil mehanizem verižne polimerizacije, italijanski znanstvenik Giulio Natta pa je ob uporabi specifičnih organometalnih katalizatorjev, ki jih je odkril nemški kemik Karl Ziegler, izvedel niz stereospecifičnih polimerizacij in tako potrdil koordinativni mehanizem teh reakcij ter določil prostorske strukture nastalih polimerov. Sočasno z odkrivanjem struktur in postopkov sinteze makromolekul se je razvijala tudi teorija o njihovi statistični naravi. Ta je nakazala možnost obstoja

različnih prostorskih oblik makromolekul kot posledice rotacije okoli kemijskih vezi med ogljikovimi atomi, obstoja povprečnih molekulskih mas zaradi različnega števila ponavljajočih se enot, obstoja konformacijskih izomerov in obstoja reverzibilnih deformacij. Zato si lahko poenostavljeno makromolekule predstavljamo kot dolge, tanke vrvice različnih dolžin, ki imajo sposobnost, da nenehno menjujejo svojo obliko.

V današnjem času z izrazom *polimer* zajamemo vse sintetično izdelane in modificirane naravne makromolekule, iz katerih so zgrajeni številni naravni, tradicionalni in sodobni inženirski materiali. Polimerni materiali se uporabljajo na različnih področjih: v gradbeništvu, avtomobilski, elektro- in živilski industriji, v proizvodnji gospodinjskih aparatov, za športne rekvizite, otroška igrala itd. Pogosto se uporabljajo v kompozitnih materialih, tako za **vlakna** kot za **matice** (mnoga kemijska vlakna so iz enakega materiala kot plastične mase, a imajo zaradi izrazite urejenosti molekul posebne fizikalne lastnosti). Največ se polimerni materiali uporabljajo za izdelavo embalaže. Tako imenovani **velikotonažni** polimerni materiali so običajno odporni proti degradaciji, imajo majhno trdnost in togost ter niso primerni za uporabo pri visokih temperaturah. So sorazmerno poceni in jih je brez težav mogoče oblikovati v različne oblike (od plastičnih vrečk do zahtevnejših tehničnih delov). **Inženirski** polimerni materiali so narejeni tako, da imajo večjo trdnost in ohranijo boljše lastnosti tudi pri višjih temperaturah. Tako lahko nekateri od teh materialov ohranijo svoje lastnosti tudi do temperatur okoli 400 °C, drugi (po navadi v obliki vlaken) pa imajo trdnost večjo celo od standardnih konstrukcijskih jekel. Ti materiali se izdelujejo v manjših količinah in so pogosto zelo dragi. Poleg tega se posamezni polimerni materiali običajno odlikujejo še s posebnimi lastnostmi [2]. **Politetrafluoroetilen (PTFE)**; mnoge tovarne po svetu ga proizvajajo pod različnimi trgovskimi imeni, od katerih je najbolj poznano **teflon**) ima na primer majhen koeficient trenja in se uporablja (tudi zaradi visoke temperaturne obstojnosti) za prevleke kuhinjskih posod, da se jedi ne oprimejo podlage. Nekateri, npr. **polimetilmetakrilat (PMMA)**; s trgovskim imenom **pleksisteklo**), so prozorni in jih lahko

uporabljamo namesto stekla. Čeprav je večina polimernih materialov izolatorjev, poznamo tudi takšne (npr. poliacetilen, polifenilen), ki so električno

prevodni. Številni polimerni materiali so tudi dobro odporni proti kemikalijam.



Slika 1.1: Shema nastanka polimernih materialov in njihova delitev

Osnovna terminologija na področju polimerov

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 s pojmom **polimer** pogosto imenujemo tudi snov, ki vsebuje veliko makromolekul in je reakcijski produkt **polimerizacije**. Toda tako pridobljeni **polimerizati** se redko uporabljajo kot materiali za tehnične namene. Za doseganje želenih lastnosti namreč polimerizatom že med izdelavo dodajamo razne nizkomolekulske dodatke (polnila, barvila, mehčala) in šele tako dobimo **polimerni material** (slika 1.1) [2]. Torej je treba pojma **polimer** in **polimerni material** ločiti. Polimere, ki so sestavljeni iz makromolekul, pa najdemo tudi v naravi. Od organskih spojin so to kavčuk, naravne smole, celuloza, lignin, polisaharidi, škrob, beljakovine, nukleinske kisline, torej snovi, ki tvorijo osnovo rastlinskega in živalskega sveta. V anorganskem svetu spadajo k polimerom nekateri zelo pomembni oksidi (npr. silicijev in aluminijev oksid) ter mnogi naravni minerali (npr. glina), ki imajo veliko uporabno vrednost.

Polimerni materiali so po sestavi lahko **homogeni** ali **kompozitni**, po stopnji urejenosti strukture pa ločimo **amorfne**, **delno kristalinične** in **kristalne** polimerne materiale. Glede na obnašanje v pogojih predelave delimo polimerne materiale na **duroplaste**, **termoplaste** in **elastomere**. Duroplaste in termoplaste imenujemo s skupnim imenom tudi **polioplasti**, v vsakdanjem življenju pa se pojavljata tudi pojma **plastika** oziroma **plastične mase**. Ko navajamo takšno delitev polimernih materialov,

moramo ločiti elastomere od **gum**. Čeprav so eni in drugi elastični, so gume vulkanizirane, elastomeri pa niso vsi vulkanizirani. Čeprav takšna terminologija ni popolnoma dosledna, je danes že vsesplošno uporabljena.

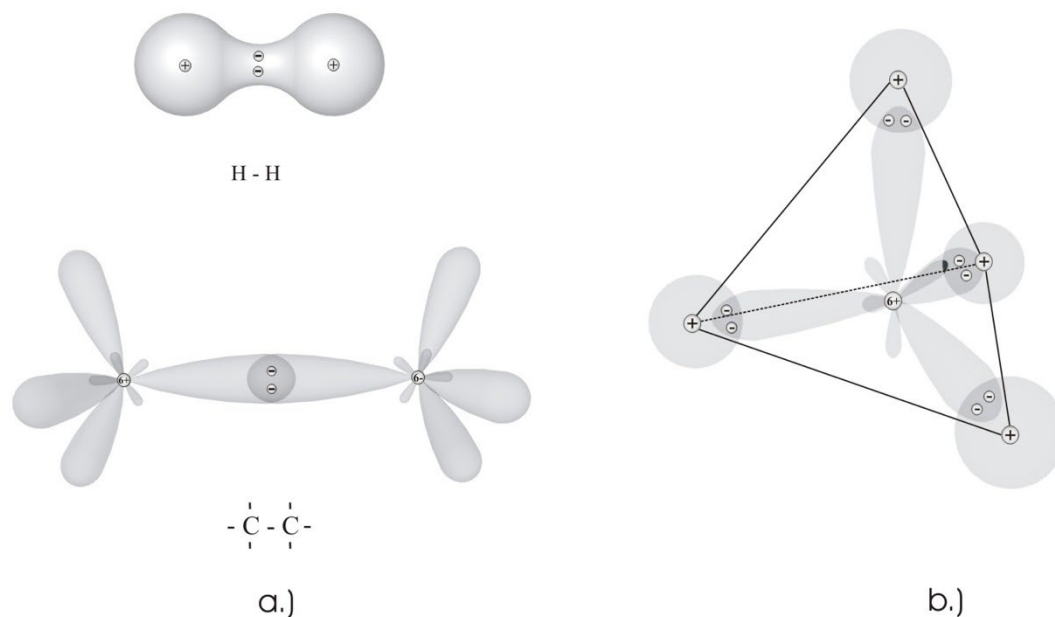
1.2 Kemijske osnove

1.2.1 Osnovni pojmi

Molekule so najmanjši delci spojine, sestavljeni iz dveh ali več atomov, ki so povezani z atomsko vezjo. V splošnem so molekule zelo stabilne in kažejo majhno pripravljenost povezovanja z drugimi molekulami.

Molekule z velikim številom atomov imenujemo **makromolekule – polimeri**. Dejanska velikost makromolekul je kljub velikemu številu atomov, ki jih vsebujejo, še vedno zelo majhna. Tako makromolekula s približno 50 000 C-atomi v dolžino meri komaj nekaj mikrometrov ($\sim 5 \mu\text{m}$). Makromolekule se nahajajo v naravi, lahko pa jih ustvarimo tudi sintetično. Polimeri imajo popolnoma drugačne lastnosti kot maloatomne molekule (**monomeri**), iz katerih so nastale. Na primer: iz plinastega etilena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) kot monomera nastane polietilen ($[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$), ki je v trdnem agregatnem stanju. Takšno kemijsko spajanje monomerov v polimer z reakcijo **multiple** vezi (dvojne, trojne vezi) imenujemo **polimerizacija**.

Osnovo za polimerne materiale predstavlja (razen v redkih izjemah) sposobnost ogljikovih atomov, da tvorijo kovalentne vezi (slika 1.2). V nasprotju z ionsko kemijsko vezjo, kjer pride do sprejemanja in oddajanja valenčnih elektronov, se pri kovalentni vezi s tvorbo skupnih elektronskih parov doseže stabilna elektronska konfiguracija žlahtnih plinov [2].

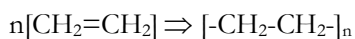


Slika 1.2: a) Kovalentna vez pri vodiku in ogljiku; b) zgradba metana (CH₄)

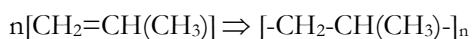
V molekulah so lahko ogljikovi atomi med seboj povezani z enojno, dvojno ali trojno kovalentno vezjo. Spojine z enojno vezjo imenujemo **nasičene**, spojine z dvojno ali trojno vezjo pa **nenasičene**. Nasičeni **ogljikovodiki** (spojine, katerih molekule so sestavljene v glavnem iz C in H) niso reaktivne spojine (sem spadajo na primer **alkani** oziroma parafini z empirično formulo C_nH_{2n+2}) in jih ne moremo uporabiti za sintezo polimerov. Nasprotno so nenasičeni ogljikovodiki reaktivni in predstavljajo monomere za sintezo polimerov (**alkeni** z dvojno vezjo med ogljikovimi atomi C=C in empirično formulo C_nH_{2n}; **alkini** s trojno vezjo med ogljikovimi atomi in empirično formulo C_nH_{2n-2}) [2].

Primeri polimerizacije alkenov:

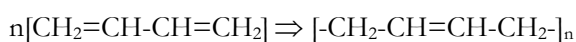
eten (etilen) ⇒ polietilen:



propen (propilen) ⇒ polipropilen:

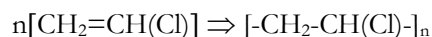
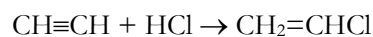


buten (butilen) ⇒ polibutadien (sintetični kavčuk):

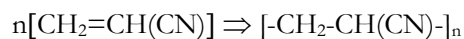


Primeri polimerizacije alkinov:

etin + vodikov klorid → kloroeten (vinilklorid) ⇒ polivinilklorid

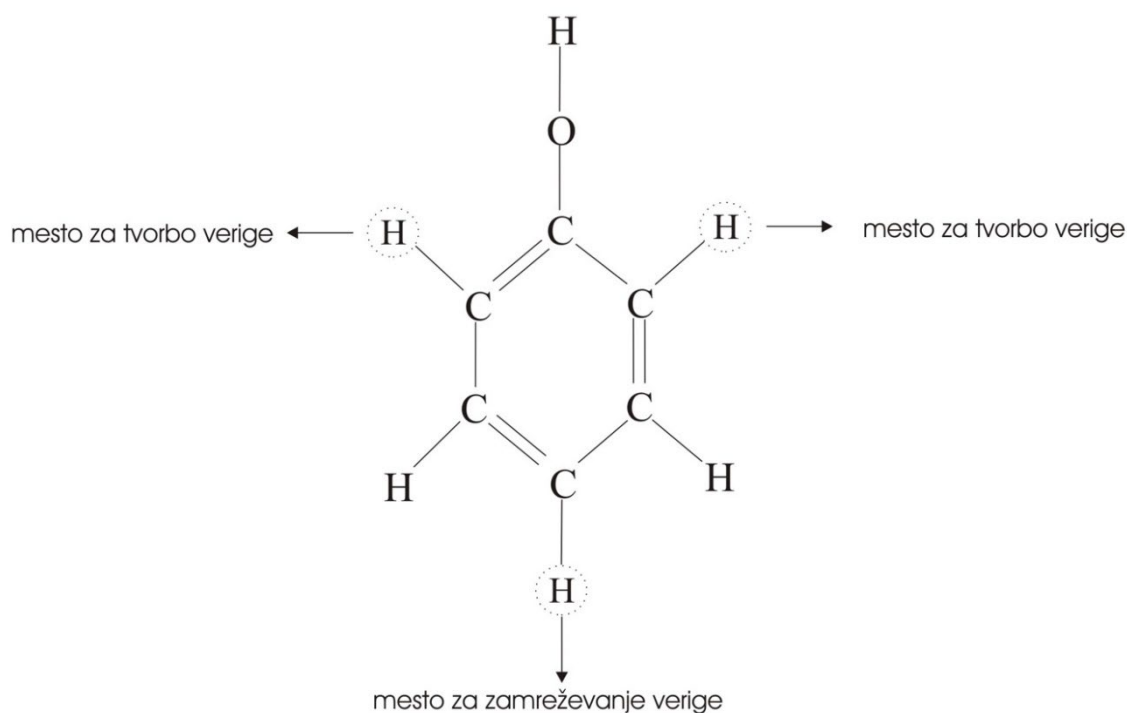


etin + vodikov cianid → akrilonitril ⇒ poliakrilonitril



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) [2].

Polimeri lahko nastanejo tudi tako, da posamezni atomi oziroma atomske skupine ene molekule reagirajo z atomi oziroma atomskimi skupinami druge molekule (**poliadicija**, **polikondenzacija**). Tiste atome oziroma skupine atomov znotraj molekul, ki lahko reagirajo z drugimi molekulami, imenujemo **funkcionalna skupina** [2]. Torej je **monomer** tudi tista molekula z majhnim številom atomov, ki se lahko z reakcijami prek funkcionalnih skupin povezuje z drugimi monomeri v



Slika 1.3: Funkcionalnost molekule fenola

makromolekulo. **Funkcionalnost** je število mest, na katerih se lahko na ponavljajočo se enoto – *mer* vežejo nove molekule. Masa mera je primerljiva z maso molekule monomera. Tudi po svoji strukturi je mer blizu molekuli izhodnega monomera, ni pa identičen. Pri povezovanju monomerov v polimer pride namreč do prerazporeditve elektronske gostote v molekulah monomera, kar omogoči nastanek kovalentne vezi. Pogosto se v procesu polimerizacije dogajajo tudi takšne spremembe, ki vplivajo na strukturo mera. Tako se lahko na primer zgodi, da se samo del molekule monomera uporabi kot mer, ali pa se molekule različnih monomerov združijo v mer [2].

Primer etilena $[-CH_2-CH_2-]_n$

Na vsak C-atom se lahko veže nov monomer etilena. Zato je etilen **bifunkcionalen** in lahko tvori samo *verige*. Če pa obstajajo tri ali več mest, kjer se lahko pripnejo nove molekule (npr. v benzenovem obroču jih je šest, toliko kot je ogljikovih atomov), pa se lahko tvori tudi **tridimenzionalna mreža**.

Primer fenola

Molekule fenola imajo zgradbo, ki je prikazana na sliki 1.3. Te molekule se lahko povežejo, če

zamenjamo iz benzenovega obroča vodikov atom, da sodeluje pri reakciji kondenzacije (glej naslednje poglavje!).

Vodikovi atomi so na voljo za odcepitev na petih mestih (ogliščih), medtem ko je vodikov atom, ki je vezan v -OH-skupini, premočno vezan v obroč. Tri mesta, ki so obkrožena, so najbolj reaktivna. Zato je učinkovita funkcionalnost fenola tri. Dve reakcijski mesti sta primerni za tvorbo verige, tretje pa omogoča tudi zamreženje verig (duroplast).

1.2.2 Nastanek polimernih verig

Polimerizacija predstavlja povezovanje monomerov v polimerne verige in je mogoča takrat, ko so molekule nenasičene ali ko vsebujejo reakcijsko sposobne funkcionalne skupine. Takšne reaktivne molekule (monomeri) predstavljajo osnovne gradnike polimera oziroma njegovo ponavljajočo se enoto. Od kemijske sestave je odvisen tudi način povezovanja monomerov v polimerne verige oziroma potek kemijskih reakcij [2]. Vendar je treba omeniti, da lastnosti polimernih materialov niso toliko odvisne od načina povezovanja monomerov oziroma vrste kemijske reakcije, temveč zlasti od končne oblike polimerne verige.

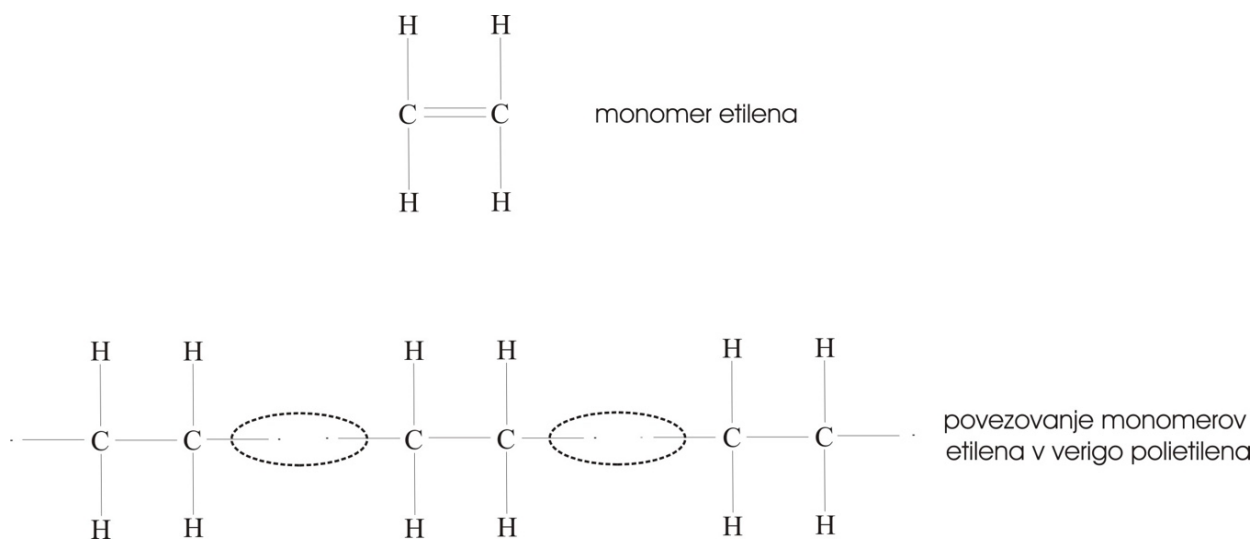
Na osnovi primerjave kemijske formule makromolekule s kemijsko formulo monomera(-ov), iz katerega(-ih) nastane, ločimo dve vrsti polimerizacije: **polikondenzacijo** in **poliadicijo**. Pri polikondenzaciji se tvorijo makromolekule, katerih ponavljajoče se enote vsebujejo manj atomov kot monomeri, iz katerih so nastale. To je posledica sproščanja stranskih produktov (npr. H_2O , HCl) pri kemijski reakciji. Nasprotno je poliadicija vrsta polimerizacije, kjer nastanejo makromolekule s ponavljajočimi se enotami, ki imajo identično število atomov kot monomeri, iz katerih nastanejo. Glede na mehanizem poteka lahko polimerizacijske procese razdelimo na **stopenjsko polimerizacijo** in **verižno polimerizacijo**. Pri stopenjski polimerizaciji raste polimerna veriga postopno z reakcijami med poljubnimi molekulskimi zvrstmi (monomeri, dimeri, trimeri itd.), pri verižni polimerizaciji pa poteka rast makromolekul le z reakcijo med monomerom in reaktivnim koncem rastoče polimerne verige.

Pri poliadiciji z verižnim mehanizmom se lahko monomeri, ki vsebujejo dvojne vezi, povezujejo v dolge polimere. Pri takšnih nenasičenih molekulah se

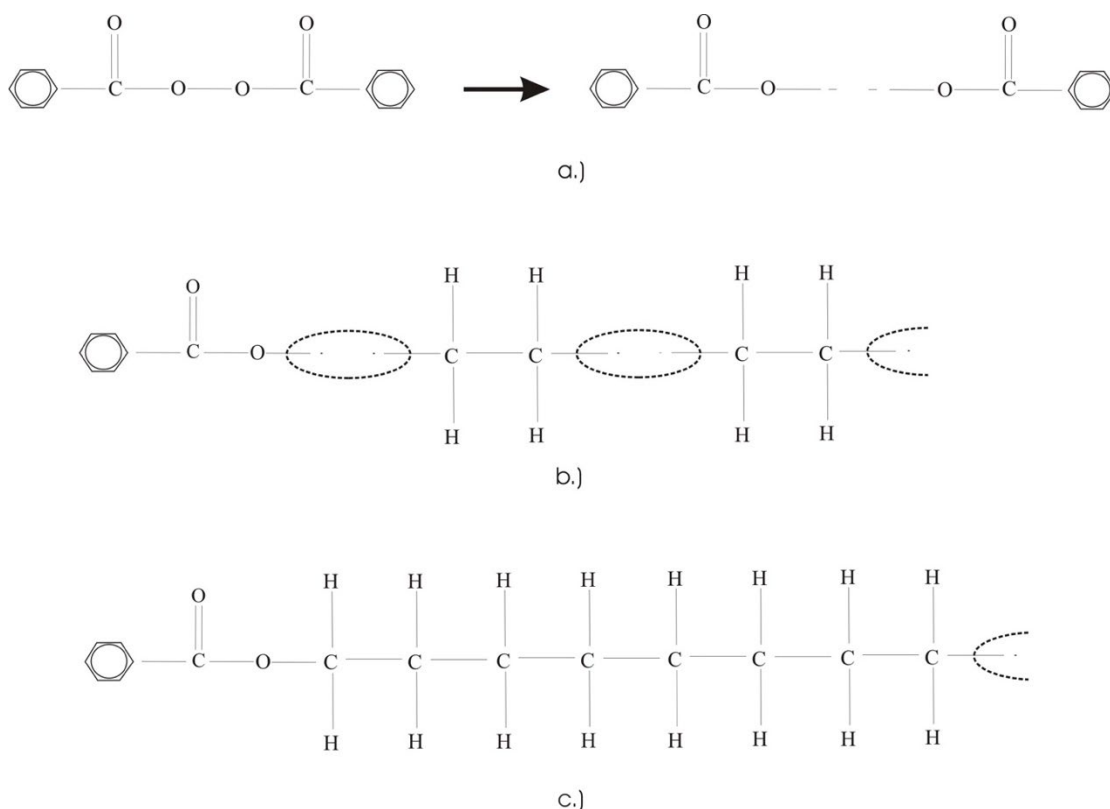
pri ustreznih pogojih (temperatura, tlak, katalizator) dvojna vez med ogljikovima atomoma razklene in nadomesti jo enojna kovalentna vez. Konci monomerov postanejo na ta način **prosti radikali**, kar pomeni, da ima vsak atom ogljika neparni elektron, s pomočjo katerega lahko tvori vez s prostimi radikali drugih monomerov. S povezovanjem monomerov nastaja veriga in reakcijo imenujemo **verižna polimerizacija**. Tipični primeri polimerizatov so polietilen, polipropilen in polistiren [2].

Primer tvorbe polietilena

Z verižno polimerizacijo se iz molekul etilena tvori najbolj uporabljan polimer polietilen (PE). Nastaja iz plina etilena, ki ima kemijsko formulo C_2H_4 . Ogljikova atoma sta v etilenu povezana z dvojno kovalentno vezjo. Torej vsak ogljikov atom deli dva svoja elektrona z drugim ogljikovim atomom, na vsak ogljikov atom pa sta vezana še dva atoma vodika (slika 1.4). Med verižno reakcijo se nenasičena dvojna vez v monomeru razklene in nastanejo aktivna mesta, ki privlačijo nove monomere.



Slika 1.4: Verižna reakcija za nastanek PE iz molekul etilena

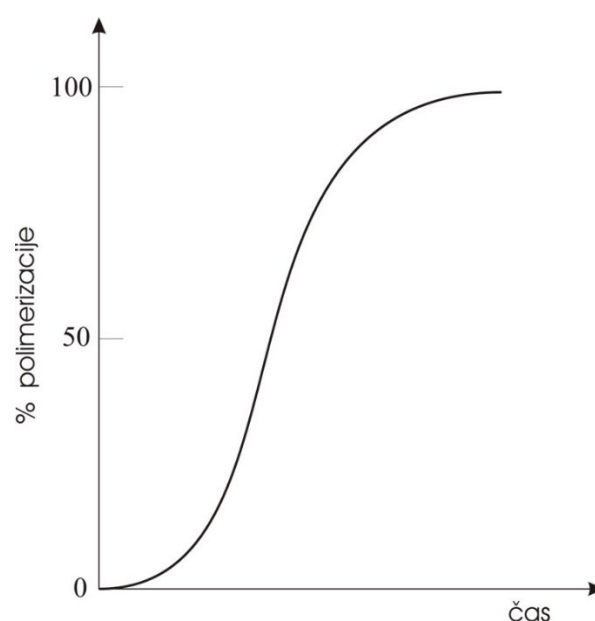


Slika 1.5: Inicijacija rasti verige PE; a) nastanek prostih radikalov iniciatorja (benzoiiperoksida); b) vezava mera na iniciator in nastanek reaktivnega mesta na meru, c) vezava ponavljajočih se enot in rast verige

Za začetek procesa rasti verige (**inicijacija verižne polimerizacije**) dodamo monomerom **iniciator** (slika 1.5), ki se veže na reaktivno mesto na monomeru (na aktivni ogljikov atom). Zato se v monomeru reaktivno mesto prenese na drugi ogljikov atom in veriga lahko začne rasti tako, da se druga ponavljajoča se enota monomera veže na to novo reaktivno mesto. Ta proces se nadaljuje, dokler ne nastane dolga veriga. Ker iniciatorji – ki so po navadi peroksidi – reagirajo tudi drug z drugim, je njihova življenjska doba – reakcijski čas – razmeroma kratka. Pogost iniciator je benzoiiperoksid (slika 1.5). Ko je veriga iniciirana, se začne njena rast. Hitrost **rasti verige** in celotna hitrost polimerizacije sta na začetku majhni, pozneje pa se močno povečata. Takrat se monomeri vežejo na verigo z veliko hitrostjo (npr. tisoč adicij na sekundo). Kot je razvidno s slike 1.6, pa začne hitrost reakcije po določenem času upadati, kar je posledica daljših difuzijskih poti, ki so potrebne, da monomer (difuzija) doseže aktivna mesta.

Verižna polimerizacija se lahko zaključi (**terminacija**) na dva načina. Pri prvem (slika 1.7) se konca dveh verig, ki rasteta, stakneta skupaj

(reagirata). Pri tem mehanizmu (**kombinacija**) dobimo iz dveh krajših verig eno dolgo. Pri drugem mehanizmu (**disproporcionacija**) pa aktivni konec ene rastoče verige pridobi vodikov atom iz druge verige, v kateri se zato ustvari dvojna vez. Dobimo konca dveh krajših verig.



Slika 1.6: Spreminjanje hitrosti polimerizacije v odvisnosti od časa

Primer določitve potrebne količine iniciatorja za izdelavo polietilena

Izračunajmo potrebno količino benzoilperoksida (BPO) za proizvodnjo 1 kg polietilena z molsko maso 200.000 g/mol, če se verige zaključijo z mehanizmom kombinacije. Učinkovitost BPO je 20 %.

Za 100-odstotno učinkovitost je potrebna ena molekula BPO za vsako polietilensko verigo (en prosti radikal iniciira eno verigo, drugi prosti radikal drugo verigo in obe se potem s kombinacijo združita v eno večjo).

Ker je molska masa etilena 28 g/mol ($2 \cdot C + 4 \cdot H = 2 \cdot 12 + 4 \cdot 1$ g/mol), je v verigi polietilena z maso 200.000 g/mol 7143 merov etilena (200.000 g/mol / 28 g/mol).

V 1 kg polietilena pa imamo:

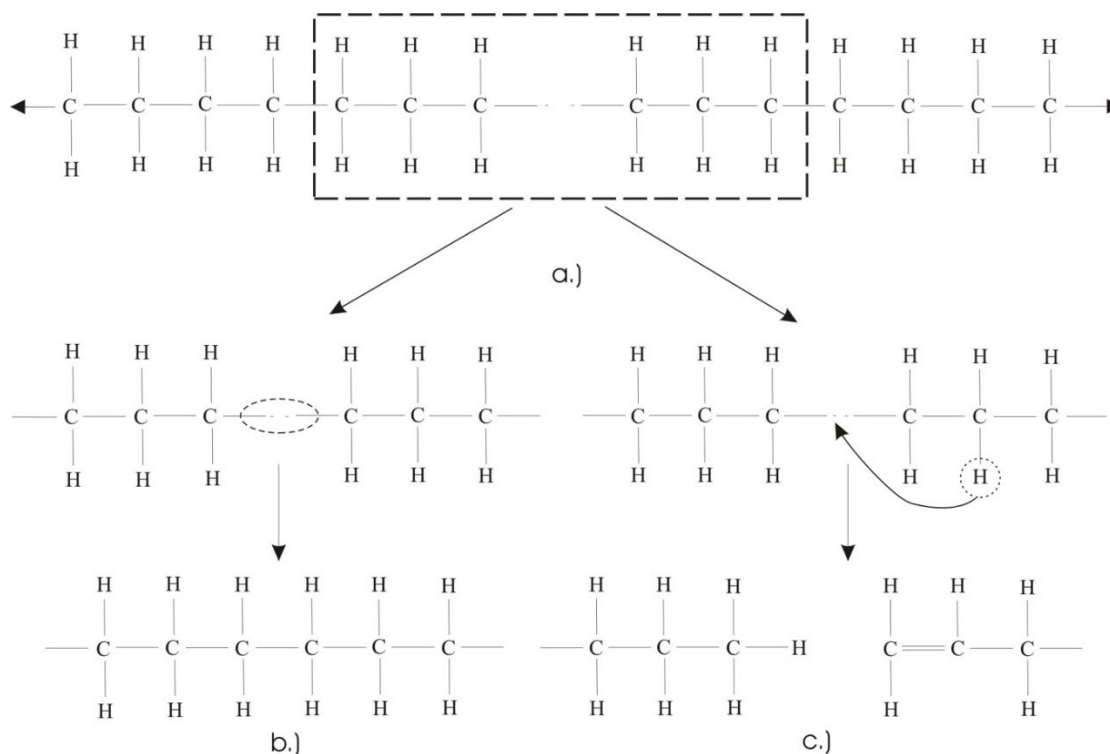
$$\frac{1000 \text{ g} \cdot 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 215 \times 10^{23} \text{ merov etilena.}$$

Tako dobimo, da vsebuje 1 kg polietilena naslednje število polimernih verig (to je enako številu potrebnih molekul BPO):

$$\frac{215 \times 10^{23}}{7143} = 0,03 \times 10^{23} \text{ polimernih verig oz. molekul BPO.}$$

Ker je učinkovitost BPO samo 20 % (preostali se rekombinira sam s seboj ali z molekulami, ki ne povzročijo rasti verige), je dejansko potrebna 5-kratna vrednost te količine oziroma 6,03 g benzoilperoksida na kilogram polietilena.

Poleg verižne polymerizacije enakih monomerov, kjer dobimo t.i. **homopolimerizate**, poznamo še postopke polymerizacije dveh ali več različnih monomerov (**kopolimerizati**), pa tudi postopke mehanskega mešanja različnih polimerov (**polimerne mešanice**; angl. **polyblends**). Medtem ko so lastnosti polimernih materialov, sestavljenih iz homopolimerizotov, večinoma določene s kemijsko zgradbo mera in s tem povezano obliko polimernih verig, lahko lastnosti kopolimerizotov spreminjamo z vrsto in količino dodanih monomerov oziroma z vrsto in količino posameznih polimerov v primeru polimernih mešanic [2].



Slika 1.7: Zaključek rasti verige PE; a) približevanje aktivnih koncev dveh verig; b) kombinacija – nastanek ene daljše verige; c) disproporcionacija – ločen zaključek dveh krajših verig

Polimerne verige lahko nastajajo tudi s **polikondenzacijo** ali s t. i. **stopenjsko polimerizacijo**. Pri tej reakciji morata sodelovati dve različni vrsti monomerov, proces pa poteka stopenjsko tako dolgo, dokler se ne doseže kemijsko ravnotežje med reaktanti in reakcijskimi produkti. Združevanje merov je pri polikondenzaciji povezano z odcepljanjem stranskega produkta, ki je pogosto voda. Zgradbe verig, ki nastanejo na ta način, so takrat, ko je funkcionalna skupina na koncih merov, podobne tistim pri verižni polimerizaciji; takrat, ko vsebuje mer več funkcionalnih skupin, pa nastanejo **prostorsko zamreženi polimeri – duroplasti**. Stopenjski potek reakcije omogoča tudi izdelavo le delno kondenziranih tekočih polimerov (sestavine za lake, lepila). Tipični polikondenzati so poliestri, poliamidi in fenol-formaldehidne smole [2].

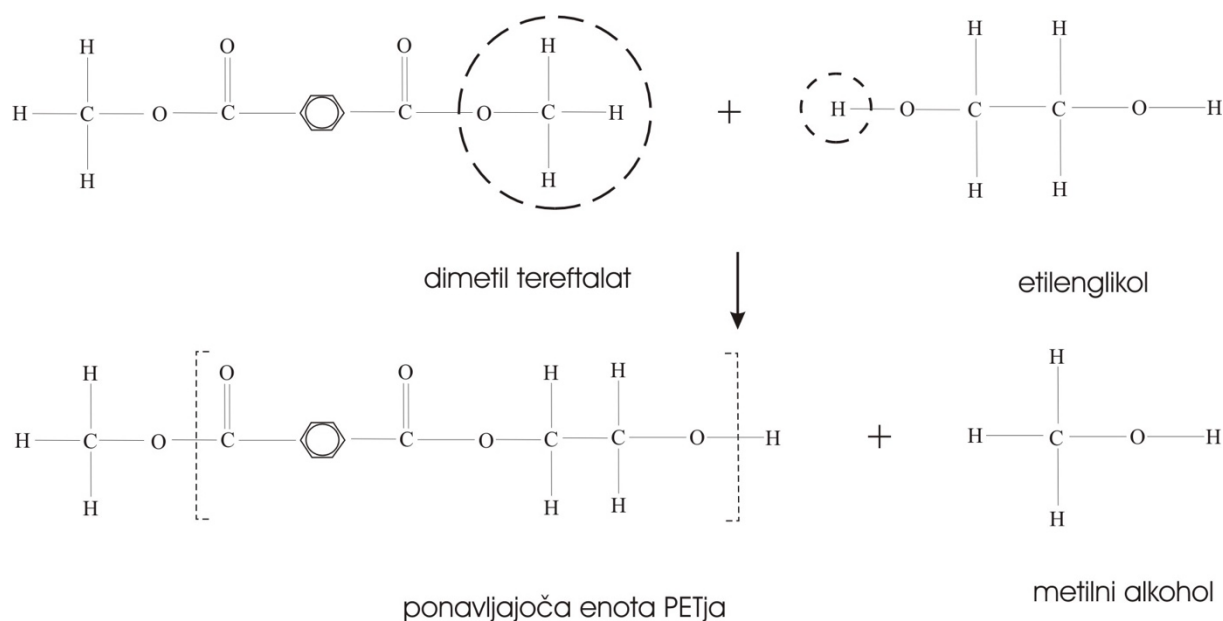
Primer nastanka poliestra

Poliester nastaja s polimerizacijo dimetiltereftalata in etilenglikola. Skupina $-OCH_3$ in vodikov atom

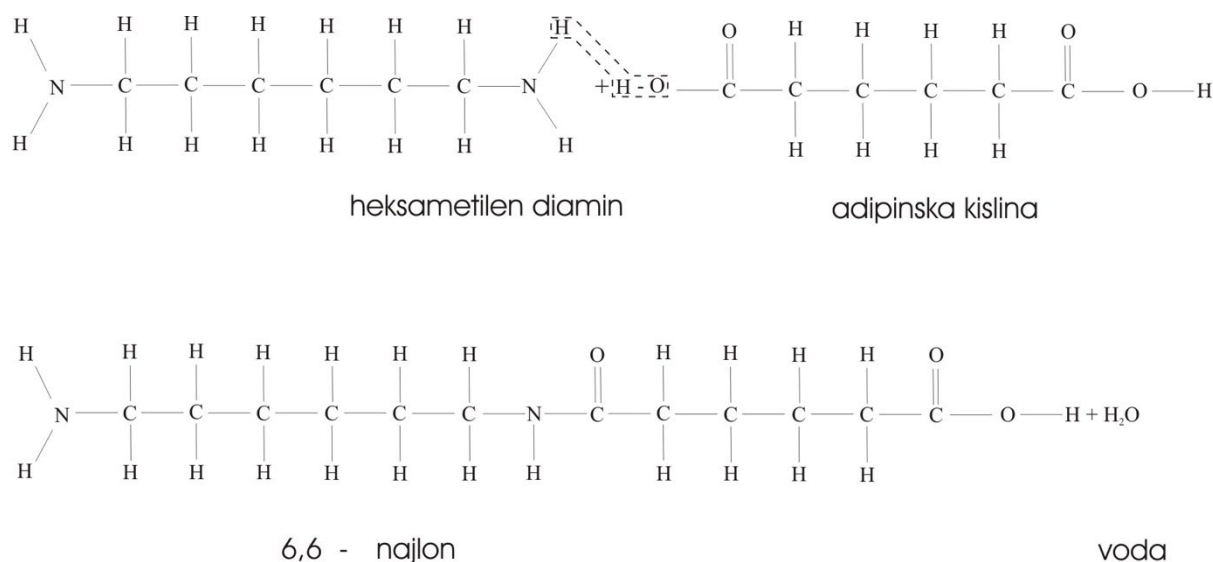
hidroksilne skupine se odcepita iz monomerov (slika 1.8) in omogočita reakcijo monomerov. Nastaja nizkomolekularni stranski produkt metilni alkohol (CH_3OH).

Vsak od monomerov je v tem primeru bifunkcionalen, tako da se lahko stopenjska polimerizacija nadaljuje (na obeh monomerih v obe smeri) in nastane dolga polimerna veriga – poliester. Ponavljajoča se enota (mer) je v tem primeru sestavljena iz dveh monomerov – etilenglikola in dimetiltereftalata.

Dolžina polimerne verige je odvisna od difuzivnosti monomerov do aktivnega mesta (konca verige) in hitrosti reakcije kondenzacije (**estrenje** oziroma **esterifikacija**). Rast verige se preneha, ko zmanjka monomerov oziroma ti ne dosežejo več reaktivnih mest na nastali makromolekuli.



Slika 1.8: Kondenzacijska reakcija za nastanek polietilentereftalata (PET)



Slika 1.9: Reakcija polikondenzacije za nastanek poliamida 6,6

Primer izračuna količine potrebnih reaktantov in nastalih reakcijskih produktov

Iz 1.000 g heksametilendiamina in adipinske kisline želimo proizvesti poliamid 6,6 (PA-6,6). Polymer nastaja s kondenzacijsko reakcijo. Napišimo reakcijo za nastanek in ugotovimo stranski produkt. Izračunajmo tudi, koliko gramov adipinske kisline potrebujemo za to reakcijo in koliko PA-6,6 nastane pri 100-odstotnem izkoristku.

Iz primerjave kemijske sestave monomerov (slika 1.9) je razvidno, da lahko linearna veriga najlona nastane, ko se vodikov atom iz aminoskupine ($-NH_2$) heksametilendiamina spoji z ($-OH$) skupino adipinske kisline, pri čemer nastane molekula vode. Reakcija se lahko nadaljuje na obeh koncih verige in zato veriga raste. Polymer se imenuje PA-6,6, ker imata oba monomera po šest ogljikovih atomov. Molska masa heksametilendiamina je 116 g/mol, adipinske kisline 146 g/mol in vode 18 g/mol. Ker je množina obeh monomerov, ki vstopata v reakcijo, enaka, sledi:

$$\frac{1000 \text{ g}}{116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8,621 \text{ molov} = \frac{X_f}{146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Dobimo, da je za to reakcijo potrebnih 1259 g adipinske kisline. Ker je množina vode, ki nastane, prav tako 8,621 mol, sledi, da nastane pri tej reakciji 155,2 g vode kot stranski produkt. Zmeraj, ko se na

verigo veže nov monomer, se sprost ena molekula H_2O . Zato je količina najlona, ki nastane:

$$1000 \text{ g} + 1259 \text{ g} - 2 \cdot (155,2 \text{ g}) = 1948,6 \text{ g}.$$

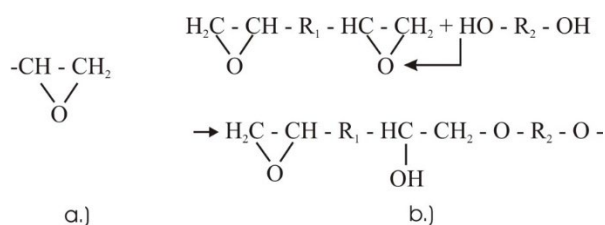
Kadar pri polimerizaciji sodelujeta dve različni vrsti monomerov in se pri tem ne odcepi stranski produkt, govorimo o **poliadiciji**. Združevanje monomerov je v tem primeru povezano s prehajanjem vodikovega atoma iz funkcionalne skupine enega monomera na drugi monomer. Vodikov atom, ki se sorazmerno lahko odcepi od funkcionalnih skupin $-OH$, $-NH_2$ ali $-COOH$, ustvari na koncu monomera **prosti radikal**, s pomočjo katerega se lahko monomer povezuje z drugimi monomeri v polimerno verigo. Tudi pri poliadiciji proces poteka stopenjsko, vendar ker pri tem ne nastanejo stranski produkti, proces ni povezan z doseganjem kemijskega ravnotežja med reaktanti in reakcijskimi produkti, kot je to primer pri polikondenzaciji. Reakcija se zaključi takoj, ko se porabi ena vrsta monomerov. Nastale polimerne verige so **linearne**, če monomeri funkcionalne skupine vsebujejo le na svojih koncih, oziroma so **prostorsko zamrežene**, ko se funkcionalne skupine nahajajo še na drugih mestih molekul (monomerov).

Primer tvorbe epoksidne smole

Epoksidi so organske spojine z zelo reaktivno epoksidno skupino (slika 1.10a). S prehodom vodikovega atoma od hidroksilne skupine h kisiku iz

epoksidne skupine se na koncih monomerov ustvarijo prosti radikali, zaradi česar se monomeri povežejo. Z nadaljevanjem teh prehodov vodikovih atomov nastaja polimerna veriga (slika 1.10b).

Iz takšnih verig sestavljen polimerni material (epoksidna smola) običajno predstavlja le vmesni produkt, ki ga lahko z nadaljnjimi reakcijami povezovanja med verigami prostorsko zamrežimo. Nastale polimerne verige na svojih koncih namreč še vedno vsebujejo reakcijsko sposobne epoksidne skupine. Tudi -OH skupine, ki nastanejo pri njihovem odpiranju, so še vedno reakcijsko sposobne. Kot reakcijsko sredstvo zamreženja, ki ga dodamo epoksidni smoli, lahko uporabimo skoraj vse ogljikove spojine z najmanj dvema funkcionalnima skupinama. Zaradi številnih kombinacij lahko dobimo zelo veliko različnih končnih reakcijskih produktov. Poleg tega pa lahko na lastnosti nastalih zamreženih polimernih materialov vplivamo tudi tehnološko s spreminjanjem pogojev, pri katerih zamreženje poteka. Zato ni presenetljiv zelo širok spekter uporabe epoksidne smole (lepila, veziva, laki, polnilne mase, matice za kompozite) [8].



Slika 1.10: a) Epoksidna funkcionalna skupina; b) reakcija nastanka epoksidne smole

1.2.3 Stopnja polimerizacije

Povprečna dolžina linearne polimerne verige je odvisna od stopnje polimerizacije oziroma od števila ponavljajočih se enot (merov) v verigi. Stopnjo polimerizacije definiramo kot:

$$N_p = \frac{M_p}{M_m} \quad (1.1)$$

V tem izrazu je N_p stopnja polimerizacije oziroma število merov v polimerni verigi, M_p molska masa polimera in M_m molska masa ponavljajoče se enote (mera). Če polimer vsebuje samo en tip merov, je

molska masa ponavljajoče se enote (mera) kar molska masa monomera. Če je polimer iz več monomerov, je molska masa ponavljajoče se enote vsota molskih mas monomerov, od katere odštejemo molsko maso stranskih produktov. Verige imajo v polimernih materialih različne dolžine oziroma različno molsko maso zaradi različne stopnje polimerizacije. Nekatere so kratke zaradi zgodnje terminacije (zaključka), druge so zaradi ugodnejših pogojev za rast zelo dolge. Pri polimernih materialih lahko zato navajamo samo njihove povprečne vrednosti, ki pa so pomembne za poznavanje mehanskih, fizikalnih in kemijskih lastnosti polimernega materiala. Dolžina polimernih verig vpliva zlasti na trdnost, togost in temperaturno obstojnost materiala. Pri kratkih verigah (majhna molska masa) vsebuje material veliko prostih koncev verig, ki zmanjšajo trdnost materiala. Ta vpliv je še posebno izražen takrat, ko so verige usmerjene v smeri delovanja zunanje sile. Posledično pa tudi velja, da vsi procesi in vplivi iz okolja, ki povzročijo trganje oziroma krajšanje polimernih verig (npr. sevanje), še dodatno zmanjšujejo trdnost.

Tvorba makromolekul s povezovanjem monomerov je proces, pri katerem je dolžina posamezne polimerne verige odvisna od pogojev, pri katerih poteka reakcija povezovanja. Polimerne snovi so torej polidisperzne sestavine makromolekul, saj so sestavljene iz makromolekul različnih dolžin, torej polimernih verig z različno stopnjo polimerizacije. Zato za karakterizacijo takšnih snovi ne moremo navajati molskih mas posameznih makromolekul, ampak potrebujemo dva statistična parametra: **povprečno molsko maso** polimernih verig (enota g/mol) [ali pa **povprečno molekulsko maso** (brez enote; predstavlja razmerje med povprečno maso polimera in 1/12 mase atoma ^{12}C)] in **porazdelitev molskih mas**.

Povprečna molska masa ($\overline{M}$) ni definirana enolično, saj lahko za določitev oziroma oceno tega parametra uporabimo različne eksperimentalne metode.

Vrednost $\overline{M}$ lahko določimo z merjenjem koligativnih lastnosti razredčenih polimernih raztopin, ki so neposredno odvisne od števila prisotnih molekul. Med te spadajo: osmotski pritisk

pri difuziji skozi polprepustno membrano, povišanje vrelišča in znižanje zmrzišča. S to metodo določimo tako imenovano **številsko povprečje molskih mas** $\bar{M}_n$, ki je podano z izrazom:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{m}{N} \quad (1.2)$$

V tem izrazu je N_i število makromolekul vrste i z molsko maso M_i , m masa polimera in N celotno število polimernih verig v snovi. Kot kaže izraz 1.2, dobimo številsko povprečje molskih mas tako, da število makromolekul vrste i ($N_1, N_2, N_3, N_4 \dots$) pomnožimo z odgovarjajočo molsko maso ($M_1, M_2, M_3, M_4 \dots$) in s seštevanjem produktov izračunamo skupno maso polimera, ki jo nato delimo s številom vseh makromolekul v polimeru N .

Izraz 1.2 lahko zapišemo tudi kot vsoto produktov molskega deleža makromolekul vrste i (X_i) in molske mase M_i teh makromolekul:

$$\bar{M} = \sum X_i \cdot M_i \quad (1.3)$$

V tem izrazu je molski delež makromolekul X_i podan z razmerjem števila makromolekul vrste i nasproti celotnemu številu makromolekul v polimeru ($X_i = N_i / \sum N_i$).

Druga eksperimentalna metoda, ki jo pogosto uporabljamo za določitev povprečne molske mase polimera, temelji na določitvi celotne mase makromolekul vrste i , ki imajo molsko maso M_i . V to skupino metod spadata merjenje intenzitete sipanja svetlobe na makromolekulah v raztopini in merjenje hitrosti sedimentacije makromolekul v raztopini. Tako določimo **masno povprečje molskih mas** $\bar{M}_w$, ki je podano z izrazom:

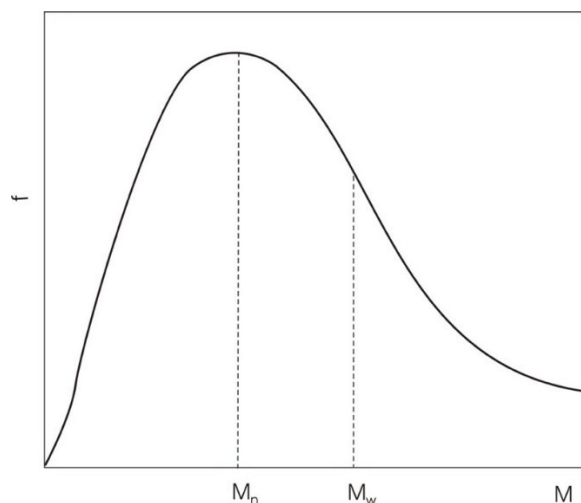
$$\bar{M}_w = \frac{N_1 M_1}{\sum N_i M_i} \cdot M_1 + \frac{N_2 M_2}{\sum N_i M_i} \cdot M_2 + \frac{N_3 M_3}{\sum N_i M_i} \cdot M_3 + \dots \quad (1.4)$$

$$\text{ozioroma} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \sum w_i \cdot M_i \quad (1.5)$$

V tem izrazu je w_i masni delež makromolekul vrste i v celotnem polimeru in je definiran z razmerjem celotne mase makromolekul vrste i nasproti skupni masi vseh makromolekul v polimeru:

$$w_i = \frac{N_i \cdot M_i}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (1.6)$$

Še popolnejšo sliko o velikosti makromolekul v polimeru nam daje krivulja porazdelitve molskih mas (slika 1.11), ki kaže spreminjanje deležev makromolekul f_i (f_i je molski delež X_i ali pa masni delež w_i) v polimeru glede na njihovo molsko maso. Osnovne značilnosti teh krivulj so podane s položajem njenega maksimuma in skupno širino. S povečanjem širine se zmanjšuje uniformiranost makromolekul v obravnavanem vzorcu. Običajno imajo polimeri široko in nesimetrično krivuljo porazdelitve molskih mas. Porazdelitev molskih mas sintetičnih polimerov je odvisna zlasti od mehanizma in kinetike polimerizacije. Torej nam oblika te krivulje neposredno nakazuje potek te reakcije.



Slika 1.11: Tipična krivulja porazdelitve molskih mas v polimerih

Številsko povprečje molskih mas $\bar{M}_n$ in masno povprečje molskih mas $\bar{M}_w$ se med seboj razlikujeta, saj je prispevek posamezne vrste makromolekul k številskemu oziroma masnemu povprečju različen. Tako imenovane nizkomolekularne frakcije (makromolekule z nižjo stopnjo polimerizacije) so sorazmerno pomembnejše pri številskem povprečju molskih mas, visokomolekularne pa imajo večji vpliv

pri masnem povprečju molskih mas. Za vse polimere velja, da je $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$. Razmerje $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, ki ga označujemo kot **indeks polidisperznosti** oziroma **indeks heterogenosti**, je torej za polidisperzne polimere večji od ena. Običajne vrednosti tega indeksa pri polimerih so v območju med 1,5 in 2,0. Vrednost $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2$ ustreza normalni statistični porazdelitvi molskih mas. Porazdelitve, za katere je indeks heterogenosti med 1,0 in 2,0, se štejejo za ozke, nasprotno pa lahko ta indeks dosega tudi vrednosti 20, 30 ali več. Pri popolnoma monodisperznem polimeru bi ta indeks imel vrednost 1.

Oba parametra, tako $\bar{M}_w$ kot $\bar{M}_n$, se uporabljata tudi za izračun povprečne stopnje polimerizacije. Tako lahko stopnjo polimerizacije N , ki predstavlja povprečno število merov v polimerni verigi, izračunamo kot **številsko povprečno stopnjo polimerizacije** N_n , ki je podana z izrazom:

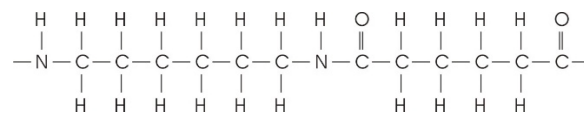
$$N_n = \frac{\bar{M}_n}{m} \quad (1.7)$$

ali kot **masno povprečno stopnjo polimerizacije** N_w , ki je podana z izrazom:

$$N_w = \frac{\bar{M}_w}{m} \quad (1.8)$$

Primer

Izračunajmo stopnjo polimerizacije, če je povprečna molska masa PA-6,6 120.000 g/mol. Reakcija je bila opisana v enem od prejšnjih primerov, ponavljajoča se enota pa je prikazana na sliki 1.12. Molska masa heksametilendiamina je 116 g/mol, adipinske kisline 146 g/mol in vode 18 g/mol.



Slika 1.12: Osnovna enota PA-6,6

Molska masa osnovne enote je vsota molskih mas monomerov, zmanjšana za molsko maso dveh molekul vode, ki nastaneta na vsakem koncu verige: $M_m = 116 + 146 - 2 \cdot 18 = 226$ g/mol.

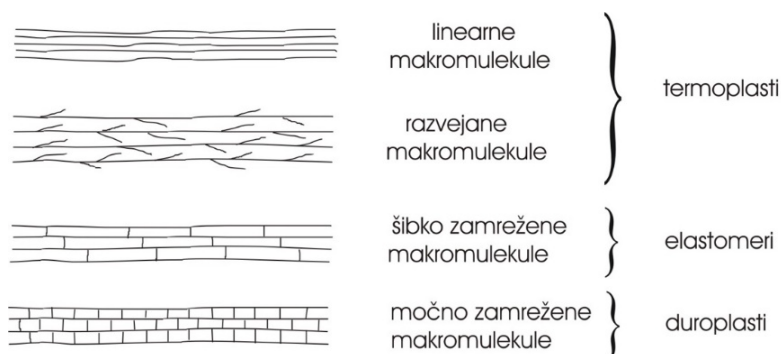
Tako dobimo, da je stopnja polimerizacije enaka:

$$N_p = \frac{120.000}{226} = 531$$

Torej je za nastanek PA-6,6 s povprečno molsko maso 120.000 g/mol potrebnih 531 molekul heksametilendiamina in 531 molekul adipinske kisline [9].

1.2.4 Delitev polimernih materialov

Polimerne materiale lahko razvrstimo glede na način pridobivanja, glede na njihovo molekulsko zgradbo, glede na kemijsko sorodnost ali glede na njihove mehanske in termične lastnosti. Od teh je za uporabo v praksi najpomembnejša delitev na podlagi mehanskih in termičnih lastnosti. Po tem kriteriju delimo polimerne materiale na **termoplaste**, **duroplaste** in **elastomere** (slika 1.13) [2]. Če se ne omejimo le na mehanske lastnosti, pa lahko dodamo še **vlakna**, **lepila**, **veziva**, **biopolimere**, **reciklirane polimere**, **biološke polimere** in številne **funkcionalne polimere** (katalizatorji, ionski izmenjevalci, membrane, senzorji itd.) [1].



Slika 1.13: Shematični prikaz razporeditve polimernih verig v posamezni vrsti materiala

Termoplasti so sestavljeni iz dolgih linearnih ali delno razvejanih polimernih verig s šibkimi intermolekularnimi vezmi. Če jih segrejemo, se zmehčajo in postanejo plastični, tako da jih lahko predelujemo, pri ohlajanju pa zadržijo obliko izdelka. Vsi ti procesi so reverzibilni, to pomeni, da lahko termoplaste recikliramo. Le pri t. i. termoplastičnih zlitinah, ki imajo heterogeno sestavo, je stopnja recikliranosti močno zmanjšana. Pri urejeni linearni zgradbi lahko polimerne verige termoplastov kristalizirajo. Zaradi sorazmerno dolgih verig, ki pri polimerizaciji na posameznih mestih ustvarijo pentlje, se kristalna struktura ne more tvoriti po celotni masi materiala – govorimo o **delno kristaliničnih termoplastih** [2].

Duroplasti (duromeri) so sestavljeni iz polimernih verig, ki so med seboj povezane z močnimi kovalentnimi vezmi in tvorijo tridimenzionalno zamreženo strukturo. Reakcijo tvorbe primarne kemijske vezi med makromolekulami imenujemo **zamreženje**. Obseg oziroma stopnja zamreženja določa lastnosti teh materialov. Z naraščanjem stopnje zamreženosti imajo duroplasti večjo trdnost, material postaja bolj trd in krhek ter ga ni mogoče ponovno staliti. Pri segrevanju zamrežena tridimenzionalna zgradba razpade v atome ali atomske skupine. Duroplastov po zamreženju ne moremo preoblikovati [2].

Elastomeri imajo stopnjo zamreženosti, ki je manjša kot pri duroplastih. Pri delovanju zunanje sile se te verige razklopcičijo, po razbremenitvi pa se ponovno zvijejo v klobčič – elastični učinek. Elastomeri imajo sposobnost velike elastične deformacije, ne da bi pri tem trajno spremenili svojo začetno obliko. Makromolekulske verige so tako kot pri preostalih amorfnih polimernih materialih zavite v klobčič, ker je takšno stanje energijsko ugodnejše [2].

Biopolimere razvrščamo glede na njihov izvor v tri skupine. Prva vključuje polimere, narejene iz obnovljivih virov/biomase in kmetijskih virov. Druga skupina vsebuje polimere, pridobljene iz živalskega izvora ali mikrobnih proizvodov, ki so uporabni v farmacevtskih in medicinskih aplikacijah. Zadnja skupina vključuje kemično sintetizirane biorazgradljive polimere, ki so bili spremenjeni iz

naravnih polimerov ali pridobljeni iz petrokemičnih virov. Biopolimeri služijo za izdelavo bioplastike, ki se uporablja v številnih aplikacijah, med drugim na področjih embalaže, elektronike, gostinstva in avtomobilske industrije. Bioplastika je v osnovi razvrščena kot **biološko osnovana** in/ali **biorazgradljiva**. Bioplastika je opredeljena kot biološko osnovana, kadar se osredotoča na izvor ogljikovega gradbenega bloka in ne na to, kje konča svojo življenjsko dobo. Plastika je opredeljena kot biorazgradljiva, če se razgradi pod ustreznimi okoljskimi pogoji in z mikroorganizmi, ki jih nato uporabljajo kot vir hrane. Bioplastika je kompostabilna, če se v kompostnem okolju v 180 dneh popolnoma mikrobno asimilira. Cikel se začne z gojenjem rastlin, bogatih s škrobom, kot sta koruza in sladkorni trs. Naslednji korak je pridobivanje škrobov iz teh rastlin s procesiranjem in spravilom. Pridobljeni škrobi se nato rafinirajo in fermentirajo s posebnimi encimi za proizvodnjo kemičnih spojin, ki ob reakciji tvorijo plastiko. Plastika v obliki peletov se nato uporablja za proizvodnjo izdelkov. Po popolni uporabi se izdelki odložijo v zabojnik za organski odpad in začne se zadnja faza cikla.

Primer izbire polimernega materiala

Katere vrste polimernih materialov bi izbrali za naslednje aplikacije: kirurške rokavice, platenko za pijačo, tovorni škripec?

Rokavica mora biti sposobna velikih raztezkov, da se prilagodi kirurгови roki, kljub temu pa se ji mora tesno prilagati, da omogoča največjo občutljivost za dotik. Material, ki je sposoben velike elastične deformacije ob sorazmerno majhnih uporabljenih napetostih, je elastomer.

Izdelava platenke za pijačo naj bi bila preprosta in ekonomična. Platenka mora biti dovolj gibka in žilava, da se ne zlomi in da ne pušča vsebine. PET ima zadostno sposobnost oblikovanja in gibkost (elastičnost), ki je potrebna za te namene.

Škripec bo izpostavljen napetostim in obrabi, ko pas/vrv drsi prek njega, zato potrebujemo material, ki je sorazmerno trden, tog in odporen proti obrabi

– tako je najprimernejši material duroplast (to ob sodobnih termoplastih nikakor ni več pogoj, saj je že večina tehničnih delov zgrajena izključno iz tehničnih termoplastov).

1.3 Zgradba polimernih materialov

Kot je bilo omenjeno že v uvodu, se čisti polimeri redko uporabljajo kot materiali za tehnične namene. Običajno jim dodamo razne nizkomolekulske dodatke (polnila, barvila, mehčala) in tako dosežemo tehnično uporabne lastnosti – **polimerni material** [8].

1.3.1 Kemijske vezi

V polimernih materialih ločimo dve vrsti vezi: **intramolekulske vezi**, ki delujejo med atomi znotraj makromolekul, in **intermolekulske vezi**, ki povezujejo makromolekule. Pri duroplastih in elastomerih so prisotne le primarne kovalentne vezi, pri termoplastih delujejo med atomi v molekulah primarne kovalentne vezi, med makromolekulami pa **sekundarne vezi**, kot sta **Van der Waalsova** in **vodikova vez**.

Primarne kemijske vezi imajo veliko vezavno energijo, ki je znatno večja od energije toplotnega gibanja. Zato makromolekule razpadejo šele pri višjih temperaturah. Jakost primarnih vezi določajo vrsta atomov v kemijski vezi, vrsta vezi (enojna, dvojna ali trojna), dolžina kemijske vezi in koordinacijsko število.

Sekundarne – intermolekulske vezi, ki delujejo med posameznimi makromolekulami v termoplastih, so elektrostatske narave. Energija teh vezi je majhna (od 10- do 100-krat manjša kot pri primarnih) in je manjša od energije toplotnega gibanja pri običajnih temperaturah okolice, zato se lahko pri povišanih temperaturah (60–200 °C) zelo hitro prekinajo [2].

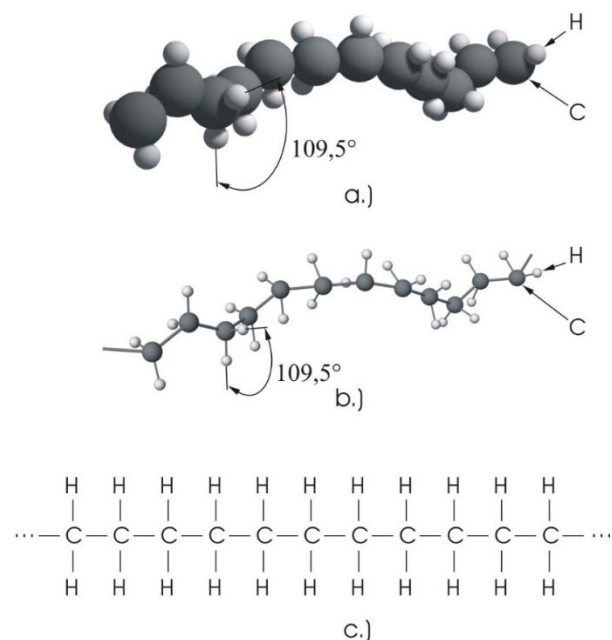
1.3.2 Zgradba polimerne verige

Vsi polimeri imajo kompleksno tridimenzionalno zgradbo, ki jo je težko slikovno predstaviti. Slika 1.14

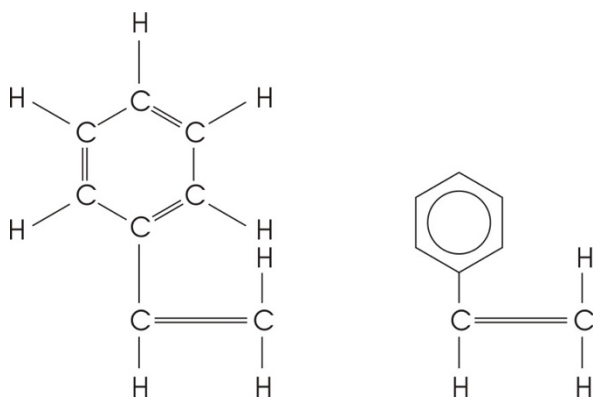
kaže tri načine, na katere lahko predstavimo segment polietilenske molekule (PE).

Polietilenske verige so sestavljene iz velikega števila ogljikovih atomov, na katere so s kovalentno kemijsko vezjo vezani vodikovi atomi. Ker se lahko posamezni atomi oziroma atomske skupine vzdolž verig vrtijo okoli enojnih kemijskih vezi, imajo makromolekule različne oblike, ki jih lahko prikažemo s shematičnim – prostorskim modelom (slika 1.14b). Najenostavnejši prikaz zgradbe makromolekul pa predstavlja preprost dvodimenzionalni model na sliki 1.14c. V tem modelu pomeni enojna črta (–) med atomi enojno, dve črti (=) pa dvojno kovalentno kemijsko vez.

Nekateri polimeri imajo v verigi tudi obroče, kot je npr. benzenov obroč v stirenskih in fenolnih molekulah (slika 1.15). 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 1.14: Trije načini ponazoritve zgradbe polietilena: a) model z dejanskimi razmerji velikosti atomov in njihove povezave; b) shematični – prostorski model; c) preprost dvodimenzionalni model



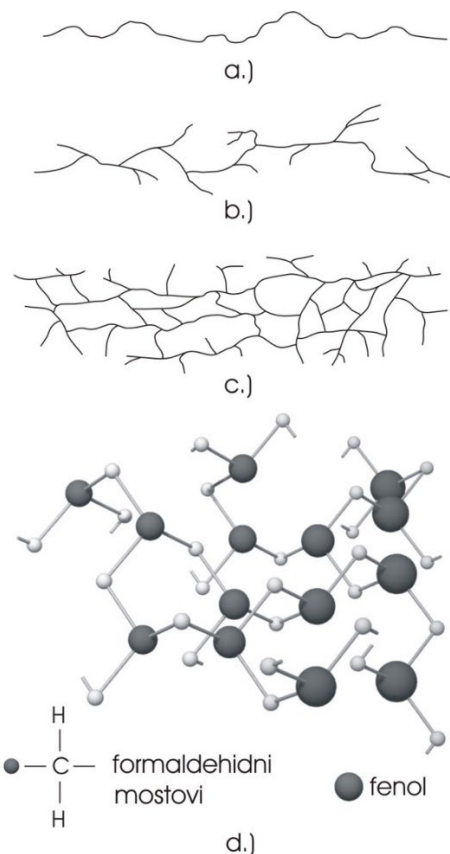
Slika 1.15: Dva načina prikaza benzenovega obroča v stirenu: a) popoln prikaz s simboli atomov; b) krajša označba

Po svoji obliki so lahko makromolekule **linearne**, **razvejane** ali **zamrežene**, ali pa tvorijo **tridimenzionalno strukturo** (slika 1.16). 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 verig, pripajanjem monomerov ali razvejanjem glavne verige. Kot smo že omenili, razvejanost poslabša trdnost in zmanjša gostoto materiala. Zamreženi polimeri so značilni za duroplaste in elastomere, ki imajo nižjo stopnjo zamreženosti kot duroplasti. Pri teh materialih se med polimerizacijo cepijo dvojne vezi v linearnih makromolekulah, kar vodi do naknadnega zamreženja, tj. tvorbe primarnih kemijskih vezi med makromolekulami, ki so bile pred tem povezane le s sekundarnimi vezmi. Tridimenzionalna struktura nastane s povezovanjem polifunkcionalnih monomerov in je značilna za duroplaste. Ti niso kristalinični, imajo pa sorazmerno veliko trdnost zaradi tridimenzionalne mreže primarnih kemijskih vezi med meri [2].

Polimerne verige se lahko zaradi tetraedrske narave kovalentne vezi ogljika zvijajo v klobčič in sučejo. Takšna gibkost oziroma fleksibilnost makromolekul je omogočena z rotacijo merov okrog kemijskih vezi med ogljikovimi atomi v glavni verigi (slika 1.17).

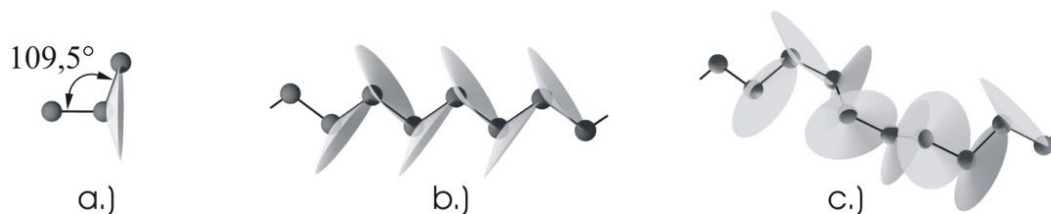
Posamezni meri vzdolž glavne verige rotirajo okoli kovalentnih vezi med ogljikovimi atomi zaradi spremembe temperature, napetosti ali drugih zunanjih vplivnih dejavnikov. Na gibkost

makromolekularnih verig vpliva tudi mesto, na katero se med polimerizacijo veže naslednji monomer. Zaradi rotacije posameznih merov vzdolž glavne verige so makromolekule med seboj močno prepletene.



Slika 1.16: Različne oblike makromolekul: a) linearna; b) razvejana; c) zamrežena; d) tridimenzionalna struktura

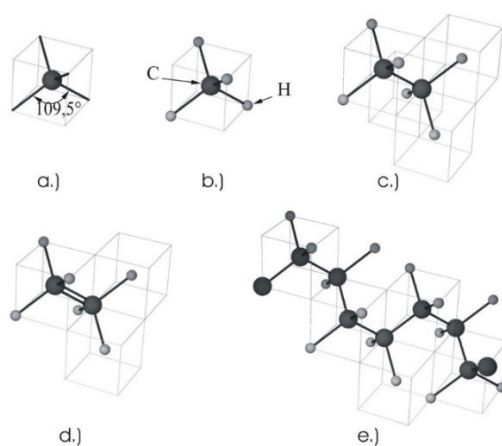
Prepletenost (zaklobčičenost) polimernih verig je pomembna lastnost, ki večini polimerov zagotavlja višjo natezno trdnost. Pojav lahko ponazorimo z obnašanjem v klobčič zviti testeni na krožniku. Opazimo, da celoten klobčič teži k temu, da ostane skupaj zaradi prepletenosti. Čeprav se dotikamo le nekaterih, celoten klobčič zaradi prepletenosti ostane skupaj. Prepletenost makromolekularnih verig in Van der Waalsove vezi med njimi zagotavljajo (natezno) trdnost tudi linearnim polimerom (v primerjavi z mrežami 3-D, ki so že same po sebi toge) [2]. Na lastnosti polimernih materialov močno vpliva tudi stranska razvejanost verig. Stranske veje preprečujejo gosto razporeditev polimernih verig, posledica je manjša gostota materiala ter zaradi šibkejših vezi med verigami (večje razdalje) manjša trdnost in togost. Nasprotno pa raztezek do pretrga z ohlapnostjo povezave med verigami narašča.



Slika 1.17: Rotacija okrog enojne kemijske vezi (a) omogoča gibkost makromolekul (c)

Tetraedrska zgradba ogljika

Zgradba polimernih verig sloni na naravi kovalentne vezi ogljika. Ogljik ima podobno kot silicij valenco 4. Ogljikov atom si deli valenčne elektrone s štirimi atomi in tvori tetraedrsko strukturo (slika 1.18a).



Slika 1.18: Tetraedrska zgradba ogljika tvori v različnih oblikah tako trdne kristale kot pline in polimere: a) ogljikov tetraeder; b) metan (brez nasičenih vezi); c) etan (brez nasičenih vezi); d) etilen (z nenasičeno vezjo) in e) polietilen.

V diamantu so vsi atomi v tej tetraedrski strukturi ogljikovi atomi in tvorijo kubično kristalno mrežo. V organskih molekulah ta mesta zasedajo atomi vodika, klora, fluora ali cele skupine atomov (funkcionalne skupine). Ker ima vodikov atom le en elektron, ki si ga lahko deli, se nanj ne more več vezati noben drug atom in veriga se ne more nadaljevati na vodiku. Na sliki 1.18b je zgradba molekule metana, ki ne more sodelovati v procesu verižne polimerizacije, ker so vse vezi ogljika zasedene z vodikom. Lahko pa je ogljikov atom povezan s kovalentno vezjo z drugim ogljikovim atomom kot v primeru etana (slika 1.18c), kjer so ostale vezi prav tako zasedene z vodikovimi atomi. Ker je vez med ogljikovima atomoma »izkoriščena« – nasičena, takšna zgradba prav tako ne omogoča nadaljnje polimerizacije. Nasprotno sta v etilenu ogljikova atoma povezana z nenasičeno

dvojno vezjo (na preostalih prostih mestih so vodikovi atomi – slika 1.18d), ki se med polimerizacijo lahko razklene in omogoča, da vsak od ogljikovih atomov veže nase novi monomer etilena v polimerno verigo polietilena (slika 1.18e).

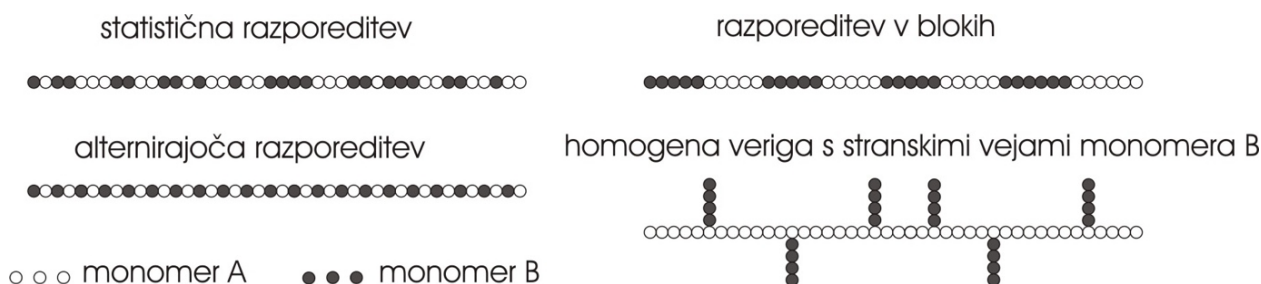
1.3.3 Struktura polimerov

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 [2, 8].

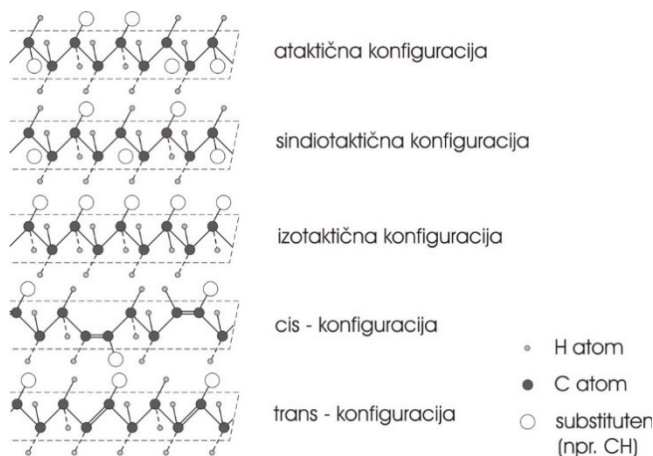
Konstitucija (sestava, razporeditev) nam daje podatke o kemijski sestavi, razporeditvi in povezavi atomov in atomskih skupin v makromolekulah. Določa zaporedje merov, vrsto in dolžino vej, molske mase in njihovo porazdelitev. Glede na sestavo polimerne verige ločimo homo- in kopolimere. Homopolimeri vsebujejo le eno vrsto merov, v drugem primeru pa je veriga sestavljena iz dveh ali več različnih vrst merov [2]. Glede na razporeditev različnih merov v verigi delimo kopolimere na statistične (naključne), izmenične, blok-kopolimere in kopolimere s cepljenimi stranskimi verigami (slika 1.19). Tako kot pri vseh drugih polimerih so tudi pri kopolimerih lastnosti odvisne zlasti od poteka polimerizacije.



Slika 1.19: Razporeditev merov v kopolimerni makromolekuli

Konfiguracija (oblika) nam pri dani konstituciji opisuje medsebojno lego posameznih atomskih skupin ter njihovo razporeditev vzdolž makromolekularnih verig. Kaže se v dveh oblikah: kot **taktičnost** (tj. prostorska razporeditev substituentov vzdolž verige) in **izomerija** (medsebojna orientacija substituentov na določenem mestu v makromolekularni verigi). Pri taktičnosti ločimo tri različne konfiguracije (slika 1.20a):

- ataktična konfiguracija – substituenti so razporejeni brez pravila;
- sindiotaktična konfiguracija – izmenjujoča se, vendar pravilno ponavljajoča se konfiguracija;
- izotaktična konfiguracija – vsi substituenti ležijo na isti strani verige [2].



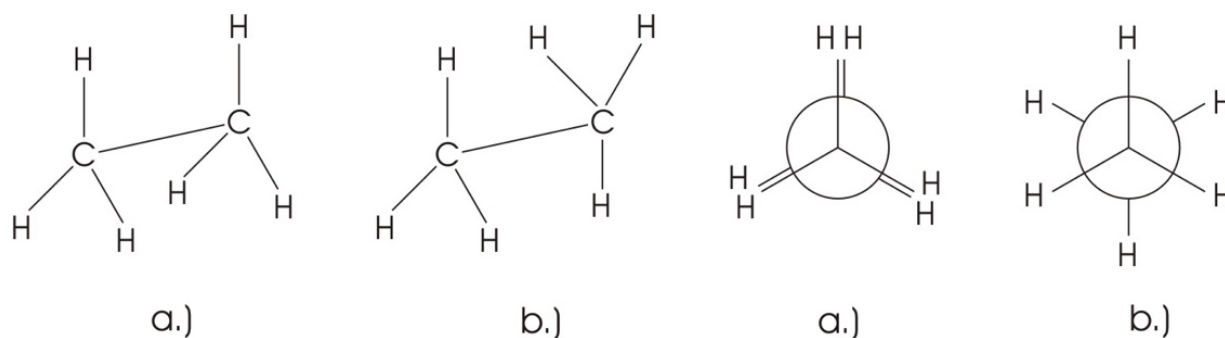
Slika 1.20: Shematični prikaz različnih konfiguracij polimernih verig (makromolekul)

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).

Konformacija (prilagajanje) nam pri dani konstituciji in konfiguraciji opisuje prostorsko orientacijo določenih atomskih skupin v makromolekularni verigi. Imamo več različnih konformacijskih oblik oziroma izomer. Konformacijske izomere nastanejo z vrtenjem atomskih skupin okoli enojne vezi. Pojav je reverzibilen, potrebno energijo za prehod iz ene v drugo izomero dobimo z energijo toplotnega gibanja. Ko se substituenti v smeri vezi C-C prekrivajo, govorimo o **prekriti konformaciji**, sicer imamo opravka s **stopničasto konformacijo** (slika 1.21) [2].

Polimerne molekule lahko tudi **kristalizirajo**. Njihova glavna značilnost, ki jih loči od drugih kristalnih snovi, je, da so polimerni materiali lahko samo delno kristalinični. Stopnja kristaliničnosti ter velikost in porazdelitev kristalnih področij zelo vplivajo na fizikalne in mehanske lastnosti polimera [2].

Kristaliničnost polimerov zahteva urejenost v vseh treh smereh prostora. Zato morajo imeti kristalinična področja 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 makromolekularnih verig lahko definiramo osnovno celico kristala, za katero 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 1.22) [2]. Dolžina posamezne lamele je od 50- do 100-kratnik dimenzije osnovne celice kristala. Med kristalizacijo se lamele razporejajo statistično, odvisno od temperature in tlaka. Tako nastanejo nadmolekulske strukture z velikostjo do 1 mm.

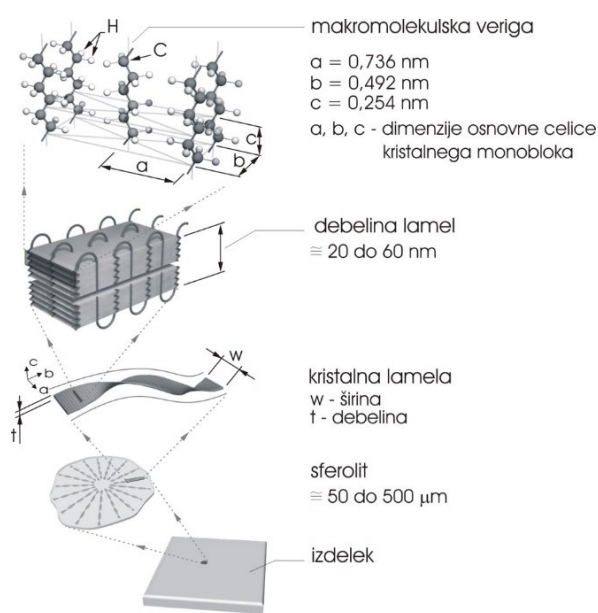


Slika 1.21: Prekrita (a) in stopničasta (b) konformacija

Poznamo dva mejna primera razporeditve lamel:

- FIBRILE (vzporedna in zaporedna razporeditev lamel),
- SFEROLITI (radialna razporeditev lamel iz enega centra – kristalna kal) [2].

V novejšem času so zelo aktualne tudi **polimerne mešanice**. Pri tem spreminjamo osnovne polimere v heterogene zmesi tako, da mešamo več homopolimerov oziroma kopolimerov in tako vplivamo na lastnosti polimernega materiala. Lahko pa mešamo polimerne verige z določeno konfiguracijo in konformacijo (ali pa z izbrano kombinacijo konfiguracijskih in konformacijskih izomer) ter dobimo polimerni material s posebnimi fizikalnimi in mehanskimi lastnostmi [2, 8].



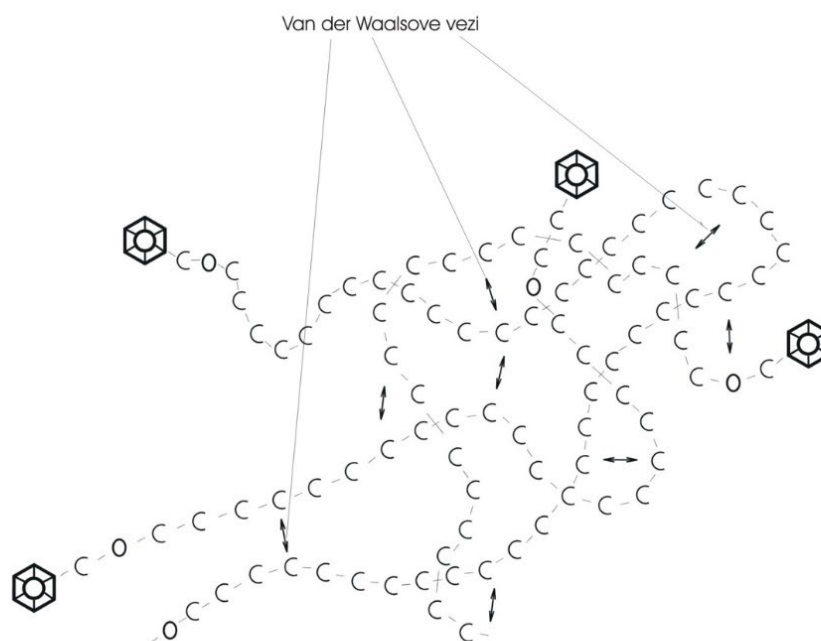
Slika 1.22: Strukturna zgradba delno kristaliničnega polietilena s sferolitno nadstrukturo

1.3.4 Strukturne spremembe pri termoplastih

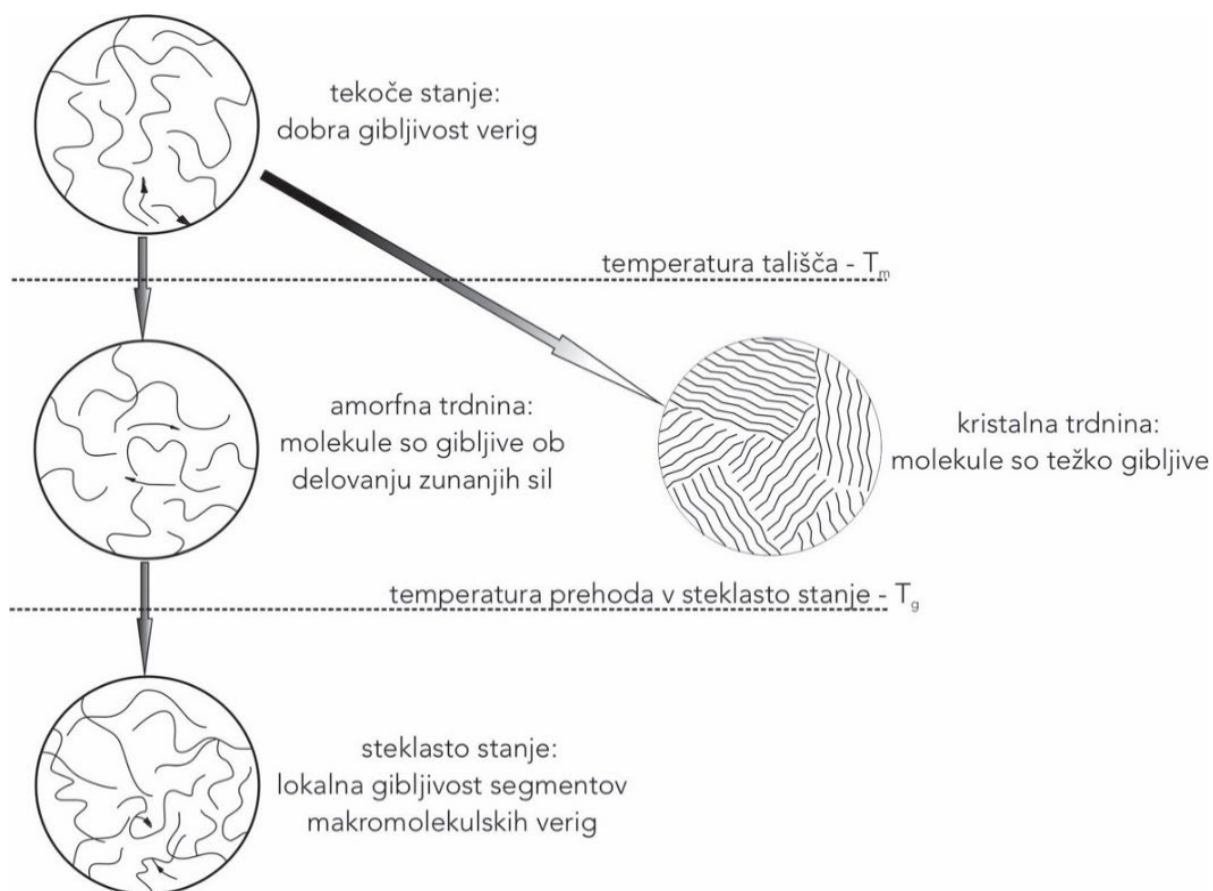
Pri termoplastih so atomi v makromolekulskih verigah povezani z močno kovalentno vezjo, verige pa se povezujejo zaradi šibkih sekundarnih vezi in medsebojne prepletenosti (slika 1.23). Ko termoplaste obremenimo, lahko šibke sekundarne vezi porušimo oziroma prekinemo. Deli verige lahko rotirajo (okoli osi kovalentne vezi) ali zdrsijo eden ob drugem. Na to, ali verige zdrsijo ali rotirajo, vplivata temperatura in prostorska zgradba polimernega materiala. Zato se pri termoplastih pojavijo nekatere značilne kritične temperature (prikazane so na sliki 1.24), pri katerih se močno spremenijo tudi njihove lastnosti (slika 1.25).

Pri zelo visokih temperaturah se kovalentna vez med atomi prekine in polimerni material zgori ali zogljeni. Dosežena je **temperatura degradacije ali razkroja (dekompozicija) – T_d** . Podobno lahko tudi izpostavljenost kisiku, UV-žarkom ali napadu bakterij povzroči degradacijo termoplasta, vendar že pri bistveno nižjih temperaturah.

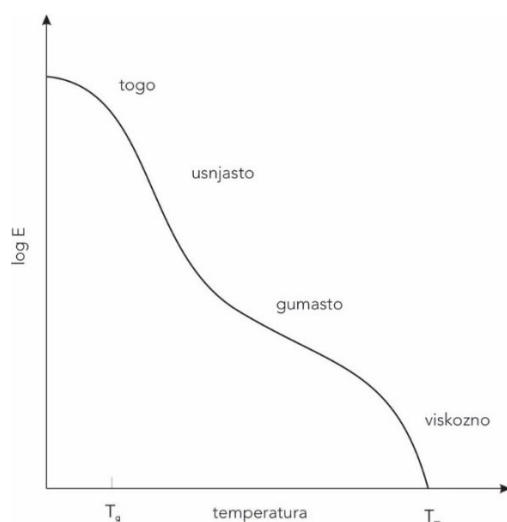
V **temperaturnem intervalu taljenja in nad temperaturo T_m** so zvite in prepletene verige zelo šibko povezane. Verige drsijo ena mimo druge in polimer teče praktično brez elastične deformacije kot viskozna talina. Viskoznost je temeljna značilnost polimernih talin. Nad T_m sta trdnost in modul elastičnosti skoraj enaka nič in termoplast je primeren za predelavo. Tipične temperature taljenja so predstavljene v tabeli 1.1



Slika 1.23: Šibka interakcija verig z Van der Waalsovimi vezmi in mehansko prepletenostjo



Slika 1.24: Vpliv temperature na zgradbo in obnašanje termoplastov



Slika 1.25: Vpliv temperature na modul elastičnosti amorfnega termoplasta

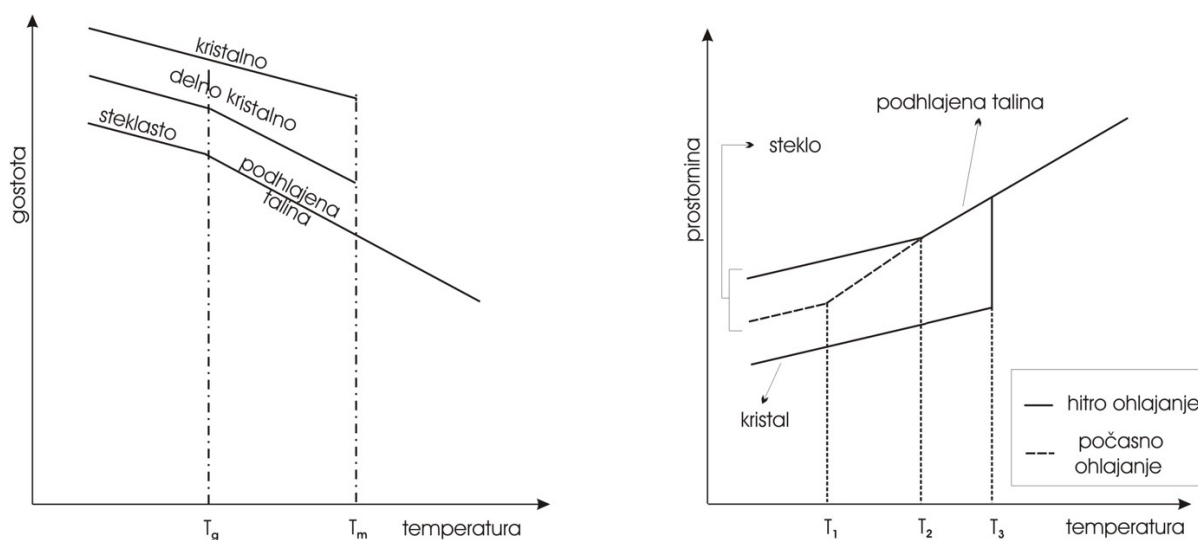
Tabela 1.1: Tališča in temperatura steklastega prehoda za izbrane termoplaste in elastomere (v praksi imamo vedno intervale taljenja)

Polimerni material	T_m (°C)	T_g (°C)
Adicijski polimeri		
polietilen nizke gostote (PE-LD)	115	-120
polietilen visoke gostote (PE-HD)	137	-120
polivinilklorid (PVC)	175–212	87
polipropilen (PP)	168–176	-16
polistiren (PS)	240	85–125
poliakrilonitril (PAN)	320	107
politetrafluoroetilen (PTFE)	327	
poliklorotrifluoroetilen	220	
polimetilmetakrilat (PMMA)		90–105
akrilonitrilbutadienstiren (ABS)		88–125
Kondenzacijski polimeri		
poliacetal	181	-85
poliamid (6,6)	265	50
celulozni acetat (CA)	230	
polikarbonat (PC)	230	145
poliester (PES)	255	75
Elastomeri		
silikon		-123
polibutadien (PB)	120	-90
polikloropren	80	-50
poliizopren	30	-73

Tik pod tališčem so polimerne verige še zmeraj zvite in prepletene. Polimeri imajo takrat amorfno

zgradbo. Tik pod temperaturo taljenja se polimer obnaša **gumijasto** ali **viskoelastično** – pod obremenitvijo se deformira tako elastično kot plastično. Ko ga razbremenimo, elastična deformacija izgine, polimer pa ostane trajno deformiran zaradi premika verig, ki so se zaradi napetosti premaknile. V tem stanju je mogoče doseči velike trajne raztezke in spremembe oblike. Polimerni izdelek lahko oblikujemo z ulivanjem v forme in z ekstruzijo (iztiskovanjem). Pri nižjih temperaturah postanejo vezi med verigami močnejše in polimer postane bolj tog in trden – takrat nastopi obnašanje, ki mu pravimo **usnjeno**. Mnogi komercialni polimeri imajo uporabne mehanske lastnosti v tem stanju (polietilenske vrečke).

Z ohlajanjem pod temperaturo T_m se lastnosti (zmanjšanje prostornine, naraščanje viskoznosti itd.) spreminjajo tako, kot je to značilno za taline, zato polimerni material v temperaturnem območju med T_m in T_g označujemo kot **podhlajena talina** (slika 1.26). Pri temperaturi **steklastega prehoda** T_g pa viskoznost naraste na tako veliko vrednost, da se začne material obnašati kot toga trdnina. Pod temperaturo steklastega prehoda postanejo linearni polimeri trdi, krhki, podobni steklu. Razporeditev polimernih verig je še vedno amorfna. Če polimer ohladimo pod temperaturo T_g , se nekatere lastnosti, npr. gostota, začnejo spreminjati z drugačno hitrostjo – kar prikazuje spremenjen naklon krivulje na diagramu $\rho-T$. Čeprav so polimerni materiali v steklastem stanju slabo raztezni in brez sposobnosti oblikovanja, imajo sorazmerno visoko trdnost, togost in odpornost proti lezenju. Številni pomembni termoplasti, kot na primer polistiren, polivinilklorid in polimetilmetakrilat (pleksisteklo), imajo temperaturo steklastega prehoda nad sobno temperaturo ($T_g \approx 0,5 - 0,75 T_m$).



Slika 1.26: Spreminjanje gostote (a) in prostornine (b) pri ohlajanju termoplasta iz tekočega stanja

Polimeri, ki nimajo na verigi nobenih strukturno kompleksnejših stranskih skupin, imajo nižje temperature steklastega prehoda (celo pod 0 °C) v primerjavi s polimeri (kot na primer polistiren), ki imajo kompleksnejše stranske skupine in zato višje T_g . Na spreminjanje T_g polimera vplivajo:

- molekularna fleksibilnost – to je gibljivost makromolekulskih verig, ki je odvisna od konfiguracije makromolekul;
- vsebnost stranskih funkcionalnih skupin (substituentov) – zamenjava H ali drugih elementov v verigah; pri velikem številu substituentov se T_g poveča;
- kemijska vez – višja stopnja zamreženosti in večji delež primarnih vezi zvišata temperaturo steklastega prehoda;
- vsebnost večjih elementov in/ali benzenovega obroča v osnovni verigi prav tako zviša temperaturo steklastega prehoda.

Mnogi termoplasti **delno kristalizirajo**, če jih ohladimo pod temperaturo taljenja tako, da se segmenti verig v določenih delih volumna (segmentih) poravnajo. Ko se zvite in prepletene verige tekočega polimera tridimenzionalno uredijo, je opazen oster prehod gostote materiala v odvisnosti od temperature (slika 1.26a). Na sliki 1.27 je prikazan model, ki prikazuje razporeditev verig v kristaliničnem termoplastu. V tem modelu »zglobitih« (valovitih) verig se verige ukrivljajo nazaj same k sebi

– kot zgibanke. Tako prepletena (zglobljena) veriga se razprostira prostorsko ter tvori plasti in lamele. Polimerni kristali so lahko različnih oblik, od katerih je sferolitna (spiralno okrogla) še posebno pogosta. Ker je kristalna struktura periodična tvorba, zadostuje, če za njen opis definiramo osnovno celico. Nekateri termoplasti so polimorfni in tvorijo več različnih kristalnih struktur. V tabeli 1.2 so predstavljeni primeri mrežnih parametrov kristalnih struktur nekaterih zelo pogostih polimerov [4, 5].

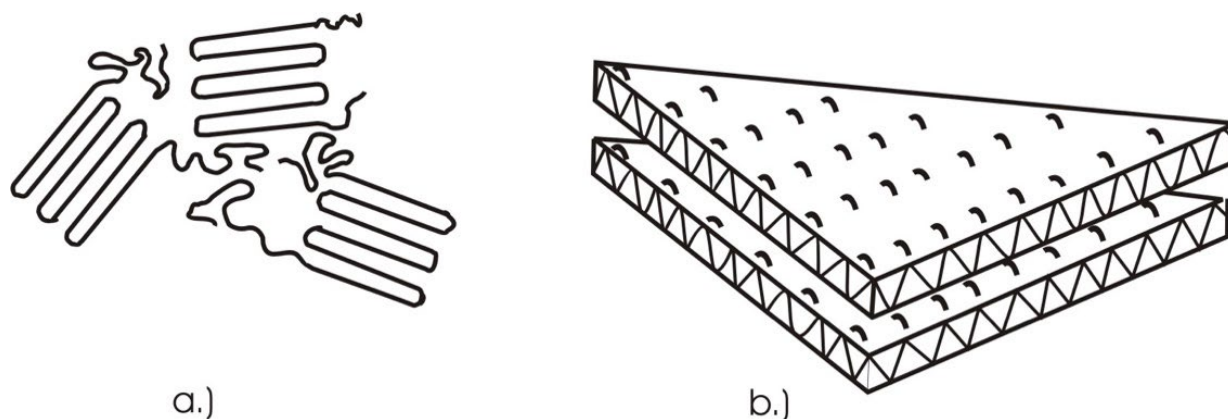
Tabela 1.2: Kristalna zgradba nekaterih termoplastov

POLIMER	KRISTALNA STRUKTURA	MREŽNI PARAMETRI (nm)
polietilen (PE)	ortorombična	$a = 0,742$ $b = 0,495$ $c = 0,255$
polipropilen (PP)	ortorombična	$a = 1,450$ $b = 0,569$ $c = 0,740$
polivinilklorid (PVC)	ortorombična	$a = 1,040$ $b = 0,530$ $c = 0,510$
cis-polizopren (PI)	ortorombična	$a = 1,246$ $b = 0,886$ $c = 0,810$

Med lamelami in sferoliti so prehodna področja amorfne faze. Masni delež kristalinične faze lahko izračunamo iz gostote polimera:

$$f_{kf} = \frac{\rho_c - (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \cdot 100 \quad \% \quad (1.9)$$

V izrazu je ρ izmerjena gostota polimera, ρ_a gostota amorfne faze in ρ_c teoretična gostota (gostota popolnoma kristaliničnega polimera).



Slika 1.27: Model kristaliničnih polimerov v dveh (a) in v treh dimenzijah (b)

Na sposobnost polimera, da kristalizira, vpliva več dejavnikov:

- **kompleksnost strukture:** kristalizacija je lažja za preproste adicijske (verizne) polimere, kot npr. polietilen, ki nimajo nobenih velikih stranskih molekul ali funkcionalnih skupin na verigi ogljikovih atomov, ki bi motile gosti zlog verig;
- **hitrost ohlajanja:** počasno ohlajanje (dalj časa), ki omogoča, da se verige poravnajo, spodbuja kristalizacijo;
- **žarjenje (popuščanje):** če amorfen polimer segrejemo tik pod temperaturo taljenja, je na voljo več aktivacijske energije, ki omogoča nukleacijo in rast kristalov;
- **stopnja polimerizacije:** polimeri z dolgimi verigami v splošnem težje kristalizirajo, vendar pa lahko, odvisno od pogojev, tvorijo pravilnejše in večje sferolite;
- **deformacija:** majhna stopnja deformacije in počasno obremenjevanje polimernega materiala med temperaturo taljenja in temperaturo steklastega prehoda lahko spodbudita kristalizacijo, ker se verige poravnajo in raztegnejo ter se približajo druga drugi.

Primer izbire polimernega izolacijskega materiala

Posodo za tekoči vodik bomo izdelali iz kovine, ki jo želimo oplaščiti s 3 mm debelo plastjo polimera kot vmesno plast med kovino in izolacijskim materialom. Temperatura vmesne plasti se lahko spusti tudi do – 80 °C. Določimo material za to oplaščenje.

Potrebujemo material, ki ima znatno razteznost. Ko se spreminja temperatura posode, se v oplaščenju zaradi razlik v toplotnem raztežku pojavljajo napetosti. Te napetosti mora oplaščenje zdržati. Potrebujemo material, ki ima dobro gibkost in/ali se lahko močno elastično deformira. Zato bi uporabili bodisi termoplast, ki ima temperaturo steklastega prehoda pod –80 °C, ali pa elastomer, ki ima T_g prav tako pod –80 °C. Od polimerov v tabeli 1.1 sta primerna polimera polietilen in poliacetal, od elastomerov pa silikon ali polibutadien. Morda je boljši elastomer, ker se toplotnim raztežkom lahko prilagodi že samo z elastično deformacijo.

Določitev potrebne kristaliničnosti

Nova vrsta gibkega polietilena, odpornega proti udarcem, ki se uporablja za tanke plasti, mora imeti gostoto od 0,88 do 0,915 Mg/m³ (tone/m³). Ker je gostota popolnoma amorfnega PE okoli 0,87 tone/m³, moramo določiti potrebno kristaliničnost polietilena, da bi zadostili tem zahtevam.

Iz enačbe za določitev deleža kristaliničnosti lahko izračunamo tisto, ki ustreza želenim gostotam. Poznati pa moramo gostoto popolnoma kristaliničnega PE. Iz podatkov v tabeli 3.2 lahko to gostoto izračunamo, če vemo, da sta v osnovni celici PE dve ponavljajoči se osnovni enoti (mera):

$$\begin{aligned} \rho_c &= \frac{(4C) \cdot (12) + (8H) \cdot (1)}{(7,42) \cdot (4,95) \cdot (2,55) \times 10^{-24} \cdot (6,02) \times 10^{23}} \\ &= 0,9932 \text{ tone/m}^3 \end{aligned}$$

Če vemo, da je $\rho_a = 0,87 \text{ tona/m}^3$ in da gostota variira od 0,88 do 0,915 tona/m³, sta potrebni stopnji kristaliničnosti:

$$f_{kf} = \frac{(0,9932) \cdot (0,88 - 0,87)}{(0,88) \cdot (0,9932 - 0,87)} \cdot 100 = 9,2 \%$$

$$f_{kf} = \frac{(0,9932) \cdot (0,915 - 0,87)}{(0,915) \cdot (0,9932 - 0,87)} \cdot 100 = 39,6 \%$$

Torej je treba izdelati PE v območju od 9,2- do 39,6-odstotne stopnje kristaliničnosti.

1.4 Lastnosti

1.4.1 Mehanske lastnosti polimernih materialov

Pri polimernih materialih mehanske lastnosti opisujemo z enakimi parametri kot pri kovinah ali keramiki (E , σ_m , duktilnost, žilavost itd.). Posebnost teh materialov pa je v dejstvu, da so mehanske lastnosti zelo odvisne od temperature, hitrosti deformacije in okolice (atmosfera, organskih topil itd.). V kvantitativnem smislu lahko s primerjalno analizo ugotovimo, da so mehanske lastnosti polimernih materialov za 10- do 100-krat slabše kot pri kovinskih in keramičnih materialih [1, 2, 8].

Glede na mehanske lastnosti lahko polimerne materiale razdelimo v tri glavne skupine. Za vsako je značilna specifična oblika krivulje σ - ϵ (slika 1.28a):

I. skupina (krivulja A na sliki 1.28a): **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.

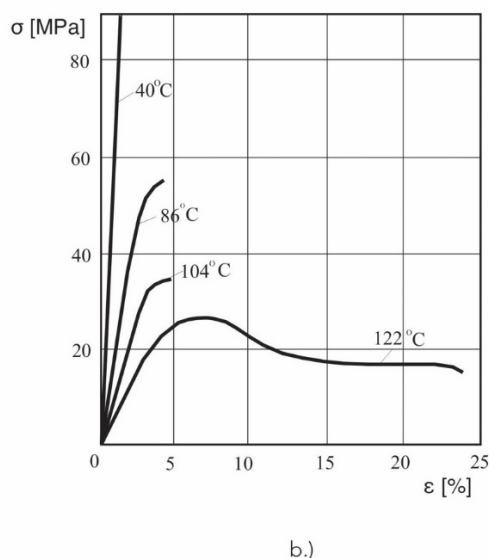
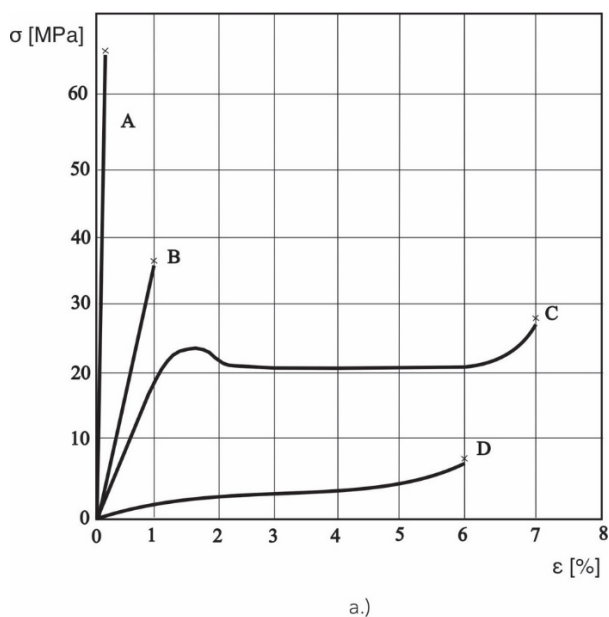
II. skupina (krivulja B na sliki 1.28a): **Amorfni, zamreženi polimerni materiali (duroplasti)**, za katere je značilen visok modul elastičnosti. Običajno se zlomijo že v elastičnem področju, ali pa pri majhni plastični deformaciji, in kažejo značaj krhkih materialov. Raztezki pri zlomu dosežejo le nekaj odstotkov.

III. skupina (krivulja C na sliki 1.28a): **Duktilni polimerni materiali (amorfni ali delno kristalinični termoplasti)**, ki imajo krivuljo σ - ϵ 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 utrujanja v plastičnem področju majhen. Do porušitve pride, ko napetost preseže kohezivno trdnost.

IV. skupina (krivulja D na sliki 1.28a): **Viskoelastični polimerni materiali (zamreženi elastomeri)**, katerih glavna značilnost so veliki raztezki v elastičnem področju pri sorazmerno majhnih obremenitvah. Ko je napetost v elastičnem področju dovolj velika, se prelomijo brez plastične deformacije. Elastični raztezek lahko pri teh materialih doseže vrednosti tudi do 1000 % [2].

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 upadeta, zelo se spremenita tudi plastičnost in duktilnost (slika 1.28b). 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 [2].

Pod vplivom zunanje sile se lahko duroplasti odzovejo le kot elastični material, termoplasti z elastoplastično 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.) [2].



Slika 1.28: Krivulja σ - ϵ za tri glavne skupine polimernih materialov (a) ter prikaz temperaturne odvisnosti mehanskih lastnosti polimetilmetakrilata PMMA (b)

Elastična deformacija v polimernih materialih izvira iz dveh mehanizmov. Delujoča napetost povzroči, da se najprej začnejo konformacijske spremembe, zatem pa se razklobčijo segmenti makromolekulskih verig. Te spremembe so povezane z zmanjšanjem entropije in niso linearno odvisne od napetosti – govorimo o **entropijski elastičnosti**. V materialu z razklobčilenimi 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 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 [2].

Pri polimerih, ki v diagramu σ - ϵ sledijo krivuljam A, B in C (slika 1.28a), 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 zlasti pri delno kristaliničnih termoplastih, ko napetost preseže napetost tečenja. Pri teh materialih so med kristaliničnimi lamelami in sferoliti vezna področja amorfne faze. Polimerne verige iz kristaliničnega območja lahko prehajajo v amorfno področje in naprej znova v kristalinično področje. Trajna deformacija pri teh materialih ni posledica gibanja dislokacij, kot je to značilno za kovinske materiale, 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 majhna stopnja utrjanja med plastično deformacijo [2].

Ob začetku plastične deformacije so verige v amorfni 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 naraste, kar omogoča nadaljnje drsenje verig (padec inženirske napetosti v diagramu σ - ϵ). Potem ko postanejo verige skoraj vzporedne (verige so se približale ena drugi in uredile – kristalizacija), se

jakost Van der Waalsove vezi med njimi poveča in za nadaljnjo deformacijo je potrebna višja napetost – utrjanje (slika 1.29). Plastična deformacija pri delno kristaliničnih termoplastih poteka torej ob pomoči dveh osnovnih mehanizmov [2]:

- razklobčičenja zviti makromolekulskih verig,
- drsenja makromolekulskih verig.

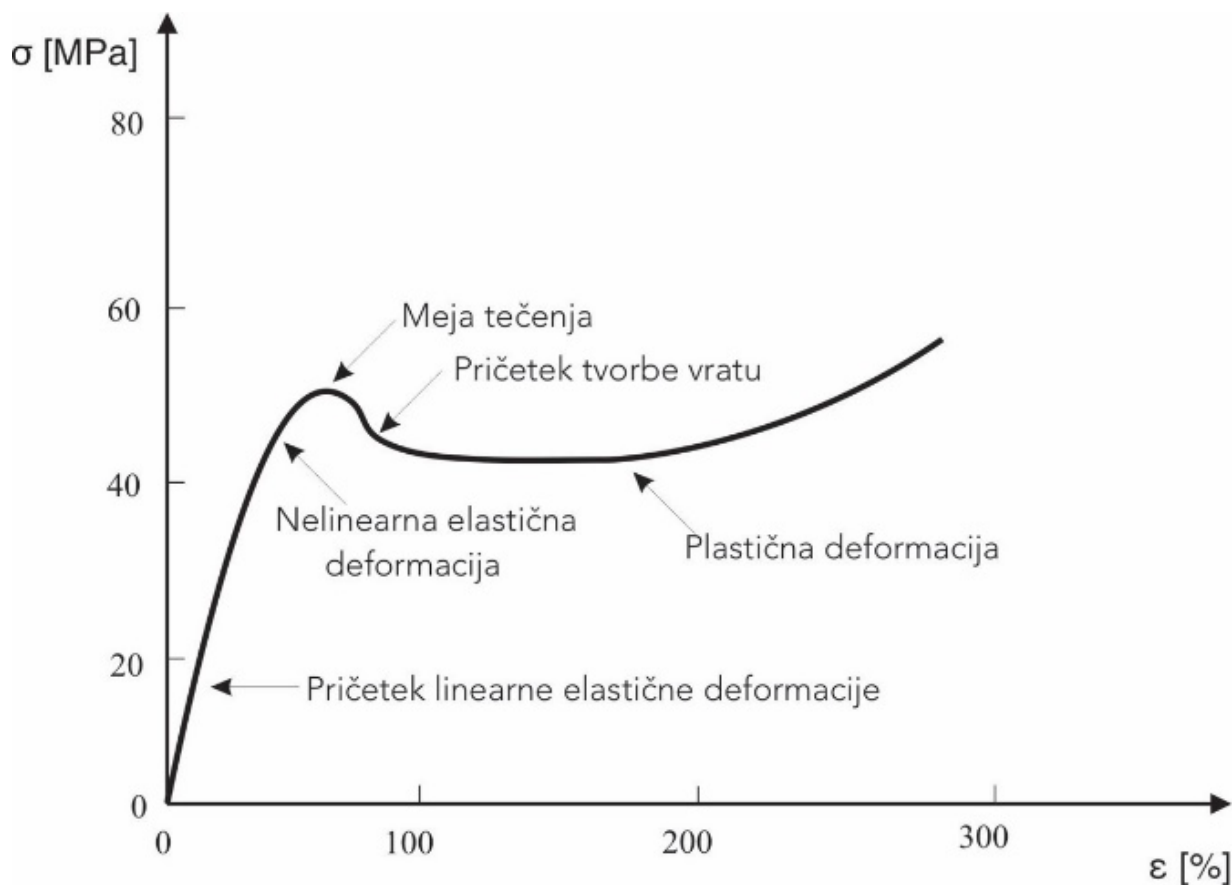
Z vidika strukturnih sprememb v materialu lahko celoten potek plastične deformacije razdelimo na več stopenj (slika 1.30). V začetku natezne obremenitve se razklobčičijo makromolekulske verige v amorfem področju (slika 1.30b). Zatem se kristalinična področja z lamelami poravnajo v smeri natezne obremenitve (slika 1.30c). 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 se orientirajo v smeri delujoče napetosti. Z naraščajočo napetostjo se vezne verige razpletejo in pretrgajo. Preizkušane se poruši [2].

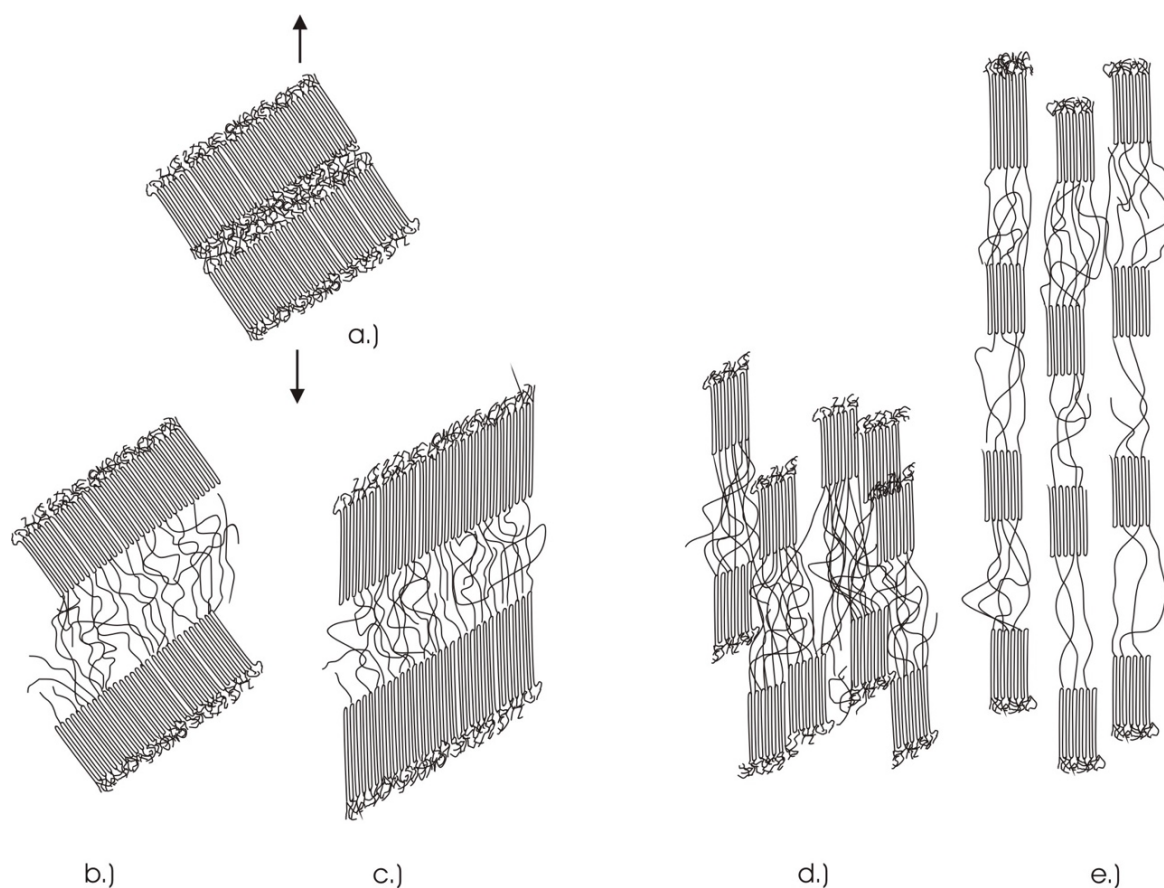
Trdnost lahko pri delno kristaliničnih polimerih izboljšamo s povečanjem prostorninskega deleža kristaliničnih področij, s povečanjem stopnje intra- in intersferolitnega prepletanja, z višjo molsko maso in z deformacijskim utrjanjem. Matematično lahko odvisnost natezne trdnosti od molske mase makromolekul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

$$\sigma_m = \sigma_\infty - \frac{A}{M_n} \quad (1.10)$$

V izrazu je A konstanta in σ_∞ natezna trdnost polimernega materiala pri neskončno veliki molski masi makromolekul [2].



Slika 1.29: Krivulja σ - ϵ za najlon 6,6 (poliamid), značilen termoplastični polimer

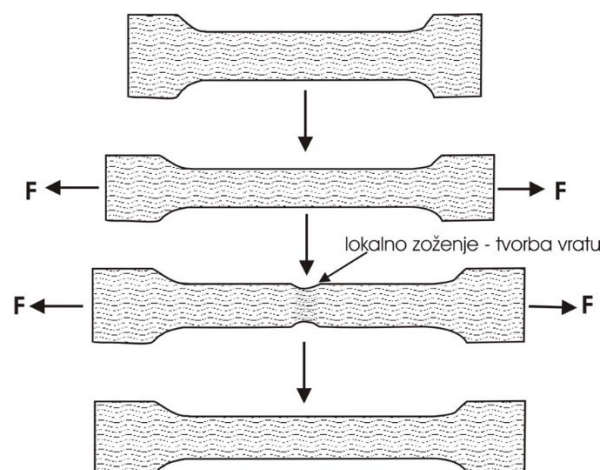


Slika 1.30: Prikaz poteka plastične deformacije v delno kristaliničnem termoplastu

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 vodita v zmanjšanem prerezu do povečanja napetosti. V amornem termoplastu se verige v tem delu poravnajo in polimerne verige tvorijo kristaliničen segment (slika 1.31). Nastala kristalna zgradba povzroči ojačitev na tem delu in posledično se material v zoženem delu bolj upira nadaljnji deformaciji kot drugod na merilni razdalji. Zaradi tega se preostali deli preizkušanca deformirajo močneje in dosežejo enak premer kot vrat – ki zato izgine!



Slika 1.31: Pojav in izginjanje lokalnega zoženja pri nateznem preizkusu amornega termoplasta

Nastajanje jamic v termoplastih (angl. *crazing*)

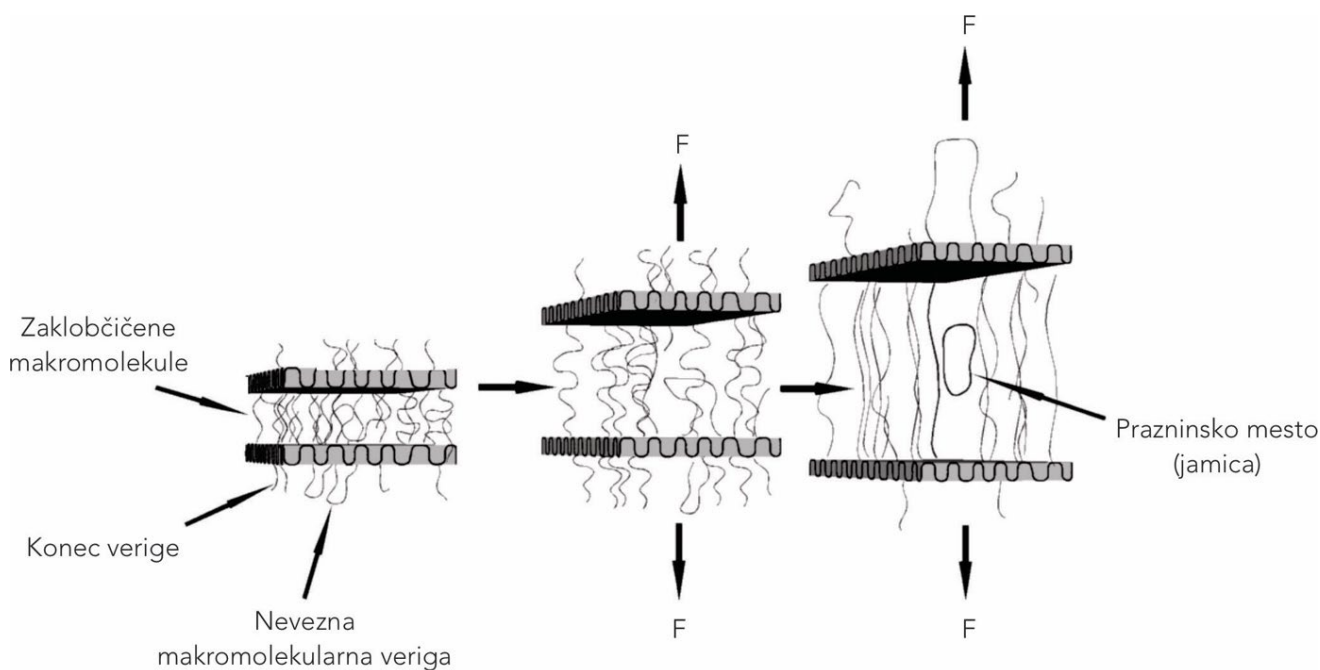
Jamice (prazninska mesta) v termoplastih nastajajo lokalno na tistih področjih materiala, kjer poteka plastična deformacija v smeri, ki je pravokotna na

smer delujoče napetosti. Takšna lokalna oblika plastične deformacije (*crazing*) poteka torej na področju, kjer je prisotno hidrostatično 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 prišlo v polimernem materialu 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 makroskopski ravni 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.

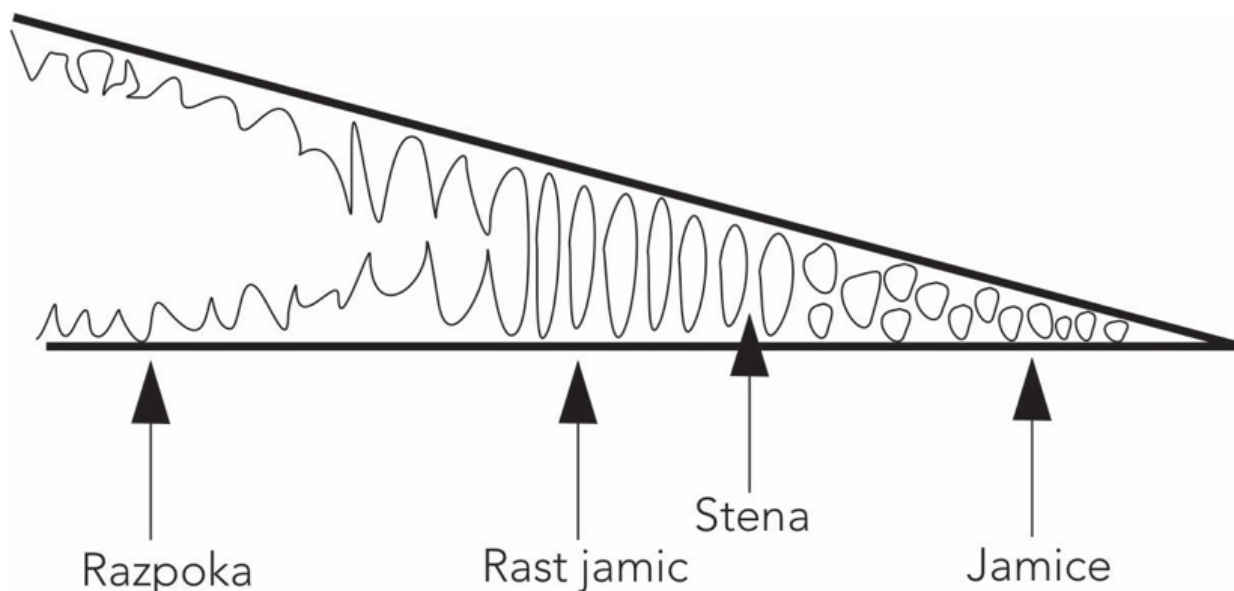
Slika 1.32 prikazuje mehanizem nastanka jamic v delno kristaliničnem termoplastu. Proces je podoben že prej opisanemu mehanizmu plastične deformacije,

vendar poteka ta proces 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 razklobčenje. 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.

Nastajanje jamic v materialu lahko vodi do krhkega preloma polimera (slika 1.33). 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 na teh mestih ustvarja 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 [1, 8].



Slika 1.32: Tvorba jamic v delno kristaliničnem polimernem materialu



Slika 1.33: Nastanek razpok s tvorbo in rastjo jamic

1.4.2 Viskoelastičnost

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 na velikost deformacije poleg obremenitve vplivata 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 hitrosti deformacije. Če termoplast obremenjujemo 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 [2, 8].

Pri **viskozem tečenju** (slika 1.34) strižna napetost τ povzroči 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).

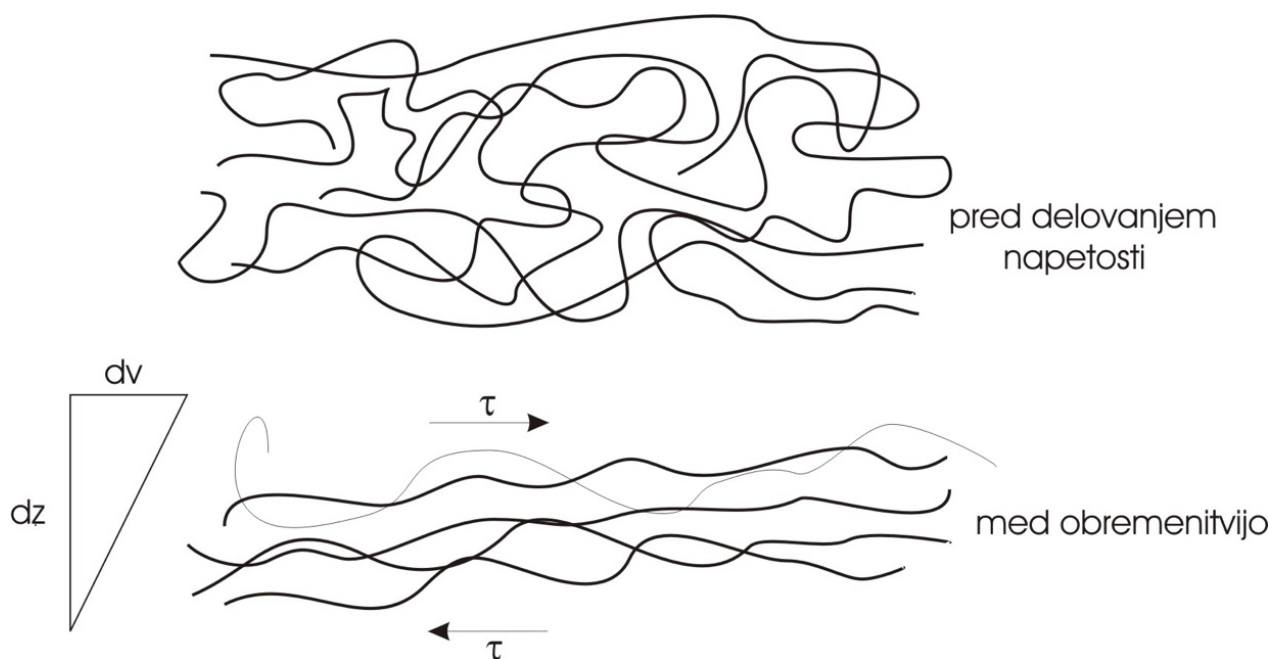
Viskoznost z enoto $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) je definirana kot:

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz} \quad (1.11)$$

Temperaturno odvisnost viskoznosti pa podaja izraz:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left\{ \frac{Q_\eta}{RT} \right\} \quad (1.12)$$

V izrazu 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.



Slika 1.34: Viskozni tok polimernih verig

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.

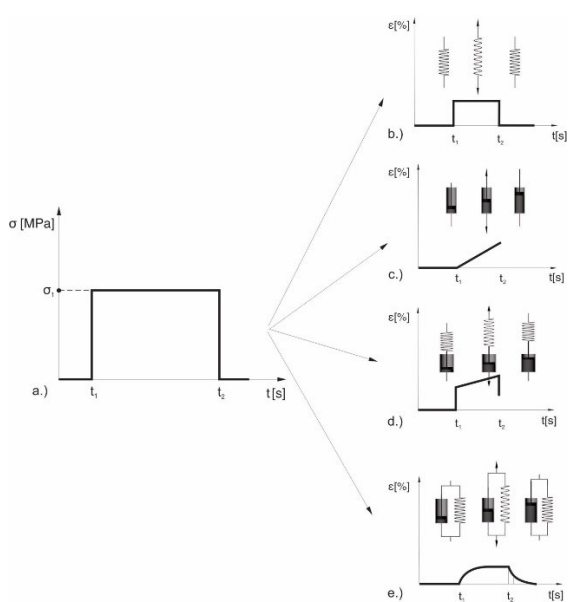
Idealno elastično obnašanje ponazorimo z **vzmetnim (Hookovim) modelom**. Raztezek je v času delovanja napetosti σ konstanten (slika 1.35b). Ko napetost neha delovati, se vzmet povrne v prvotno lego. S tem odda vso prejeto energijo. Ta model ustreza obnašanju polimernih materialov pod temperaturo T_g in ga opišemo s Hookovim zakonom [2]:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1.13)$$

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

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad (1.14)$$

Viskozno obnašanje opišemo z **batnim (Newtonovim) modelom** [2]. 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



Slika 1.35: Odziv vzmetnega (b), batnega (c), zaporednega (d) in vzporednega (e) modela na konstantno časovno obremenitev (a)

sila, hitrost pomikanja pa je sorazmerna uporabljeni sili in obratno sorazmerna viskoznosti tekočine, torej velja:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma \quad (1.15)$$

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

$$\varepsilon_v = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (1.16)$$

Ko sila preneha delovati, se bat brez dodatnega delovanja sile ne povrne v prvotno stanje (slika 1.33c) in deformacija ostane trajna. Model ponazarja viskozno obnašanje talin termoplastov nad temperaturo T_m [2]. 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 (Maxwellov) 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 1.35d). Celotna deformacija je tako vsota elastične in viskozne deformacije [2]:

$$\varepsilon_z = \varepsilon_e + \varepsilon_v \quad (1.17)$$

V tem izrazu je ε_e 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 elastični in viskozni element vezana zaporedno, je napetost v obeh elementih enaka:

$$\sigma_e = \sigma_v = \sigma_z \quad (1.18)$$

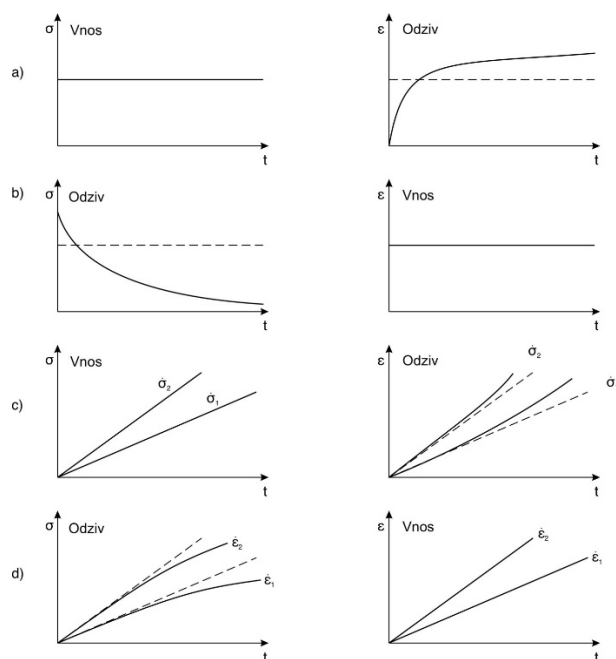
Z diferenciranjem enačbe 1.17 in ob upoštevanju izrazov 1.14 in 1.15 lahko izrazimo hitrost deformacije v tem modelu:

$$\frac{d\varepsilon_z}{dt} = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_v}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.19)$$

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 1.19 se preoblikuje:

$$\frac{d\varepsilon_z}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (1.20)$$

Maxwellov model napove, da bo pri lezenju polimernega materiala deformacija naraščala linearno s časom, torej s konstantno hitrostjo. V praksi pa to za viskoelastične polimerne materiale ne drži. Kot je razvidno iz diagrama na sliki 1.36, se hitrost deformacije ($d\varepsilon/dt$) s časom manjša.



Slika 1.36: Shematični 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 1.19 dobi obliko:

$$0 = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.21)$$

To obliko lahko preoblikujemo:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt \quad (1.22)$$

Z integriranjem izraza 1.21 ob začetnem pogoju $t = 0$; $\sigma = \sigma_0$ dobimo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) = \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (1.23)$$

σ_0 je napetost pred razbremenitvijo, η/E pa je za izbrani primer konstanta, ki se pogosto navaja kot čas relaksacije τ_0 . Čeprav enačba 1.23 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 [2]:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_e = \varepsilon_v \quad (1.24)$$

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 1.35e) [2].

Kelvin-Voigtov model je uporaben zlasti 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 1.13 in 1.15:

$$\sigma_n = \sigma_e + \sigma_v = E \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma_0 \quad (1.25)$$

S preureditvijo izraza 3.25 dobimo:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E\varepsilon}{\eta} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (1.26)$$

Enačba 3.25 predstavlja preprosto nehomogeno diferencialno enačbo, katere rešitev je sestavljena iz homogenega in partikularnega dela:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + \varepsilon_p = C \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) + \frac{\sigma_0}{E} \quad (1.27)$$

Ob upoštevanju začetnih pogojev ($t = 0$; $\varepsilon = 0$) je konstanta $C = -\frac{\sigma_0}{E}$ in enačba 3.26 dobi obliko:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right)\right] \quad (1.28)$$

Kelvin-Voigtov 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 1.37). 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 1.25 se preoblikuje v:

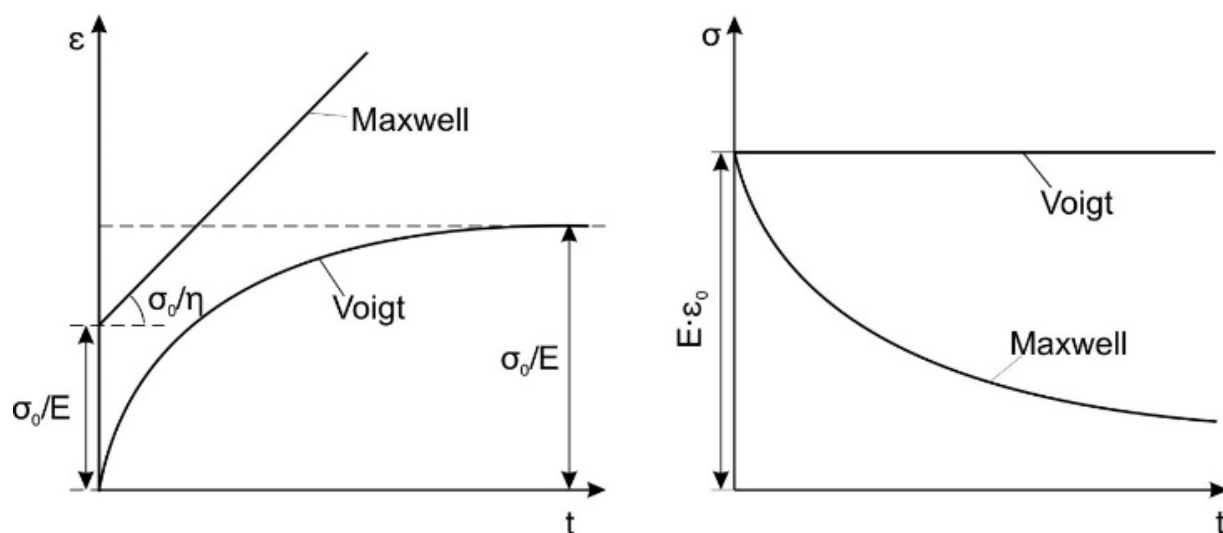
$$\sigma_0 = E \varepsilon_0 \quad (1.29)$$

Napetostna relaksacija je po tem modelu torej linearna elastična, kar za realne polimerne materiale seveda ne velja. Po drugi strani pa Kelvin-Voigtov model uspešno opiše spreminjanje deformacije med relaksacijo. Ker je celotna napetost pri tem modelu podana z izrazom 1.25 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 :

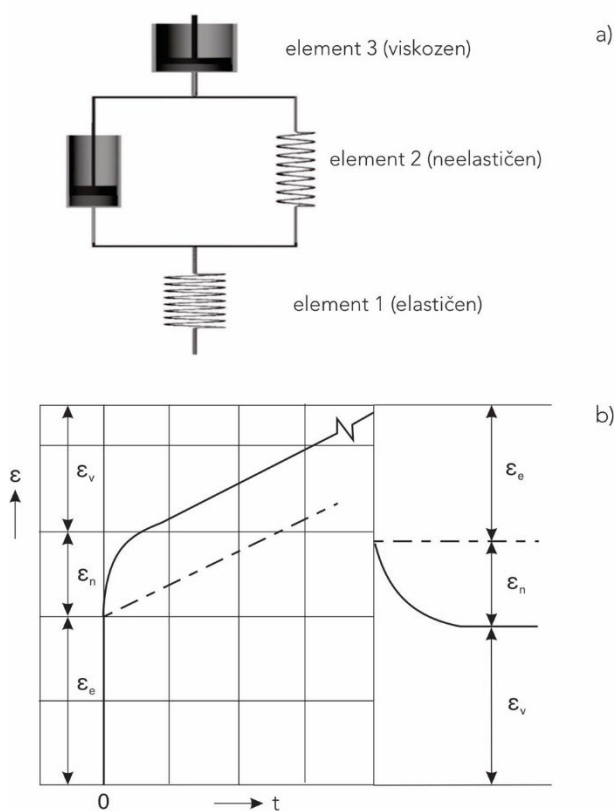
$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{Et_r}{\eta}\right) \quad (1.30)$$

Konstanto $\tau_0 = \eta/E$ imenujemo relaksacijski čas [2]. Če želimo med relaksacijo izračunati odmik od začetnih dimenzij materiala (dimenzij pred obremenitvijo), moramo upoštevati raztezek pred popuščanjem napetosti ε_0 :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 - \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{Et_r}{\eta}\right) \quad (1.31)$$



Slika 1.37: Obnašanje Maxwellovega in Voigtovega modela pri različnih obremenitvah. Lezenje – konstantna obremenitev (a). Relaksacija – konstantna deformacija (b)



Slika 1.38: Univerzalen viskoelastični model (a) in prikaz odvisnosti raztezka od časa (b)

Z zaporedno vezavo vzmetnega, batnega in neelastičnega modela dobimo univerzalni **viskoelastični model**, ki ga načeloma lahko uporabljamo za vse polimerne materiale (slika 1.38a). Viskoelastični raztezek ε takšnega modela je enak vsoti raztezkov posameznih elementov: elastičnega, neelastičnega in viskoznega ($\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_n + \varepsilon_v$).

Elastični in neelastični raztezek sta reverzibilna, ko napetost popusti, viskozni raztezek pa je trajen (slika 1.38b).

Poznavanje viskoelastičnosti polimerov omogoča tudi razumevanje **udarne žilavosti** polimernih materialov. Pri zelo velikih, sunkovitih obremenitvah (npr. 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 *preboda* iz krhkega v žilav lom. Pri višjih temperaturah so termoplasti bolj duktilni, saj se verige lažje premikajo [2].

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 potekajo 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 gumeni trak, ki ga lahko uporabimo za spenjanje stvari (npr. knjige). Na začetku je napetost v elastiki

velika in se tesno/čvrsto prilega predmetom. Po nekaj tednih je njena deformacija sicer nespremenjena (še vedno ovija predmete), vendar se je napetost v njej zmanjšala in se ne ovija več tako čvrsto – je ohlapna in jo lahko nadalje raztegujemo. Hitrost, s katero se napetost zmanjšuje, je povezana z *relaksacijskim časom* – λ , ki je značilna lastnost polimerov. Napetost v polimernem materialu po času t je [2]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (1.32)$$

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

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \exp\left(\frac{Q\eta}{RT}\right) \quad (1.33)$$

V tem izrazu 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 jeklene palice in jih držal spete eno leto. Če je napetost v traku manjša od 10 MPa, palic ne bo držal tesno skupaj. Ugotovimo začetno napetost, s katero moramo poliizoprenski trak raztegniti, preden ga natakemo na jeklene palice. Poskusi so pokazali, da se začetna napetost 7 MPa zmanjša na 6,85 MPa v šestih tednih.

Čeprav bo deformacija elastomera konstantna, se bo sčasoma napetost relaksirala. Da ugotovimo relaksacijski čas polimera, uporabimo enačbo za relaksacijo napetosti in rezultate poskusov [2]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad \text{ozioroma} \quad 6,85 = 7,0 \cdot \exp\left(-\frac{6}{\lambda}\right);$$

sledi: $-\frac{6}{\lambda} = \ln\left(\frac{6,85}{7,0}\right) = \ln(0,98) = -0,0202$ in dobimo:

$$\lambda = \frac{6}{0,0202} = 297 \text{ tednov}.$$

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

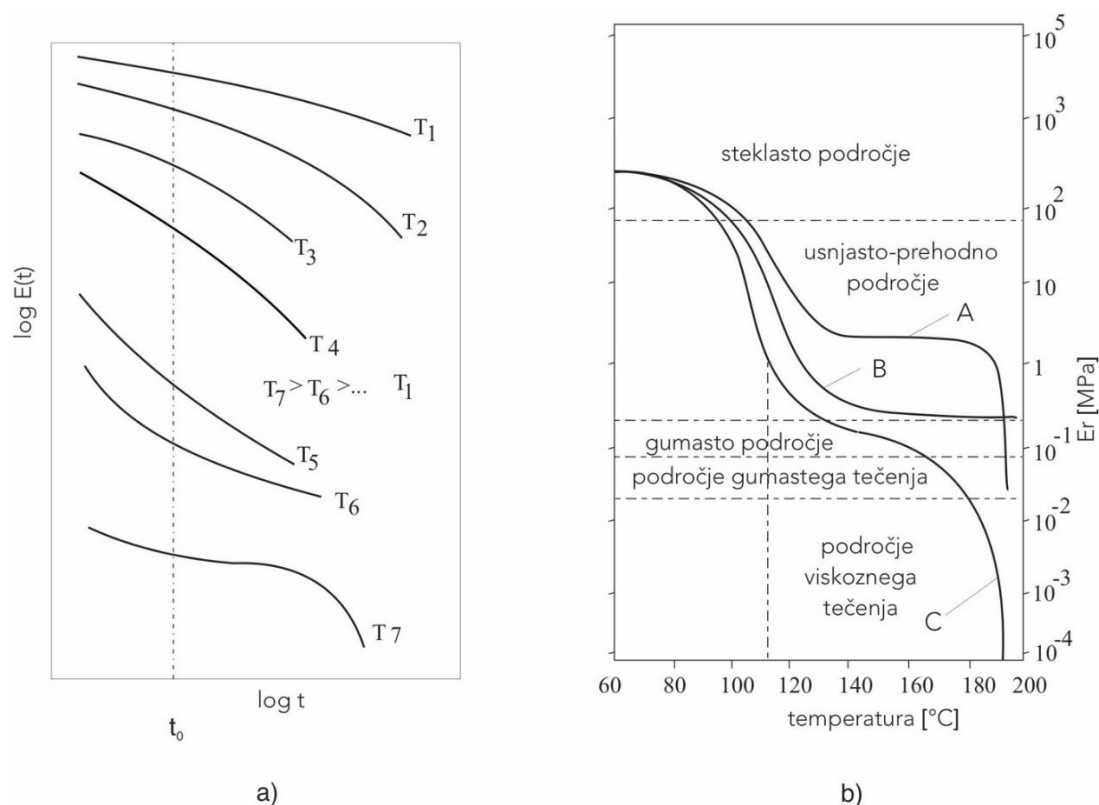
$$10 = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{52}{297}\right) = \sigma_0 \cdot \exp(-0,175) = 0,839 \cdot \sigma_0$$

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:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (1.34)$$

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 1.39, 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 sprostitveni modul E_r zelo hitro pada [2].

Slika 1.39: Prikaz E_r-t (a) in E_r-T (b) za različne polimerne materiale

Spreminjanje E_r je seveda odvisno tudi od zgradbe polimera. Delno kristalinični termoplasti (krivulja B na sliki 1.39) 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) [2].

Drugi 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 1.40). Rezultat takšnega preizkusa je časovno odvisen modul lezenja:

$$E_l(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (1.35)$$

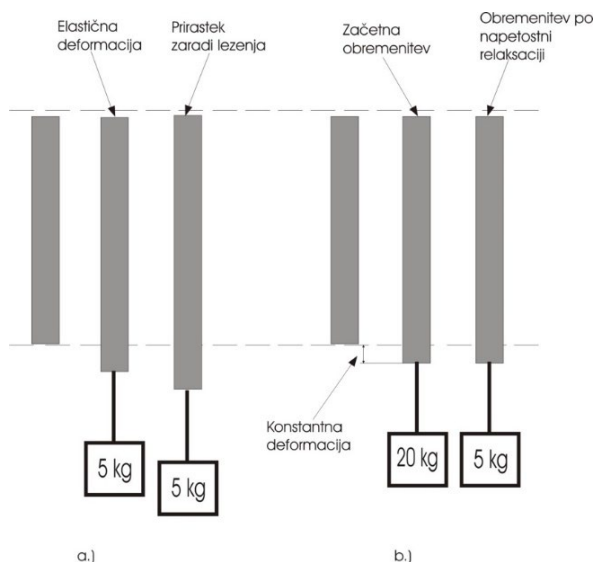
Druga metoda za spremljanje pojava lezenja je, da merimo deformacijo kot funkcijo časa in uporabljene napetosti (slika 1.41). Vpliv časa na krivulje lezenja po navadi predstavimo kot:

$$\varepsilon(t) = \alpha \cdot t^n \quad (1.36)$$

V tem izrazu je $\varepsilon(t)$ časovno odvisna deformacija, α 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 [2].

Tretja metoda za spremljanje pojava lezenja in obnašanja pri visokih temperaturah je **temperatura ukrvljenja** 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 primerjamo različne polimere. Temperature ukrivljenja za različne polimere so predstavljene v tabeli 1.3, ki prikazuje temperature, potrebne za ukrivljanje pod konstantno obremenitvijo 1,82 MPa na sredini preizkušanca, ki je podprt na dveh mestih z medsebojnim razmikom 100 mm.



Slika 1.40: Primerjava lezenja (a) in napetostne relaksacije (b)

Tabela 1.3: Temperatura ukrivljenja za izbrane polimere za napetost 1,82 MPa

POLIMER	TEMP. UKRIVLJENJA (°C)
poliester (PET)	40
polietilen (HDPE)	40
polipropilen (PP)	60
fenol-formaldehidna smola	80
poliamid (6,6)	90
polistiren (PS)	100
polioksimetilen (POM)	130
poliamid-imid	280
epoksidna smola	290

1.4.3 Utrujanje in lom pri polimernih materialih

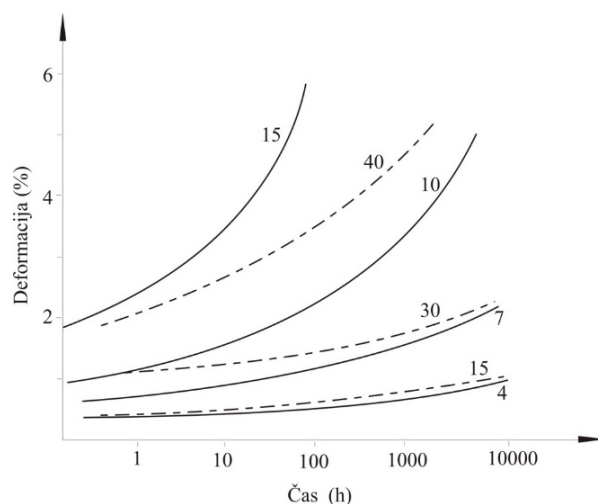
Utrujenostni prelom pri polimernih materialih, podobno kot pri kovinah, povzročijo nihajne obremenitve. Utrujenost polimernega materiala nastopi v praksi pri napetostih, ki so sorazmerno majhne v primerjavi z napetostjo tečenja.

Utrujanje je pojav, da se pri nihajnem obremenjevanju material poruši pri manjših napetostih kot pri enosmerni mirujoči obremenitvi. Nihajne obremenitve so lahko periodične ali neperiodične. Časovno periodično nihajno obremenitev lahko za primere, ko sta obremenitvi v tlačnem in nateznem področju enako veliki, opišemo z izrazom:

$$\sigma(t) = \Delta\sigma \cdot \sin 2\pi\nu t \quad (1.37)$$

V tem izrazu je $2\Delta\sigma$ razpon obremenitve pri amplitudi $\Delta\sigma$ in frekvenci ν (t je čas). Pri konstrukcijskih delih se izmenična obremenitev pogosto prišteje neki konstantni obremenitvi σ_p :

$$\sigma(t) = \sigma_p + \Delta\sigma \cdot \sin 2\pi\nu t \quad (1.38)$$



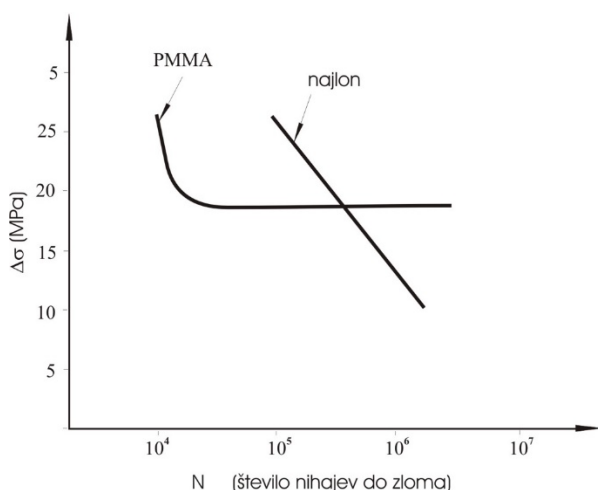
Slika 1.41: Krivulje lezenja za PMMA (----) in PP (—) pri 20 °C in različnih napetostih (MPa)

Pri nihajnem obremenjevanju se večina materialov poruši pri napetostih σ , ki so v območju $\sigma_m/4 < \sigma < \sigma_m/2$, kjer je σ_m natezna trdnost materiala, ali pa pri napetosti σ , za katero velja $\sigma < \sigma_y$ in je σ_y napetost tečenja.

Obnašanje polimernih materialov pri nihajnih obremenitvah preverjamo s trajnimi nihajnimi preizkusi. Vzorec periodično obremenimo z določeno frekvenco tako, da je $\Delta\sigma < \sigma_m$. Pri tem merimo število izmeničnih obremenitev (N nihajev) do zloma. Z rastočo amplitudo pada število nihajev

do zloma. Zvezo med tema veličinama ($\Delta\sigma - N$) nam prikazujejo t. i. **Wöhlerjeve krivulje** (slika 1.42). V splošnem ločimo dva tipa krivulj, ki se pojavljata pri utrujenostnih preizkusih polimernih materialov:

- Utrujenostna krivulja z izrazito mejo pojava utrujenostnega preloma – σ_f . Pri nihajnih obremenitvah, manjših od te napetosti, prenese polimerni material poljubno število obremenitev, ne da bi se zlomil. Pravimo, da ima tak material trajno nihajno trdnost σ_f , kar je zaželena lastnost. Takšno obnašanje zasledimo pri PMMA (enako kot ogljikova jekla).
- Utrujenostna krivulja brez izrazite meje pojava utrujenostnega preloma (najlon). Ti materiali nimajo trajne nihajne trdnosti, kar je nezaželena lastnost. Pri teh materialih navajamo le nihajno trdnost pri N nihajih.



Slika 1.42: Utrujenostni krivulji za PMMA in najlon

Prelomna trdnost polimernih materialov je bistveno manjša kot pri kovinah ali keramiki. V splošnem se polimerni materiali porušijo krhko. Pri termoplastih je lahko prelom tudi duktilen (povezan z določeno stopnjo plastične deformacije), tako da pri teh materialih poznamo tudi prehod iz krhkega v duktilni lom.

Z utrjevanjem se σ_m povečuje, raztezek pa se zmanjšuje. Prelom prehaja iz žilavega v krhkega. Krhki lom je pod T_g , pri duroplastih pa tega prehoda ni.

Glavni dejavniki, ki pospešujejo krhki lom, so: znižanje temperature, naraščanje hitrosti deformacije, povečanje defektov v materialu (v jedru in na površini) in sprememba zgradbe polimernih materialov zaradi vpliva okolja (kemične spremembe, prerazporeditev makromolekul, sprememba mikrostrukture, oksidacija in svetloba, ki povzročata degradacijo polimerov).

Proces, ki vodi do zloma, je sestavljen iz:

- tvorbe razpok v področjih, kjer je povečana koncentracija napetosti (zareze, raze itd.);
- širjenja razpok (prekinjanja kovalentnih vezi znotraj makromolekulskih verig);
- zloma.

1.4.4 Vpliv okolja na lastnosti polimernih materialov

Polimerni materiali so zaradi majhne gostote zelo prepustni za pline in tekočine. Ko se pojavi interakcija med difundirajočo snovjo in osnovnim materialom, se močno spremenijo tudi lastnosti materiala. Na kratko si oglejmo vpliv **atmosfere** in **svetlobe** na lastnosti polimernih materialov.

V večini primerov uporabe polimernih materialov predstavlja kisik iz atmosfere enega glavnih vzrokov za degradacijo oziroma propad polimernih materialov. Kisikova molekula na površini polimera razpade v atomsko obliko, se absorbira v površinskem sloju in nato difundira v notranjost. Na tej poti kisikovi atomi reagirajo z atomi, ki so vezani v makromolekulskih verigah – **oksidacija**. S tem se spremenita kemijska zgradba makromolekulskih verig in mikrostruktura polimernega materiala, kar vpliva na spremembo lastnosti. S tem procesom se poveča krhkost, izgine elastičnost, zmanjšata se napetost tečenja in natezna trdnost.

Proces oksidacije je temperaturno odvisen – termična oksidacija. Nadzorovan je z najpočasnejšim delnim procesom, tj. z difuzijo kisika v notranjost materiala. Pod tališčem polimernih materialov namreč velja, da je aktivacijska energija za difuzijo večja, kot je aktivacijska energija za oksidacijo:

$$E_A^{Dif} > E_A^{Oksid} \quad (1.39)$$

Pri enodimenzionalni difuziji v x-smeri je spreminjanje koncentracije kisika (C_O) v odvisnosti od časa in kraja opisano z diferencialno enačbo:

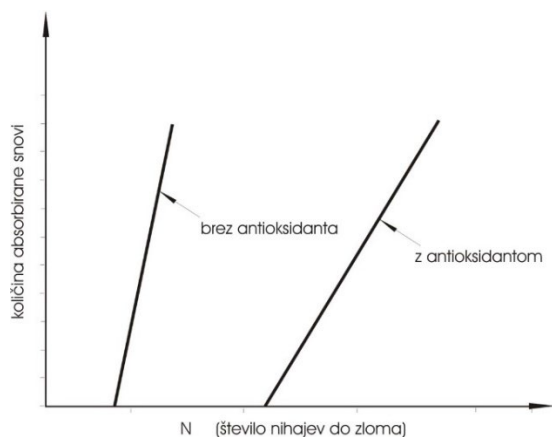
$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1.40)$$

V tej enačbi je t čas od začetka difuzije in D difuzijski koeficient. D je temperaturno odvisen parameter. Ta odvisnost je prikazana z izrazom:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.41)$$

Q – aktivacijska energija za difuzijo; T – temperatura; R – splošna plinska konstanta; D_0 – difuzijska konstanta. Difuzijski koeficienti imajo največjo vrednost v delno kristaliziranih polimerih ob pogoju, da je amorfna faza nad temperaturo steklastega prehoda. Globino oksidirane plasti lahko ugotovimo z izrazom:

$$x = \sqrt{D \cdot t} \quad (1.42)$$



Slika 1.43: Krivulje oksidacije za različne polimerne materiale

Pri oksidaciji polimernih materialov je prisoten tudi pojav t. i. inkubacijske dobe (slika 1.43). To je čas od začetka difuzije kisika v notranjost polimernega materiala do poteka oksidacije. Za zmanjšanje občutljivosti polimernega materiala za oksidacijo se dodajajo antioksidanti. Ti podaljšajo inkubacijsko dobo in zmanjšajo kinetiko procesa. V času inkubacije je porazdelitev kisika prikazana s prejšnjo

diferencialno enačbo, pozneje pa je treba to enačbo modificirati za tisti delež kisika, ki se je porabil za oksidacijo.

Absorbirana svetloba z energijo $E (= h\nu = hc/\lambda)$ v polimernem materialu izbije elektrone, ki krožijo okoli atomov v makromolekulskih verigah. S tem povzročijo prehod atoma v vzbujeno stanje. Če je energija vzbujenega stanja dovolj velika, se lahko porabi za disociacijo oziroma za pretrganje kemijskih vezi v neposredni okolici. Ta proces absorpcije svetlobnih fotonov in poznejše prekinjanje kemijskih vezi imenujemo **fotorazpad** (fotodekompozicija). Posebej nevarna je ultravijolična svetloba ($10 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), ki ima dovolj majhno valovno dolžino, da lahko energijski fotoni prodrejo v notranjost materiala.

UV-svetlobe oko ne zazna, ustvarja pa napake v polimerih, biološke učinke, kot je rjavenje kože, in vzbuja fluorescenco. Fluorescenca in luminiscenca predstavljata sevanje svetlobe telesa, ki ni segreto do visokih temperatur. Telo seva fotone značilne valovne dolžine na račun dovedene energije od energijskih delcev iz okolice. UV-žarke oddaja sonce, absorbirata pa jih delno zrak (ozonska plast) in zlasti steklo. V tabeli 1.4 so predstavljene valovne dolžine ultravijolične svetlobe, ki jih posamezni polimerni materiali najmočnejše absorbirajo, in sproščene energije pri vzbujanju.

Tabela 1.4: Vpliv absorbirane UV-svetlobe na sproščeno energijo E pri vzbujanju polimernih materialov

POLIMERNI MATERIAL	Oznaka	λ (nm)	E (kJ/mol)
polietilen	PE	300	400
polipropilen	PP	370	320
polistiren	PS	318	370
polivinilklorid	PVC	320	370

λ – valovna dolžina ultravijolične svetlobe, ki jo polimer absorbira; E – nastala energija pri absorpciji UV-svetlobe.

Tipičen primer je fotorazpad hidroperoksidne skupine: $ROOH \xrightarrow{h\nu} RO \cdot + \cdot OH$ (175 kJ mol^{-1}). Podobno je zelo učinkovit absorber UV-svetlobe tudi karbonilna skupina $-CO$.

Po fotorazpadu nastali prosti radikali $-RO$ lahko reagirajo s kisikom in proces imenujemo **fotooksidacija**. Fotooksidacija je veliko hitrejši proces oksidacije kot termična oksidacija. Ob upoštevanju, da površinska plast polimernih materialov (nekaj 100 nm) močno absorbira UV-sevanje, lahko zaključimo, da poteka fotooksidacija zlasti v površinskem sloju. Fotooksidacija prostih atomov v polimernem materialu, ki so odgovorni za barvo izdelka, povzroča bledenje površine oziroma izgubo barve. Če fotooksidacijo primerjamo s termično oksidacijo, ugotovimo, da je prirastek kisika v materialu zaradi fotooksidacije nekajkrat (več stokrat) večji.

Obstajajo različne možnosti zaščite polimernih materialov pred fotooksidacijo. Razdelimo jih glede na to, v kateri od sekvenc, ki vodijo do oksidacije, deluje ta zaščitni mehanizem. Žal ima vsaka od teh zaščit tudi slabo stran, saj povzročajo poslabšanje nekaterih drugih lastnosti. Za zaščito polimerov pred oksidacijo imamo na voljo naslednje možnosti:

1. Tvorba površinskih zaščitnih plasti (problem krhkosti).
2. Dodajanje UV-absorberjev (amorfni ogljik) – to so snovi, ki vpijejo UV-žarke.
3. Odbojne plasti – ZnO odbija UV-žarke.
4. Organski dodatki, ki delujejo tako, da absorbirajo UV-sevanje in ga pretvorijo v toploto. Na voljo je veliko teh dodatkov, ki dodatno zamrežujejo polimere in s tem povečujejo trdnost.

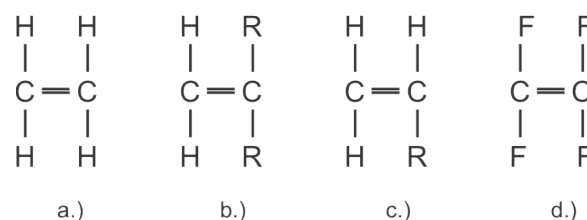
1.5 Vrste polimernih materialov

1.5.1 Termoplasti

Na lastnosti termoplastov močno vpliva **stopnja polimerizacije**. Višja stopnja polimerizacije (daljše verige) praviloma izboljša njihovo trdnost. Pri daljših verigah je večja možnost prepletanja, razdalje med verigami pa so običajno manjše (verige so bolj skupaj) in polimerni material ima lahko zato višje tališče in povečano trdnost, vključno z odpornostjo proti lezenju. Ilustrativen primer tega učinka je polietilen. Ta ima običajno stopnjo polimerizacije manj kot 7000 (z molsko maso manj kot

200.000 g/mol), polietilen z veliko gostoto (HDPE), ki ima mnogo boljše lastnosti, pa ima stopnjo polimerizacije do 18.000. Polietilen z ultra veliko molsko maso (s stopnjo polimerizacije do 150.000) pa ima zelo visoko udarno žilavost ob ohranjeni dobri trdnosti in duktilnosti [1, 2, 6, 10].

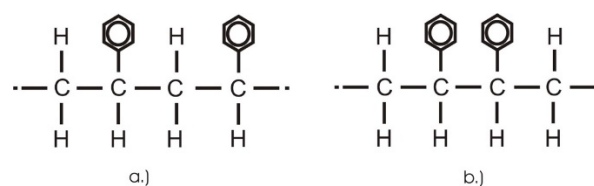
V homopolimernih termoplastih tip monomera vpliva na vezi med verigami in na sposobnost verig, da rotirajo in drsijo druga ob drugi. Na sliki 1.44 so prikazani štirje primeri monomerov, ki lahko tvorijo polimerne verige [2]:



Slika 1.44: Monomeri etilena (a), vinila (b), vinilidena (c) in tetrafluoroetilena (d)

V teh monomerih je R lahko atom ali atomska skupina (funkcionalna skupina), ki določa tip ponavljajoče se enote in uporabnost nastalih polimernih materialov (tabela 1.5) [2]. V polietilenu so verige linearne, ki lahko rotirajo in drsijo že ob majhni delujoči napetosti, saj med verigami ni močnih kemijskih vezi (polarnih kovalentnih). Polietilen ima posledično nizko trdnost. Monomer vinila ima namesto enega vodika drug atom ali atomsko skupino. Ko je R klor, je polimer

polivinilklorid (**PVC**); ko je R metan $-\text{CH}_3$, je polimer polipropilen (**PP**); če je R benzenov obroč, dobimo polistiren (**PS**); in če je skupina $-\text{CN}$, dobimo poliakrilonitril (**PAN**). Običajno se ponavljajoče se enote vežejo v zaporedju glava-rep (glava je tisti del monomera, ki ima vezano funkcionalno skupino – slika 1.45).



Slika 1.45: Zaporedje glava-rep (a) in glava-glava (b) ponavljajočih se enot (merov)

Tabela 1.5: Ponavljajoče se enote (meri) in uporaba adicijskih termoplastov

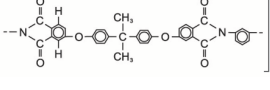
POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
polietilen (PE)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	folije za pakiranje, embalaža (vrečke itd.), izolacije žic, plastenke (mehke), tube (kozmetika), gospodinski pripomočki
polivinilklorid (PVC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	cevi, ventili, montažni elementi, fittingi, talne obloge, izolacija žic, vinilne avtomobilске strehe
polipropilen (PP)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ & \text{H} \end{array} \right]_n$	rezervoarji, posodice, kantice, vrvi, embalaže (trde), vlakna za preproge, cevi
polistiren (PS)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	stiropor (izolacijska pena), embalaža (prozorna, ki poka), prozorni reklamni panoji, razne komponente (šolski trikotnik, ravnilo itd.)
poliakrilonitril (PAN)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	tekstilna vlakna, predhodnik ogljikovih vlaken, posode za hrano
polimetilmetakrilat (PMMA) (pleksisteklo)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	okna, zasteklitev, kritine, vetrolovi, prevleke, trdne kontaktne leče, reklamni panoji (ohišja za razsvetljavo, svetilke)
poliklorotrifluoroetilen	$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	komponente ventilov, tube, cevi, električne izolacije
politetrafluoroetilen (PTFE) (teflon)	$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	pečati, ventili, tesnila, prevleke za zmanjšanje trenja in oprijemljivosti

Številni termoplasti, ki jih uporabljamo za posebne namene in v manjših količinah, so iz kompleksnih monomerov – polimeriziramo jih s kondenzacijo (stopenjsko). Kisik, dušik, žveplo in benzenov obroč (aromatske skupine) so nekateri od možnih atomov/skupin v verigi. Tabela 1.6 kaže

ponavljajoče se enote in tipično uporabo teh polimerov [2].

Tabela 1.6: Ponavljajoče se enote inženirskih (konstrukcijskih) polimerov

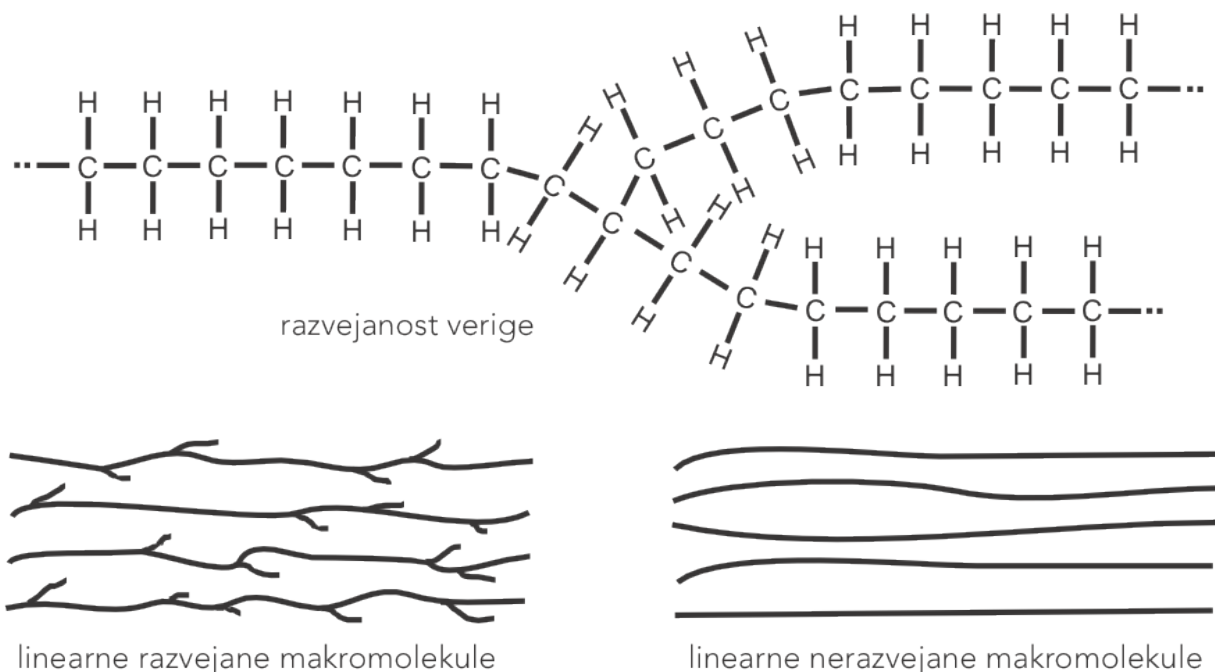
POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
polioksimetilen (POM)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	elementi vodovodne napeljave, penkala, embalaža za prenašanje (nosilnost), deli naprav, ventilatorske lopatice
poliamid (najlon 6,6) (PA)	$\left[\begin{array}{cccccccccccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ -\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	embalaža, vlakna (tekstilna), vrvi, deli za avtomobile, električne komponente
polietilentereftalat (PET)	$\left[\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{C} & \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C} & \text{O} \\ & & & & & & \\ -\text{C} & - & \text{O} & - & & - & \text{O}- \\ & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & & & \text{H} \end{array} \right]_n$	vlakna, fotografski film, magnetofonski trak, embalaža za hrano in pijačo (plastenke)
polikarbonat (PC)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	električna napeljava, gospodinjstvo, deli za avtomobile, čelade, povratne steklenice, stekleničke za dojenčke
poliamid (PI)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	tiskana vezja (elektronika), vlakna za vesoljska vozila
polietereterketon (PEEK)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$	visokotemperaturna električna izolacija in prevleke
polifenilensulfid (PPS)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ -\text{S}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$	prevleke, komponente za fluidno tehniko, električne komponente, komponente sušilnikov za lase
polietersulfon (PES)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$	električne komponente, avtomati za kavo, sušilniki las, mikrovalovne pečice

POLIMER	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
poliamid-imid		električne komponente, deli za vesoljska vozila, za avtomobile

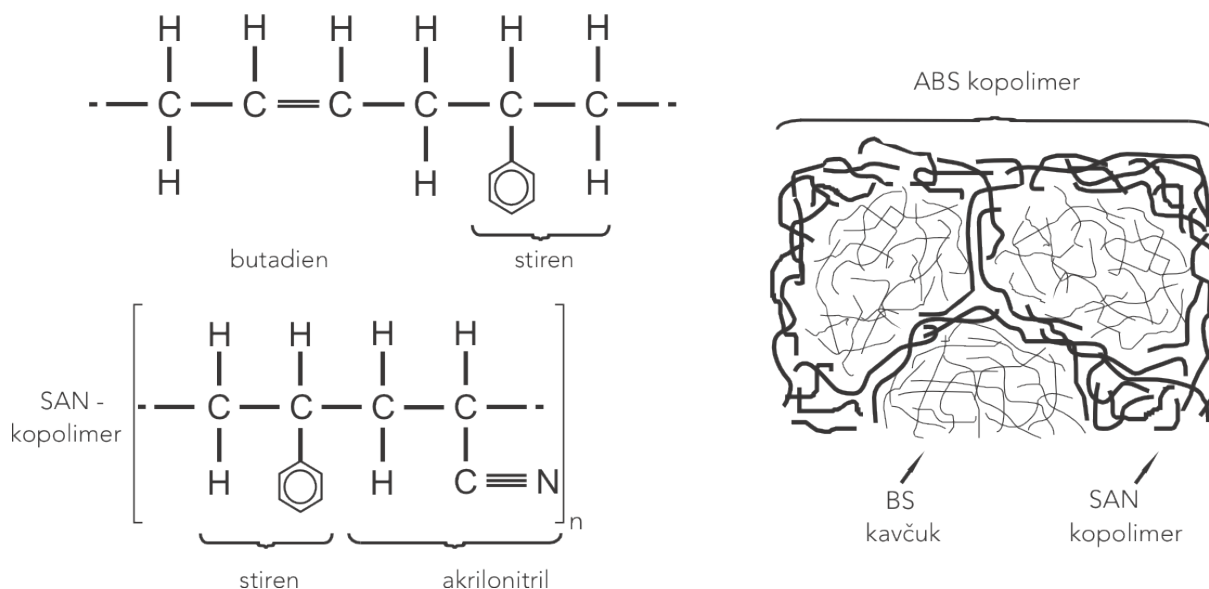
Polioksimetilen ali poliacetal je preprost primer, kjer je osnovna veriga sestavljena izmenično iz ogljikovih in kisikovih atomov. Ker so vezi v teh verigah močnejše (včasih tudi dvojne, npr. vezi dušika), so konfiguracyjske in konformacyjske spremembe otežene (otežena je rotacija, prav tako verige težje drsijo druga ob drugi), zato omogočajo ti polimeri večjo trdnost, togost in višje tališče od adicijskih polimerov. V nekaterih primerih imajo tudi odlično udarno žilavost, kot na primer polikarbonati. Nekaterne kompleksne verige termoplastov so tako toge, da visoko togost ohranijo tudi nad temperaturo tališča. Pravimo jim tekoči polimerni kristali (LCP). Takšni so na primer nekateri aromatični poliestri in aromatični poliamidi (ali aramidi), ki jih uporabljamo za visokotrdnostna vlakna. Najbolj znan primer je *kevlar*, ki se uporablja kot vlakno za ojačenje vesoljskih vozil in za neprebojne jopiče [2].

Kot smo že omenili, vpliva na lastnosti termoplastov tudi **razvejanost polimernih verig**. Razvejanje se pojavi, ko se vodikov atom na glavni verigi C-C zamenja s stransko linearno verigo (slika 1.46). Razvejenost preprečuje gostejše razporeditve, znižuje stopnjo kristalizacije ter posledično zmanjšuje gostoto, togost in trdnost polimernega materiala. Polietilen z nizko gostoto (PE-LD) je zelo razvejan in zato slabših mehanskih lastnosti od polietilena z visoko gostoto (PE-HD).

Na lastnosti termoplastov lahko močno vplivamo tudi s spreminjanjem kemijske sestave osnovne polimerne verige tako, da **tvorimo kopolimere**. Kopolimeri so linearni adicijski polimeri, ki imajo v verigi dva ali več različnih monomerov. Primer predstavlja terpolimer akrilonitril/butadien/stiren (ABS), ki je sestavljen iz monomerov akrilonitrila, butadiena in stirena. To je eden najpogostejših kopolimerov (slika 1.47). Stiren in akrilonitril tvorita linearni kopolimer stiren/akrilonitril (SAN), ki se uporablja kot matica v polimernih kompozitih. Prav tako tvorita kopolimer butadien in stiren, ki deluje kot polnilo. Kombinacija obeh kopolimerov daje ABS odlično kombinacijo trdnosti, togosti in žilavosti [2].



Slika 1.46: Razvejanost se pojavlja pri linearnih polimerih in otežuje kristalizacijo



Slika 1.47: Kopolimerizacija kopolimera ABS iz kopolimerov SAN in BS

Drug pogost kopolimer je kopolimer polietilena in polipropilena (vsebuje izmenično ponavljajoče se monomere etilena in propilena). Medtem ko tako polietilen kot polipropilen brez težav kristalizirata, ostane njun kopolimer amorfen. Če ga zamrežimo, se obnaša kot elastomer (kavčuk) [2].

Pri obravnavi zgradbe polimernih materialov smo spoznali, da je v primeru, ko polimer nastane iz nesimetričnih monomerov, njegova zgradba odvisna od položaja (mesta) atoma oziroma atomske skupine. Ta pojav (**taktičnost ali stereoizomerija**) prav tako močno vpliva na lastnosti termoplastov. Ataktična zgradba, ki je najmanj urejena in najmanj predvidljiva, je na primer vzrok za manj urejeno zlaganje verig, nizko gostoto, nižjo trdnost in togost ter slabšo temperaturno in kemično odpornost. Zato imajo taki polimeri po navadi amorfnu zgradbo in sorazmerno visoko temperaturo steklastega prehoda. Dober primer pomena taktičnosti je polipropilen (PP). Ataktičen PP je amorfen, voskast polimerni material s slabimi mehanskimi lastnostmi, medtem ko izotaktičen PP kristalizira in je eden najpogostejše trgovsko uporabljanih polimernih materialov [2].

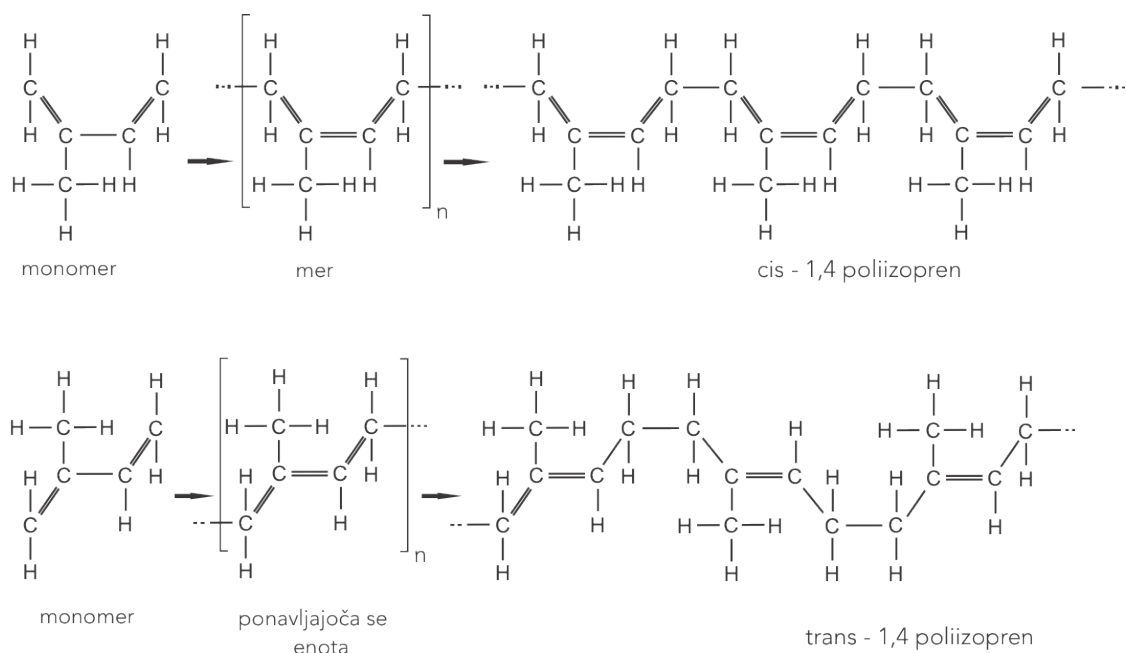
Kot smo že povedali, **nagnjenost h kristalizaciji** poveča gostoto, izboljša odpornost za kemikalije in izboljša mehanske lastnosti tudi do visokih temperatur, saj so v kristalnih področjih zaradi manjše razdalje med verigami kemijske vezi med njimi močnejše. Mehanske lastnosti se lahko izboljšajo tudi s predhodno **deformacijo**, saj se tudi

v tem primeru razdalje med verigami zmanjšajo, verige se razpnejo in poravnajo, ustvarja pa se tudi prednostna orientacija verig in kristalov. Deformacijo uporabljamo v proizvodnji vlaken, ko želimo dobiti boljše mehanske lastnosti [2].

Lastnosti termoplastov lahko izboljšamo tudi z **mešanjem ali legiranjem**. Z mešanjem nemešljivih kavčukov s termoplasti dobimo dvofazni polimer (kot smo videli pri ABS). Kavčuk je dispergirán v matici termoplasta, s čimer lahko absorbira udarno energijo in tako izboljša žilavost termoplasta.

1.5.2 Elastomeri

Številni naravni in sintetični linearni polimeri ob obremenitvi kažejo veliko elastično deformacijo. Čeprav se v literaturi pogosto označujejo kar s skupnim imenom **elastomeri**, pa je pri tem treba ločiti tiste elastične materiale, ki so izdelani iz naravnih polimerov (naravnega kavčuka) – **gume**, od elastičnih materialov, ki so izdelani iz sintetičnih polimerov – **elastomeri**. Oba pojma, tako guma kot elastomer, se torej uporabljata za poimenovanje materialov z visoko elastičnostjo, vendar se elastični materiali, izdelani iz sintetičnih polimerov (**elastomeri**), v številnih lastnostih razlikujejo od elastičnih materialov, izdelanih iz naravnega kavčuka (**gume**). Na primer, naravna guma je mehkejša od sintetičnih elastomerov in ima posledično specifična področja uporabe. Omeniti pa je treba tudi, da poznamo še sintetično in kompozitno gumo.



Slika 1.48: Strukturi cis in trans pri izoprenu

Sintetična guma je izdelana iz sintetičnega kavčuka, medtem ko je kompozitna guma narejena z mešanjem naravnega in sintetičnega kavčuka.

Naravni kavčuk je elastična organska snov, iz katere se z vulkanizacijo izdelava naravna guma. Je naravni polimer s poliizoprenom kot glavno komponento in se dobi s predelavo lateksa, naravnega mlečnega soka nekaterih tropskih rastlin – največ kavčukovca (*Hevea brasiliensis*). Izopren, iz katerega nastane poliizopren ali naravni kavčuk, se lahko pojavlja v dveh izomernih oblikah (slika 1.48). Izopren je torej primer monomera, ki ima lahko različne zgradbe ob enaki kemični sestavi. Takšne monomere imenujemo **geometrični izomeri**. Monomer ima dve dvojni vezi med ogljikovima atomoma. Tak monomer se v splošnem imenuje **dien**. Polimerizacija v tem primeru poteka prek teh dvojnih vezi, tako kot je prikazano na sliki 1.48 (dvojni vezi se razkleneta, namesto njiju pa se ustvarijo nova dvojna vez v sredini molekule ter dve aktivni mesti na koncih molekule) [2].

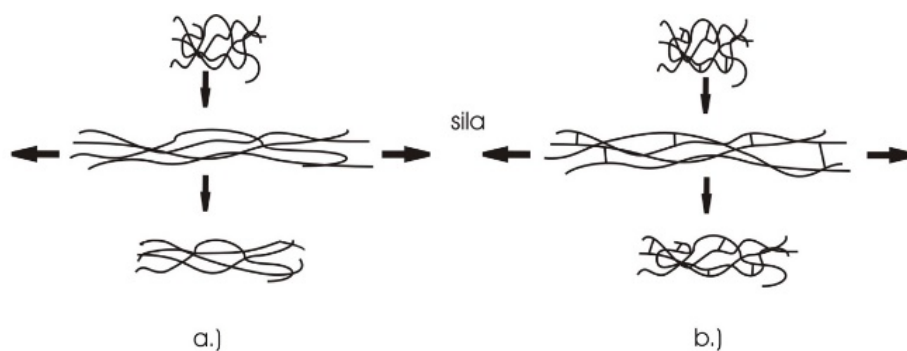
V *trans*-obliki poliizoprena sta vodikov atom in metilna skupina ($-\text{CH}_3$) v meru vezana na nasprotnih straneh novonastale dvojne vezi. Takšna razporeditev stranskih skupin vodi do sorazmerno linearnih verig, zato lahko polimer kristalizira in tvori

tog, trden polimer (imenovan tudi »gutta percha«). V *cis*-obliki sta vodikov atom in metilna skupina vezana na isti strani dvojne vezi mera. Takšna geometrija povzroči, da so polimerne verige razporejene v bolj prepleteno zgradbo, ki preprečuje gostejše zlaganje in tvori amorfen polimerni material. Če *cis*-izopren izpostavimo napetosti, se polimer elastično deformira. Ker pa lahko segmenti verig tudi drsijo drug ob drugem, se polimer deformira tudi plastično (slika 1.49). Če elastomer ni zamrežen, se ob uporabi dovolj velike sile deformira tako elastično kot plastično in je po prenehanju obremenjevanja trajno deformiran. Zamreženi elastomeri se še vedno znatno elastično deformirajo, plastična deformacija pa ni več prisotna [2].

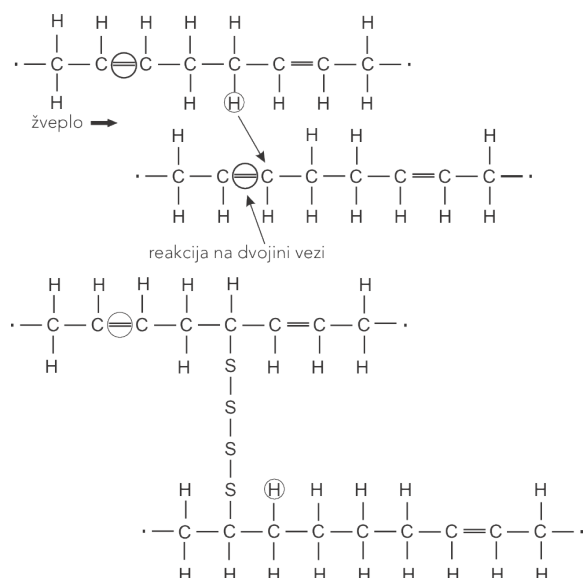
Viskozno plastično deformacijo (ob hkratni ohranitvi elastične deformacije) preprečimo s prečnim zamreženjem polimernih verig. Vulkanizacija, kjer se za to uporabljajo žveplovni atomi, je pogosta metoda zamreženja. Slika 1.50 prikazuje, kako se polimerne verige povežejo s »prameni« (trakovi) žveplovih atomov, po vulkanizaciji pri temperaturi med 120 in 180 °C [2]. Mesta za pripenjanje žveplovih atomov nastanejo s prerazporeditvijo ali substitucijo vodikovih atomov in z razklenitvijo dvojne vezi. Zato je proces zamreženja ireverzibilen in se zamrežene elastomere težko reciklira.

Tabela 1.7: Ponavljajoče se enote (meri) in uporaba nekaterih elastomerov

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



Slika 1.49: Obnašanje nezamreženih (a) in zamreženih (b) kavčukov

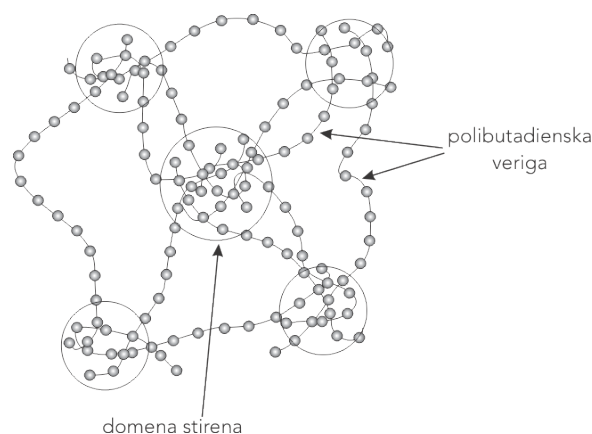


Slika 1.50: Zamreženje poliizoprenske verige z žveplovimi atomi

Elastičnost kavčuka je določena s številom prečnih vezi oziroma s stopnjo zamreženja. Ob majhnem dodatku žvepla ostane kavčuk mehak in gibek. S povečanim dodatkom žvepla omejimo odvijanje in razpletanje verig in kavčuk postane trdnjši, bolj tog in krhek – kakršen se uporablja za tesnila v avtomobilskih motorjih. Po navadi se dodaja od 0,5 do 5 % žvepla, kar zagotavlja zamreženje kavčuka. Elastomeri so amorfni polimeri, ki med izdelavo ne kristalizirajo. Imajo nizko temperaturo steklastega prehoda in njihove verige se pod obremenitvijo zlahka elastično deformirajo. Tipični elastomeri so prikazani v tabelah 1.7 in 1.8. [2]

Tabela 1.8: Lastnosti nekaterih kavčukov

POLIMER	NATEZ NA TRDNOST T (MPa)	RAZTEZ EK (%)	GOSTOTA A (g/cm ³)
<i>poliizopren</i>	20	800	0,93
<i>polibutadien</i>	23	–	0,94
<i>poliizobutilen</i>	27	350	0,92
<i>polikloropren</i>	23	800	1,24
<i>SBR – stiren-butadienski kavčuk</i>	20	2 000	1,0
<i>ABS – akrilonitrilbutadienski iren</i>	5	400	1,0
<i>silikonski kavčuk</i>	7	700	1,5
<i>SB – stiren-butadienski kopolimer</i>	33	1 300	1,06



Slika 1.51: Struktura SB-kopolimera (termoplastični elastomer)

Poliizopren je naravni kavčuk. Polikloroizopren ali *neopren* pa se uporablja za nepremočljiva oblačila in električno izolacijo. Mnogi pomembni elastomeri so **kopolimeri**. SBR – stiren-butadienski kavčuk, ki je tudi ena od komponent kopolimera ABS (slika 1.47), se uporablja za avtomobilске pnevmatike. Silikonski kavčuk ima verigo, sestavljeno iz silicijevih in kisikovih atomov namesto ogljikovih, in je obstojen tudi pri višjih temperaturah (do 315 °C).

Posebna skupina elastomerov, katerih elastična deformacija ne izvira iz prečnih vezi (zamreženja), so **termoplastični elastomeri (TPE)**. Slika 1.51 kaže zgradbo stiren-butadienskega blok-kopolimera, ki je proizveden tako, da so meri stirena na koncu verig butadiena. Tako je približno 25 % verig sestavljenih iz polistirena. Polistirenski konci nekaterih verig se oblikujejo v domene. Ker ima polistiren visoko temperaturo steklastega prehoda, so te domene trdne in toge ter tesno držijo preostale verige skupaj. Kavčukova področja med polistirenskimi so sestavljena iz polibutadiena. Ti segmenti blokov polimera pa imajo temperaturo steklastega prehoda pod sobno temperaturo in so zato mehki in elastični. Elastična deformacija je mogoča, če je mogoče reverzibilno (povratno) gibanje polimernih verig – to pa pri stiren-butadienskem kopolimeru pri sobni temperaturi onemogočajo stirenske domene [2].

Stiren-butadienski kopolimer se razlikuje od butadien-stirenskega kavčuka, ker nima zamreženih butadienskih delov verig. Če termoplastični

elastomer segrevamo nad temperaturo steklastega prehoda stirena, stirenske domene razpadejo in polimer se viskozno deformira. Obnaša se kot termoplast in ga je mogoče plastično oblikovati. Ko polimer ohladimo, se domene stirena ponovno oblikujejo in polimeru se povrnejo elastične lastnosti. Termoplastični elastomeri se obnašajo tako kot termoplasti pri povišanih temperaturah in kot elastomeri pri nižjih temperaturah. Zato se termoplastične elastomeri tudi lažje reciklirajo kot preostali elastomeri [2].

1.5.3 Duroplasti

Duroplasti imajo visoko stopnjo zamreženja polimernih verig, ki na ta način tvorijo tridimenzionalno mrežo. Ker se segmenti njihovih verig ne morejo gibati ali rotirati, imajo visoko trdnost, togost in trdoto. Zato imajo tudi slabo duktilnost, udarno žilavost in višjo temperaturo steklastega prehoda. Pri nateznem preizkusu se duroplasti obnašajo podobno kot krhke kovine ali keramika [2].

Duroplasti imajo pred zamreženjem linearne polimerne verige. V odvisnosti od tipa ponavljajoče se enote in stopnje polimerizacije je začetni polimer lahko bodisi v trdnem ali tekočem agregatnem stanju (v obliki smole). Včasih uporabljamo zmes dveh ali treh tekočih smol (npr. pri lepilih iz epoksidnih smol).

Toplota, tlak, mešanje z drugimi smolami ali druge metode sprožijo proces zamreženja. Zamreženje je nepovratno, tako da duroplasta, ki je zamrežen, ne moremo ponovno staliti, reciklirati ali (pre)oblikovati [2]. Lastnosti in uporaba nekaterih duroplastov so predstavljene v tabelah 1.9 in 1.10.

Najpogostejše uporabljan duroplast so **fenol-formaldehidni polimeri – fenolne smole (PF)**. PF-smole ($C_6H_6O \cdot CH_2O$)_n so prvi industrijsko izdelan sintetični duroplast (Bakelit, 1910). Nastanejo pri stopenjski polimerizaciji (polikondenzaciji) fenolov in aldehydov, od katerih sta najbolj znana predstavnik fenol in formaldehid. PF-smole se uporabljajo za adhezive/lepila, prevleke, laminate, ulite komponente za električne uporabe ali dele

motorjev. Linearne verige fenol-formaldehidne smole (slika 1.52) nastaja s polikondenzacijo formaldehida in fenola. Kisikov atom iz molekule formaldehida (CH_2O) reagira z vodikovima atomoma na dveh molekulah fenola. Molekuli fenola se povežeta z ogljikovim atomom, kot stranski produkt pa nastane molekula vode. Ta proces se nadaljuje, dokler ne nastane linearne fenol-formaldehidne verige. Ker je fenol trifunkcionalen (ima tri aktivna mesta), se lahko linearne fenol-formaldehidne verige povežejo med seboj še s prečnimi vezmi prek tretjega aktivnega mesta v molekuli fenola (dve mesti sta uporabljeni za verigo). Te prečne povezave omogoči prebitek formaldehida, ki se ne porabi pri tvorbi verig [2].

Urea-formaldehidni polimeri – sečninske smole (UF) pripadajo **aminoplastom** in se sintetizirajo s stopenjsko polikondenzacijsko reakcijo sečnine in formaldehida. V prvi stopnji nastanejo linearni oligomeri, ki so primerni za oblikovanje – monomeri sečnine se povežejo s formaldehidom in tvorijo linearne verige. Prebitek formaldehida omogoča v drugi stopnji nastanek prečnih vezi – zamreženje, kar poveča trdnost in togost materiala, ki je zato primeren za lepila/adhezive, laminate, kuhinjsko posodo, komponente električnih naprav (stikala, vtičnice itd.). Poleg molskega razmerja med sečnino in formaldehidom vplivajo na sestavo oligomerov tudi temperatura, čas polikondenzacije, pH-vrednost reakcijske zmesi in vrsta katalizatorja. V alkalnem mediju nastane zlasti monometilolsečnina, v kislem mediju pa poteka reakcija kondenzacije in nastajajo oligomeri. Zaradi nizkega deleža hidroksimetilnih skupin $-CH_2OH$ so ti oligomeri, še posebno v alkalnem mediju, obstojni dalj časa tudi v vodnih raztopinah.

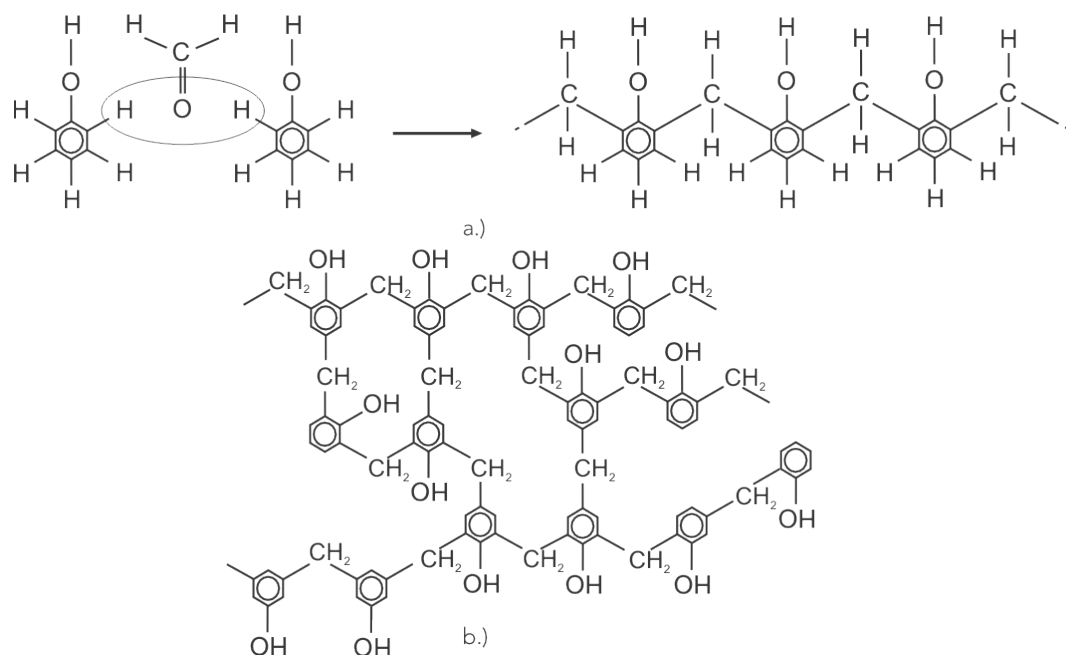
Poliuretani (PU) so polimeri z značilno uretansko skupino $-NHCOO-$. Nastanejo pri reakciji med di- ali polihidroksilnimi spojinami in di- ali poliizocianati. So delno kristalinični produkti in imajo segmentno strukturo z mehki in trdi segmenti. V odvisnosti od stopnje zamreženja se **poliuretani** obnašajo kot duroplasti, termoplasti ali elastomeri. Uporabljajo se kot prevleke (oplaščenja za pohištvo, postelje itd.), lepila, izolacijski material.

Tabela 1.9: Povprečne lastnosti nekaterih družin duroplastov

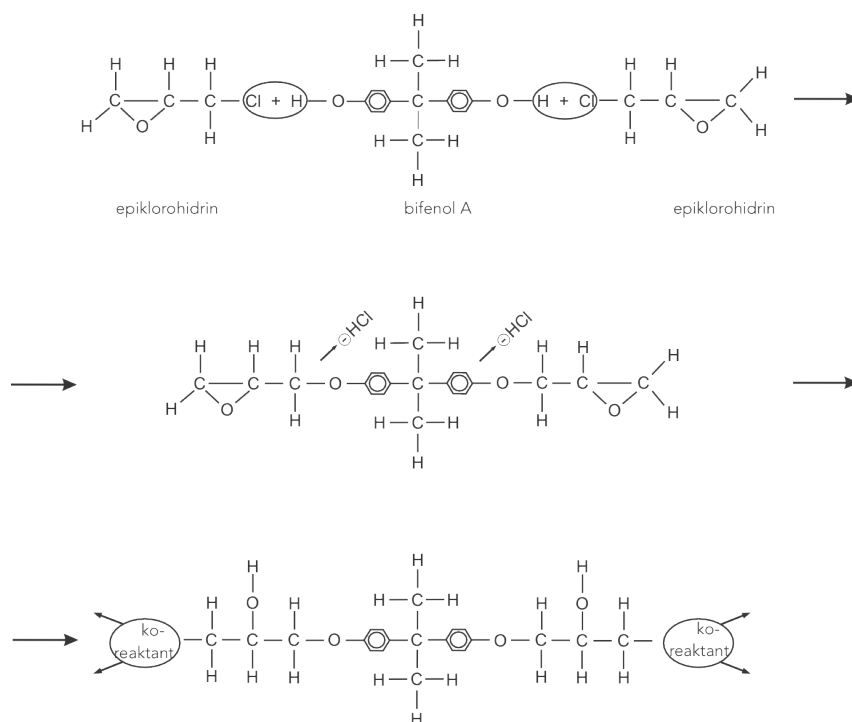
DUROPLAST	NATEZNA TRDNOST (MPa)	RAZTEZEK (%)	MODUL ELASTIČNOSTI (MPa)	GOSTOTA (g/cm ³)
PF-smole	60	2	9	1,27
UF-smole	67	1	11	1,50
poliestri	87	3	4	1,28
epoksidi	100	6	3	1,25
poliuretani	67	6	–	1,30
silikoni	27	0	8	1,55

Tabela 1.10: Ponavljajoče se enote nekaterih duroplastov in njihova uporaba

DUROPLAST	PONAVLJAJOČA SE ENOTA	UPORABA
PF-smole	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \end{array} \right]_n$	adhezivi (lepila), oplaščenja, laminati, kuhinjska posoda, komponente električnih naprav
UF-smole	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	komponente električnih naprav
poliester	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{R} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}' \text{---} \text{O} \text{---} \end{array} \right]_n$	komponente električnih naprav, matica v kompozitih
epoksidne smole	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	adhezivi, deli električnih naprav, matica v kompozitih
poliuretani	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{R} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}' \text{---} \text{O} \text{---} \end{array} \right]_n$	vlakna, oplaščenja, pene, izolacijski material
silikoni	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \quad \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	adhezivi, tesnila



Slika 1.52: Struktura fenol-formaldehidnih smol. (a) Fenolni molekuli se povežeta z reakcijo polikondenzacije prek molekul formaldehida. (b) Prebitek formaldehida omogoča prečne vezi (zamreženje), ki v duroplastih ustvari tridimenzionalno mrežo.



Slika 1.53: Primer nastanka epoksidne smole iz bisfenola A in epiklorohidrina (stranski produkt polikondenzacije je HCl). V prisotnosti trifunkcionalnega koreaktanta se obroč v epiklorohidrinu (prek kisikovega atoma) razpre in reakcija poteka naprej.

Poliester gradijo molekule karboksilnih kislin in večvalentnih alkoholov in nastajajo z reakcijo polikondenzacije (estrenjem), katere stranski produkt je voda. Zanje je značilna estrska skupina (-COO-). Ker te verige vsebujejo tudi nenasičene vezi (odvisno od kisline), se lahko s pomočjo npr. molekule stirena prečno povežejo in zamrežijo. Poliestri se oblikujejo z ulivanjem v forme ali

brizganjem. Uporabljajo se za različne proizvode: električne naprave, dekorativne laminat, plovila in pomorsko opremo, športne rekvizite in kot matica za kompozite s steklenimi vlakni (angl. *fiberglass*) [2].

Epoksidne smole so duroplasti, za katere je značilna epoksidna skupina -C-O-C-. Glavna veriga je lahko aromatska, alifatska ali cikloalifatska. Med

polimerizacijo se obroči C-O-C razklenijo in lahko vežejo nadaljnje molekule (slika 1.53). Po navadi so trgovske epoksidne smole narejene na osnovi bisfenola A, ki mu dodamo dve epoksidni molekuli. Te molekule potem polimerizirajo in tvorijo verige, ko dodamo še dodatke za zamreženje (koreaktante), pa poteče tudi prečno povezovanje verig. Epoksidne smole uporabljamo kot adhezive, kot toge dele električnih instalacij, kot dele za avtomobile, za tiskana vezja, športno opremo in kot matico za kompozitne materiale, ojačene z vlakni (angl. *fibre reinforced composites*), ki se uporabljajo v vesoljski tehniki [2].

Dodatna literatura k temu poglavju

- [1] N. J. Mills: *Plastics – Microstructure, Properties and Applications*, Edward Arnold Ltd, London, 1986.
- [2] I. Anžel, M. Brunčko, F. Zupanič, *Sodobni inženirski materiali*, Univerza v Mariboru, 2025.
- [3] Georg Menges: *Werkstoffkunde – Kunststoffe*, 3. Auflage, Carl Hansen Verlag, München, Dunaj, 1990.
- [4] Adolf Echte: *Handbuch der Technischen Polymerchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, 1993.
- [5] Bernd-Joachim Jungnickel und 5 Mitautoren: *Umformen von Kunststoffen im festen Zustand*, Expert Verlag, 1988.
- [6] M. F. Ashby: *Materials Selection in Mechanical Design*, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- [7] W. D. Callister: *Materials Science and Engineering – an Introduction*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [8] R. J. Young, P. A. Lovell: *Introduction to Polymers*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [9] J. M. G. Cowie, V. Arrighi: *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [10] *Ullmann's Encyclopedia, Ullmann's Polymers and Plastics*, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2016.
- [11] D. Kyriacos, *High-Temperature Engineering Thermoplastics*, Brydson's *Plastics Materials*, 21, Elsevier, 2017, str. 545–615.
- [12] V. R. Sastri, *Fillers (Including Fibers Reinforcements), Plastics in Medical Devices*, 8, Elsevier, 2014.
- [13] M. Žigon, *Uvod v polimere*, Ljubljana, 2009.
- [14] R. E. Cameron, A. Kamvari-Moghaddam: *Synthetic bioresorbable polymers*, Cambrige, Woodhead Publishing Limited, 2012, str. 96–118.
- [15] F. Sarasini: *Biocomposites for High-Performance Applications*, Rim, Elsevier, 2017, str. 82–123.
- [16] S. Pilla: *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2011.

Poglavje II: Inženirska keramika

- 2.1 Uvod
- 2.2 Zgradba keramike
- 2.3 Lastnosti keramike
- 2.4 Tehnologije izdelave keramike
- 2.5 Pregled keramičnih materialov

2.1 Uvod

Beseda keramika izvira iz grške besede *keramikos*, kar pomeni žgan material. V preteklosti so jo uporabljali predvsem kot ime za keramični material, katerega uporabne lastnosti so dosegli z visokotemperaturnim žarjenjem (glina). V periodnem sistemu imamo 109 elementov, ki jih lahko razdelimo v kovinske in nekovinske elemente. Te lahko naprej razdelimo glede na agregatno stanje, ki ga v standardnih razmerah ($p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 298 \text{ K}$) zavzemajo, v nekovinske elemente v trdnem stanju (B, P, S, C, Si, Ge) in nekovinske elemente v plinastem stanju (N, O, H).

Keramika je definirana kot anorganski, nekovinski material, ki se kot trdna spojina tvori pod vplivom toplote ali toplote in tlaka. Veliko keramičnih materialov je sestavljenih iz atomov kovinskih in nekovinskih elementov, med katerimi delujejo večinoma ionske kemijske vezi ali mešane vezi s prevladujočim ionskim značajem in manjšinskim kovalentnim značajem. Le pri nekaterih keramičnih materialih delujejo med atomi čiste kovalentne vezi. V splošnem ločimo glede na vrsto atomov, ki reagirajo med seboj in tvorijo keramični material, štiri glavne skupine [17]:

1. skupina: Keramični materiali, ki nastanejo z reakcijo kovinskih atomov in atomov nekovin, ki so v standardnih razmerah v plinastem stanju (kisik – Al_2O_3 , ZrO_2). Med njimi delujejo popolnoma ionske vezi ali mešane vezi s prevladujočim ionskim in manjšinskim kovalentnim značajem.
2. skupina: Keramični materiali, ki so sestavljeni iz atomov kovin in atomov nekovinskih elementov, ki so v trdnem agregatnem stanju pri standardnih pogojih (ogljik – TiC , WC). Kemijske vezi v tem primeru so običajno mešane s kovinsko-kovalentnim značajem.
3. skupina: Keramični materiali, ki so sestavljeni iz različnih atomov nekovinskih elementov, ki so v standardnih razmerah v trdnem agregatnem stanju (ogljik, silicij – SiC).

4. skupina: Keramični materiali, ki nastanejo z reakcijo med atomi nekovinskega trdnega elementa (silicij) in atomi nekovinskih elementov, ki so v standardnih razmerah v plinastem agregatnem stanju (kisik – SiO_2).

Pogosto prištevamo h keramičnim materialom tudi nekatere snovi, ki ne spadajo v eno od zgoraj omenjenih skupin, imajo pa izrazite keramične lastnosti. Tak primer je grafit. V splošnem so keramični materiali trdi in krhki z majhno žilavostjo in duktilnostjo. Zaradi narave in stabilnosti kemijske vezi so dober električni in toplotni izolator (odsotnost prevodnih elektronov), imajo relativno visoko tališče (tabela 2.1) in so kemično zelo stabilni v mnogih reaktivnih okoljih. Zaradi teh lastnosti so keramični materiali nepogrešljivi v moderni tehnični praksi. Kemijska sestava keramičnih materialov se lahko spreminja od enostavnih spojin do zapletenih faz. Po uporabi razdelimo keramične materiale na:

- Tehnično keramiko, ki je sestavljena iz zelo čistih sestavin – oksidna keramika (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2), karbidi (B_4C , HfC , SiC , TiC) in nitridi (BN , TiN). Materiali iz te skupine se danes že uporabljajo kot konstrukcijski materiali v strojništvu oziroma kot tehnična keramika, ki zajema vse druge uporabe anorganskih nekovinskih materialov z veliko mehansko trdnostjo.
- Tradicionalno keramiko, ki je sestavljena iz treh glavnih komponent: glinice (Al_2O_3), kremena (SiO_2) in glinenca ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Primeri uporabe materialov iz te skupine so opeka in opečne plošče, ki se uporabljajo v gradbeništvu ter za električni porcelan, ki ga veliko uporabljamo v elektroindustriji [17].

Tabela 2.1: Primeri keramičnih sestavin in njihovih tališč

SESTAVINA	$T_{\text{tal}} (^{\circ}\text{C})$
HfC	4150
TiC	3120
WC	2850
MgO	2798
SiC	2500
B_4C	2450
Al_2O_3	2050
SiO_2	1715
Si_3N_4	1900
TiO_2	1605

2.2 Zgradba keramike

Keramični materiali so večinoma kristalne snovi z urejeno razporeditvijo ionov oziroma molekul v prostoru, kar daje kristalno zgradbo z redom dolgega dosega. V teh snoveh je značaj kemijske vezi med atomi običajno kombinacija ionskega in kovalentnega deleža. Odstotek posamezne kemijske vezi dobimo z upoštevanjem razlike v elektronegativnosti ($\Delta\chi$) med različnima tipoma atomov v sestavini – Paulingovo pravilo (delež kovalentne vezi 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 posledično tudi lastnosti. Kot je prikazano v tabeli 2.2, se delež ionskega karakterja vezi povečuje z naraščanjem razlike v elektronegativnosti [2, 17].

Tabela 2.2: Karakter kemijske vezi glede na razliko v elektronegativnosti med atomoma, ki tvorita vez.

MATERIAL	$\Delta\chi$	I - % KARAKTERJA IONSKE VEZI	C - % KARAKTERJA 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

2.2.1 Struktura keramike

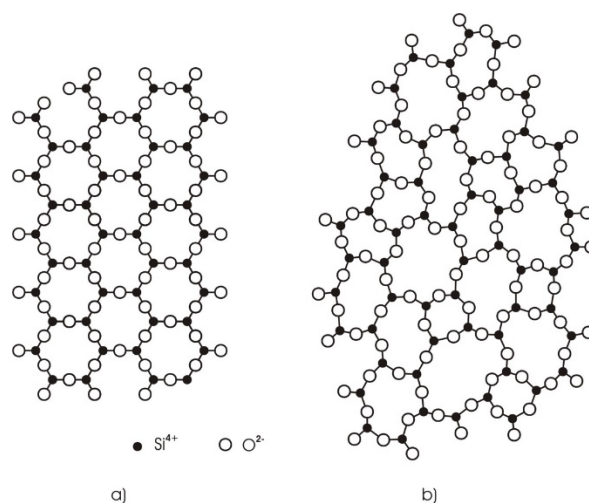
Mnogi tehnični materiali so kristalne snovi (kovine in keramika), polimeri pa so večinoma amorfni. Le pri nekaterih termoplastih so lahko posamezna področja kristalna. Pravimo jim delno kristalinični polimeri.

Čiste 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 medatomske razdaljami. Nasprotno imajo amorfne snovi red kratkega dosega, kjer je red omejen le na najbližje sosedje [2].

Primerjava kristalnega in amorfne SiO₂ lepo kaže razliko med razporeditvijo atomov v kristalni oziroma amorfni snovi. V obeh snoveh je osnovna strukturna enota SiO₄-tetraeder, v katerem je atom

silicija obdan s 4 atomi kisika, ki so v ogliščih tetraedra. Si in O sta povezana z ionsko vezjo. V kremenovem kristalu tvorijo ti tetraedri pravilne šesterokotne obročje, razdalja med dvema Si atomoma in dvema O atomoma je enaka po celotni zgradbi in ima red dolgega dosega. V kremenovem steklu so tetraedri povsem poljubno zasukani med seboj in tvorijo nepravilne obročje. Vzorec se pri amorfni snovi ne ponavlja, je neurejen – ima red kratkega dosega (slika 2.1).

Za vse snovi, tudi za tehnične materiale, velja, da so v trdnem agregatnem stanju vse do 0 K termodinamsko najbolj stabilni v kristalni obliki. Zaradi majhne razlike v prosti energiji med kristalnim in amorfim stanjem pa nekatere snovi tudi pri zelo počasnem ohlajanju ne kristalizirajo – dobimo material z amorfno zgradbo in te materiale imenujemo stekla. Materiale, ki pri normalnih hitrostih ohlajanja kristalizirajo, pa lahko pod posebnimi pogoji prav tako strdimo v amorfno snov, vendar le, če je prehod talina – trdno dovolj hiter, da se atomi ne morejo razporediti na termodinamsko najbolj stabilno mesto (amorfne kovine). Materiale s kristalno zgradbo lahko opišemo z eno od 14 različnih osnovnih celic (Bravaisovih rešetk), ki spadajo v sedem osnovnih kristalnih sistemov: triklnski, monoklinski, ortorombski, tetragonalni, romboedrični, heksagonalni, kubični. Razporeditev atomov v kristalni mreži po pravilih geometrijske kristalografije daje idealno kristalno zgradbo, ki predstavlja s termodinamskega vidika najbolj stabilno zgradbo vseh tehničnih materialov.



Slika 2.1: Red dolgega (a) in kratkega dosega (b) v SiO₂

2.2.2 Struktura ionske keramike

Pri teh keramičnih materialih imamo dva različna tipa gradnikov kristalne mreže: pozitivno nabite delce – katione in negativno nabite delce – anione. Pri tvorbi ionske vezi namreč izgubijo elektropozitivnejši atomi svoj(e) zunanji(e) elektron(e) in postanejo elektropozitivno nabiti delci – kationi. Atomi druge vrste, ki so bolj elektronegativni, pa te elektrone sprejmejo in postanejo negativno nabiti delci – anioni. Število anionov, ki obdajajo kation v ionski zgradbi, se imenuje koordinacijsko število (KŠ) in ustreza številu najbližjih sosedov, ki obkrožajo centralni kation [2, 17].

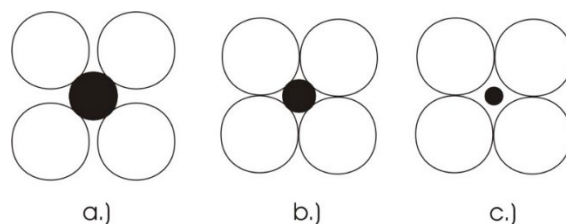
Kristalno zgradbo oziroma prostorsko razporeditev ionov v keramičnih snoveh z ionsko oziroma večinsko ionsko vezjo določajo trije glavni kriteriji:

- 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 [2].

Ob dejstvu, da je keramika tako kot vsi drugi tehnični materiali električno nevtralna, nam kriterij elektronevtralnosti daje razmerje kationov in anionov, pri katerem je doseženo električno ravnotežje naboja – električna nevtralnost (kemijska formula snovi), oziroma nam ta kriterij določa število kationov in anionov, ki pripadajo posamezni osnovni celici kristalne zgradbe.

Drugi kriterij določa prostorsko razporeditev ionov oziroma daje tisto koordinacijsko število, pri katerem kristalna struktura doseže 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 (slika 2.2a). 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 2.2c). Ker se anioni v tem primeru med seboj dotikajo, delujejo pri takšni zgradbi močne odbojne sile, privlačne sile pa so majhne, saj se centralni kation anionov ne dotika.



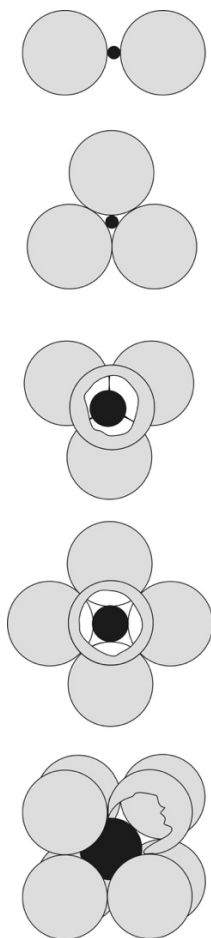
Slika 2.2: Stabilna konfiguracija (a) in nestabilni (b, c) konfiguraciji ionskih snovi

Razporeditev, pri kateri se anioni dotikajo centralnega kationa in med seboj, daje mejno stabilnost (slika 2.2b) 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 2.3) [2, 20]:

- trikotna razporeditev (KŠ = 3) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,115 < r_k/r_a < 0,225$;
- tetraedrska razporeditev (KŠ = 4) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,225 < r_k/r_a < 0,414$;
- oktaedrska razporeditev (KŠ = 6) je stabilna, če je razmerje polmerov $0,414 < r_k/r_a < 0,732$;
- kubična razporeditev (KŠ = 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 določajo kovalentni značaj kemijske vezi s svojo usmerjenostjo tista intersticijska mesta v anionski kristalni podmreži, ki so najbolj ugodna mesta nahajanja kationov. Posledično označujemo pri

keramiki kristalno zgradbo določene keramične snovi z najbolj tipičnimi predstavniki za to kristalno razporeditev. Oglejmo si primere kristalne zgradbe treh tipičnih predstavnikov ionske keramike.

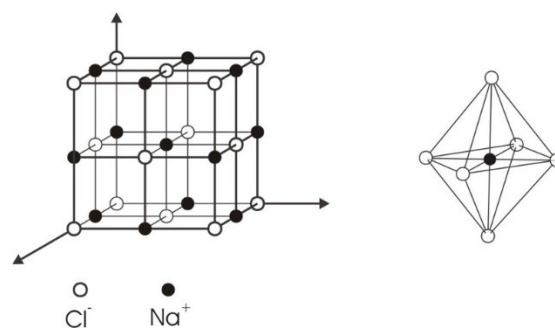


Slika 2.3: Kritično razmerje polmerov za KŠ 8, 6, 4 in 3 v ionski keramiki

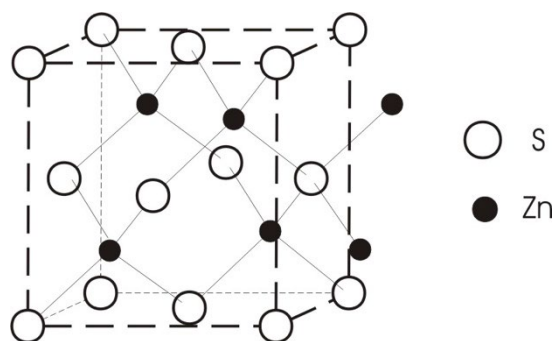
Tip zgradbe natrijevega klorida – NaCl (slika 2.4): Tukaj je kemijska vez med gradniki kristalne mreže 100-odstotno ionske narave. V kristalni strukturi so anioni Cl^- na mrežnih mestih ploskovno centrirane mreže, kationi Na^+ pa zasedajo vsa oktaedrska intersticijska mesta (pl. c. k. vsebuje 4 mrežna 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 KŠ = 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).

Tip zgradbe sfalerita (cinkova svetlica) – $\alpha\text{-ZnS}$ (slika 2.5): 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 10 zasedajo atomi S mrežna mesta pl. c. k. in atomi Zn polovico tetraedrskih intersticijskih mest. Kristalno zgradbo ZnS ima veliko polprevodniških spojin: 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-odstotno kovalentna, tako da mrežnih mest ne zasedajo ioni, ampak atomi [2].



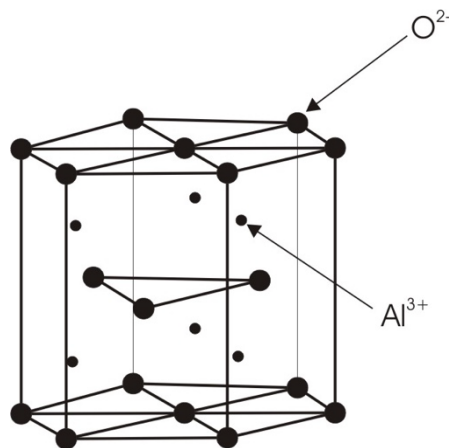
Slika 2.4: Kristalna zgradba NaCl



Slika 2.5: Kristalna struktura $\alpha\text{-ZnS}$

Tip zgradbe korunda – Al_2O_3 (slika 2.6) – 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 so v oktaedrskih intersticijah ($r_{\text{K}}/r_{\text{A}} \approx 0,5$). V HGZ je lahko oktaedrskih 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 $2/3$ oktaedrskih mest.



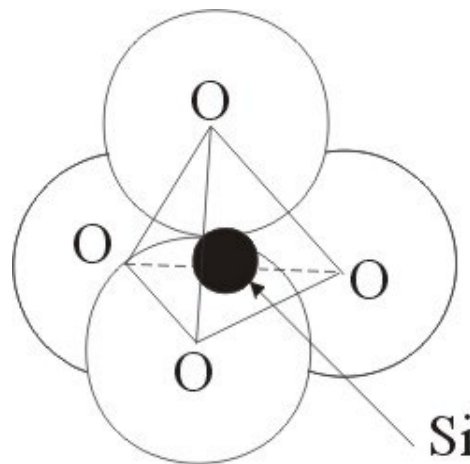
Slika 2.6: Kristalna zgradba Al_2O_3

2.2.3 Struktura kovalentne keramike

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 % kovalentnega karakterja bolj ali manj odprta. Ionska narava vezi v takšni zgradbi povečuje težnjo po zgradbi gostega zloga in s povečanjem deleža te vezi v naravi mešane vezi postaja kristalna zgradba vse bolj gosta – zaprta. Po drugi strani pa postaja z rastočim deležem kovalentne vezi v naravi mešane vezi kristalna zgradba keramičnega materiala vse bolj odprta. Takšen mešan tip kemijske vezi ima veliko oksidov, karbidov in nitridov [2, 20].

Zgradba silikatne keramike – veliko keramičnih materialov vsebuje silikatno zgradbo. Ta je sestavljena iz atomov Si in O, ki so med seboj zvezani v različnih razporeditvah. Osnovna enota silikatov je tetraeder SiO_4^{4-} ($\text{SiO}_4^{4-} + 4\text{O}^{2-} = \text{SiO}_4^{4-}$), v katerem je kemijska vez med atomoma Si in O po svoji naravi 50 % kovalentna in 50 % ionska (slika 7). Tetraedrska koordinacija SiO_4^{4-} strukture zadovoljuje zahtevi po usmerjenosti kovalentne vezi, razmerje polmerov ($r_k/r_a = 0,29$) pa omogoča stabilen ionski gosti 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.

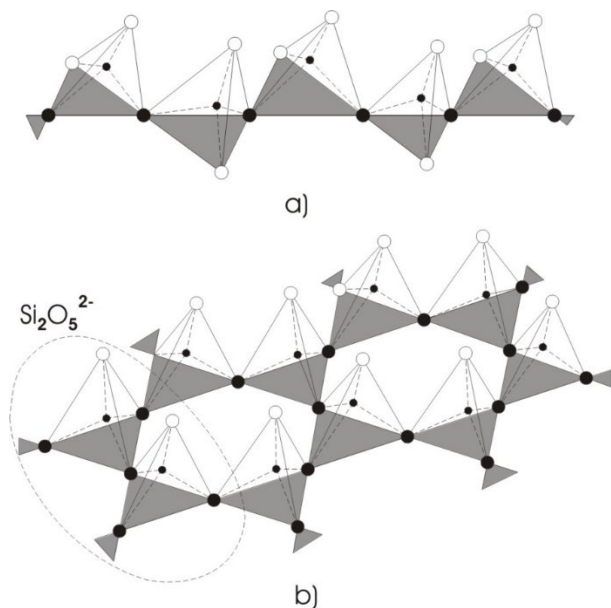


Slika 2.7: Tetraedrska koordinacija SiO_4^{4-}

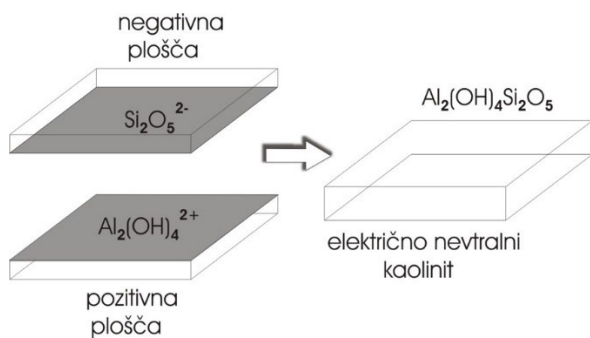
V tetraedru SiO_4^{4-} ima vsak kisikov ion na voljo še po en elektron za tvorbo kemijskih vezi, kar omogoča nastanek različnih tipov silikatnih struktur (slika 2.8). Nastanejo lahko t. i. silikatni otočki, če se kationi iz okolice vežejo s kisikom iz tetraedra. Kombinacija železovih (Fe^{2+}) in magnezijevih (Mg^{2+}) ionov, ki se vežejo na tetraedre SiO_4^{4-} , daje silikatne otočke olivinskih mineralov z osnovno kemijsko formulo $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$. Ko imamo dve oglišči tetraedra vezani z oglišči drugih tetraedrov, dobimo silikatno verigo ali 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 ($\text{Be}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) [2, 20].

Lahko pa so tetraedri vezani v treh ogliščih s preostalimi tetraedri in takrat nastane struktura silikatne plošče – $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Te plošče se lahko vežejo z drugimi tipi strukturnih plošč, npr. s ploščo $\text{Al}_2(\text{OH}_4)^{2+}$ in tako dobimo sestavljeno ploščo kaolinita (slika 2.9). Če pa so vsa oglišča tetraedra povezana s preostalimi tetraedri, dobimo kristalno zgradbo kremenca (SiO_2). Ta obstaja v več polimorfnih oblikah – modifikacijah (pri čistih elementih govorimo o alotropiji): pod 573°C imamo nizko temperaturno 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 SiO_2 stali. Silicijev dioksid je pomembna

sestavina velikega števila keramičnih izdelkov in stekel.



Slika 2.8: Silikatna veriga (a) in silikatna plošča (b)

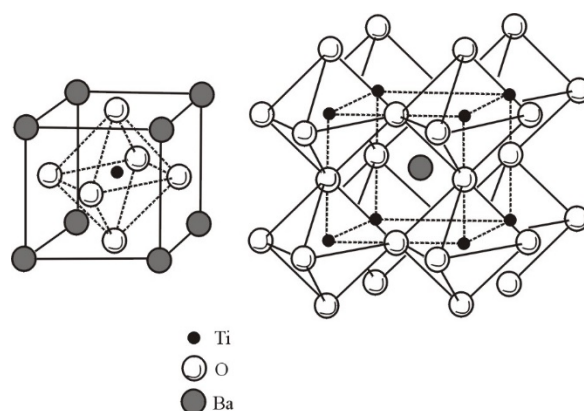


Slika 2.9: Sestavljena plošča kaolinita

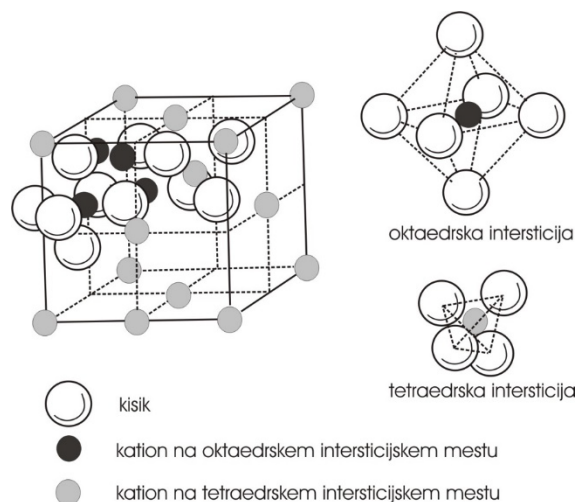
Zgradba neoksidne keramike (karbidi, nitridi, boridi in silicidi) – ogrodje pri teh materialih je iz gosto zloženih kovinskih atomov, med katere so v intersticijah vloženi majhni atomi bora, ogljika, dušika in silicija. Kemijske vezi med kovinskimi in nekovinskimi atomi so po značaju delno kovalentne 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 [2, 17].

2.2.4 Struktura kompozitne keramike

Perovskitna zgradba ima splošno kemijsko formulo oblike ABO_3 . Ploskovno centrirano kubično mrežo tvorijo v tem primeru izmenoma anioni O^{2-} in kationi A^{2+} , v oktaedrski intersticiji v sredini kocke pa leži relativno majhen kation B^{4+} (slika 2.10). Kation A ima glede na kisik koordinacijsko število 12, kation B pa 6. Takšno zgradbo imata $BaTiO_3$, $YAlO_3$.



Slika 2.10: Kristalna zgradba perovskita



Slika 2.11: Kristalna zgradba spinela

Spinelno zgradbo predstavljajo spojine tipa AB_2O_4 . Kisikovi anioni tvorijo najgostejši kubični zlog – ploskovno centrirano kubično mrežo, kationi pa zasedajo 1/2 oktaedrskih intersticijskih mest (dve oktaedrski intersticijski mesti) in 1/8 tetraedrskih intersticijskih mest (eno tetraedrsko intersticijsko

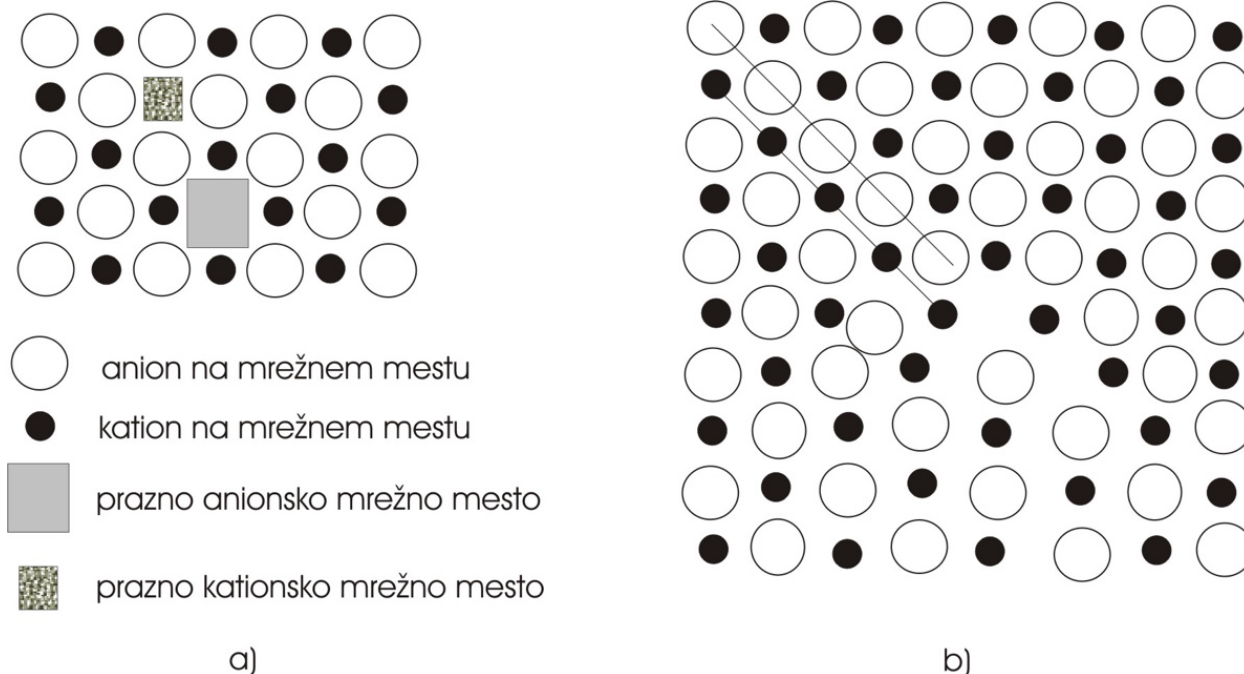
mesto je polno). Osnovna celica spinela je sestavljena iz osmih kubičnih podcelic. Osnovna celica vsebuje 32 kisikovih anionov, 16 kationov v oktaedrijskih intersticijskih in 8 kationov v tetraedrijskih intersticijskih (slika 2.11). Poznamo dva tipa spinelov:

- normalni spineli imajo ione A^{2+} na tetraedrijskih in ione B^{3+} na oktaedrijskih intersticijskih mestih ter formulo: $A^{2+}_{(tet)}B^{3+}_{(okt)}O_4$; takšno zgradbo imajo tehnično pomembni magneti – feriti,
- inverzni spineli imajo ione A^{2+} in polovico ionov B^{3+} na oktaedrijskih intersticijskih mestih, preostalo polovico ionov B^{3+} pa na tetraedrijskih intersticijskih mestih. Spinelni imajo tako splošno formulo: $B^{3+}_{(tet)}(A^{2+}, B^{3+})_{(okt)}O_4$.

2.2.5 Realna kristalna zgradba keramike

Podobno kot pri kovinah ločimo tudi pri keramiki idealno in realno kristalno zgradbo. Kristalne zgradbe, ki smo jih do zdaj obravnavali, predstavljajo

idealno zgradbo (tehnične) keramike. Dejansko pa imajo tudi keramični materiali v (osnovni) zgradbi številne napake, ki so podobne tistim, ki jih poznamo pri kovinskih materialih (prazna mrežna mesta, tuji atomi na mrežnem mestu, tuji ali lastni atomi v medmrežnem prostoru, linijske napake – dislokacije, meje med zrni oziroma fazami) [2]. Obstajajo pa seveda določene specifičnosti. Tako se na primer pri keramiki z ionsko vezjo praznine pojavljajo v parih (slika 2.12a), da se ohrani električna nevtralnost kristala (Schottkyjev defekt). Prav tako poznamo pri keramičnih materialih substitucijske trdne raztopine, kjer se na primer osnovni kationi nadomestijo s kationi drugega elementa, ki imajo podoben atomski polmer in enak naboj. Linijske napake – dislokacije so zaradi zahteve po električni nevtralnosti mnogo bolj kompleksne kot pri kovinskih materialih (slika 2.12b). Tudi pri keramiki predstavlja kristalna zgradba z napakami realno kristalno zgradbo in podobno se na polirani oziroma jedkani površini keramičnih vzorcev odkrije pod mikroskopom mikrostruktura, ki v veliki meri določa mehanske in druge lastnosti keramike.



Slika 2.12: Schottkyjev defekt (a) in robna dislokacija (b) v ionskem kristalu

2.3 Lastnosti keramike

2.3.1 Krhkost keramike

V splošnem so za keramiko značilni 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 največja težava krhki lom ob zelo majhni sposobnosti energijske absorpcije. Pravimo, da je lom krhek, če se material pred širjenjem razpoke ne deformira plastično.

Kristalna in amorfna keramika se skoraj vedno pod vplivom zunanje natezne obremenitve zlomita brez predhodne plastične deformacije. Dejanska trdnost keramičnih materialov je pri zlomu precej manjša od njene teoretične trdnosti, določene z močjo medatomske vezi. Vzrok za to so defekti v materialu, na katerih se zunanja napetost zelo poveča. Najvplivnejši defekti so zunanje in notranje razpoke, notranje pore in stičišča mej med zrni ter druge nezveznosti v materialu, ob katerih se koncentrirajo napetosti, zaradi česar je dejanska kohezijska trdnost materialov mnogo manjša od teoretične ($\sigma_{dej} \ll \sigma_{max}$). Na sliki 2.13 imamo prikazano tanko eliptično razpoko dolžine $2c$ in s krivinskim polmerom ρ . Napetost na vrhu razpoke v keramičnem materialu, ki je obremenjen z napetostjo σ , je približno enaka [2, 17]:

$$\sigma_{vrh} \approx 2\sigma \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.1)$$

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

$$\sigma_f = \frac{\sigma_{max}}{2} \sqrt{\frac{\rho}{c}} = \sqrt{\frac{E\gamma\rho}{2r_0c}} \quad (2.2)$$

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).

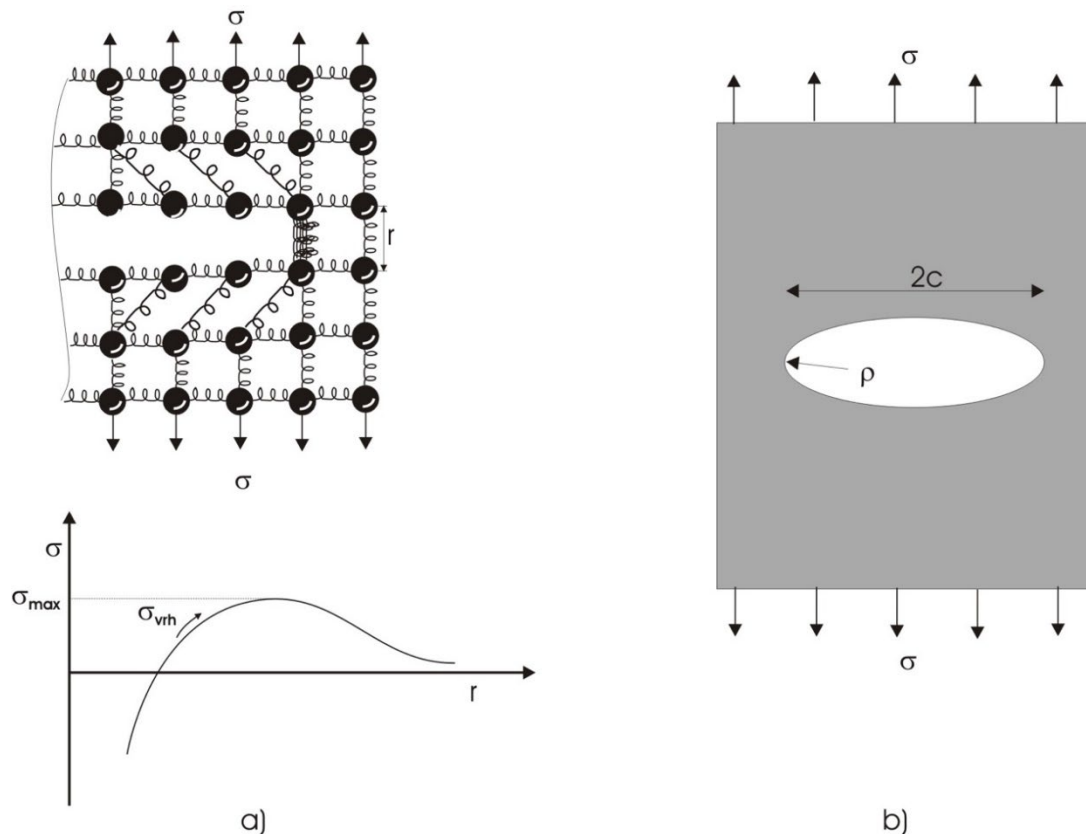
Ko se začne razpoka širiti, sledi pri idealno krhkih materialih takojšnja porušitev. Nelinearni elasto-plastični materiali pa se pred zlomom trajno deformirajo – nepovratna absorpcija energije. Obnašanje teh materialov pa zahteva merjenje dodatnih parametrov, ki vsebujejo elastične in plastične komponente.

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

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \sqrt{\pi \cdot c} \quad (2.3)$$

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) [2, 17]:

$$K_{IC} > Y \cdot \sigma_{dej} \sqrt{\pi \cdot c_{max}} \quad (2.4)$$



Slika 2.13: Naraščanje napetosti na vrhu razpoke (a) v materialu z razpoko dolžine $2c$ in krivinskim polmerom ustja razpoke ρ (b)

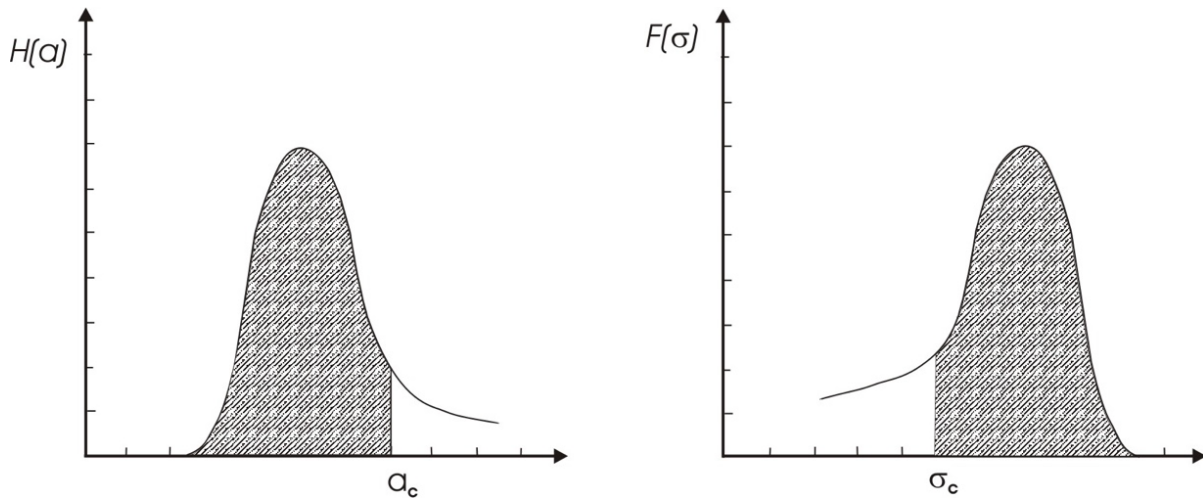
K_{IC} je za inženirsko prakso zelo pomemben parameter, zato ga poznamo tudi pri obravnavanju kovinskih materialov. Seveda je K_{IC} za keramiko bistveno manjša od K_{IC} za kovinske materiale. Kadar imamo opravka z idealno krhkim materialom, se z rastjo razpoka začne lom oziroma porušitev.

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 [2].

Značilnost keramičnih materialov je, da njihova trdnost ni enolično določena vrednost. Obstaja določeno sipanje velikosti napetosti, pri kateri pride do zloma keramičnega materiala. Vzrok za to je v dejstvu, da je lomna trdnost odvisna od verjetnosti obstoja defekta, ki lahko preraste v razpoko kritične velikosti. Ta verjetnost je od materiala do materiala

različna in je odvisna od tehnike izdelave ter od poznejše termomehanske obdelave. Kot kaže slika 2.14, 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 podlagi 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 podlagi 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 $F(\sigma)$ [2].



Slika 2.14: Porazdelitvena funkcija pogostosti največje velikosti razpoke in ustrezna trdnost materiala

Weibullova porazdelitvena funkcija nam pri merjenju mehanskih lastnosti keramike 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 [2, 17].

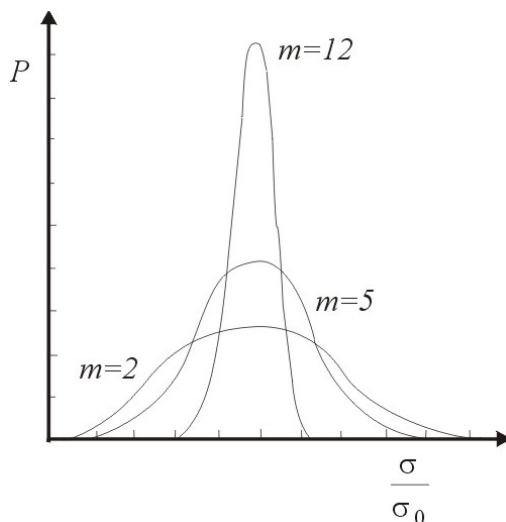
daje delež keramičnih vzorcev, ki vzdržijo določeno napetost σ [18].

$$P = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.5)$$

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 15). Če inverzno vrednost prejšnjega izraza dvojno logaritmiramo, dobimo enačbo, zapisano v obliki:

$$\ln \ln \frac{1}{P} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2.6)$$

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, 17].



Slika 2.15: Vpliv m na obliko Weibullove porazdelitvene krivulje

Weibullova porazdelitvena funkcija daje t. i. verjetnost vzdržljivosti keramičnega vzorca oziroma

2.3.2 Plastičnost keramike

V splošnem ločimo plastičnost pri kristalni keramiki in plastičnost pri amorfnih 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:

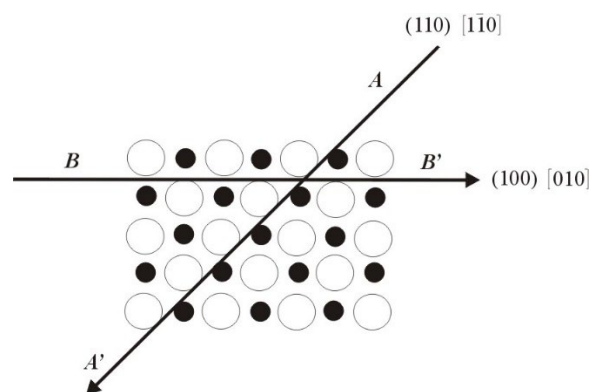
- ionske in kovalentne vezi med atomi oziroma ioni,
- usmerjenosti kemijskih vezi in neenakomerno porazdeljenih negativnih nabojev med gradniki kristalne mreže,
- prisotnosti defektov v mikrostrukturi (zaradi velikih koncentracij napetosti na ustjih teh defektov se material zlomi, še preden pride do 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 2.16). 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 nastane plastično tečenje ($\Delta V = 0$) pri polikristalnih materialih le tedaj, ko se v vsakem poljubno orientiranem kristalnem

zrnu 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 zrnu 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 2.16: 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 polikristali, zelo krhki.

Plastična deformacija pri amorfni keramiki 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:

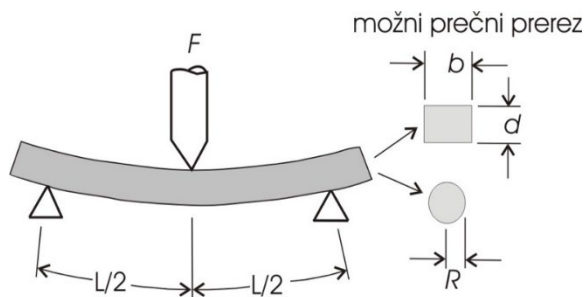
$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} \quad (2.7)$$

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 snovi je deformacija odvisna od prenosa napetosti med posameznimi plastmi in od hitrosti drsenja posameznih plasti.

2.3.3 Določitev mehanskih lastnosti

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 [2].

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. Težava v praksi pa je tudi izdelava epruvete za natezni preizkus. Za ugotovitev odnosa σ – ϵ uporabimo zato pri keramiki upogibni preskus, kjer je zgornja polovica preizkušanca obremenjena na tlak, spodnja pa na nateg (slika 2.17). Najpogosteje uporabljamo tritočkovni upogibni preizkus, včasih pa tudi štiritočkovnega [2].



Slika 2.17: Upogibni preizkus pri keramiki

Največja napetost oziroma zlomna napetost pri takšnem upogibnem preizkusu se imenuje prelomni modul σ_{mr} . Pri preizkušancih pravokotnega prereza

uporabimo za izračun prelomnega modula izraz:

$$\sigma_{mr} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (2.8)$$

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

$$\sigma_{mr} = \frac{F \cdot L}{\pi \cdot R^3} \quad (2.9)$$

v katerem je R – polmer preizkušanca. Dimenzije preizkušanca in razdalja med podporama so predpisane. 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 kjerkoli med notranjima oporama. Vrednost prelomnega modula, ki ga dobimo z upogibnimi preizkusi, 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 2.3 so podane nekatere tipične vrednosti za oksidno in karbidno keramiko, prikazana pa je tudi primerjava z jeklom in steklom.

Tabela 2.3: Prelomni in elastični moduli za različne vrste tehničnih materialov

Material	Prelomni modul σ_{mr} (MPa)	Modul elastičnosti 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 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 se uporabljajo še druge metode za določitev lomne žilavosti, ki se razlikujejo po vrsti obremenitve in po geometriji zareze. Priročna in precej preprosta je tudi metoda indentacije. V polirano površino keramike vtisnemo Vickersov indenter – prizmo, kar povzroči tvorbo razpok, ki se širijo iz oglišča odtisa. Dolžina razpok je inverzno proporcionalna žilavosti materiala, ki jo lahko ob izmerjeni diagonali odtisa a in dolžini razpok l ter določeni trdoti po Vickersu H izračunamo iz enačbe:

$$K_{IC} = K \frac{a^2 H}{4l^3} \quad (2.10)$$

kjer je K konstanta 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 in 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:

$$HV = \frac{1.8544 \cdot P}{d^2} \quad (2.11)$$

kjer je P obremenitev, d diagonala odtisa in Hv trdota po Vickersu. Trdoto keramičnega materiala 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.

2.3.4 Vpliv mikrostrukture na mehanske lastnosti

Mikrostrukturo keramičnega materiala predstavlja njena realna zgradba na mikroskopski ravni z vsemi napakami (pore, meje zrn, razpoke, vključki). Pore v keramičnih materialih so posledica tehnologije izdelave, ki poteka z izdelavo 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, razmerje med E in P pa je dano z naslednjo enačbo:

$$E_{(p)} = E_0(1 - 0,9P + P^2) \quad (2.12)$$

kjer je E_0 – modul elastičnosti materiala brez por, P – prostorninski delež por in $E_{(p)}$ – modul elastičnosti pri ustreznem prostorninskem deležu por [7].

Poroznost vpliva tudi na lomno trdnost, saj pore zmanjšajo nosilni prečni prerez materiala in delujejo kot mesta, kjer lahko nastanejo koncentracije 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:

$$\sigma_m = \sigma_0 \cdot e^{-n \cdot P} \quad (2.13)$$

kjer je n – snovna konstanta, P – poroznost in σ_0 – trdnost materiala brez poroznosti [7].

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

$$\sigma_m = f \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

kjer je σ_m prelomna trdnost, f faktor snovi in d povprečna velikost zrn. Iz izraza sledi, 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:

$$\dot{\epsilon} = f \cdot d^{-m} \quad (2.15)$$

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 zrni in pore vplivajo na premikanje domenskih sten. V zrnih pod določeno velikostjo (mejna vrednost je odvisna od vrste materiala) domene ne morejo nastati. Posledica so močnomagnetne lastnosti pri feritih (velika koercitivna sila, velika preostala namagnetnost ali remanenca, velika dielektrična konstanta). Če so zrna dovolj velika, da nastanejo domene, pa predstavljajo meje zrn, pore in vključki glavne ovire za premikanje – širjenje domenskih sten.

Meje zrn so tudi področja s povečano upornostjo pri elektronski prevodnosti. Pri keramičnih elektrolitih – ionskih prevodnikih pa so meje med zrni 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. Pogoji so, da ni centrov (vključkov, drugih faz, por, mej med zrni ...), ki bi razprševali svetlobo.

2.3.5 Izboljšanje mehanskih lastnosti

Za večino materialov (tako krhkih kot žilavih) velja, da so notranji defekti vzrok za porušitev ob zunanji obremenitvi. Ob defekti se namreč ustvarijo koncentracije (konice) napetosti, in ko je zunanja obremenitev tako velika, da ustvarjene napetosti ob defektu prekoračijo trdnost materiala, pride do razpoke, ki v primeru krhkih materialov vodi h katastrofalnemu prelomu. Pri žilavih materialih se konice napetosti otopijo s plastično deformacijo, pri krhkih materialih pa začetna razpoka raste, dokler se material ne poruši. Zato je temelj vseh mehanizmov izboljšanja lomne žilavosti keramike povečanje potrebne energije za širjenje oziroma rast razpoke. Glavni mehanizmi oziroma načini, s katerimi lahko to dosežemo, so: izboljšane tehnologije izdelave, izločevalno (precipitacijsko) utrjanje, transformacijsko (premensko) utrjanje, spreminjanje smeri širjenja razpoke in mehanizem vezanja razpok [2, 17].

Osnovni princip povečanja trdnosti keramike je zmanjšanje števila in velikosti defektov, ob katerih se ustvarjajo konice napetosti v fazi izdelave keramičnega materiala. Ti defekti so običajno pore, nekoherentni vključki, nečistoče ali namerno dodane druge faze, izločki nečistoč po mejah med zrni, nehomogenosti v sestavi in velikosti zrn, napetosti zaradi toplotne anizotropije različno orientiranih zrn in mikrorazpoke. Želja po zmanjšanju notranjih defektov zahteva razvoj novih tehnologij izdelave začetnih prahov z veliko čistostjo in spremenjene postopke stiskanja in sintranja (vroče izostatsko stiskanje, hitro žganje pri visokih temperaturah – angl. fast firing, sintranje ob krmiljeni konstantni hitrosti krčenja – angl. rate controlled sintering) [2, 17].

Za izboljšanje trdnostnih lastnosti keramike lahko uporabimo tudi izločevalno (precipitacijsko) utrjanje. Princip takšnega utrjanja je znan že iz teorije utrjanja kovinskih materialov in temelji na ustvarjanju notranjih tlačnih napetosti ob izločkih, ki se izločijo iz prenasočene trdne raztopine pri toplotni obdelavi.

Zelo pomemben mehanizem izboljšanja trdnostnih lastnosti keramike je tudi t. i. transformacijsko

(premensko) utrjanje, kjer izkoriščamo martenzitno fazno premeno ZrO_2 iz visokotemperaturne tetragonalne v nizkotemperaturno monoklinsko fazo, ki je vezana z veliko prostorninsko ekspanzijo ($\Delta V \sim 3,5 \%$). Temperatura fazne premene pri ohlajanju je odvisna od velikosti delcev ZrO_2 , od deleža stabilizatorjev, kot so Y_2O_3 , MgO ali CaO , ter od notranjih napetosti, ki preprečujejo fazno premeno. Z ustrezno tehnologijo je možno zadržati delce ZrO_2 v metastabilni tetragonalni obliki tudi pri sobni temperaturi, tako da premeno vzbudi šele zunanja napetost. Pri tem nastanejo velike tlačne napetosti okoli premenskih delcev, del zunanje napetosti pa se porabi za premeno in za tvorbo mikrorazpok, ki poleg tega zavirajo katastrofalno napredovanje preloma ob konici nateznih napetosti (slika 2.18)[2, 7].

Nekajkratno povečanje trdnosti in odpornosti proti širjenju razpoke transformacijsko (premensko) utrjene keramike dokazuje učinkovitost tega načina utrjanja. Razširjeno deformacijsko področje zmanjša intenziteto napetosti na vrhu razpoke K_{IC} s tako imenovanim zaščitnim faktorjem K_s , tako da na vrhu razpoke velja [2, 17]:

$$K_{vrh} = K_a - K_s \quad (2.16)$$

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

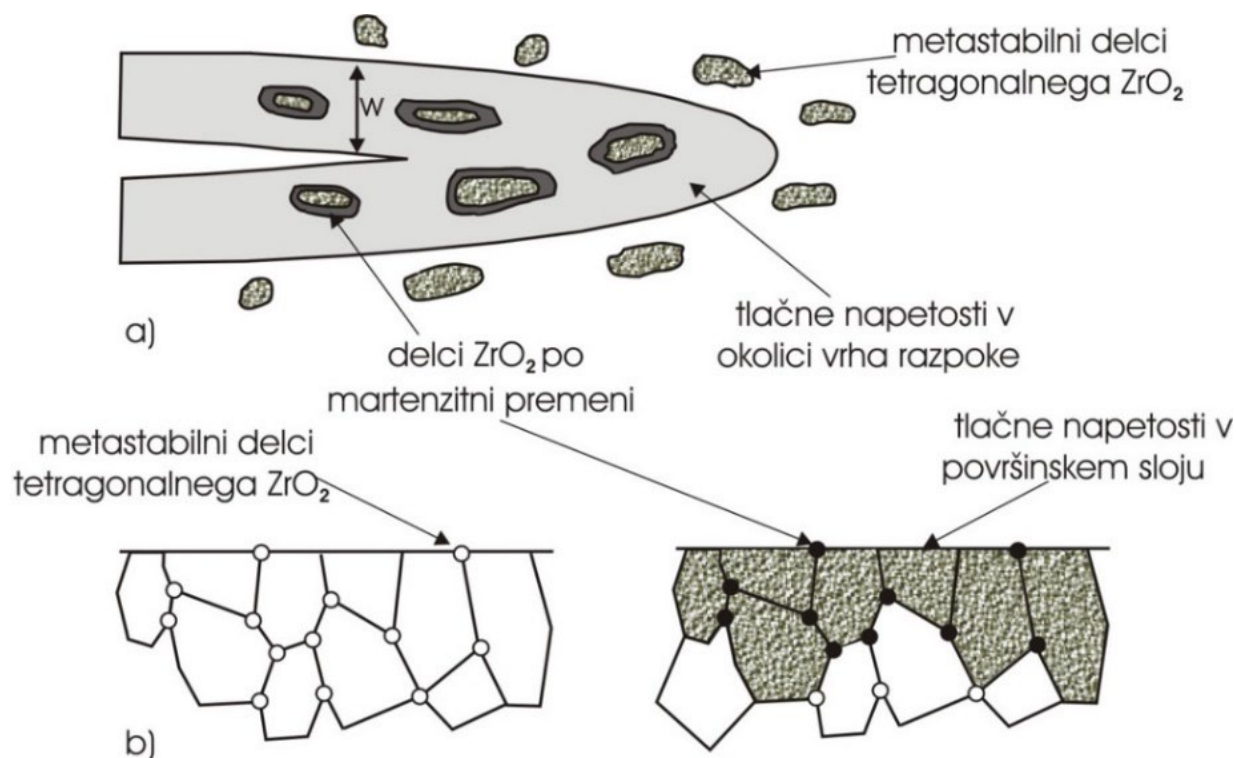
$$K_s = A' Y V_f \varepsilon^T \sqrt{w} \quad (2.17)$$

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

Kot kažejo rezultati poskusov, je lomna žilavost polikristalne keramike večja kot pri monokristalih iste kemijske sestave. Tako je vrednost K_{IC} za monokristal Al_2O_3 približno $2,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, medtem ko je vrednost za polikristalni Al_2O_3 blizu $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Podobno je lomna žilavost stekla približno $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, medtem ko je lomna žilavost steklokeramike enake kemijske sestave blizu $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Glavni vzrok za takšno večjo lomno žilavost polikristalov je odklon širjenja razpoke v smeri vzdolž mej med zrnji, kot je to prikazano na sliki 2.19a. V polikristalnem materialu se zaradi spremembe širjenja razpoke v smeri vzdolž mej med zrnji povprečna vrednost intenzitete napetosti na konici razpoke zmanjša. Zaradi odklona smeri rasti razpoke napetost ne deluje več v smeri pravokotno na ravnino razpoke, ampak pod nekim kotom Φ v odvisnosti od usmerjenosti mejne površine. Za takšen primer velja, da je napetost na konici razpoke (σ_{vrh}) odvisna od zunanje obremenitve (σ_{dej}) in od kota odklona Φ [2, 17]:

$$\sigma_{vrh} \cong \left(\cos^3 \frac{\Phi}{2} \right) \sigma_{dej} \quad (2.18)$$

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



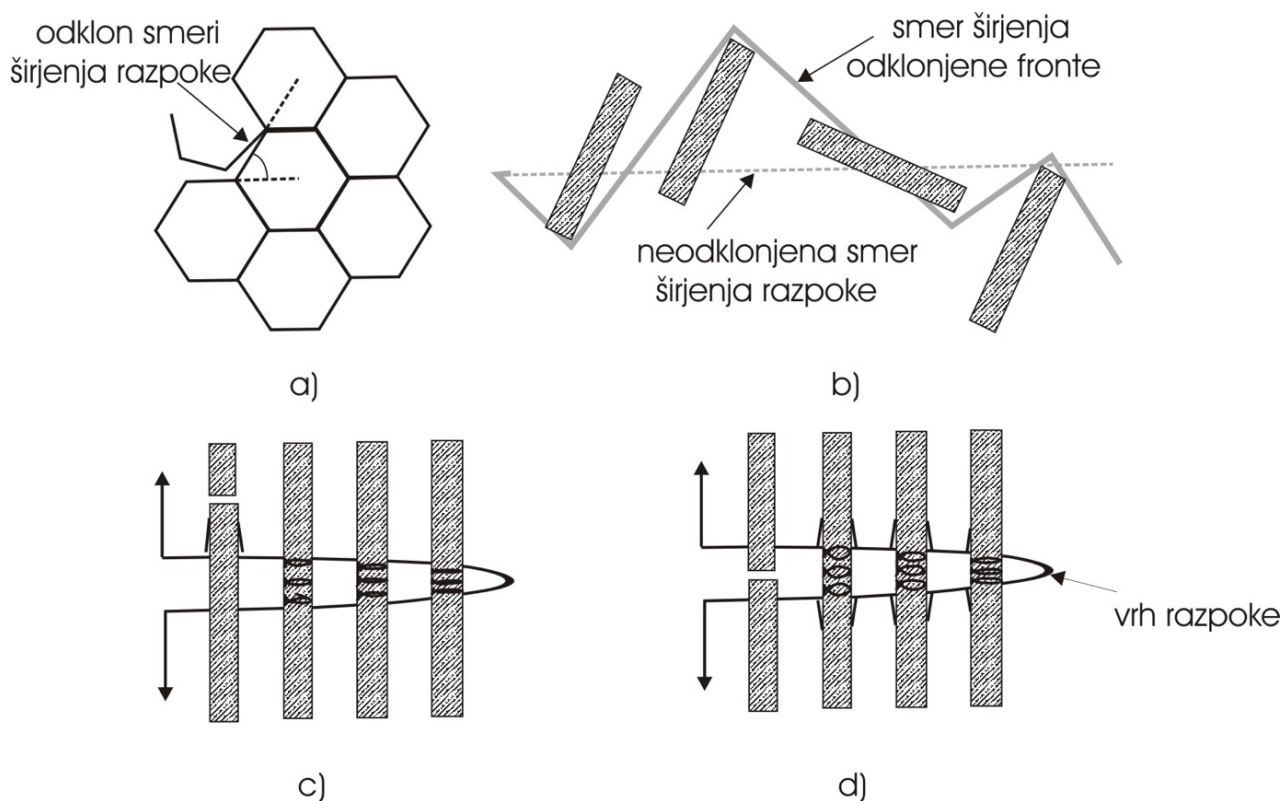
Slika 2.18: Premenska cona pred vrhom razpoke (a); nastanek tlačnih napetosti v površinskem sloju z martenzito premeno tetragonalnih metastabilnih delcev ZrO_2 (b)

Pri mehanizmu vezanja razpoke je izboljšana trdnost keramike rezultat povezovanja prostih površin razpoke za njenim ustjem z močnimi utrjevalnimi fazami – vlakni (sliki 2.19c in d). Del vlaken, ki povezuje prosti površini razpoke, deluje z močnimi vezalnimi silami na površini razpoke in s tem zmanjša napetost na ustju razpoke. Vlakna, ki omogočajo takšno vrsto utrjanja, so lahko zelo različna (kratka vlakna – viskerji, kontinuirna vlakna ...). Delovanje teh vlaken med utrjanjem si lahko zamišljamo kot razpenjanje majhnih vzmeti, vpetih na površine razpoke, ki med obremenitvijo preprečujejo odpiranje razpoke in prevzemajo energijo obremenitve v področju, kjer material ni zvezen. S tem se koncentracija napetosti na ustju razpoke močno zmanjša. Lomno žilavost takšnega keramičnega kompozita, v katerem poteka elastično raztezanje vlaken utrjevalne faze ob delni dekoheziji na mejni površini utrjevalna faza/matica, lahko zapišemo z izrazom [2, 17]:

$$K_{IC} = \sqrt{Y_c G_m \cdot \sigma_f^2 \left(\frac{r \cdot V_f \cdot Y_c \cdot e_f}{12 \cdot Y_f \cdot e_i} \right)} \quad (2.19)$$

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

- naraščajočim prostorninskim deležem utrjevalne faze,
- naraščajočim razmerjem Y_c/Y_f ,
- naraščajočim razmerjem e_f/e_i (to pomeni, da se žilavost povečuje z zmanjšanjem moči vezave na mejni površini vlakno/matica) [2, 17].



Slika 2.19: Shematičen prikaz izboljšanja lomne žilavosti z mehanizmom spreminjanja smeri širjenja razpoke vzdolž mej (a) in utrjevalne faze (b) ter prikaz mehanizma vezanja razpok brez dekohezije (c) in z njo (d) na mejni površini vlakno/matica

2.3.6 Termične lastnosti keramike

Keramični materiali imajo majhno toplotno prevodnost zaradi močne ionsko-kovalentne vezave v kristalni zgradbi in so zato dobri toplotni izolatorji.

Slika 2.20 prikazuje toplotno prevodnost nekaterih keramičnih materialov v odvisnosti od temperature [2, 7].

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, je nihanje fononov dominanten mehanizem prevajanja toplote v keramiki. Zaradi segrevanja se povečata amplituda in frekvenca nihanja atomov okoli 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

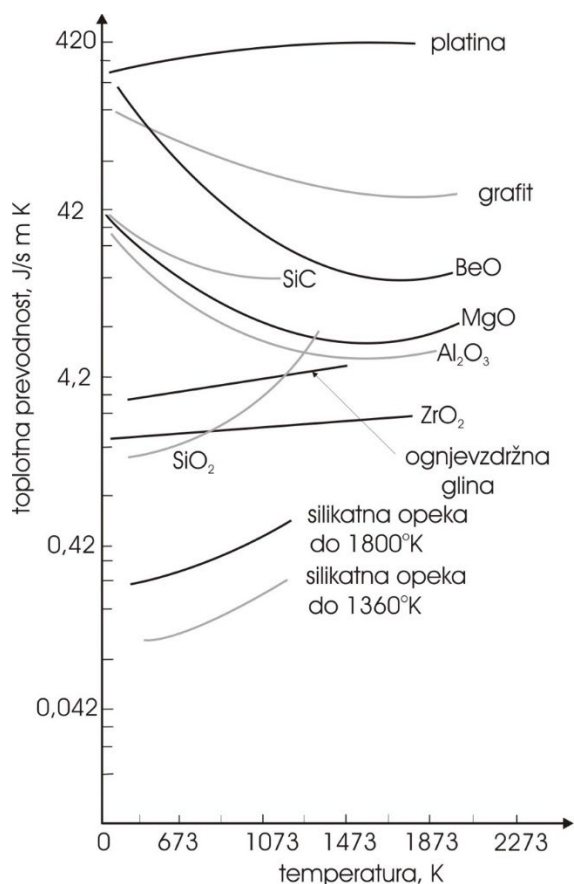
motnja opravi pred sipanjem, imenujemo srednja prosta pot λ_p . Če privzamemo, da imamo v kristalni mreži N_p nosilcev termične energije, ki potujejo s povprečno hitrostjo v , lahko toplotno prevodnost zapišemo z izrazom:

$$k_t = C \cdot N_p \cdot \lambda_p \cdot v \quad (2.20)$$

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 2.4 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 manjšo toplotno prevodnost. Z dodajanjem tujih atomov oziroma ionov v trdno raztopino se močno zmanjša toplotna prevodnost. Takšen je primer pri dodajanju NiO v MgO ali Cr_2O_3 v Al_2O_3 .

Pomanjkanje reda med gradniki na dolгих razdaljah pa je pri amorfni keramiki glavni vzrok za večjo intenziteto fononskega sipanja in posledično slabšo toplotno prevodnost. Velik vpliv na toplotno prevodnost 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 2.20: Temperaturna odvisnost toplotne prevodnosti nekaterih keramičnih materialov

Tabela 2.4: 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

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 (Al₂O₃ – 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 Al₂O₃ in SiO₂, pri bazičnih pa MgO, CaO in Cr₂O₃. Poznamo opeke silika, katerih glavna sestavina je kremen (SiO₂), šamotne opeke, ki jih izdelujemo iz ognjevdružnih glin, ki vsebujejo do 42 % Al₂O₃, manjše količine Fe₂O₃, CaO, MgO, preostalo pa je SiO₂, korundne opeke, ki vsebujejo do 99 % Al₂O₃, magnezij-oksidsne (nekdanj magnezitne) opeke, krom-magnezij-oksidsne (nekdanj krommagnezitne) opeke in druge.

Zaradi majhne toplotne prevodnosti imamo pri keramičnih materialih veliko občutljivost na temperaturni šok. Keramični materiali počijo, če so pod velikim temperaturnim gradientom. Zato ni priporočljivo vlitl 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 lahko nastanejo tudi kot posledica različne velikosti toplotnega krčenja posameznih faz v večfazni keramiki ali 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 je lahko nastanek razpok, ki močno vplivajo na trdnost oziroma lomno žilavost keramike [2].

2.4 Tehnologije izdelave tehnične keramike

Izdelava keramike spada med najstarejše tehnološke dejavnosti človeka. Od začetnega ročnega oblikovanja glinenih mas ter naknadnega sušenja in žganja so se do danes razvili številni procesi in

naprave, ki omogočajo izdelavo veliko vrst keramičnih materialov. Doseganje optimalnih mehanskih lastnosti pri povišanih in visokih temperaturah je pri keramiki odvisno predvsem od čistosti materiala in od dosežene mikrostrukture.

Izdelavo keramike lahko razdelimo v tri osnovne faze [22]:

- izdelava in priprava prahu,
- oblikovanje izdelka,
- sintranje.

Teh faz ne moremo vedno obravnavati kot ločene operacije, saj je na primer proces vročega stiskanja postopek izdelave, kjer sta združeni fazi oblikovanja in sintranja.

2.4.1 Izdelava in priprava prahu

Za izdelavo inženirske keramike se uporabljajo predvsem sintetične spojine z visoko čistostjo in kontrolirano morfologijo. Najbolj široko uporabljen aluminijev oksid (glinica) se pridobiva po Bayerjevem postopku iz boksita, ki vsebuje okoli 50–60 % Al_2O_3 , SiO_2 in Fe_2O_3 . Pri tem postopku se zmleti boksit segreva s 35–40-odstotno raztopino NaOH v avtoklavih pri povišani temperaturi in tlaku (250 °C, 40 barov). Nastali natrijev aluminat se z usedanjem in filtracijo loči od primesi. S cepljenjem raztopine natrijevega aluminata se izloči aluminijev hidroksid, ki s kalcinacijo prehaja v glinico. Pri temperaturah žganja nad 950 °C začne potekati transformacija v visokotemperaturno modifikacijo α Al_2O_3 – korund. Transformacija je popolna pri temperaturi 1200–1300 °C. Z mletjem oksida dobimo prah različne velikosti zrn.

Prahovi drugih keramičnih materialov se pridobivajo na različne načine (termični razkroj, redukcija in kemijske reakcije s plinsko fazo), ki določajo čistost in velikost prahov.

Zelo čiste keramične prahove dobimo s tako imenovanimi kemijskimi metodami, od katerih so za oksidne prahove najpogostejše: soobarjanje, sušenje z razprševanjem, sušenje z zamrzovanjem, postopek sol-gel in izločanje prahov iz plinske faze.

Pri soobarjanju se raztopine soli mešajo v ustreznih razmerjih. Temu sledi obarjanje, običajno v obliki oksalatov, karbonatov, nitratov ali sulfatov. S tem postopkom izdelani prahovi se slabše sintrajo.

Postopek sušenja z razprševanjem obsega atomizacijo raztopine ustrezne soli z vročim zrakom pri tlaku 50–300 kPa in kalcinacijo. Kapljice se pri tem postopku hitro sušijo, zato so pogosto votle in imajo obliko kroglic s premerom od 100 do 500 μm .

Pri postopku sušenja z zamrzovanjem se raztopina ustreznega kovinskega iona hitro ohlaja. Nizka temperatura ima ugoden vpliv na homogenost prahu. Delci so velikosti od 100 do 500 μm . Po zamrznitvi se sušijo z rahlim segrevanjem, pri čemer ne sme priti do taljenja zamrznjenega topila. Temu sledi znova kalcinacija.

Pri postopku sol-gel se koncentrirani koloidni sol razprši v organskem topilu. Nastale kroglice zaradi spremembe pH oziroma zaradi ekstrakcije vode želirajo, pri tem pa se oblika ne spremeni. Sledita sušenje in kalcinacija. Kroglice imajo povprečno velikost od 1 do 100 nm in veliko gostoto. Po tem postopku se izdelujejo prahovi ZrO_2 , CeO_2 in Al_2O_3 .

Izločanje prahov iz plinske faze je postopek, ki je običajno uporabljan za nanašanje kompaktnih površinskih plasti. Lahko ga tudi modificiramo tako, da se na substratu izloča prah. Kot začetni material se za sintezo oksidov uporabljajo kloridi ali alkooksidi. Ta postopek omogoča pripravo zelo finih submikronskih delcev, slaba stran pa je zelo široko območje zrnivosti in možnost nepopolnih reakcij. Postopek priprave šarže za oblikovanje izdelka je sestavljen iz naslednjih operacij [23]:

- priprava drobnih prahov z mletjem,
- priprava granulata,
- mešanje,
- priprava suspenzije.

Z mletjem želimo doseči ustrezno velikost delcev. Porazdelitev velikosti (zrnavost) je odvisna od tehnike mletja, pri tem pa velja, da je najmanjša možna velikost delcev pri vseh tehnikah približno

enaka (0,1–1 μm). Mletje do velikosti pod 1 μm ni smiselno, ker se začenja proces sprijemanja finih delcev. Prav tako zahteva majhna velikost prahov dolge čase mletja, pri tem pa se pojavi težava onečiščenja materiala, ki ga meljemo, zaradi obrabe drobilnih teles in stene mlina. Mletje lahko poteka v mokrem ali suhem. Pogosteje se uporablja mokro mletje, kjer dosežemo boljše drsenje delcev. Slabost predstavlja ločevanje mletega materiala od tekočine. Pri suhem mletju pa nastane težava sprijemanja prahu. Kot drobilna telesa pri mletju se običajno uporabljajo kroglice iz jekla, karbidne trdine, mulita, porcelana, kremen ali korunda. Izbira je odvisna od lastnosti materiala (trdote, žilavosti, gostote), ki ga meljemo. Poleg krogelnih mlinov se pogosto uporabljajo še valjni mlini, vibracijski mlini, trenjski drobilniki – atritorji (angl. attritors) in jet-mlini. Oblika mlevnih teles vpliva na porazdelitev velikosti delcev v zmletem materialu. Kroglice meljejo delce enakomerno, valji pa meljejo učinkoviteje bolj grobe delce. Posledično je porazdelitev velikosti delcev po mletju v valjčnem mlinu ožja kot po mletju v krogelnem mlinu. Pri vibracijskem mlinu dovajamo energijo v obliki vibracij. Material se drobi na podlagi udarcev. Porazdelitev velikosti delcev je tudi v tem primeru še ožja od porazdelitve po mletju v bobnastem mlinu s kroglicami. Pri trenjskih drobilnikih – atritorjih se boben ne vrti, ampak imamo v njem mešalo, ki se vrti z določeno frekvenco. Mlevna telesa so drobne kroglice s premerom običajno do 1 cm. Drobljenje materiala poteka na podlagi trenja. V jet-mlinih poteka drobljenje z medsebojnimi trki v nosilnem mediju

(zrak, CO_2 , N_2 , različne tekočine), ki se giblje z veliko hitrostjo. Onečiščenje prahu je majhno, saj v tem primeru ni gibljivih delov in so stene mlina obložene z gumo, keramiko ali drugim želenim materialom.

Ker se keramični prahovi običajno slabo sipajo, jih preoblikujemo v granulate. Dobimo jih tako, da prahove mešamo z vezivi, plastifikatorji in drugimi dodatki (surfaktanti, deflokulanti, koagulant), ki omogočajo nastanek homogenega granulata, ki gladko teče. Granule morajo biti dovolj trdne, da prenesejo transport granulata, in še vedno dovolj mehke, da med stiskanjem razpadejo. Uporaba granulata omogoča enakomerno in hitro

zapolnjevanje orodja pri stiskanju, ponovljivost v doseganju zahtevane nasipne gostote in enakomeren prenos tlaka med stiskanjem.

Če sestavlja šaržo več komponent, je mešanje zelo pomembna faza v pripravi granulata. S to operacijo želimo doseči čim bolj homogeno porazdelitev sestavin. V praksi sta pogosto fazi mešanja in mletja združeni.

2.4.2 Oblikovanje izdelka

Tehnika oblikovanja je odvisna predvsem od interakcije med trdnimi delci in od plastičnosti materiala, ta pa je odvisna od deleža vode oziroma dodatka, ki poveča plastičnost. Glavni metodi oblikovanja sta: ulivanje in stiskanje. Pri stiskanju ločimo: mokro stiskanje, suho stiskanje, izostatsko stiskanje, iztiskovanje (ekstruzija) in tlačno ulivanje. Gostoto, ki jo dosežemo med oblikovanjem izdelka, imenujemo zelena gostota, oblikovanec pa zeleni oblikovanec.

Ulivanje je zelo razširjena tehnika oblikovanja, še posebej če gre za izdelke velikih dimenzij. Zelo pomembna dejavnika, ki vplivata na uspešnost ulivanja, sta stabilnost in reološke lastnosti suspenzije. Kakovostne suspenzije se odlikujejo z majhno viskoznostjo, odsotnostjo mehurčkov, časovno stabilnostjo, hitro tvorbo trdne plasti na kontaktni površini s formo ter majhnim skrčkom po stiskanju in sintranju. Forme za ulivanje so iz materialov, ki so prepustni za vodo ali pa jo absorbirajo. V novejšem času suspenzije niso le vodne, ampak vsebujejo različne organske tekočine. Odstranitev teh tekočin iz forme omogoča kapilarni srk ali vakuum. Posebna oblika ulivanja je nalivanje (angl. tape casting). To je tehnika za izdelavo folij z najmanjšo debelino 0,1 mm, ki se uporabljajo predvsem kot podložne ploščice v elektronski industriji. Material je običajno korund, porcelan, steatit ali titanati.

Procesi stiskanja lahko potekajo v mokrem ali suhem. Pri mokrem stiskanju vsebuje granulati ~16 % vlage, dodajamo pa še različna maziva (olje), da ne pride do lepljenja prahu na stene orodja ali na bat. Nasprotno imamo pri suhem stiskanju minimalno količino vlage.

Zato dodajamo še od 1 do 3 % veziv in snovi, ki povečajo plastičnost (npr. razne voske).

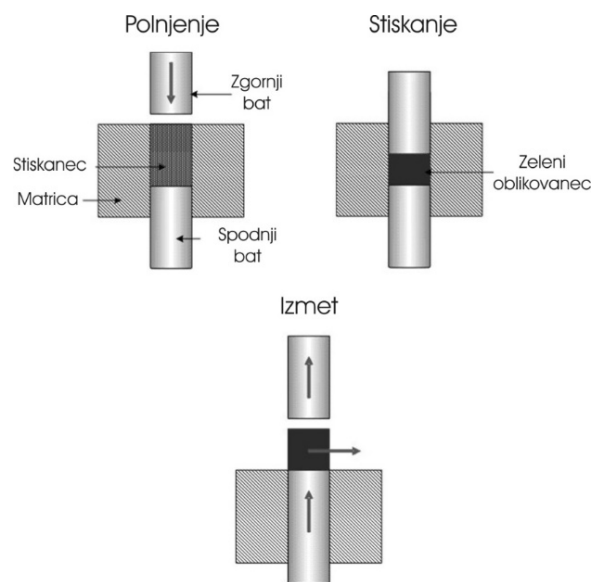
Pri stiskanju želimo doseči čim višjo in po volumnu enakomerno gostoto izdelka. Stiskavec mora biti dovolj trden, da prenese transport in morebitno dodatno obdelavo. Doseganje teh lastnosti je odvisno od lastnosti granulata in postopka stiskanja. Granulat mora imeti ustrezno sipkost, da enakomerno in hitro napolni orodje za stiskanje. Nasipna gostota, ki je odvisna od oblike, velikosti in porazdelitve velikosti granul, naj bo čim višja, da je hod bata pri stiskanju čim krajši. Da dosežemo čim gostejši sklad granul v orodju, se v praksi pogosto uporablja dodatno vibriranje, kjer s prisiljenim tečenjem granul povečamo gostoto. Granulat mora biti sestavljen iz granul različnih velikosti, da lahko manjše granule zapolnijo prostor med večjimi. Ustrezna širina porazdelitve velikosti granul vsebuje več kot 60 volumskih % grobe frakcije, ~ 24 % srednje frakcije in pod 10 % fine frakcije. Prazen prostor v taki mešanici je pod 6 %. V primeru enako velikih okroglih granul bi teoretično dosegli le 74-odstotno zasedenost prostora. Paziti je treba tudi, da delež finih prahov ni prevelik. Fini prah zaide pri stiskanju med bat in steno orodja in poveča trenje.

Glede na potek delovanja sile ločimo različne tehnike stiskanja. Pogosto uporabljen in zelo preprost je primer enosnega stiskanja, ki je shematično prikazan na sliki 2.21. Postopek se uporablja za masovno proizvodnjo izdelkov preprostih oblik. Enosno stiskanje lahko poteka v hladnem ali v vročem pri povišanih temperaturah.

Orodje je izdelano običajno iz karbidnih trdin ali jekel, ki so odporna proti obrabi. Običajni tlaki so okoli 160 MPa. Velika težava pri tej tehnologiji izdelave je neenakomerna porazdelitev tlaka in gostote zaradi trenja med delci in steno orodja oziroma med samimi delci. Ta neenakomerna porazdelitev tlaka vpliva na dimenzijske tolerance in na poroznost oziroma porazdelitev poroznosti po sintrancu. Ker se področja z nižjo gostoto pri sintranju močnejše skrčijo od področij z večjo gostoto, se lahko izdelki med žganjem zvijejo in počijo. Težavo omilimo z ustreznim razmerjem med višino in premerom (običajno pod 2:1) ali z dvostranskim delovanjem sile.

Večina teh težav odpade pri izostatskem stiskanju. Pri tej metodi stiskanja je prah v orodju iz primerne snovi (na primer guma), tlak pa se na oblikovanec prenaša prek tekočine enakomerno z vseh strani. Princip delovanja je shematično prikazan na sliki 2.22. Glavne prednosti te metode so:

- ni trenja s steno orodja (porazdelitev gostote je enakomerna po celem vzorcu),
- razmerje dolžina/premer je lahko veliko,
- možno je oblikovati tudi zahtevnejše oblike z velikimi dimenzijskimi tolerancami,
- običajno ni potrebna naknadna obdelava,
- potrebna je le zelo majhna količina veziva.

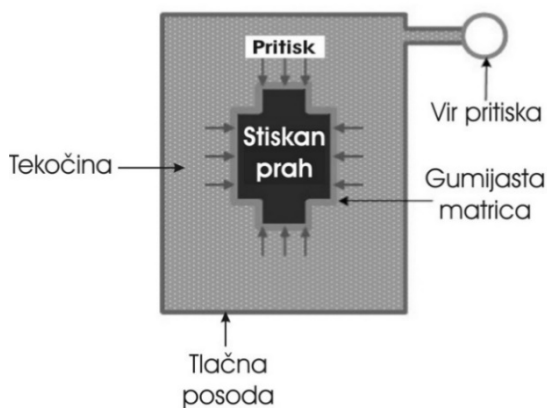


Slika 2.21: Proces enosnega stiskanja z dvostranskim delovanjem sile

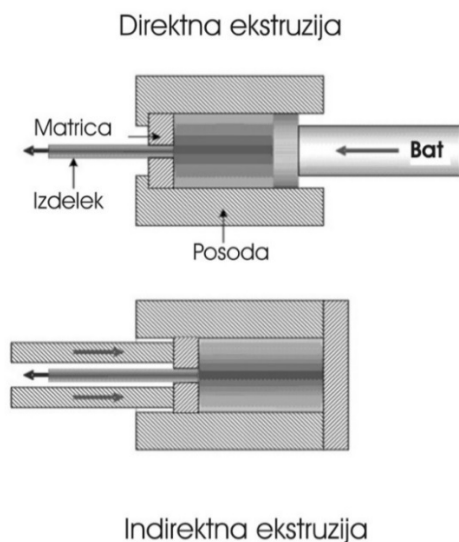
Kot tekočino uporabljamo običajno hidravlično olje. Pomanjkljivosti tega postopka sta počasnost in velika cena izostatske stiskalnice.

Iztiskovanje (ekstruzija), katerega izvedbeni varianti sta prikazani na sliki 2.23, je primerno zlasti za izdelavo velikih izdelkov s konstantnim prerezom (cevi, palice). Tudi tukaj mora imeti masa primerno plastičnost. Pri glinenih masah se to doseže z ustreznim deležem vode (15–20 %), pri suhih prahovih pa se dodajajo snovi za povečanje plastičnosti. Za ekstruzijo Al_2O_3 dodajamo plastifikatorje, kot sta metil celuloza in polivinil alkohol. Glavna težava pri iztiskovanju so zračni

mehurji v masi, razlike v plastičnosti začetnega materiala in zamašitve šobe.



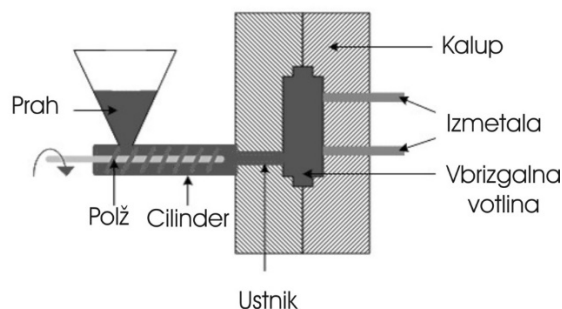
Slika 2.22: Shematičen prikaz izostatskega stiskanja



Slika 2.23: Shema direktne in indirektne ekstruzije

Injekcijsko brizganje keramike se uporablja za oblikovanje manjših izdelkov zahtevnejših oblik. S postopkom dosežemo gladke površine in dimenzije v ozkih tolerancah. Princip postopka prikazuje slika 2.24. Vsebuje pet stopenj: mešanje keramičnega prahu s 30 do 40 % veziva, brizganje vroče mešanice v kalup, odstranjevanje veziva in sintranje izdelka. Oblikovanje izdelka je pri brizganju keramike podobno brizganju plastičnih mas. Razlika je predvsem v vlogi sestavin. Medtem ko je pri brizganju plastičnih mas glavna komponenta polimer, ki mu dodajamo do 50 % polnil, je pri brizganju keramike glavna komponenta polnilo, polimerna snov pa opravlja vlogo plastifikatorja

mešanice in vezivo. Masa za injekcijsko brizganje keramike vsebuje tri komponente: keramični prah, vezivo in površinsko aktivno snov. Vezivo zagotavlja tekočnost mase in mehansko trdnost izdelka, površinsko aktivna snov pa izboljša omakanje praha z vezivom [22, 25, 26].



Slika 2.24: Shematičen prikaz injekcijskega brizganja

2.4.3 Sintranje

Sintranje je proces zgostitve in mehanske utrditve, pri katerem preide porozni keramični material (zeleni oblikovanec) iz drobnodisperznega prašnega 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 keramičnega 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 [26].

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.

2.4.3.1 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 želen keramični izdelek – reakcijsko sintranje. V praksi lahko tak postopek poteka le na dva načina [26]:

1. Z reakcijo in-situ med dvema trdnima komponentama, katere rezultat je zelena fazna kombinacija; ta metoda je zlasti primerna za boride, silicide, karbide (npr.: 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. Tako dobimo SiC z gostoto okoli 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, se lahko uporabljajo tudi superzlitine. Težavo obrabe, ki je prisotna 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 pedsintra 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 so v industrijski praksi še posebni postopki, ki se redkeje uporabljajo 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 ognjevzdržnih 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 kemični sestavi odvisne predvsem od mikrostrukture, je jasno, da izbiro postopka sintranja oziroma celotne priprave določene keramike narekujejo predvsem mikrostrukturne zahteve [22, 25, 26]:

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

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.

2.4.3.2 Gonilna sila sintranja

Keramični 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 je v danih razmerah v stanju z najmanjšo energijo, lahko smatramo težnjo po zmanjšanju površin za gonilno silo sintranja, saj preide s tem oblikovanec v termodinamsko stabilnejše stanje z manjšo energijo.

Med sintranjem potekajo tudi drugi procesi, ki še dodatno prispevajo k zmanjšanju energije sintranega materiala. Tako je celotno zmanjšanje energije med sintranjem posledica Š22D:

- 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

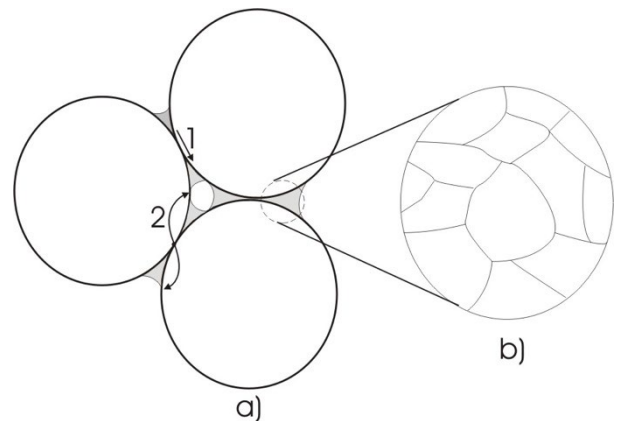
prosto energijo oblikovanca pred sintranjem (G_1) in prosto energijo sintranega kosa (G_2). Tako lahko gonilno silo sintranja na makroskopski ravni zapišemo z zmanjšanjem proste energije sistema zaradi zmanjšanja deleža zunanjih površin [22]:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.21)$$

Mehanizem sintranja na makroskopski ravni je sestavljen iz dveh pojavov:

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

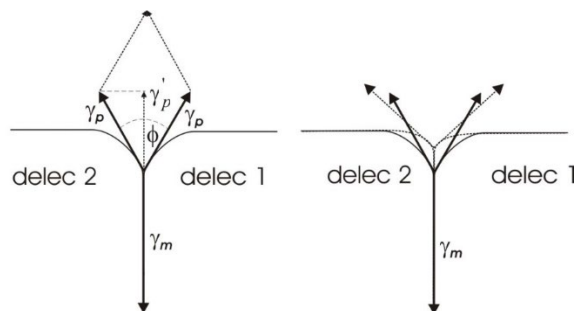
Oba pojava (rast delcev in zmanjšanje deleža zunanjih prostih površin) lahko potekata sočasno, vendar se izključujeta, saj vodita do različnih mikrostruktur. Prevlada tisti pojav, ki poteka v danih razmerah hitreje. Če prevladajo procesi, ki vodijo do povečanja gostote materiala (zmanjšanje deleža zunanjih površin s prenosom atomov z mejnega področja med zrni na prosto površino pore – slika 2.25a), postajajo pore manjše in s časom izginjajo. Če prevlada proces rasti delcev, rastejo tako meje zrn kakor tudi pore.



Slika 2.25: Prenos atomov z mejnega področja med zrni na prosto površino pore z difuzijo po mejah (1) ali s prostorninsko difuzijo (2) (a) in finoizirana mikrostruktura na področju stikov (b)

Ker se med sintranjem na področju stikov oziroma v grlu dveh prašnih delcev povečuje površina mej zrn, imamo pri sintranju poleg gonilne sile tudi zaviralno silo (posledica povečanja energije mej zrn – slika 2.25b). Energija mej med zrni je običajno manjša od površinske energije in prav tako je delež novonastalih

mej zrn precej manjši od deleža prostih površin, ki med sintranjem izginejo, zato zaviralna sila ne zmanjša bistveno gonilne sile.



Slika 2.26: 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 na 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 26a):

$$\gamma'_p = \gamma_p \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (2.22)$$

lahko pogoj za potek sintranja zapišemo kot:

$$\gamma_m < 2\gamma_p \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (2.23)$$

Ob izpolnjevanju tega pogoja se bo meja zrna pomaknila navzgor (slika 26b) oziroma bo naraščala zaradi 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).

Na atomski ravni 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 makroskopski ravni povzroči rast delcev oziroma zgoščevanje. Mikroskopska gonilna sila je torej:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 < 0 \quad (2.24)$$

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:

$$\Delta\mu = \mu_{ukr} - \mu_{rav} = \gamma_p \Omega_x \kappa \quad (2.25)$$

kjer je γ_p površinska energija in Ω_x molski volumen spojine X. Razlika kemijskega potenciala $\Delta\mu$ nastane v keramičnem materialu zaradi gradienta koncentracije atomov, spremembe parnih tlakov in spremembe napetosti na različno ukrivljenih površinah.

Zato so glavni mehanizmi, ki omogočajo prenos atomov pri sintranju difuzija, izparevanje in

kondenzacija ter viskozno in plastično tečenje.

2.4.3.3 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 [22, 25, 26]:

1. nastanek grl,
2. debeljenje grl in naraščanje stične površine; pore se zaobljijo, nastane 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 je polmer x

polmer vratu in je pozitivna veličina, polmer ρ pa daje ukrivljenost zunanje površine vratu in je negativna veličina. Napetost, ki se pojavi na področju grla zaradi ukrivljenosti površine, lahko izrazimo z že znano Laplacejevo enačbo, ki dobi ob upoštevanju predznakov polmerov obliko:

$$\Delta\sigma = \gamma \cdot \left(-\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \quad (2.26)$$

Ker je običajno $x \gg \rho$, lahko člen $1/x$ zanemarimo in enačba dobi obliko:

$$\Delta\sigma = \left(-\frac{\gamma}{\rho} \right) \quad (2.27)$$

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:

$$\left(\frac{x}{a} \right)^n = \frac{F(T)}{a^m} \cdot t \quad (2.28)$$

kjer je $F(T)$ funkcija temperature, t čas, n in m pa sta eksponenta, značilna za posamezni prevladujoči

mehanizem rasti vratu (tabela 5).

Tabela 2.5: 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 z

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 zrnji pa se večja – skrček materiala. V začetnem stadiju sintranja je logaritem skrčka premosorazmeren času in proces lahko opišemo s splošno enačbo:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K \cdot t^n \quad (2.29)$$

in je

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (2.31)$$

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).

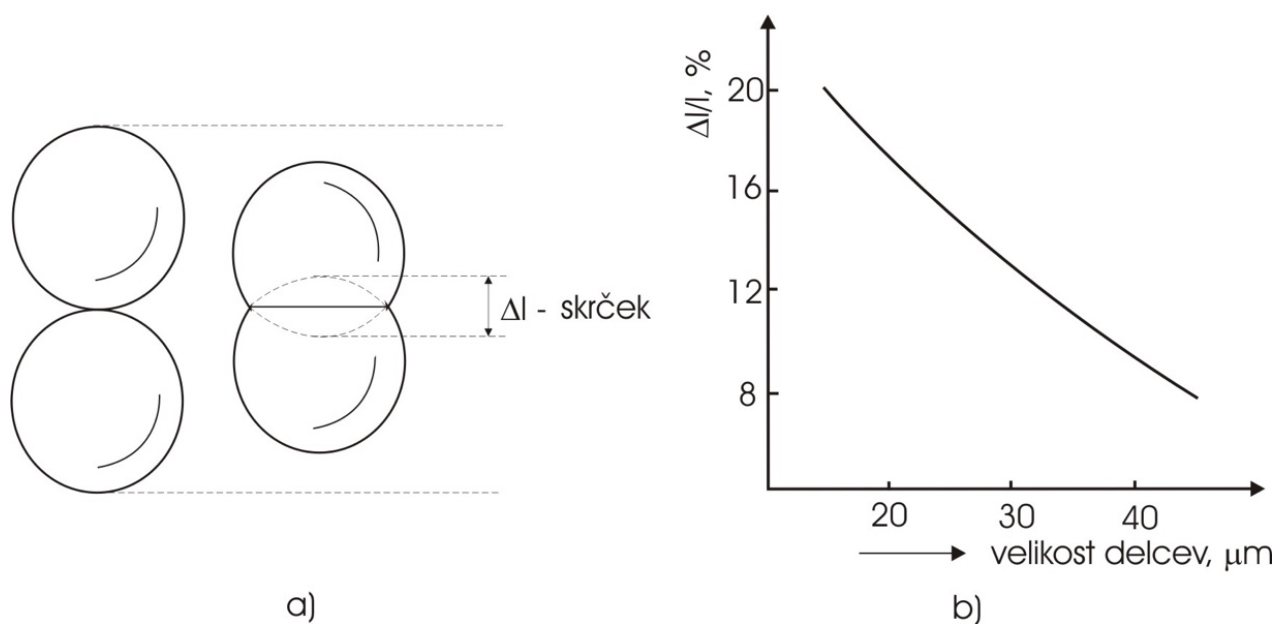
Pora izgine tako, da povzroči defekte v kristalni mreži zrn. Da se pora zapolni s snovjo AB, morajo v področje pore difundirati ioni obeh elementov. Pri tem je celotna hitrost zapolnitve pore in s tem skrček odvisen od difuzije počasnejšega iona.

Velikost skrčka pri sintranju je odvisna od dosežene gostote zelenega oblikovanca in od gostote po sintranju. Spremembe dimenzij in gostote med sintranjem povezuje enačba:

$$\frac{\Delta l}{l} = \left[1 - \left(\frac{\rho_z}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \cdot 100 \quad (2.32)$$

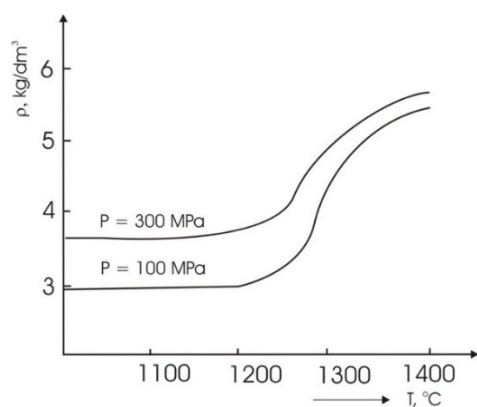
kjer je ρ_s gostota sintranega materiala, ρ_z pa zelena gostota – to je gostota stisnjenega ali drugače oblikovanega vzorca pred sintranjem.

Na skrček med sintranjem vpliva tudi velikost delcev. Pri večjih delcih je skrček manjši (slika 2.27), ustrezno manjša pa je tudi gostota po sintranju.

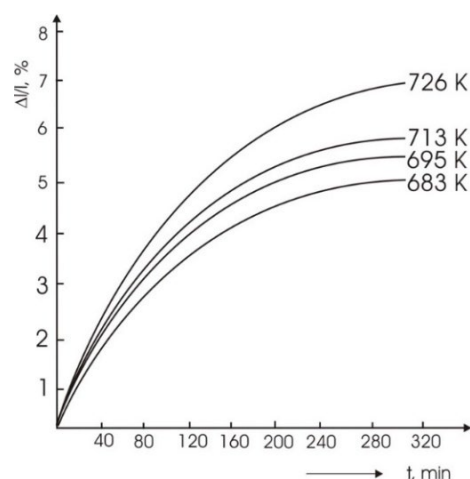


Slika 2.27: Skrčitev pri sintranju dveh kroglic (a) in vpliv velikosti prašnih delcev volframa na skrčitev pri sintranju pri $T_{\text{sin}} = 1800$ °C in $t = 5$ h

Procese sintranja spremljamo v določenih razmerah na laboratorijskih vzorcih z dilatometričnimi meritvami ali z opazovanjem v visokotemperaturnem mikroskopu. Merimo skrčitev v odvisnosti od časa izotermnega sintranja oziroma spreminjanje gostote od časa ali temperature sintranja (sliki 2.28 in 2.29). Krivulje izotermnega sintranja pri različnih temperaturah na sliki 2.29 kažejo, da dosežemo večjo gostoto veliko lažje pri višji temperaturi sintranja kot po daljšem času [18].

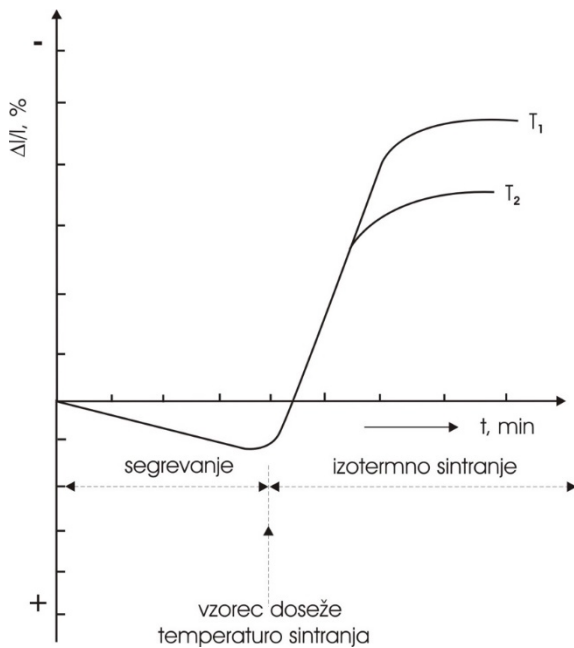


Slika 2.28: Dosežena gostota pri sintranju keramike BaTiO_3 po dveh urah pri različnih tlakih



Slika 2.29: 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 2.30), 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 temperaturne razteznosti. Ko dosežemo temperaturo sintranja, pa poteče zgoščevanje zelo hitro, tako da dosežemo že v zelo kratkem času skoraj končno gostoto.



Slika 2.30: 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 ni natančna in poznanih je precej izjem. Temperatura začetka sintranja ni odvisna od zelene gostote oziroma od tlaka sintranja, sta pa od Q_z , kot smo že prej videli, odvisna gostota po sintranju in skrček [22, 235, 26].

2.4.4 Mikrostruktura keramike

Opazovanje keramičnih materialov na mikroskopski ravni odkriva njihovo mikrostrukturno zgradbo. Mikrostruktura je sestavljena iz elementov, ki jih na polirani (in jedkani) površini opazujemo z mikroskopi. Odvisna je od surovin, tehnologije izdelave keramike, faznih ravnotežij, kinetike faznih transformacij, rasti zrn in sintranja. Mikrostruktura določa mehanske in druge lastnosti tehničnih materialov [2].

Mikrostruktura, ki nastaja med sintranjem, je močno odvisna od rasti zrn. V začetni fazi sintranja zrna praha, iz katerega je oblikovan izdelek, počasi rastejo. Ko pa poroznost pade pod določeno vrednost (5–10

%), začnejo zrna hitro rasti. To je posledica dejstva, da pore blokirajo meje zrn in preprečujejo njeno rast. Ker pa se pore na meji zrn med sintranjem hitro manjšajo, saj delujejo kot ponor za vrzeli, izginjajo s časom sintranja tudi ovire za rast zrn.

Tudi v primeru rasti zrn je površinska napetost gonilna sila procesa. Termodinamično ravnotežje v polikristalnih agregatih dosežemo takrat, ko je vzpostavljeno statično ravnotežje med površinskimi energijami mej med zrn (slika 2.31a), torej ko velja:

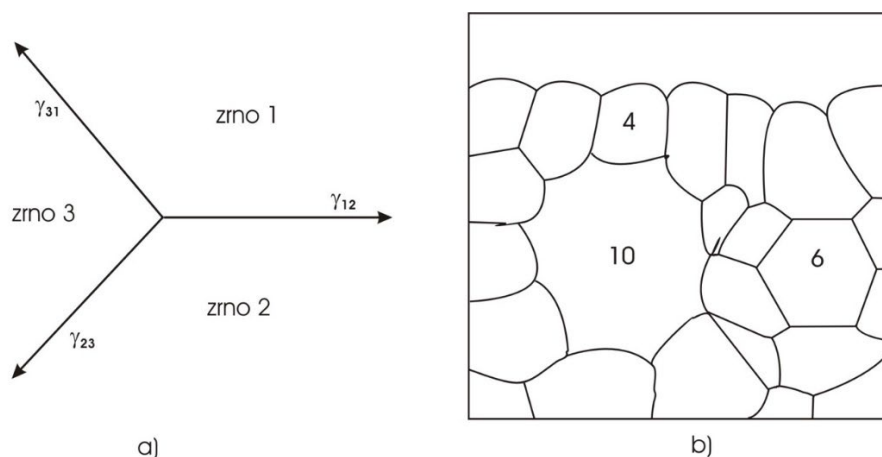
$$\gamma_{23} = \gamma_{12} \cos \theta_2 + \gamma_{31} \cos \theta_3 \quad (2.33)$$

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 zrn 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 2.31b). Zaradi težnje po zmanjšanju površine se bo meja med zrn 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). Za izračun povečanja povprečnega premera zrn med sintranjem lahko uporabimo izraz:

$$D = (K \cdot t)^n \quad (2.34)$$

v katerem 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 poro tudi preskoči (pri povišanih temperaturah) in rast zrn je znova hitrejša. V tem primeru nastane mikrostruktura z izoliranimi porami znotraj zrn. Izginjanje teh por je povezano z volumno difuzijo, zato je proces izredno počasen. Sintranje se praktično konča takrat, ko prevladajo izolirane pore v zrnih. Dejanska gostota sintranega materiala zato ne doseže teoretične gostote, ampak se običajno giblje med 90 in 95 % njene vrednosti.

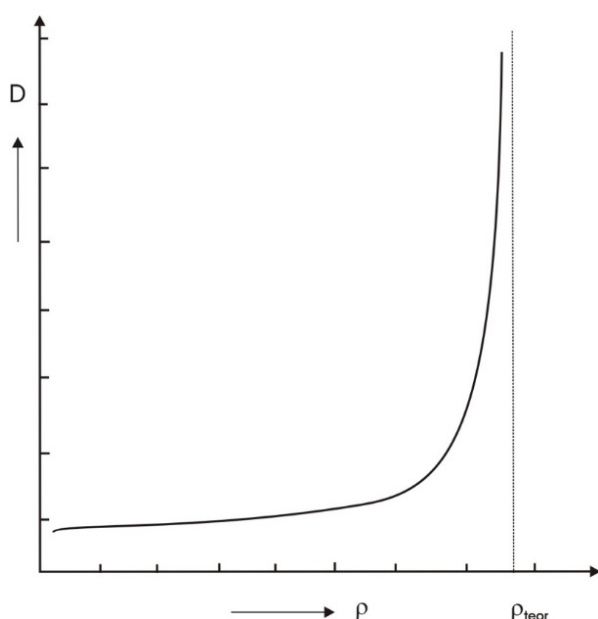


Slika 2.31: Termodinamično ravnotežje med površinskimi napetostmi mej med zrn (a) in odvisnost ukrivljenosti meje med zrn od števila sosednjih zrn

Pri razvoju mikrostrukture v enofazni keramiki velja odnos med velikostjo zrn D in poroznostjo P :

$$D \cdot P^n = \text{konst} \quad (2.35)$$

Odnos med velikostjo zrn D in gostoto materiala med sintranjem pa kaže diagram na sliki 2.32. Iz diagrama je razvidno, da lahko dosežemo visoko gostoto le ob relativno grobi mikrostrukturi. To dejstvo velja predvsem za čiste keramične materiale. Večfazni keramični materiali pa lahko vsebujejo faze, ki zavirajo rast zrn med visokotemperaturnim sintranjem. Razvoj mikrostrukture je v teh primerih močno odvisen od kemijskih reakcij in faznih transformacij med sintranjem.



Slika 2.32: Spreminjanje velikosti zrn z naraščanjem gostote med sintranjem

2.5 Pregled keramičnih materialov

Kot smo že zapisali v uvodu, lahko keramične materiale razdelimo glede na njihovo uporabo (funkcionalna razdelitev) na **klasično-tradicionalno keramiko** in **tehnično keramiko**. H klasični keramiki prištevamo: glino, glinenec, kaolinit, gradbene materiale, kamenine in porcelan. K tehnični keramiki pa prištevamo tiste materiale, ki jih uporabljamo na različnih področjih tehnike. Glede na funkcionalne lastnosti, ki jih pri posamezni vrsti tehnične keramike izkoriščamo, ločimo [2, 17]:

1. Elektrokeramiko
 - izolacijski materiali (Al_2O_3 , BeO , MgO),
 - feroelektrični materiali (BaTiO_3 , SrTiO_3),
 - piezoelektrični materiali,
 - polprevodniki (BaTiO_3 , SiC , ZnO - Bi_2O_3 , V_2O_3) in drugi oksidi prehodnih kovin,
 - ionski prevodniki (β - Al_2O_3 , ZrO_2).
2. Magnetno keramiko
 - šibkomagnetni feriti,
 - močnomagnetni feriti.
3. Optokeramiko
 - prosojni Al_2O_3 ,
 - prosojna keramika Y_2O_3 – ThO_2 .
4. Keramiko za uporabo v kemiji
 - plinski senzorji (ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2),
 - senzorji vlage (MgCr_2O_4 - TiO_2),

- katalizatorji,
- elektrode (titanati, sulfidi, boridi).
- 5. Termično keramiko
 - infrardeča grelna telesa (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 prav tako predstavljata zelo pomembne materiale 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 strožnic z možnostjo velikega števila obratov so se v tehnologiji odrezovanja kovin

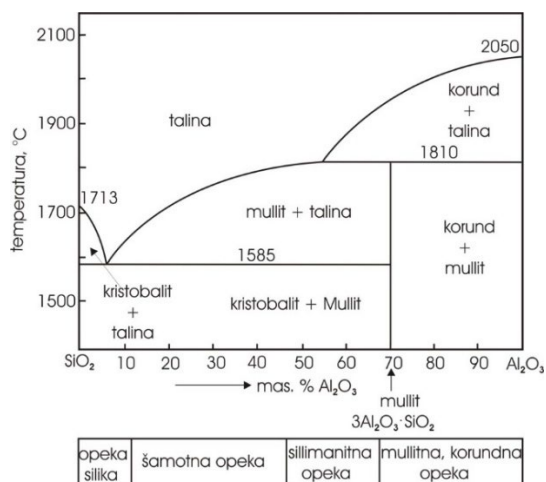
zlasti uveljavili Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ in sintran Si_3N_4 . Manj zanimivi so sintrani materiali na osnovi polikristaliničnega diamanta ali vroče stisnjene kubičnega borovega nitrda, ne toliko zaradi slabših lastnosti kot zaradi izredno velike 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 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 [2, 17].

2.5.1 Konstrukcijska keramika

2.5.1.1 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 %). 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) [2].

Slika 2.33: Fazni diagram $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

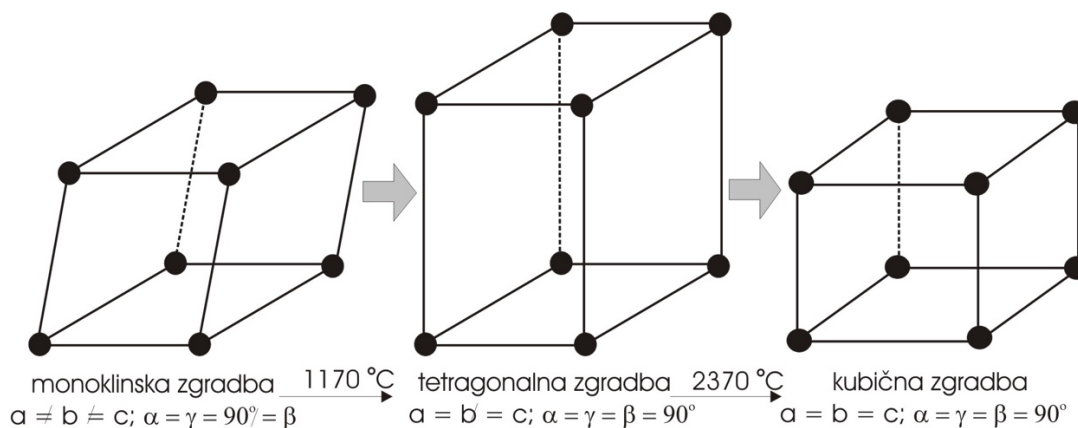
Korund ne reagira z ZrO_2 niti se v njem ne raztoplja, zato lahko korundno keramiko premensko utrdimo z dispergiranimi delci ZrO_2 . S tem material sicer nekoliko izgubi na trdoti, trdnost in odpornost proti širjenju razpoke pa se mu povečata tudi do 100 %. Meja uporabnosti premensko utrjenega korundnega 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 2.33) pa sta tudi pomembni fazi ognjevdržnih gradiv [2, 18].

2.5.1.2 ZrO_2 -keramika

Gostega monoklinskega ZrO_2 ni možno izdelati, ker material zaradi fazne premene pri ohlajanju (slika 2.34) 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 maticе. Njegova uporabnost je bila omejena na ognjevdržne 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 precipitátov veliko trdnost in odpornost proti širjenju razpoke. Poleg dobrih mehanskih lastnosti ima ZrO_2 tudi majhen koeficient trenja in s tem veliko obrabno obstojnost v stiku s kovinami. Uspešno se uporablja kot orodje pri preoblikovanju neželeznih kovin (npr. Al, Cu) in je poleg SiC in Si_3N_4 glavni kandidat za konstrukcijske dele v motorjih z notranjim izgorevanjem. V zadnjem času so razvili tudi 100-odstotni 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 se transformirajo v monoklinska tudi takrat, ko material mehansko obremenimo s kritično napetostjo [2, 7, 17].

Slika 2.34: Premena kristalne mreže ZrO_2 med segrevanjem (ohlajanjem)

2.5.1.3 MgO-keramika

Vsebuje minimalno 90 % magnezijevega oksida, ki se izdeluje iz minerala magnezita (MgCO_3). Odlikuje se z visoko temperaturo tališča (2800°C), veliko toplotno in kemijsko stabilnostjo, dobro odpornostjo proti koroziji in toplotno prevodnostjo. V redukcijski atmosferi je MgO keramika stabilna do 1700°C , v oksidativni atmosferi pa celo do 2300°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 in nekaterih drugih pomembnejših materialov inženirske keramike podaja tabela 2.6 [2].

Vse tri metode izdelave se med seboj precej razlikujejo tako po mikrostrukturi izdelanega SiC kot po njegovih lastnostih. Dobra toplotna prevodnost in majhen koeficient temperaturne razteznosti dajeta temu materialu zelo dobro odpornost proti toplotnemu šoku, tanka plast SiO_2 , ki se tvori na površini, pa ščiti material pred nadaljnjo oksidacijo.

Silicijev karbid se pretežno uporablja zaradi velike trdote v industriji abrazivov. Zaradi velike trdnosti pri visokih temperaturah in obstojnosti proti toplotnemu šoku se uporablja v kemični industriji kot ognjevzdržno gradivo. V strojništvu se izrabljajo njegove dobre tribološke lastnosti in odpornost proti abraziji (deli črpalk za agresivne tekočine, šobe za peskanje, deli ventilov, ki so izpostavljeni eroziji, tesnila). V novejšem času pa potekajo tudi preizkusi

Tabela 2.6: Lastnosti izbranih materialov inženirske keramike

Lastnost	Enota	Al_2O_3	MgO ($P < 1\%$)	MgO ($P \sim 30\%$)	ZrO_2	SiC	AlN
Gostota	g/cm^3	3,69	3,4	2,5	6,0	3,15	3,15
Elastični modul	GPa	300	250	90	200	390	320
Upogibna trdnost	MPa	330	165	50	900	400	280
Lomna žilavost	$\text{MPa m}^{1/2}$	4,5	-	-	13	3	3,3
Trdota	HV	1175	-	-	1300	-	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

2.5.1.4 SiC-keramika

Za SiC so značilne 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 % Al_2O_3 ,
- sintranje SiC z dodatkom B in C.

izdelave delov za motorje z notranjim zgorevanjem (turbopolnilniki, sedeži ventilov, ventili, obloga valjev, cevi izpušnih plinov) [2, 17].

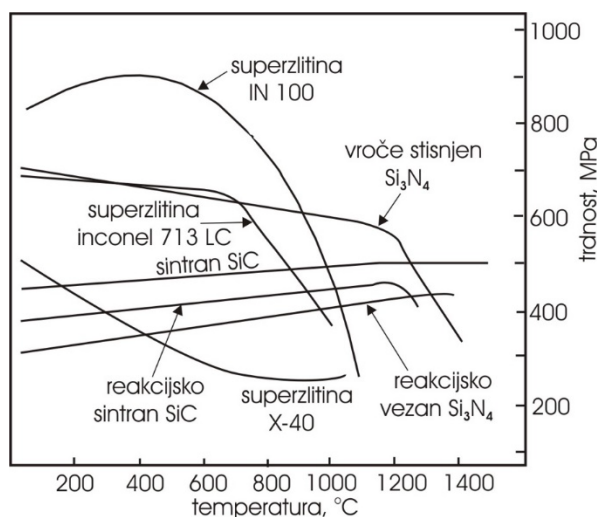
2.5.1.5 Si_3N_4 -keramika

Si_3N_4 je prav tako ognjevzdržen kot SiC, vendar začne občutno disociirati nad 1800°C . Zaradi tega ga ne moremo neposredno sintrati. Ena od možnosti izdelave kompaktnega materiala je nitriranje Si prahu v dušikovi atmosferi. Tako dobimo mikroporozen in srednje trden material, ki ga lahko dodatno vroče izostatsko stisnemo. Z vročim stiskanjem ob dodatku MgO dobimo gost material z veliko trdnostjo (slika 2.35), vendar je vroče stiskanje zelo neprimerna tehnologija izdelave kompliciranih oblik. Si_3N_4 lahko sintramo tudi z večjimi dodatki MgO in/ali Y_2O_3 , ki tvorita staljeno fazo in omogočata zgoščevanje ter preprečujeta disociacijo [18]. Tovrstni materiali so

zaradi enostavnosti tehnološkega postopka zelo primerni za izdelavo konstrukcijskih elementov.

2.5.1.6 B₄C-keramika

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



Slika 2.35: Upogibna trdnost nekaterih vrst nitridne keramike v odvisnosti od temperature in primerjava z natezno trdnostjo nekaterih visokotemperaturnih zlitin

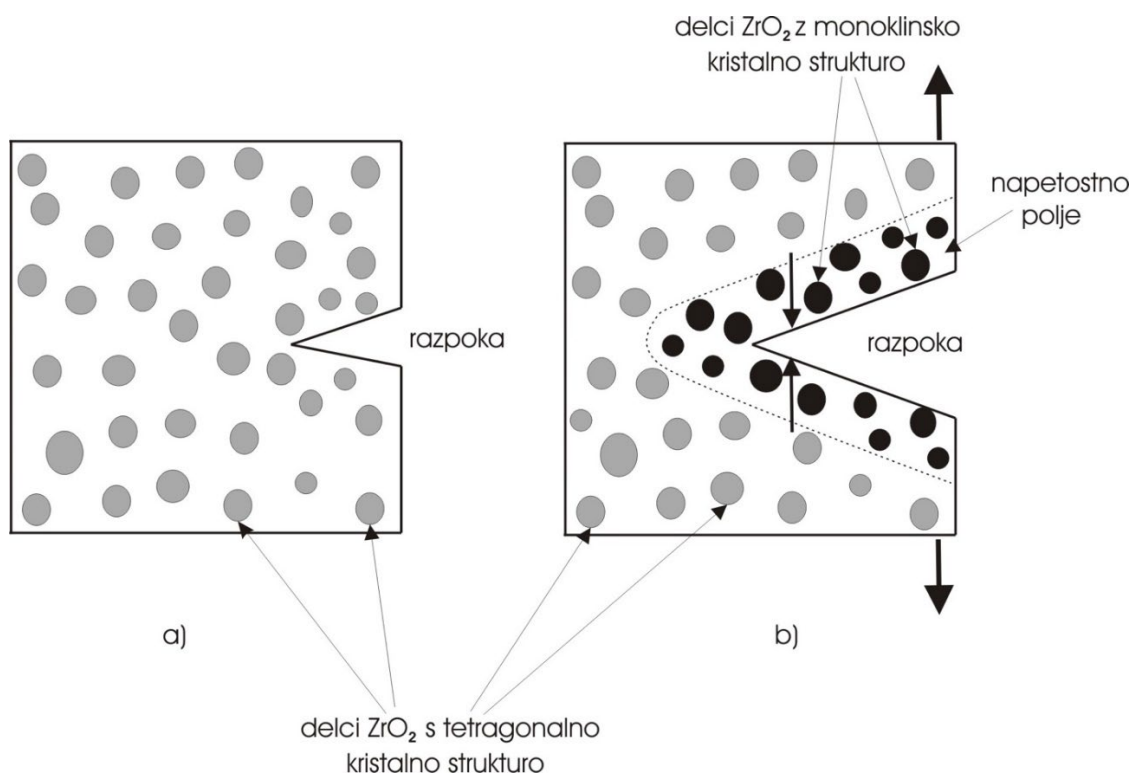
2.5.2 Kompozitna keramika

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 novjšem 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. Enega od najbolj uporabljenih načinov utrjevanja predstavlja 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 2.36) [2, 7, 33, 34].

Izboljšanje lomne žilavosti lahko pri keramičnih materialih dosežemo tudi z **utrjanjem z vlakni**. V novjšem času sta med najpogostejše uporabljene 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.



Slika 2.36: Shematičen prikaz transformacijskega utrjanja; a) matica pri vrhu razpoke pred transformacijo metastabilnih delcev ZrO_2 in b) zapiranje razpoke zaradi tlačnih napetosti po transformaciji

V splošnem velja, da dodatek vlaken keramičnim materialom izboljša predvsem njihovo trdnost in lomno žilavost, kar se lepo vidi iz tabele 2.7, kjer so dane vrednosti za trdnost in lomno žilavost čiste keramike Al_2O_3 in kompozitov $Al_2O_3 + SiC$ 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 Al_2O_3 in vlakni SiC se lahko uporabljajo za rezalna orodja. Običajno vsebujejo 30–45 vol % vlaken SiC . Med uporabo se rezalna orodja močno segrevajo, saj so za odstranjevanje kovinskih delcev potrebne velike strižne napetosti za plastično deformacijo in strig. Visoke temperature lahko povzročijo poškodbe na orodjih, zato je treba pri uporabi rezalnih orodij iz običajnih materialov (npr. lita Co zlitina z WC) rezalne hitrosti močno zmanjšati. Nasprotno pa obdrži kompozit Al_2O_3-SiC veliko trdnost in žilavost tudi pri temperaturah nad $1400\text{ }^{\circ}C$, zato lahko pri uporabi orodij iz teh materialov obdržimo optimalne relativno velike rezalne hitrosti [2, 33, 34].

Tabela 2.7: Mehanske lastnosti kompozita z matico Al_2O_3 , utrjeno z vlakni SiC

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

Za matice keramičnih kompozitov se največ uporabljajo silicijev karbid (SiC), silicijev nitrid (Si_3N_4), aluminijev oksid (Al_2O_3), mulit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), kubični borov nitrid (BN), borov karbid (BC), sialoni in intermetalne spojine. **Silicijev karbid (SiC)** je zelo trd in abraziven material, odporen proti eroziji in 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 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 2.8 [2, 20].

Tabela 2.8: Lastnosti silicijevega karbida, izdelanega po različnih tehnologijah

Vrsta SiC	Prelomni modul σ_m (MPa), 4-točkovni upogibni preizkus pri 1000 °C	Koeficient linearne temperaturne razteznosti α ($10^{-6}K^{-1}$)	Toplotna prevodnost ($Wm^{-1}K^{-1}$)	Modul elastičnosti E (GPa)
vroče stiskan (aditiv: MgO)	620	3,0	30–15	317
sintran (aditiv: Y_2O_3)	585	3,2	28–12	236
reakcijsko spajanje	345	2,8	6–3	165

Tabela 2.9: 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_2O_3)	665	113	3,2	275

Silicijev nitrid nastopa v dveh modifikacijah: α - Si_3N_4 in β - Si_3N_4 . Obe imata heksagonalno kristalno zgradbo z različno dolžino osi c . Pri uporabi te keramične matice je največja težava kontaminacija s kisikom. Kot tehnologije izdelave se uporabljajo: sintranje, vroče izostatsko stiskanje, reakcijsko združevanje in naparevanje CVD [20]. Lastnosti silicijevega nitrida so prikazane v tabeli 9.

Aluminijev oksid spada med najpogostejše uporabljene keramične matice. Kot smo že omenili, se pogosto uporablja z dodatkom cirkonijevega oksida, ki dodatno utrdi matico. Znano je tudi, da zmanjševanje kristalnih zrn keramičnih matic dodatno poveča trdnost in žilavost. Matice Al_2O_3 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 % Al_2O_3 . Odlikuje se z zelo veliko trdnostjo, odpornostjo proti lezenju, majhnim koeficientom temperaturne razteznosti in majhno toplotno prevodnostjo.

Borov nitrid lahko podobno kot silicijev nitrid uporabljamo v različnih polimorfni 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/dm^3 . 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/dm^3 .
- γ BN ima prav tako heksagonalno zgradbo kot α BN, vendar z večjo gostoto 3,48 kg/dm^3 .

Borov karbid prav tako spada med keramične matice z majhno gostoto, visokim tališčem in veliko trdoto. Prahove borovega karbida dobimo z reakcijo briketov B_2O_3 in ogljika v električnih obločnih pečeh ($2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$). Specifičnost borovega karbida je tudi, da lahko prahove B_4C sintramo v gost material z majhno poroznostjo brez uporabe tlaka med sintranjem. Gostota tega materiala je okoli 2,5 kg/dm^3 .

Keramične matice so lahko tudi **sialoni**. V osnovi je to trdna raztopina Al_2O_3 v Si_3N_4 , v novjšem času pa se namesto aluminijevega oksida v raztopino dodajajo tudi drugi oksidi (MgO, BeO, Y_2O_3). 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.

Kot utrjevalna faza se pri keramičnih kompozitih uporabljajo predvsem **steklena, ogljikova, borova** in **oksidna** vlakna [2, 20].

2.5.3 Keramična stekla

Keramične snovi, ki kljub počasnemu ohlajanju ne kristalizirajo, ampak se strdijo v neurejeno trdnino, se imenujejo stekla. Ti materiali se po svojih lastnostih razlikujejo od drugih materialov. Stekla so amorfne snovi. Obratno pa ne velja, zato vseh amorfni snovi ne moremo imenovati stekla. Osnovna razlika je v tem, da so stekla temperaturno zelo stabilna in pri segrevanju ne kristalizirajo (zelo dolgo) ter se neposredno stalijo. Nasprotno pa druge termodinamsko metastabilne amorfne snovi, dobljene na primer s hitrim ohlajanjem (amorfne 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 amorfem stanju. Stekla so torej materiali, katerih prosta energija je v amorfem stanju le malo večja od tiste v stanju urejenega kristala [2, 17].

2.5.3.1 Zgradba stekel

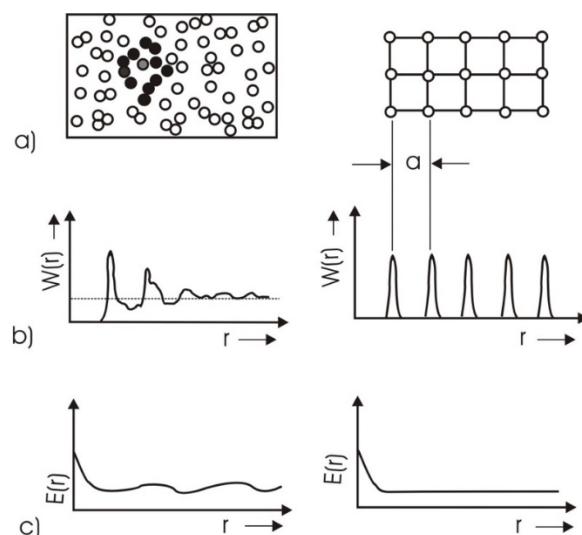
V amorfni materialih lega atomov ni tako natančno določena kot pri kristalnih materialih. To velja predvsem za red na velikih razdaljah – dolgi red, ne velja pa za red na majhnih razdaljah – kratki red. Amorfna zgradba je na kratkih razdaljah urejena, saj odnosi med sosednjimi atomi (vrsta, število, razdalja, vezi med atomi ...) ustrezajo urejeni porazdelitvi. Določeno stopnjo urejenosti v amorfem materialu pa zahteva tudi stehiometričnost spojin. To pomeni, da je na poljubnem mestu v amorfem materialu okolica okoli 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 2.37.

Pri amorfni snovi je $W(r)$ zelo velik pri oddaljenosti

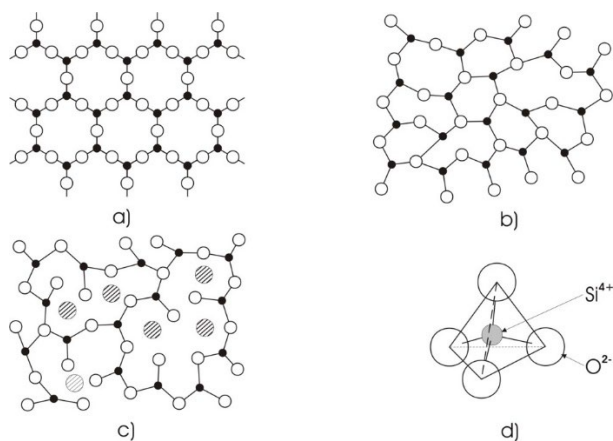
$r = 1$ zaradi kratkega reda. Torej velja, da lahko za bližnjo okolico zelo natančno določimo lego atomov. Z oddaljenostjo pa se $W(r)$ pri celoštevilčnih večkratnikih r močno zmanjša. To pomeni, da na veliki oddaljenosti mesta, ki so celoštevilčni večkratniki števila r , niso nič bolj verjetna mesta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

Natančna ugotovitev in opis struktur v amorfem materialu sta še vedno nezanesljiva. Vse modele, ki poskušajo danes opisati zgradbo amorfni materialov, lahko v splošnem razdelimo v dve glavni skupini [2, 17]:

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



Slika 2.37: Verjetnostni ($W(r)$) in energijski ($E(r)$) profil za kristalno in amorfno zgradbo



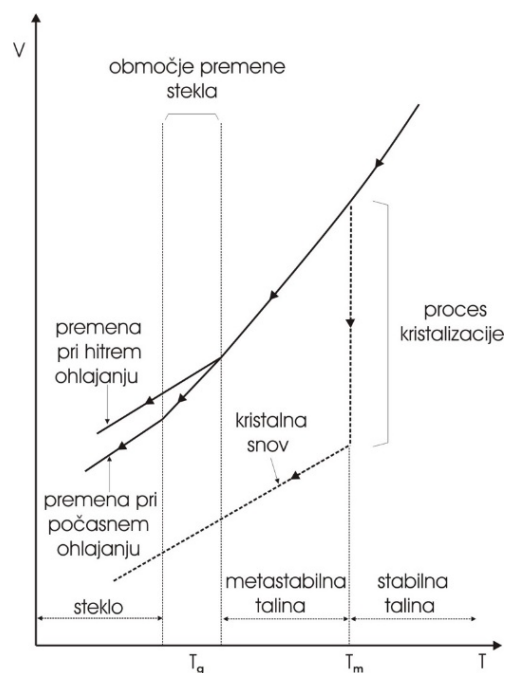
Slika 2.38: Dvodimenzionalna shema urejene kristalne mreže SiO₂ (a); neurejena amorfna mreža (b); mreža s prostimi vezmi zaradi prisotnosti ionov drugih elementov (c); SiO₄⁴⁻ tetraeder (d)

Amorfno steklo SiO₂ sestavljajo tetraedri SiO₄⁴⁻, ki se med seboj razlikujejo po majhnem odstopanju v kotih med posameznimi deli tetraedra (slika 2.38b). Zaradi tega pride do različnih kotov usmerjenosti vezi in do različnih razdalj med atomi, ki tvorijo med seboj enak tip vezi (kemijska vez je zato med določenimi atomi šibkejša). Pri vgrajevanju drugih ionov v zgradbo čistega SiO₂ se kemijske vezi med silicijem in kisikovimi atomi oslabijo, posledica pa je, da je celotna zgradba oslabiljena (slika 2.38c). Za stekla z usmerjenimi kemijskimi vezmi so značilne tudi tako imenovane nepravilnosti v zgradbi oziroma defekti. Najpogostejše 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 [2, 17].

2.5.3.2 Premena L → S_(amorfno)

Značilnost stekla se kaže v spremembi nekaterih lastnosti (c_p , V) pri ohlajanju iz tekočega stanja (slika 2.39). S padajočo temperaturo prehaja talina stekla pri temperaturi T_f v področje podhlajene taline. Pri tej temperaturi bi morala teoretično poteci 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 medatomske razdalje 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 [2, 17].



Slika 2.39: Sprememba prostornine pri ohlajanju taline in prehodu v steklasto stanje

Tabela 2.10: Sestava in lastnosti nekaterih vrst stekel

Vrsta stekla	Glavne sestavine (mas. %)							Drugi dodatki	Značilnost
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	PbO		
Kremenovo steklo	99								majhen temperaturni raztezek; velika viskoznost
96-% kremenovo steklo	96				4				majhen temperaturni raztezek; velika viskoznost
Borovo steklo PYREX	81	2		4	12				majhen temperaturni raztezek; majhna ionska izmenljivost
Stekla za steklenice	74	1	5	15		4			lahko obdelovanje; trajnost
Okenska stekla	72	1	10	14		2			trajnost
Stekla za žarnice	74	1	5	16		4			lahko oblikovanje
Steklo za steklena vlakna	54	14	16		10	4			majhen delež alkalij
Optično steklo	50			1				BaO, 13 % K ₂ O, 8 % ZnO, 8 %	lomni količnik in disperzija
Svinčevo steklo	67			6			17	K ₂ O, 10 %	velik lomni količnik

Temperatura steklastega prehoda je odvisna od hitrosti ohlajanja taline. Pri počasnem ohlajanju se T_g pomakne k manjšim vrednostim.

2.5.3.3 Devitrifikacija

Kristalna razporeditev atomov ima najmanjšo prosto energijo, zato so vsi materiali z amorfno zgradbo v metastabilnem stanju. Posledično imamo pri vseh amorfnihih 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 včasih poteče delna kristalizacija pri običajnih natrijevih steklih tudi pri teh temperaturah zaradi staranja [2, 17].

2.5.3.4 Sestava stekel

Osnovni tvorec stekla je SiO₂, ki lahko vsebuje še različne druge okside. Stabilna stekla tvorijo tudi oksidi B₂O₃, GeO₂, P₂O₅ in drugi. Stekla tvorijo tudi nekatere kombinacije oksidov, čeprav posamični oksidi stekel ne tvorijo (*intermediati*). Takšni sistemi so npr.: MgO-CaO-Al₂O₃, K₂O-CaO-Al₂O₃.

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 (npr. PbO) in tako spreminjajo lastnosti stekla. Sestava nekaterih osnovnih vrst stekel je podana v tabeli 2.10 [2, 17].

2.5.3.5 Toplotna obdelava stekel

Stekla nimajo ostro določene temperature tališča, ocenimo lahko le območje taljenja, ki je definirano z viskoznostjo $10^{1,5} < \eta < 10^{2,5}$. Po dogovoru imenujemo temperaturo, pri kateri doseže $\eta = 10^{7,6}$ P, temperatura zmehčanja. Viskoznosti med $\eta = 10^4$ P in $\eta = 10^7$ P 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 [2, 22]:

$$\eta = \frac{F}{\frac{A}{dv}} = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}} \quad (2.36)$$

kjer se η podaja v Pa s – Paskal sekunda (1 Poise $P = 0,1 \text{ Pa s}$). Spreminjanje viskoznosti nad temperaturo T_g pa podaja enačba:

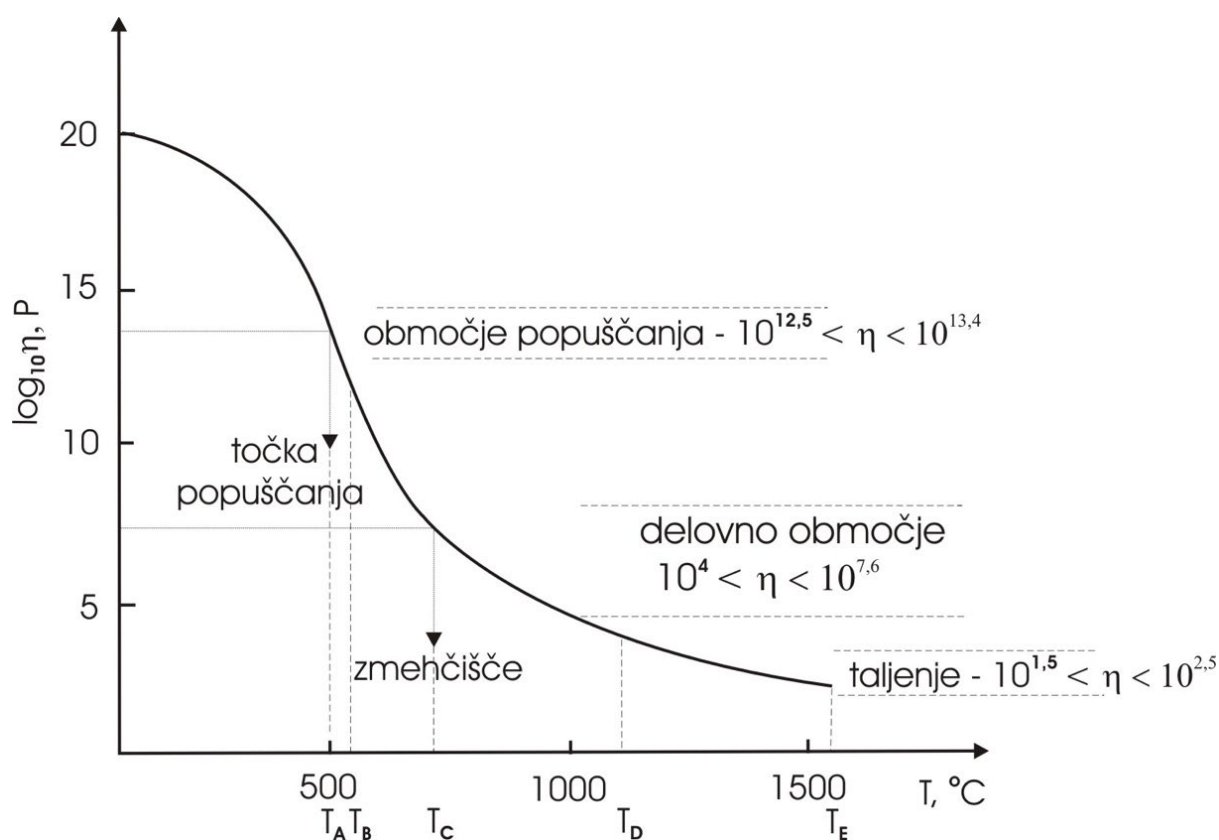
$$\eta = \eta_0 \cdot e^{Q/RT} \quad (2.37)$$

Točke T_A , T_B , T_C , T_D , T_E in T_G , ki so prikazane na sliki 2.40, pomenijo [18]:

- $T_A \rightarrow \eta \approx 10^{14} P$: 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**.

Pri ohlajanju stekla se zaradi krčenja pojavijo termične napetosti, in sicer nastajajo zaradi različne hitrosti ohlajanja posamezne plasti, ki oslabijo prerez in lahko povzročijo tudi zlom – zlom imenujemo toplotni šok. Takšne zaostale notranje napetosti odpravimo s **popustnim 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 [2, 22].



Slika 2.40: Temperaturna odvisnost viskoznosti značilnega natrijevega stekla

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. ($T_g < T_\xi < T_c$).

Pri takšnem ohlajanju nastanejo tlačne napetosti v površinskem sloju materiala in natezne napetosti v notranjosti. V začetku ohlajanja se površina ohladi hitreje kot notranjost. Ko površina doseže temperaturo T_A , postane toga. 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 [2, 22].

Dodatna literatura k temu poglavju

- [17] Michel Barsoum: Fundamentals of ceramics, McGraw-Hill, 1997.
- [18] Drago Kolar: Tehnična keramika, I. in II. knjiga, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
- [19] W. E. Worrall: Clays and ceramic raw materials, 2th edition, Elsevier 1986.
- [20] P. W. Atkins: Physical Chemistry, 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
- [21] D. W. Richerson: Modern ceramic engineering, Dekker, New York, 1982.
- [22] J. E. Reed: Introduction to the principles of ceramic processing, Wiley, New York, 1988.
- [23] G. Y. Onoda, L. L. Hensch: Ceramic processing before firing, Wiley, New York, 1978.
- [24] R. J. Borg, G. D. Dienes: The Physical Chemistry of Solids, Academic Press, New York, 1992.
- [25] E. Krause, I. Berger, O. Krockel, P. Maier: Technologie der Keramik, B. 3, Thermische Prozesse, VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 1985.
- [26] J. Reed: Principles of Ceramic Processing, 2d edition, Wiley, New York, 1995.
- [27] T. H. Courtney: Mechanical Behavior of Materials, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [28] A. Kelly, N. H. Macmillan: Strong Solids, 3d edition, Clarendon Press, Oxford, Anglija, 1986.
- [29] R. W. Davidge: Mechanical Behavior of Ceramics, Cambridge University Press, New York, 1979.
- [30] J. R. Taylor, A. C. Bull: Ceramics Glaze Technology, Pergamon Oxford, 1986.
- [31] H. W. Chandler: Thermal Stresses in Ceramics, Trans. J. Brit. Cer. Soc. 191, 1981.
- [32] A. J. Moulson, J. M. Herbert: Electroceramics, Chapman & Hall, London 1992.
- [33] W. Krenkel: Ceramic matrix composites, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2008.
- [34] K. K. Chawla: Ceramic matrix composites, 2nd edition, Springer US, New York, 2003.
- [35] H. Oettel, H. Schumann, Metallografie, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Wienheim, 2011.

Poglavje III: Kompozitni materiali

- 3.1 Uvod
- 3.2 Zgradba kompozitov
- 3.3 Lastnosti kompozitov
- 3.4 Vrste kompozitnih materialov
- 3.5 Tehnologije izdelave

3.1 Uvod

Definicij, kaj je kompozitni material, je več. V splošnem velja, da je kompozit material, sestavljen iz dveh ali več različnih materialov na makroskopski ravni. Makroskopsko pomeni, da so sestavine ločljive s prostim očesom. Največkrat ločimo v kompozitu dva osnovna dela: *osnovo* ali *matico* in *utrjevalno fazo*. Med seboj se ti sestavini v kompozitu razlikujeta po svojih mehanskih, fizikalnih in kemijskih lastnostih. Posebnost kompozitnih materialov je tudi v tem, da običajno njihove lastnosti načrtujemo vnaprej. Dosežene lastnosti so odvisne predvsem od izbire oziroma lastnosti matice in utrjevalne faze, oblike, porazdelitve in orientacije utrjevalne faze, od interakcij med komponentami na mejnih površinah ter od prostorninskega deleža posamezne sestavine. Kompozitne materiale uporabljamo v številnih vsakdanjih tehničnih aplikacijah, kot so avtomobilska industrija, transport in športni rekviziti, zelo pomembno mesto pa imajo tudi v vesoljski tehniki in vojaški industriji oziroma povsod tam, kjer se zahtevajo materiali s posebno kombinacijo lastnosti. Največkrat se uporabljajo kot konstrukcijski materiali, pri katerih je matica kovina, keramika ali polimer, utrjevalna faza pa so materiali, ki se odlikujejo z velikimi moduli elastičnosti in trdnostjo [2].

Z mikroskopskega stališča bi lahko na podlagi definicije zgradbe kompozitnih materialov prištevali med kompozite tudi nekatere kovinske zlitine, ki so sestavljene iz dveh ali več faz z različnimi lastnostmi (npr. perlit v ogljikovem jeklu). Zato je treba za nedvoumno ločevanje kompozitov od preostalih materialov dodati k zgornjim definicijam še dodatna kriterija, ki ju morajo kompozitni materiali izpolnjevati:

- kompoziti niso naravne tvorbe,
- sestavljeni so iz več sestavin, ki so med seboj jasno razmejene.

Čeprav velja po omenjenih definicijah, da so kompozitni materiali le proizvod človeka, je v naravi mnogo materialov, ki imajo vse značilnosti kompozitov. Tak primer je les, sestavljen iz

celuloznih vlaken v matici lignina. Celulozna vlakna imajo veliko trdnost, niso pa toga. Matica povezuje celulozna vlakna in daje lesu večjo togost.

Človek že dolgo uporablja nekatere tehnične materiale, za katere je značilna kompozitna zgradba, npr. betone, asfalte. Že v davnini so ljudje spoznali ugoden učinek kompozitnih zgradb. Gradili so z opekami, izdelanimi iz blata in slame, zlepljali les; tudi ometan kamniti zid lahko spada med te primere. V srednjem veku so izdelovali predvsem orožje iz različnih materialov.

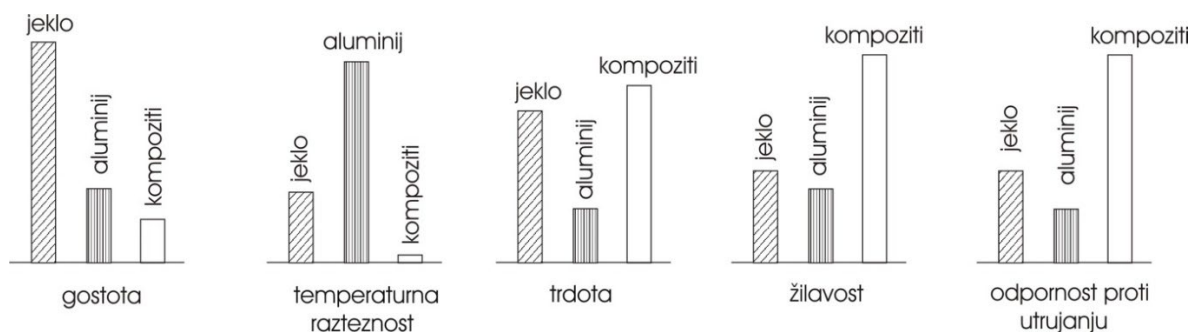
Kot raziskovalna in tehnična disciplina se je to interdisciplinarno področje začelo razvijati v 60. letih dvajsetega stoletja. V tem času se je pojavila zahteva po trdnih, togih in lahkih materialih, ki naj bi pomagali uresničiti človeške načrte v zvezi z razvojem letal, vesoljskih plovil, varčevanjem z energijo in različnimi zahtevnimi konstrukcijami. Z enovitimi materiali teh načrtov ni bilo mogoče speljati, saj ne omogočajo doseganja želenih kombinacij posameznih lastnosti, kar je razvidno s slike 3.1 (pri enovitem materialu ne moremo doseči kombinacije velike trdnosti in majhne mase) [36]. Tako se je rodila ideja o združevanju različnih materialov v integralni sistem – kompozit, ki naj bi bil sposoben zadostiti tem željam. Takšni materiali kažejo lastnosti obeh sestavin, njihovo zgradbo pa lahko načrtujemo.

V osnovi delimo kompozitne materiale glede na material matice na [2]:

- kompozite s kovinsko matico (MMCs – Metal Matrix Composites),
- kompozite s keramično matico (CMCs – Ceramic Matrix Composites),
- kompozite s polimerno matico (PMCs – Polymer Matrix Composites).

Glede na obliko utrjevalne faze pa pogosto ločimo:

- kompozite, utrjene z delci,
- kompozite, utrjene s kosmiči,
- kompozite, utrjene z vlakni,
- strukturne kompozite in
- kompozite s polnili.



Slika 3.1: Primerjava lastnosti med enovitimi klasičnimi materiali in kompoziti

Pri kompozitih, utrjenih z delci, ločimo kompozite z velikimi delci in kompozite z majhnimi delci. Pri kompozitih z vlakni pa ločimo kompozite z zveznimi (kontinuirnimi) vlakni in kompozite z nezveznimi (diskontinuirnimi) vlakni. Pri strukturnih kompozitih poznamo laminate in strukture, ki ji pravimo »sendvič«. Kompozite s polnili uporabimo običajno takrat, ko želimo cenovno neugodno komponento nadomestiti s cenejšo. Kompozite pa lahko delimo tudi po razporejenosti delcev utrjevalne faze po prerezu matice na:

- kompozite z usmerjeno utrjevalno fazo – anizotropna kompozitna zgradba, lastnosti so odvisne od smeri obremenitve,
- kompozite z naključno razporejeno – neusmerjeno utrjevalno fazo – izotropna kompozitna zgradba, lastnosti so neodvisne od smeri obremenitve.

Kompoziti s kovinsko matico (MMCs) so pogosto uporabljeni tehnični materiali. Uporabljajo se v zahtevnih pogojih, ko je običajno treba prenašati velike obremenitve pri visokih temperaturah. Zelo poznani so kompoziti z aluminijevo matico (oziroma Al-zlitine) v kombinaciji z B, C, Al_2O_3 , SiC ter evtektični kompoziti in-situ.

V kompozitih s keramično osnovo (CMCs) je večinoma vloga matice in utrjevalne faze obratna kot v primeru MMCs in PMCs. Velika trdnost, togost, majhna gostota in kemična stabilnost pogosto ne odtehtajo majhne žilavosti in neodpornosti proti temperaturnim šokom. Zato je filozofija načrtovanja CMCs različna od tiste pri MMCs in PMCs, kjer je ena od osnovnih postavk veliko razmerje modulov

elastičnosti vlaken in matice (E_t/E_m), ki je pri CMCs lahko tudi manjša od 1.

Kompoziti s polimerno matico (PMCs) so zelo pogosto uveljavljeni tehnični materiali. Njihova uporaba je zelo široka, od preprostih izdelkov za človekovo vsakdanje življenje do zahtevnih delov strojev in naprav. Poleg majhne gostote jih odlikujejo tudi zelo dobre mehanske lastnosti, kot so veliki specifični moduli, trdnost in žilavost. Razvoj na področju PMCs gre predvsem v izboljšanje mehanskih in toplotnih lastnosti [2].

3.2 Zgradba kompozitov

Kot smo že uvodoma zapisali, so kompozitni materiali sestavljeni iz dveh osnovnih sestavin: matice in utrjevalne faze. Pri opisu zgradbe kompozita je zato treba poznati zgradbo matice, zgradbo utrjevalne faze, stanje na mejni površini in razporeditev utrjevalne faze po prostornini matice.

3.2.1 Matica

Matica daje kompozitu obliko. Skrbi za razporeditev elementov armature in zagotavlja nosilnost kompozita, tako da prenaša obremenitve na vlakna, ki so praviloma glavni nosilni elementi. Prenaša obremenitve porušeni in kratkih vlaken na sosednja vlakna. Zmanjšuje koncentracije napetosti ob napakah, ustavlja ali/in zavira širjenje razpok in pogosto ščiti utrjevalno komponento pred okolico (korozijsko oziroma oksidacijsko) in pred mehanskimi poškodbami.

Kovinske matice so praviloma trdne in žilave. Modul elastičnosti oziroma togost kovinskih matic se

lahko bistveno poveča le z armiranjem z vlakni. Večina vlaken razen iz volframa, molibdena ali jekla ima tudi manjšo gostoto od najbolj pogostih kovinskih matic. Disperzijsko in izločevalno utrjanje kovin močno poveča napetost tečenja in hitrost utrjevanja, ne pa modula elastičnosti [2, 43, 46].

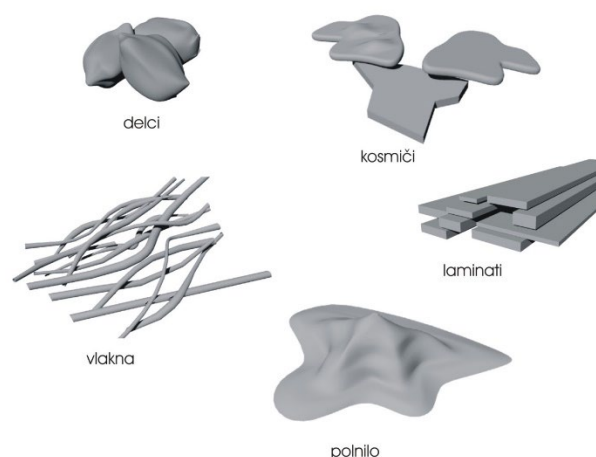
Keramične maticе so visokotrdne in krhke. Atomi v njih so povezani z močno ionsko ali kovalentno kemijsko vezjo (pogosto ima kemijska vez v keramičnih materialih mešan značaj – glej zgradbo keramike) z omejeno možnostjo drsenja po kristalnih ravninah, kar se kaže v majhni deformaciji ob porušitvi in majhni lomni žilavosti. Imajo majhno toplotno prevodnost in odpornost proti toplotnim in mehanskim šokom. Tudi natezna trdnost ni velika. Imajo pa velik modul elastičnosti, majhno gostoto in zdržijo do zelo visokih temperatur, s čimer prekašajo kovinske materiale. Glavna slabost keramike je krhkost. Možnost za izboljšanje žilavosti je armiranje z vlakni (SiC , Al_2O_3 , C in kovinskimi). Pri izdelavi kompozitov s keramičnimi maticami težimo predvsem k izboljšanju lomne žilavosti in temperaturne stabilnosti. Najpogostejše keramične maticе so stekla, Si_3N_4 , TiB_2 , SiC , Al_2O_3 in ZrO_2 . Keramični kompoziti se uporabljajo predvsem za tehnične aplikacije pri zelo visokih temperaturah. Uporabljamo jih lahko tudi pri temperaturah nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Pri teh pogojih pa je največja nevarnost oksidacija, proti kateri so posebno neodporna ogljikova vlakna. Z vlakni SiC ali Si_3N_4 je možno doseči delovne temperature okoli $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ [2, 33, 34].

Polimerne maticе se po svoji zgradbi močno razlikujejo od kovinskih in keramičnih (glej poglavje o zgradbi polimernih materialov). Maloatomne molekule so v njih s kovalentno vezjo povezane v makromolekule, med katerimi pa lahko delujejo šibke sekundarne kemijske vezi (termoplasti) ali močne primarne kemijske vezi (duroplast). Imajo manjšo trdnost in modul elastičnosti kot kovinske in keramične maticе, vendar se odlikujejo z zelo majhno gostoto in dobro odpornostjo proti kemikalijam in vodi. Polimerne maticе so žilave, če so iz termoplastov, oziroma krhke, če so iz duroplastov. V splošnem jih lahko uporabljamo tudi pri nizkih temperaturah, podobno kot kovinske in keramične

maticе. Ker prevladuje v maticah polimernih kompozitov kovalentna vez, praviloma slabo prevajajo toploto in električni tok. Najpogostejše uporabljene polimerne maticе so duroplast, npr. epoksidne smole, nenasičeni poliestri, fenolne smole, pa tudi nekateri termoplasti [2, 37, 42].

3.2.2 Utrjevalna faza

S pojmom utrjevalna faza označujemo nezvezno sestavino v kompozitu, s katero običajno izboljšamo mehanske lastnosti zvezne sestavine – maticе ali dosežemo posebne lastnosti oziroma ustvarimo želeno kombinacijo lastnosti. Utrjevalna faza je lahko kristalna ali amorfna. Običajno nastopa v obliki delcev, kosmičev, vlaken, laminatov ali kot polnilo (slika 3.2).



Slika 3.2: Najpogostejše uporabljane oblike utrjevalne faze v kompozitih

Z uporabo utrjevalnih faz izkoriščamo zelo pomembno značilnost večine materialov (še posebej pa je to izrazito pri krhkih materialih), da so trdnostne lastnosti materiala močno odvisne od dimenzij. Tako na primer velja, da imajo skoraj vsi materiali v obliki tankih vlaken z zelo majhnim premerom (običajno reda velikosti nekaj $10\text{ }\mu\text{m}$) veliko večjo trdnost in togost kot dimenzijsko veliko večje (masivnejše) telo iz istega materiala. Vzrok za takšno razliko v obnašanju je v dejstvu, da tanka vlakna vsebujejo precej manj napak, ki lahko vodijo do zloma, kakor pa isti material večjih dimenzij. Zato tudi velja, da so kompoziti utrjeni z vlakni v

trdnostnem pogledu boljši od drugih vrst in se danes največkrat uporabljajo kot konstrukcijski material.

Vlakna, ki jih uporabljamo za kompozite, lahko razdelimo na: **viskerje**, **kratka (diskontinuirna) vlakna** in **dolga (kontinuirna) vlakna**. Viskerji so zelo tanki monokristali z velikim razmerjem dolžina/premer. Zaradi majhnih dimenzij (premera) vsebuje njihova kristalna mreža zelo malo napak, kar se odraža v ekstremno veliki trdnosti. Viskerji so danes najtrdnější znani materiali. Njihova slabost je visoka cena. Kratka in dolga vlakna so lahko polikristalna ali amorfna. Vlakna, ki se običajno uporabljajo za armiranje kompozitnih matic, morajo imeti naslednje lastnosti [2, 37, 42]:

- majhno gostoto,
- velik modul elastičnosti,
- veliko natezno trdnost pri vseh delovnih temperaturah,
- majhno topnost v matici,
- termodinamično stabilnost (v območju uporabe kompozita ne sme priti v vlaknih do faznih transformacij),
- kemijsko obstojnost – za preprečitev reakcije med matico in vlakni,
- nestrupenost,
- ustrezne tehnološke lastnosti (obdelovalnost).

Uporabnost vlaken kot kakovostnega elementa za armiranje povečujejo še naslednje lastnosti:

- majhen premer, ki omogoča doseganje skoraj teoretičnih trdnosti,
- veliko razmerje dolžina/premer vlakna, kar omogoča dober prenos obremenitve z matice na vlakna,
- velika prožnost in upogljivost vlaken, kar omogoča vrsto tehnoloških postopkov (pletanje, zvijanje, ...).

Vlakna, ki se danes največ uporabljajo, imajo običajno majhno gostoto in veliko trdnost. Atomi so v teh vlaknih običajno povezani s kovalentno vezjo, ki daje vlaknom velik modul elastičnosti. Veliko vrst vlaken ima anizotropijo mehanskih lastnosti.

Najpogosteje se v tehnični praksi uporabljajo steklena vlakna, ogljikova vlakna, aramidna vlakna, borova vlakna, vlakna iz silicijevega karbida in številna kovinska vlakna (W, Mo ...) [2, 37, 42].

3.2.3 Mejne površine

Lastnosti kompozita kot celote so splet lastnosti matice, utrjevalne faze in mejnih površin med matico in utrjevalno fazo. Ker je velikost utrjevalne faze majhna (npr. premer vlaken je običajno reda velikosti nekaj mikrometrov), je delež mejnih površin v kompozitu zelo velik in zato je tudi njihov vpliv na lastnosti kompozitnega materiala zelo velik. Povezava med matico in utrjevalno fazo na mejni površini je lahko mehanska ali kemična.

Večina kompozitnih materialov je zgrajenih iz termodinamično nezdružljivih sestavin – to so **termodinamično neravnotežni sistemi**, za katere so značilni mreža notranjih mej in koncentracijski gradienti kemijskih elementov. To neravnotežje je v določenih razmerah (T , p , ...) gonilo medfaznih reakcij, ki so v omejenem obsegu celo nujne za izdelavo kompozita z dobrimi lastnostmi (večja kemijska povezanost na mejni površini omogoča boljši prenos obremenitev iz matice na utrjevalno fazo). Iz faznih diagramov lahko dobimo informacije o vrsti in smeri kemijskih reakcij, ki v takšnih sistemih potečejo, ter kemijsko sestavo faz v termodinamskem ravnotežju. Ob poznavanju mehanizma teh kemijskih reakcij pa lahko določimo tudi kinetiko prehoda. Intenzivnejše kemijske reakcije so neželene, ker se s tem v večini primerov poslabšajo mehanske lastnosti kompozita oziroma ker s tem pravzaprav izgineta osnovni sestavini načrtovanega kompozita [2, 37, 48].

Termodinamična združljivost je sposobnost matice in utrjevalne faze, da sta v termodinamičnem ravnotežju nedoločen čas v razmerah izdelave in uporabe. Popolna termodinamična združljivost sicer omogoča koeksistenco sestavin kompozita za nedoločen čas v vseh stopnjah izdelave, vendar se v teh primerih običajno močno zmanjša kemijska povezanost na mejni površini. Takšna popolna termodinamična združljivost je namreč omejena predvsem na kompozite, sestavljene iz praktično

netopnih sestavin v širokem temperaturnem intervalu (npr. W in Cu). Najpogosteje se srečujemo s pogojno združljivostjo, kjer lahko, kot smo že omenili, iz faznih diagramov ugotovimo smer reakcij in fazna ravnotežja. To težavo med seboj izključljivih zahtev pri izdelavi kompozita (na eni strani želena popolna termodinamska združljivost, na drugi strani pa dobra kemijska povezanost na mejni površini) običajno rešujemo s **kinetično združljivostjo**. Ta omogoča sestavinam kompozita, da so v termodinamičnem neravnotežju, saj potekajo procesi v smeri termodinamičnega ravnotežja tako počasi, da lahko ostanejo sestavine kompozita zelo dolgo nespremenjene (daljše od dobe trajanja).

Poleg omenjene termodinamske združljivosti so zelo pomembne tudi **mehanska združljivost** sestavin kompozita, ki jo določajo razlike v koeficientu temperaturne razteznosti, ter elastične lastnosti, plastičnost matice in utrjevalne faze [2, 37, 48].

3.3 Lastnosti kompozitov

Lastnosti kompozitnih materialov so predvsem odvisne od vrste in deleža posamezne sestavine v kompozitu ter od razporeditve in oblike utrjevalne faze. Oblika in porazdelitev utrjevalne faze pa ne vplivata le na velikost utrditve, ampak tudi na mehanizem utrjanja. To si bomo v nadaljevanju ogledali na primerih kompozitov, utrjenih z velikimi in majhnimi delci, ter kompozitov, utrjenih z vlakni.

3.3.1 Kompoziti, utrjeni z velikimi delci

Veliki delci se pogosto uporabljajo pri vseh treh osnovnih vrstah kompozitov (MMC, CMC in PMC).

Veliki delci so lahko dodani zaradi:

- spremembe lastnosti matice,
- izboljšanja lastnosti matice,
- zamenjave dela prostornine matice (predvsem pri polimernih kompozitih) s cenejšim materialom – polnilom.

Običajno imajo delci enako obliko v vseh smereh in so enakomerno porazdeljeni po prostornini matice. Zato so kompoziti utrjeni z velikimi delci izotropni.

Mehanske lastnosti teh kompozitov običajno naraščajo z naraščajočim deležem delcev. Zanje velja **pravilo mešanic**, tako da se modul elastičnosti po vrednosti giblje med zgornjo in spodnjo mejo, ki sta določeni z enačbama [2, 7, 36]:

$$E_c = E_p V_p + E_m V_m \text{ (zgornja meja)} \quad (3.1)$$

$$E_c = \frac{E_p E_m}{V_p E_m + V_m E_p} \text{ (spodnja meja)} \quad (3.2)$$

Primer kovinskega kompozita z velikimi delci – KERMETI

To so kompoziti, zgrajeni iz kovinske matice in keramičnih delcev. Poznan je primer kombinacije delcev WC in TiC v Co-matici. Uporabljamo jih kot rezalna orodja za visokotrdna jekla. Karbidni delci omogočajo dobre rezalne sposobnosti kompozita, žilava matica, ki loči delce enega od drugega, pa preprečuje širjenje razpoke in prenaša napetosti, ki se pojavijo pri rezanju. Prostorninski delež delcev je velik in pogosto preseže 90 vol %.

Primer polimernega kompozita z velikimi delci – guma

Gume in drugi elastomeri so pogosto utrjeni z delci amorfnega grafita. S tem se izboljšajo natezna trdnost, žilavost in obrabna odpornost. Da dosežemo ustrezne lastnosti pri avtomobilskih gumah, se doda od 15 do 30 vol % amorfnega grafita. Delci morajo biti enakomerno porazdeljeni in tvoriti močno kemijsko vez na mejni površini.

3.3.2 Kompoziti, utrjeni z majhnimi delci

Tukaj ni ostre meje med kompoziti in disperzijsko utrjenimi zlitinami. Zato med te kompozite mnogi prištevajo tudi tako imenovane zlitine ODS (oxide dispersion strengthened alloys – z oksidi disperzijsko utrjene zlitine). Bistvena razlika med kompoziti, utrjenimi z majhnimi delci, in tistimi, ki so utrjeni z velikimi delci, je v mehanizmu utrjanja. Medtem ko je trdnost kompozitov, utrjenih z velikimi delci, odvisna od trdnosti matice, trdnosti delcev utrjevalne faze in njunih deležev v kompozitu (velja pravilo mešanic), je trdnost kompozitov, utrjenih z majhnimi delci, odvisna od sposobnosti teh delcev, da blokirajo

drsenje dislokacij v matici (majhni delci vplivajo na mehanizem plastične deformacije matice). Trdnost kompozita je v tem primeru zato odvisna od velikosti in gostote delcev (število delcev na enoto prostornine), od razdalje med delci ter od skladnosti mejne površine delcev s kristalno mrežo matice (Kellyjev in Orowanov mehanizem utrjanja) [2,7].

3.3.3 Z vlakni utrjeni kompoziti

Ta skupina je najpogostejša in najpomembnejša vrsta kompozitnih materialov, ki se odlikujejo z veliko trdnostjo in togostjo ob zelo majhni masi. Pri modernih kompozitnih materialih podajamo te lastnosti s parametroma specifične trdnosti (R_m /gostota) in specifičnim modulom (E /gostota). Glede na dolžino vlaken jih delimo na **kompozite z dolgimi vlakni** oziroma **kontinuirne kompozite** in **kompozite s kratkimi vlakni** ali **diskontinuirne kompozite**.

Pri diskontinuirnih kompozitih ni izrazitega izboljšanja trdnostnih lastnosti, saj so vlakna prekratka za popoln prenos obremenitve z matice na vlakna. Pri kompozitih, utrjenih z vlakni, obstaja torej kritična dolžina vlaken, ki razmejuje kontinuirna od diskontinuirnih vlaken.

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) pa se deformacija matice spreminja s prečno oddaljenostjo od vlakna in tudi vzdolž vlakna (slika 3.3). 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

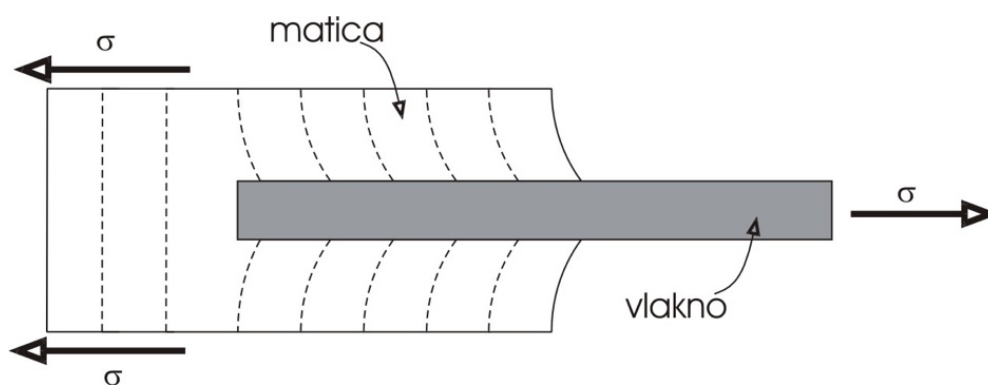
deformira, na koncih vlaken pa ni prenosa napetosti z matice na vlakna.

Velikost napetosti, ki se prenese z matice na vlakno, narašča z oddaljenostjo od koncev vlaken in doseže pri določeni oddaljenosti x največjo vrednost ($\sigma_{max} = \sigma_0$). Če je dolžina vlakna (l) enaka $2x$, je σ_{max} dosežena točno na sredini vlakna. Dolžino $l = 2x$ imenujemo zato kritična dolžina vlakna (l_c). Kritična dolžina je odvisna od premera vlaken ($d = 2r$), natezne trdnosti vlaken (σ_{fu}) 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 [2,7, 48]:

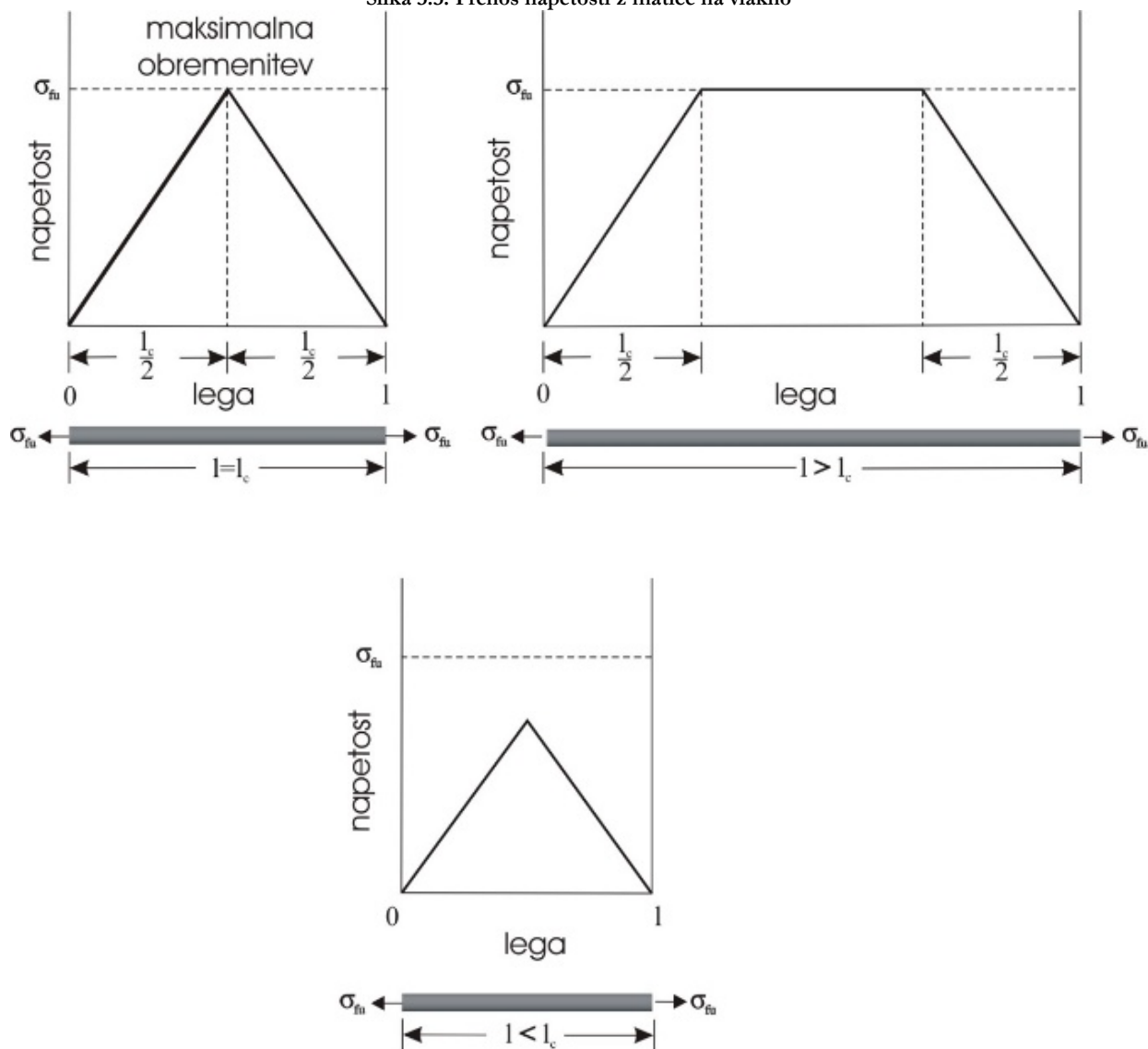
$$l_c = d \cdot \sigma_{fu} / 2 \cdot \tau_c \quad (3.3)$$

Če delujemo na kompozit s $\sigma = \sigma_{fu}$ in je $l = l_c$, se doseže σ_{fu} točno na sredini vlakna (slika 3.4). 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 s $\sigma = \sigma_{fu}$. Nasprotno velja, da postaja utrjanje z vlakni manj uspešno, če je $l < l_c$, saj na nobenem segmentu dolžine vlakna ne dosežemo napetosti σ_{fu} – trdnosti vlakna.

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 navidezno 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 3.3: Prenos napetosti z matice na vlakno



Slika 3.4: 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 mejne površine (zaradi delovanja kemijske vezi na meji matica/vlakno) prenese na vlakna [2,7].

3.3.4 Vpliv orientacije in deleža vlaken na mehanske lastnosti

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

Oglejmo si najprej primer, kako lahko izračunamo trdnost in modul elastičnosti kompozita, utrjenega z dolgimi vlakni, ki so vsa usmerjena v smer, v kateri deluje tudi zunanja sila na kompozit (slika 3.5a). Izpeljava velja za pogoj, da sta sestavini trdno povezani (idealna kemijska vez na mejni površini), da imata enaki Poissonovi številci in da se obe sestavini oziroma kompozit pod vplivom zunanje sile raztegne 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) [2,7]:

$$\varepsilon_{cv} = \varepsilon_f = \varepsilon_m = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.4)$$

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

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f; \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m \quad (3.5)$$

Obremenitev na kompozit se razdeli na vlakna in matico:

$$F_{cv} = F_f + F_m = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m \quad (3.6)$$

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

$$\sigma_{cv} \cdot A_{cv} = [E_f \cdot A_f + E_m \cdot A_m] \cdot \varepsilon_{cv} = E_{cv} \cdot \varepsilon_{cv} \cdot A_{cv} \quad (3.7)$$

iz te enačbe pa lahko izrazimo modul elastičnosti kompozita:

$$E_{cv} = \frac{\sigma_{cv}}{\varepsilon_{cv}} = E_f \cdot \frac{A_f}{A_{cv}} + E_m \cdot \frac{A_m}{A_{cv}} \quad (3.8)$$

Razmerja prerezov so (pri določeni dolžini kompozita) enaka prostorninskim deležem sestavin. Zato se izraz lahko zapiše v obliki:

$$E_{cv} = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m = E_f \cdot V_f + E_m [1 - V_f] \quad (3.9)$$

kjer je $V_f + V_m = V_c = 1$ (V_f , V_m in V_c so prostorninski deleži vlaken, matic in kompozita). Enačba pove, da velja za modul elastičnosti kompozita E_c , pri obremenitvi kompozita v smeri vlaken, pravilo mešanic, tj. da je E_c odvisen od modula elastičnosti in prostorninskega deleža obeh sestavin (krivulja A na sliki 3.6).

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

$$\sigma_{cv} = \sigma_f V_f + \sigma_m [1 - V_f] \quad (3.10)$$

pri tem je σ_m trdnost vlaken in σ_m napetost v matici ob porušitvi.

V drugem primeru, pri obremenitvi kompozita v pravokotni smeri na vlakna (slika 3.5b), 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:

$$\sigma_m = \sigma_f = \sigma_{cp} \quad (3.11)$$

razteg kompozita pa je enak vsoti raztegov sestavin:

$$\Delta b_c = \Delta b_m + \Delta b_f \quad (3.12)$$

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

$$\varepsilon_{cp} = \frac{\Delta b_c}{b_c} = \frac{\Delta b_m}{b_c} + \frac{\Delta b_f}{b_c} \quad (3.13)$$

Desno stran enačbe lahko preuredimo:

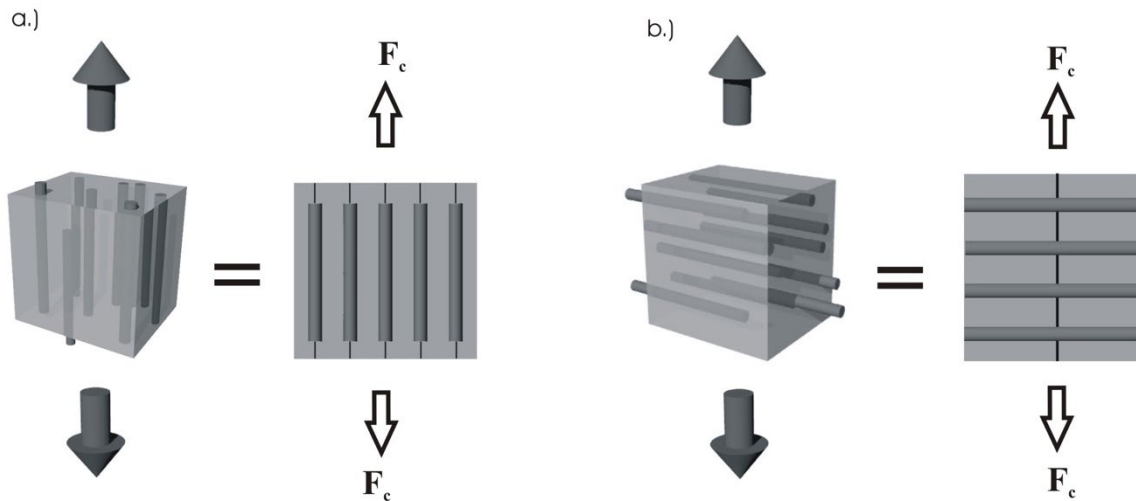
$$\varepsilon_{cp} = \frac{\Delta b_c}{b_c} = \frac{\Delta b_m}{b_m} \frac{b_m}{b_c} + \frac{\Delta b_f}{b_f} \frac{b_f}{b_c} = \varepsilon_m \frac{b_m}{b_c} + \varepsilon_f \frac{b_f}{b_c} \quad (3.14)$$

Ker so pri konstantnem prerezu kompozita razmerja širin vlaken in matice v primeri s širino kompozita enaka prostorninskima deležema 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 raztezek – ε , ki je odvisen od raztezka in prostorninskega deleža vsake sestavine [2,7]:

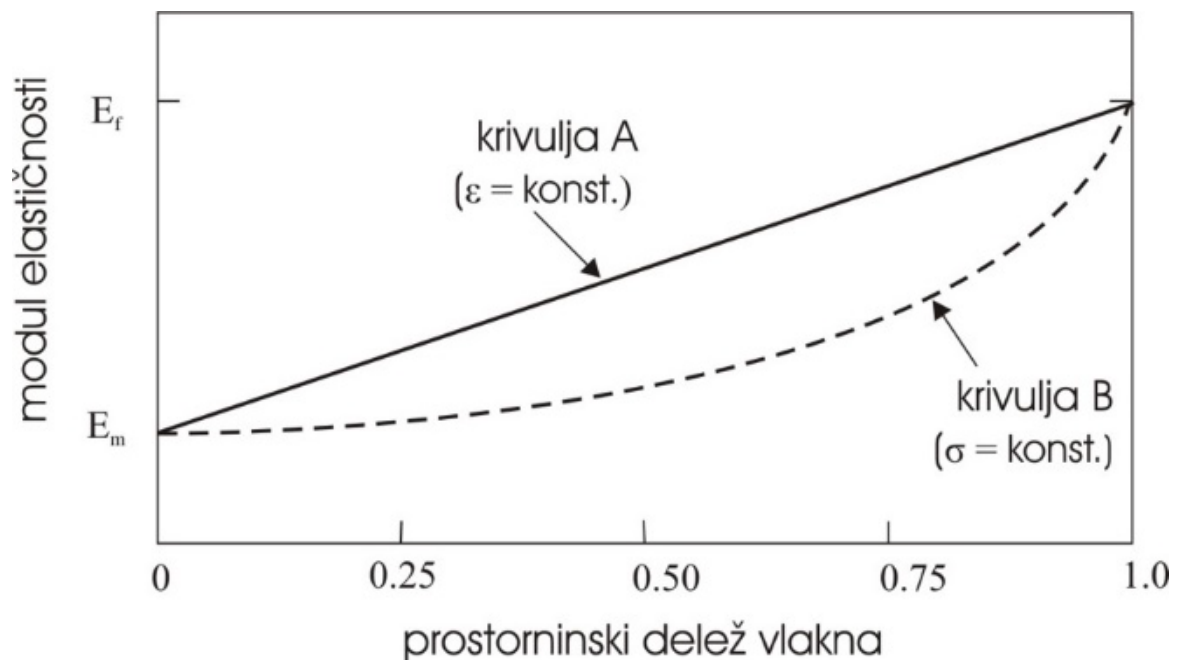
$$\varepsilon_{cp} = \varepsilon_f \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot (1 - V_f) \quad (3.15)$$

Z upoštevanjem Hookovega zakona dobimo za modul elastičnosti kompozita, obremenjenega prečno na vlakna, naslednji izraz (krivulja B na sliki 3.6):

$$E_{cp} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot V_f + E_f \cdot (1 - V_f)} \quad (3.16)$$



Slika 3.5: Vzdolžna oziroma vzporedna (a) in prečna oziroma zaporedna (b) obremenitev kompozita, utrjenega s kontinuirnimi vlakni



Slika 3.6: Spreminjanje modula elastičnosti kompozita, utrjenega s kontinuirnimi vlakni, v odvisnosti od prostorninskega deleža vlaken pri vzdolžni (A) in prečni (B) obremenitvi

Primer določitve potrebnega prostorninskega deleža vlaken v kompozitu s kontinuiranimi vlakni

V kompozitih, v katerih je duktilna matica utrjena z vlakni, sta zanimiva dva prostorninska deleža vlaken: najmanjši (V_{min}) 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 odvisna od trdnosti vlaken, pri manjšem deležu pa porušitev vlaken ni vzrok porušitvi kompozitnega materiala, ker je matica (zaradi deformacijske utrditve) sposobna prenesti večjo obremenitev (tudi obremenitev porušenih vlaken). Kritičen prostorninski delež vlaken je tisti, pri katerem doseže trdnost kompozitnega materiala trdnost nearmirane matice. Ker želimo z izdelavo kompozita doseči boljše mehanske lastnosti, kot jih ima matica, je smiselno izdelovati kompozite s prostorninskim deležem vlaken, večjim od kritičnega.

Zdaj ugotovimo oba prostorninska deleža za primer kompozita, utrjenega z visokotrdnimi, vlakni in duktilno matico, ki se v plastičnem področju deformacijsko utrjuje (slika 3.7). Če tak kompozit obremenimo vzdolžno, je napetost v kompozitu podana z izrazom [2,7]:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (3.17)$$

Krivuljo σ - ϵ kompozita lahko razdelimo na dve področji (področje I in področje II). V prvem področju 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 [2,7]:

$$\sigma_c = \sigma_{fu} V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (3.18)$$

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:

$$\sigma_c = (1 - V_f) \sigma_{mu} \quad (3.19)$$

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

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \geq (1 - V_f) \sigma_{mu} \quad (3.20)$$

Ko sta izraza na desni strani enačbe enaka, vsebuje kompozit najmanjši prostorninski delež vlaken. Na sliki 3.8 je to v točki E, kjer se črti A-B in C-D sekata. Tako dobimo za najmanjši prostorninski delež vlaken izraz:

$$V_{min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} + \sigma_{mu} - \sigma'_m} \quad (3.21)$$

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

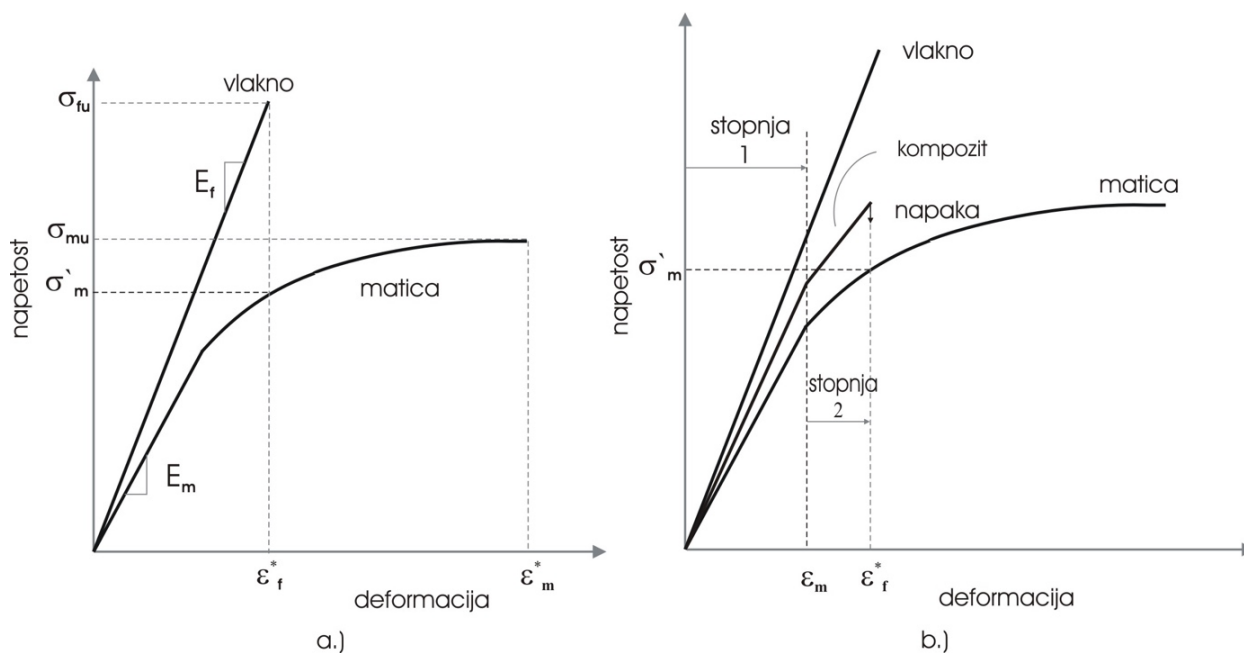
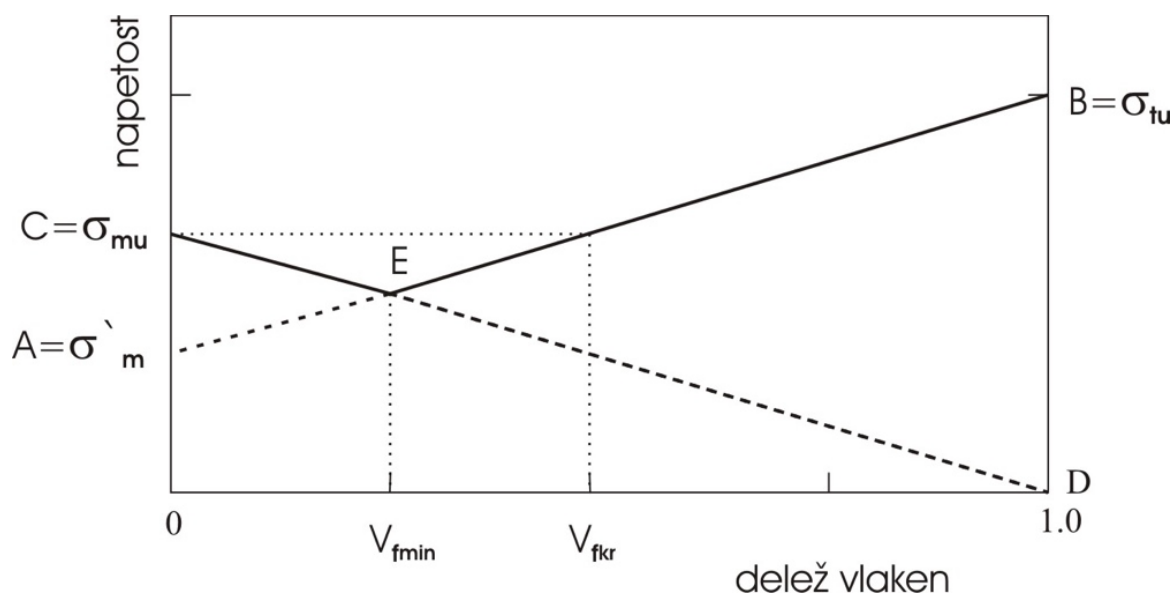
Ker je pri kritični prostornini trdnost kompozita enaka trdnosti nearmirane matice, lahko za takšno situacijo zapišemo:

$$\sigma_{fu} V_f + \sigma'_m (1 - V_f) = \sigma_{mu} \quad (3.22)$$

in tako dobimo kritično prostorninski delež vlaken:

$$V_{kr} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} - \sigma'_m} \quad (3.23)$$

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

Slika 3.7: Shematičen prikaz krivulje σ - ϵ za sestavini kompozita (a) in za kompozit (b)

Slika 3.8: Grafična določitev najmanjšega in kritičnega volumskega deleža vlaken

Kriterij izbire ustrezne matice

Dobra lastnost pravilno načrtovanih kompozitov pride do izraza pri pretrganju vlaken. Če tak kompozit obremenimo z napetostjo, ki preseže trdnost σ_{fu} nekaterih vlaken, ta počijo. Del elastične energije, ki se sprosti, ko vlakno počí, 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 zadržijo notranje širjenje. Energijska bilanca je zato eden od osnovnih kriterijev

za načrtovanje primernih sestavin kompozita (izbira ustrezne matice za določena, izbrana visokotrдна vlakna).

Ko izberemo vlakna, lahko ugotovimo W_e , ki se sprosti, ko se vlakno pretrga. Vlakna so namreč običajno visokotrдна in se zlomijo v elastičnem področju, tako da lahko za sproščeno elastično energijo ob pretrgu (na enoto volumna vlakna) zapišemo [2,7]:

$$W_e = \frac{\sigma \cdot \epsilon}{2} \quad (3.24)$$

Energija novonastalih površin pa je določena z izrazom [2,7]:

$$W_p = 2\gamma A = \sigma_c^2 \frac{a_0}{E} \quad (3.25)$$

kjer je γ površinska energija, a_0 razdalja med atomi v kristalni mreži vlakna in E modul elastičnosti vlakna. Če od sproščene elastične energije (W_d) odštejemo energijo, ki se porabi za tvorbo nove površine na pretrganih vlaknih (W_p), dobimo energijsko razliko ΔW , ki jo mora matica absorbirati s plastičnim tečenjem ob vlaknu (W_{ab}). Matica, ki tega ni sposobna (ko je $W_{ab} < \Delta W$), ne more preprečiti nastanka in širjenja razpoke [2,7].

3.4 Vrste kompozitnih materialov

3.4.1 Kompoziti s polimerno matico (PMCs)

Pri polimernih kompozitih se za konstrukcijske elemente največ uporabljajo armature v obliki vlaken v različnih oblikah (posamična, v snopu, tkana). Najpogostejše se kot utrjevalna faza uporabljajo **steklena**, **ogljikova** in **aramidna** vlakna, poleg njih pa tudi druga, kot so **poliamidna**, **poliakrilna**, **poliestrska** in **polietilenska** vlakna. Matica pri teh kompozitih je običajno **duroplast**, npr. **epoksidne smole**, **nenasičeni poliestri ali fenolne smole**, pa tudi nekateri **termoplasti** so v uporabi.

Steklena vlakna so zaradi majhne cene in dobrih mehanskih lastnosti najpogostejše uporabljena utrjevalna faza. Izdelujejo se predvsem iz dveh vrst stekel. Borosilikatna stekla kakovosti E z okvirno sestavo 52–56 % SiO_2 , 12–16 % Al_2O_3 , 16–25 % CaO in 8–13 % B_2O_3 imajo natezno trdnost okoli 3,5 GPa in modul elastičnosti 72,3 GPa. Visokotrdna S stekla imajo večjo trdnost (več kot 4,48 GPa) in modul elastičnosti (85,4 GPa) kot vlakna E stekla in se uporabljajo predvsem za letala in v vojaške namene. Tipična sestava S stekla je 65 % SiO_2 , 25 % Al_2O_3 in 10 % MgO .

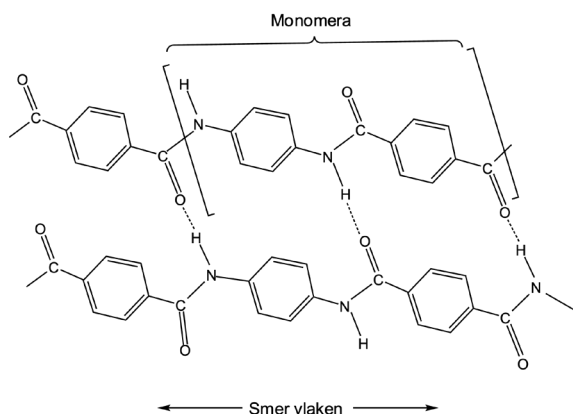
Ogljikova vlakna so začeli zaradi velike cene uporabljati nekoliko pozneje, v sedemdesetih letih, vendar njihova uporaba strmo narašča. Najpomembnejša so ogljikova vlakna z oznako HS –

high strength, vlakna z veliko trdnostjo in vlakna z oznako HM – high modulus, vlakna z velikim modulom elastičnosti. Zaradi izjemnih lastnosti se ogljikova vlakna uporabljajo v kombinaciji z epoksidnimi smolami kot konstrukcijski materiali predvsem v letalstvu. Ker imajo dobre mehanske lastnosti v širokem temperaturnem intervalu (do 2000 °C), majhno gostoto in dobro odpornost proti kemikalijam, se uporabljajo tudi za kompozite s kovinskimi in keramičnimi maticami.

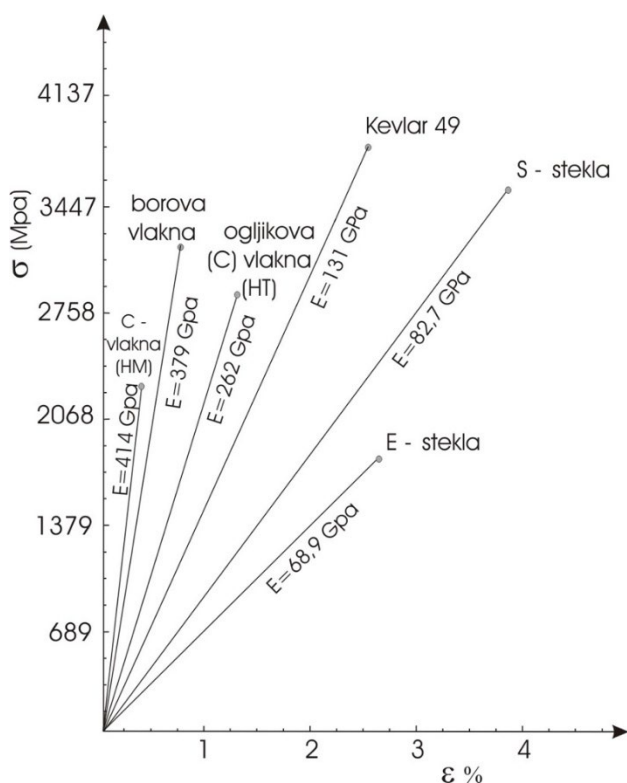
Aramidna vlakna je splošno ime za aromatska poliamidna vlakna. Ta vlakna imajo visoko stopnjo kristaliničnosti in se odlikujejo z majhno gostoto. Natezna trdnost in modul elastičnosti sta manjša kot pri ogljikovih vlaknih, duktilnost pa je večja. Najbolj znano aramidno vlakno je **kevlar** (polifenilen tereftalamid), ki se na trgu ponuja kot kevlar 29 in kevlar 49. Kevlar 29 ima majhno gostoto in veliko trdnost, medtem ko se kevlar 49 ponaša še z velikim modulom elastičnosti. Kemijska strukturna formula kevlarjeve polimerne verige je aromatski poliamid (slika 3.9).

Atomi v makromolekulski verigi kevlarja so povezani z močno kovalentno vezjo, v prečni smeri pa so polimerne verige povezane z vodikovo vezjo. Tako imajo ta vlakna veliko trdnost v vzdolžni smeri in majhno trdnost v prečni smeri. Kevlar se uporablja, kadar se zahteva majhna masa, velika trdnost in elastičnost ter odpornost proti utrujenosti.

Primerjava mehanskih lastnosti vlaken, ki je prikazana na sliki 3.10 in v tabeli 3.1, kaže, da variira trdnost vlaken od 1720 do 3440 MPa, medtem ko zavzema območje elastične deformacije vrednosti od 0,4 do 4 %. Modul elastičnosti pri teh vlaknih zavzema vrednosti v zelo širokem območju [39]. Ogljikova vlakna izkazujejo najboljšo kombinacijo velike trdnosti, elastičnosti in majhne gostote, vendar imajo majhno razteznost. Kevlar 49 ima v primerjavi z ogljikovimi vlakni večjo trdnost in nekoliko manjšo elastičnost ob manjši gostoti in večji razteznosti (tudi udarni žilavosti). Steklена vlakna imajo manjšo trdnost in elastičnost ter večjo gostoto v primerjavi z ogljikovimi in kevlarjevimi vlakni.



Slika 3.9: Kevlar



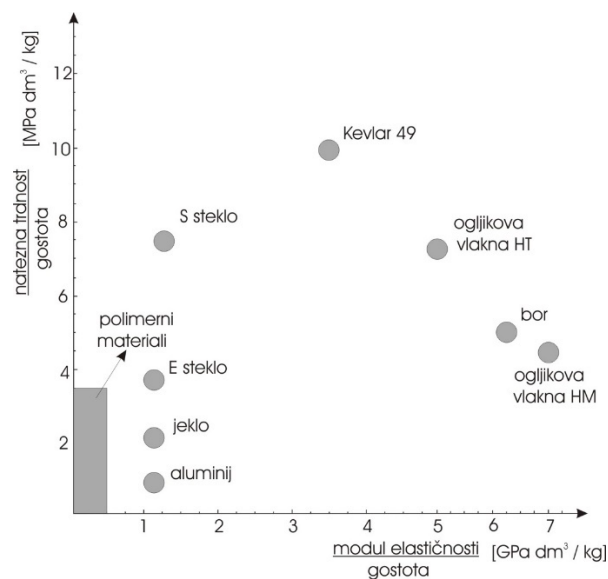
Slika 3.10: Krivulje σ - ϵ za steklena, ogljikova in aramidna vlakna

Tabela 3.1: Primerjava mehanskih lastnosti vlaken

Lastnost	E-stekla	Ogljikova vlakna	Kevlar 49
R_m (MPa)	2410	3100	3617
E (GPa)	69	220–700	124
λ (%)	3,5	1,40	2,5
ρ (kg/dm ³)	2,54	1,75	1,48

Diagram na sliki 3.11 prikazuje odnos med trdnostjo in elastičnostjo glede na gostoto posameznega vlakna. Primerjava pokaže, da izstopajo predvsem ogljikova in aramidna vlakna. Prav zaradi teh izrednih lastnosti se kompozitni materiali, utrjeni z

ogljikovimi in aramidnimi vlakni, uporabljajo v letalski industriji.



Slika 3.11: Odnos med trdnostjo in elastičnostjo glede na gostoto posameznega vlakna

Matica pri polimernih kompozitih ima običajno slabše mehanske lastnosti kot vlakna, vendar ima pomembno vlogo, saj daje kompozitnemu materialu dimenzijsko stabilnost in zagotavlja dobro odpornost proti kemijskim vplivom (nasploh ščitijo vlakna pred reaktivno okolico). Za maticе lahko uporabljamo termoplaste in predvsem duroplaste. Med njimi se najpogosteje uporabljajo epoksidne smole, poliestri, fenolne smole, poliamidi, cianatne smole itd. Termoplasti niso tako dimenzijsko stabilni, vendar pa so bolj žilavi in odporni proti vlagi, njihova predelava pa je bolj preprosta. Nekatere lastnosti polimernih matic so zbrane v tabeli 3.2.

Tabela 3.2: Lastnosti polimernih matic

Lastnost	Poliesterska smola	Epoksidna smola
R_m (MPa)	40–90	55–130
E , (GPa)	2,0–4,4	2,8–4,2
udarna žilavost (J)	10,6–21,2	5,3–53

Epoksidne smole lahko uporabljamo v kombinaciji z vsemi vlakni, to pomeni, da je adhezija na vlakna dobra, zamrežujejo se z majhnimi skrčki v primerjavi s poliestri in fenolnimi smolami, so dokaj termično stabilne (uporaba do 170 °C v suhem in do 125 °C v mokrem), imajo dobre električne lastnosti in so cenovno spremenljive. Med glavne pomanjkljivosti epoksidnih smol štejemo krhkost in absorbiranje

vlage (higroskopičnost). Žilavost epoksidnih smol se poveča z dodatkom kavčukov, ki se kemijsko vežejo na epoksidni obroč. Predelujejo se s postopki impregnacije, navijanja, pultruzije in s stiskanjem. Najbolj znani epoksidni smoli sta diglicidileter bisfenola A (DGEBA), ki se uporablja v kombinaciji s steklenimi vlakni, in tetraglicidileter metilendianilina (TGMDA), ki se uporablja v kombinaciji z ogljikovimi vlakni.

Poliesterna smola ima nekoliko slabše mehanske lastnosti, vendar pa je zaradi manjše cene pogosteje uporabljena za matice v polimernih kompozitih. Med zamreženjem se poliestri precej skrčijo in so manj odporni na vplive okolice. Kompoziti s poliestrsko matico se uporabljajo predvsem v ladjedelništvu pri izdelavi trupov čolnov, v avtomobilski industriji in drugod.

Fenolne smole so krhke; uporabljajo se večinoma v kombinaciji z epoksidnimi smolami (epoksidni novolaki); temperatura uporabe teh matic je do okoli 225 °C v suhem.

Bismalemidi (BMI) so toplotno še bolj stabilne smole (uporabne do 260 °C), vendar so precej krhke. Podobne lastnosti imajo **poliimidi (PI)**, ki so temperaturno stabilni do 350 °C.

Termoplastične matice imajo v primerjavi z duroplastičnimi naslednje prednosti: hitrejši in enostavnejši postopek izdelave, možnost recikliranja, možnost popravila poškodovanih mest, manjša absorpcija vlage in večja žilavost. Postopki izdelave termoplastičnih polimernih kompozitov so odvisni od komponent sistema: stiskanje, navijanje, pultruzija, brizganje, ekstrudiranje itd. Najpomembnejši termoplasti za izdelavo kompozitov so: poliimidi (PI) v nezamreženi obliki, polieter-eter-keton (PEEK), polifenilen sulfid (PPS), polietilensulfon (PES), polietilentereftalat (PET), polieterimid (PEI), polipropilen (PP), polietilen (PE) in drugi.

3.4.2 Kompoziti s kovinsko matico (MMCs)

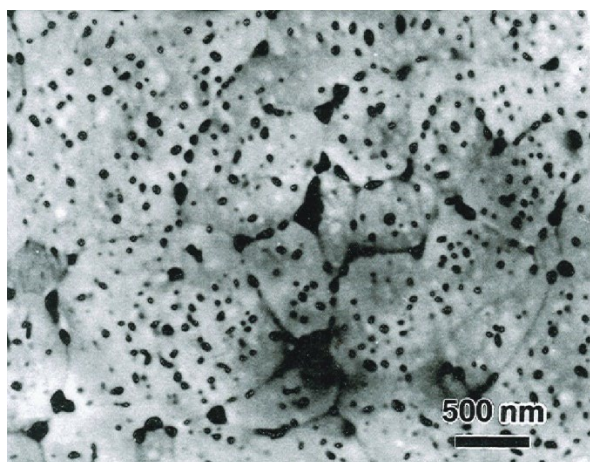
Pri tej vrsti kompozitov imamo običajno opravljen duktibilno matico, ki omogoča uporabo pri bistveno

višjih temperaturah kot v primeru polimernih kompozitov. Z utrjanjem kovinskih matic lahko izboljšamo specifično trdnost, togost, odpornost proti lezenju, toplotno prevodnost, dimenzijsko stabilnost, povečamo odpornost proti obrabi oziroma dosežemo druge specifične lastnosti. Poleg uporabnosti pri višjih temperaturah sta njihovi prednosti pred polimernimi kompoziti negorljivost in odpornost proti organskim spojinam [2]. So pa kompoziti MMCs običajno precej dražji kot kompoziti PMCs, kar omejuje njihovo uporabnost. Mikrostruktura pri vseh kovinskih kompozitih (in s tem posledično lastnosti) je odvisna od mikrostrukture matice, oblike in količine ojačitve ter procesa izdelave. Čim bolj je mikrostruktura anizotropna, tem bolj so tudi anizotropne mehanske lastnosti pri temperaturi okolice in temperaturah, kjer obstaja nevarnost lezenja [42, 45].

Najpogosteje uporabljene **kovinske matice** so superzlitine ter zlitine na osnovi aluminija, magnezija, titana in bakra. Utrjevalna faza pri kovinskih kompozitih je največkrat v obliki delcev ali diskontinuirnih oziroma kontinuirnih vlaken s prostorninskim deležem 10–60 %. Kot kontinuirna vlakna se uporabljajo predvsem ogljikova in borova vlakna, vlakna iz SiC ali iz Al₂O₃ ter kovinska vlakna (Mo, W, Ta). Za diskontinuirna vlakna in delce se uporabljajo predvsem SiC, C-Grafit, Al₂O₃ in drugi oksidi. Na sliki 3.12 je prikazana mikrostruktura bakra s fino dispergiranimi delci ZrO₂. Takšne kompozite imenujemo **kermeti** [2, 34].

Pri vlaknastih kovinskih kompozitih se napetost tečenja v pravokotni smeri poveča malo ali se sploh ne, ker je majhen prenos obremenitve z matice na vlakno. V vzdolžni smeri pa steče kovinska matica ob vlaknu pri aksialni napetosti, ki je manjša od vrednosti, pri kateri steče cel prerez kompozita. Napetost tečenja kovinskih kompozitov je odvisna tudi od dislokacijske strukture v matici in od napetosti, ki nastanejo na meji med matico in vlakni, ker imata obe sestavini različen temperaturni raztezek in modul elastičnosti. Zato je deformacijska utrditev pri kompozitih večja kot pri čisti matici, čeprav se plastično deformira samo matica. Pri večji deformaciji vlakna sledijo matici, če je trdnost zveze med obema zadostna, sicer se sestavini ločita in

nastanejo notranje poškodbe. Pri določeni napetosti vnaša manjša deformacija vlaken zaradi njihovega večjega elastičnostnega modula v matico tlačne napetosti, kar tudi poveča deformacijsko utrditev.



Slika 3.12: Mikrostruktura kompozita Cu – 4 vol % ZrO₂

Obraba je pri kovinskih kompozitih precej kompleksen pojav. Odvisna je predvsem od lastnosti utrjevalne faze, trdnosti zveze med obema sestavinama kompozita (matica – utrjevalna faza) in relativnega deleža posamezne sestavine. Če ostanejo delci ojačitve nepoškodovani in vsidrani v matici, je obraba manjša, sicer se močno poveča.

Problem duktilnosti kovinskih kompozitov je povezan z nastajanjem notranjih poškodb. V odvisnosti od velikosti in hitrosti deformacije rastejo votlinice ob delcih ali vlaknih utrjevalne faze postopoma do neke kritične deformacije, nato pa z njihovim združevanjem (koalescenca) pride do hitrega preloma. Nehomogena porazdelitev utrjevalne faze ima za posledico lokalizacijo deformacije in rast votlinic, kar močno zmanjša duktilnost. Zato je duktilnost vlaknastih kompozitov majhna v smeri pravokotno na vlakna. Nastajanje in razvoj notranjih poškodb v kompozitih poteka v naslednjem vrstnem redu: lokalna ločitev utrjevalne faze in matice, kavitacija matice, prelom ojačitve in prelom matice. Žilavost loma kovinskih kompozitov je odvisna predvsem od lastnosti in deleža utrjevalne faze. Manjša je pri bolj trdnih kompozitih. Tudi naraščanje velikosti delcev utrjevalne faze zmanjša žilavost kovinskih kompozitov.

Pri dinamičnih obremenitvah je pri majhni amplitudi napetosti $\Delta\sigma$ kritična velikost napetosti za začetek utrujenostne razpoke večja, hitrost rasti pa je manjša pri diskontinuirnih kompozitih kot pri matici zlitini. Pri večji amplitudi napetosti je rast hitrejša zato, ker ima kompozit manjšo lomno žilavost kot matica ter zaradi ločitve utrjevalne in matične kovinske sestavine. Boljše vedenje pri majhni amplitudi napetosti je posledica prenosa dela zunanje sile z matice na utrjevalno fazo in odklona konice razpoke pri rasti (razpoka opravi daljšo pot – večja energija). Podobno kot na duktilnost in žilavost vpliva enakomerna porazdelitev utrjevalne faze pozitivno tudi na nukleacijo in rast razpoke (zavira in otežuje). V tabeli 3.3 so podane lastnosti nekaterih najpogostejših kompozitov s kovinsko matico [42, 45].

Tabela 3.3: Lastnosti kompozitov s kovinsko matico

Vlakna	Matica	Delež vlaken (vol. %)	ρ (g/cm ³)	E (vzdolžno) (GPa)	R _m (vzdolžno) (MPa)
ogljikova	6061 Al	41	2,44	320	620
borova	6061 Al	48	-	207	1515
SiC	6061 Al	50	2,93	230	1480
Al ₂ O ₃	380 Al	24	-	120	340
ogljikova	AZ31 Mg	38	1,83	300	510
borova	Ti	45	3,68	220	1270

Pojav visokotemperaturnega lezenja pri kovinskih materialih lahko velikokrat zmanjšamo z dodajanjem kontinuirnih vlaken. V novejšem času se visokotemperaturnim superzlitinam (Ni in Co zlitine) pogosto dodajajo volframova vlakna. Na lastnosti pri visokih temperaturah vpliva tudi razlika v temperaturnem raztezu med utrjevalno fazo in kovinsko matico. Ta je v večini primerov manjši pri utrjevalni fazi, zato pri segrevanju nastajajo v matici tlačne napetosti, ki povečujejo odpornost kompozita proti lezenju. Nekateri kompoziti s kovinsko matico pa pri visokih temperaturah niso obstojni in reagirajo z okolico (oksidacija). Te težave rešujemo s površinskimi zaščitnimi prevlekami [42, 45].

3.4.3 Kompoziti s keramično matico (CMCs)

Kot smo že omenili v prejšnjih poglavjih, 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 kompozitih 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. Enega od najbolj uporabljenih načinov utrjevanja predstavlja 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 3.13) [2, 7].

Izboljšanje lomne žilavosti lahko pri keramičnih materialih dosežemo tudi z **utrjanjem z vlakni**. V novejšem času sta med najpogostejše uporabljene vlakni SiC in Si₃N₄. Izboljšanje lomne žilavosti je v teh primerih posledica interakcije vrha razpoke z vlaknom, pri čemer vlakno [34]:

- 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.

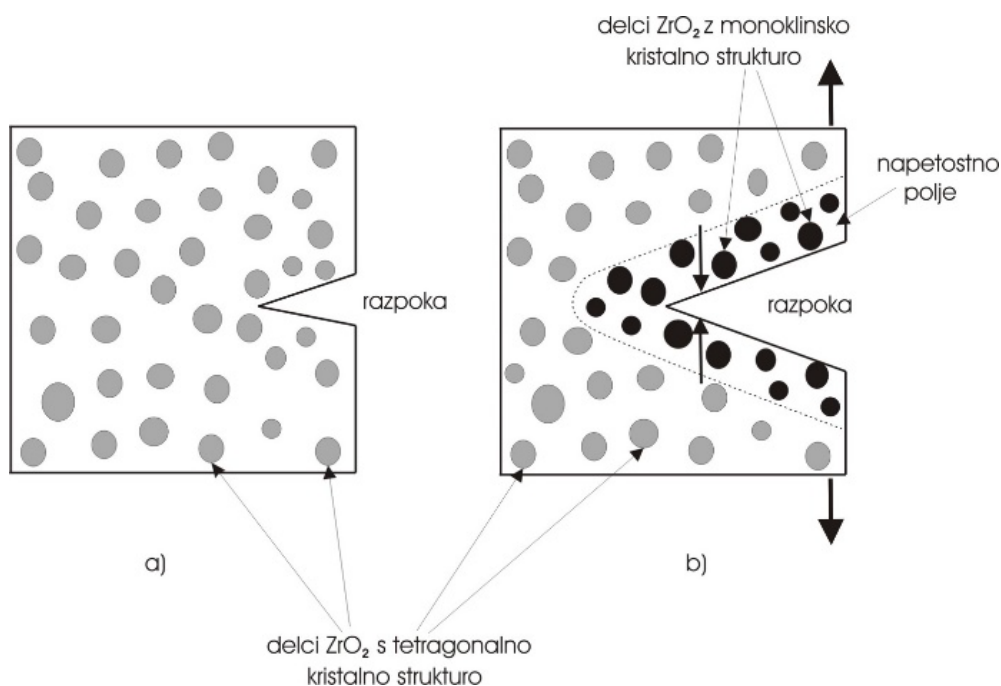
V splošnem velja, da dodatek vlaken keramičnim materialom izboljša predvsem njihovo trdnost in lomno žilavost, kar se lepo vidi iz tabele 3.4, kjer so dane vrednosti za trdnost in lomno žilavost čiste keramike Al₂O₃ in kompozitov Al₂O₃ + SiC z različnim deležem vlaken SiC. Poleg teh izrazitih sprememb pa se pri keramičnem kompozitu pogosto izboljšajo še odpornost proti visokotemperaturnemu lezenju in odpornost proti temperaturnim šokom, zmanjša pa se tudi raztros vrednosti prelomnega modula.

Tabela 3.4: 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

Primer uporabe kompozita s keramično matico (Al₂O₃) in vlakni SiC:

Keramični kompoziti z matico Al₂O₃ in vlakni SiC se lahko uporabljajo tudi 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 [2, 34].



Slika 3.13: Shematičen prikaz transformacijskega utrjanja; a) matica pri vrhu razpoke pred transformacijo metastabilnih delcev ZrO_2 in b) zapiranje razpoke zaradi tlačnih napetosti po transformaciji

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

silicijevega karbida v odvisnosti od načina izdelave so zbrane v tabeli 3.5 [2, 34].

Tabela 3.6: 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_2O_3)	665	113	3,2	275

Tabela 3.5: Lastnosti silicijevega karbida, izdelanega po različnih tehnologijah

Vrsta SiC	Prelomni modul σ_m (MPa), 4-točkovni upogibni preizkus pri 1000°C	Koeficient linearne temperaturne razteznosti α ($10^{-6}K^{-1}$)	Toplotna prevodnost ($Wm^{-1}K^{-1}$)	Modul elastičnosti E (GPa)
vroče stiskan (aditiv: MgO)	620	3,0	30 – 15	317
sintran (aditiv: Y_2O_3)	585	3,2	28 – 12	236
reakcijsko spajanje	345	2,8	6 – 3	165

Silicijev nitrid nastopa v dveh modifikacijah: α - Si_3N_4 in β - Si_3N_4 . Obe imata heksagonalno kristalno zgradbo z različno dolžino osi c . Pri uporabi te keramične matice je največja težava kontaminacija s kisikom. Kot tehnologije izdelave se uporabljajo: sintranje, vroče izostatsko stiskanje, reakcijsko združevanje in napajanje CVD. Lastnosti silicijevega nitrída so prikazane v tabeli 3.6.

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 Al_2O_3 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 % Al_2O_3 . Odlikuje se z zelo veliko trdnostjo, odpornostjo proti lezenju, majhnim koeficientom temperaturne razteznosti in majhno toplotno prevodnostjo.

Borov nitrid lahko podobno kot silicijev nitrid uporabljamo v različnih polimorfih oblikah, ki se poleg majhne gostote odlikujejo še z drugimi specifičnimi lastnostmi [2, 33]:

- 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. Praheve borovega karbida dobimo z reakcijo briketov B_2O_3 in ogljika v električnih obločnih pečeh ($2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$). Specifičnost borovega

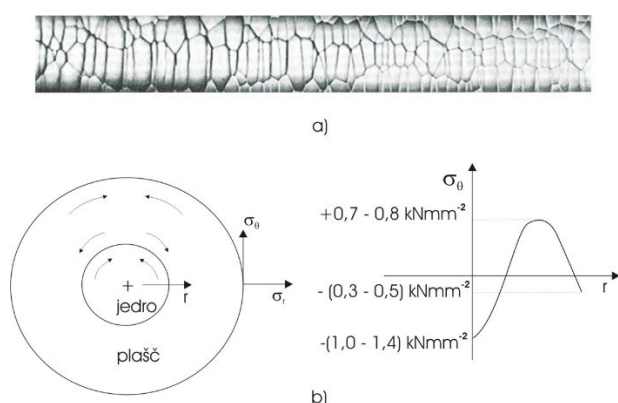
karbida je tudi, da lahko prahove B_4C sintramo v gost material z majhno poroznostjo brez uporabe tlaka med sintranjem. Gostota tega materiala je okoli 2,5 kg/dm³.

Keramične matice so lahko tudi **sialoni**. V osnovi je to trdna raztopina Al_2O_3 v Si_3N_4 , v novejšem času pa se namesto aluminijevega oksida v raztopino dodajajo tudi drugi oksidi (MgO , BeO , Y_2O_3). 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 [2, 33].

Zahteve po tehničnih materialih z veliko trdnostjo in duktilnostjo so v novejšem 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 [2]. Ker so bila steklena in ogljikova vlakna predstavljena že pri polimernih kompozitih, si zdaj oglejmo še borova vlakna. Trgovsko so ta vlakna 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 (~ 1000 °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 ($\rho = 19,3$ kg/dm³), imajo borova vlakna v primeru uporabe W kot substrata večjo gostoto kot elementni bor. Borova vlakna imajo nanokristalno strukturo z velikostjo zrn okoli 2 nm (slika 3.14a). 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 3.14b), 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 – $W_2B_5 + WB_4$); (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 [40]. Trgovsko izdelana borova vlakna imajo premer okoli 140 μm z volframovim jedrom premera okrog 10 μm , tališčem pri 2040 $^{\circ}\text{C}$ in z gostoto okoli 2,6 kg/dm^3 ($Q_B = 2,34 \text{ kg}/\text{dm}^3$).



Slika 3.14: Površina borovih vlaken (a) in prikaz zaostalih napetosti v prečnem prerezu vlaken (b)

Posebni keramični kompoziti:

Med posebne keramične kompozitne materiale štejemo **hibridne kompozite**. Pri teh 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 manjši 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 $^{\circ}\text{C}$, 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 je občutljivost za visokotemperaturno oksidacijo in visoka cena.

3.5 Tehnologije izdelave

3.5.1 Izdelava kompozitov s keramično matico

Postopke izdelave keramičnih kompozitnih materialov lahko razdelimo na klasične postopke in na novejšie tehnike. Klasični postopki temeljijo na uporabi keramičnih prahov ali mešanic prahov surovin, iz katerih nastane keramična matica oziroma kompozit s kemijskimi reakcijami med postopkom izdelave izdelka. Sem prištevamo **hladno stiskanje in sintranje**, **vroče stiskanje** ter **kompaktiranje in reakcijsko spajanje**.

Hladno stiskanje in sintranje

Keramično matico v obliki prahu pomešamo z ojačitveno fazo (delci, vlakna), hladno stisnemo v želeno obliko in nato sintramo. Prahu in ojačitveni fazi lahko dodamo tudi organska veziva in tako dobimo viskozno maso, ki jo je mogoče pred sintranjem ekstrudirati, oblikovati s pihanjem ali oblikovati z brizganjem. Pri sintranju se običajno prostornina keramične matice nekoliko zmanjša, kar lahko povzroči razpoke v končnem kompozitu. Če je surovec oblikovan s pomočjo veziv, lahko pride tudi do neželenih kemijskih reakcij komponent kompozita z vezivom. Težavo pri uporabi te tehnike za izdelavo vlaknatih keramičnih kompozitov predstavlja skepljanje vlaken in tvorba mrežastih struktur, ki zavirajo potek procesa sintranja. V odvisnosti od razlike koeficientov temperaturne razteznosti matice in utrjevalne faze se pojavijo večje ali manjše hidrostatske natezne napetosti pri ohlajanju kompozita.

Vroče stiskanje

Vroče stiskanje je posebej uporabna tehnika za izdelavo z vlakni ojačenih kompozitov s stekleno ali steklokeramično matico, saj so potrebne temperature v procesu izdelave za te vrste matic nižje. Pri tej tehnologiji izdelave se običajno v prvem koraku prostor med ojačitvenimi vlakni, oblikovanimi v

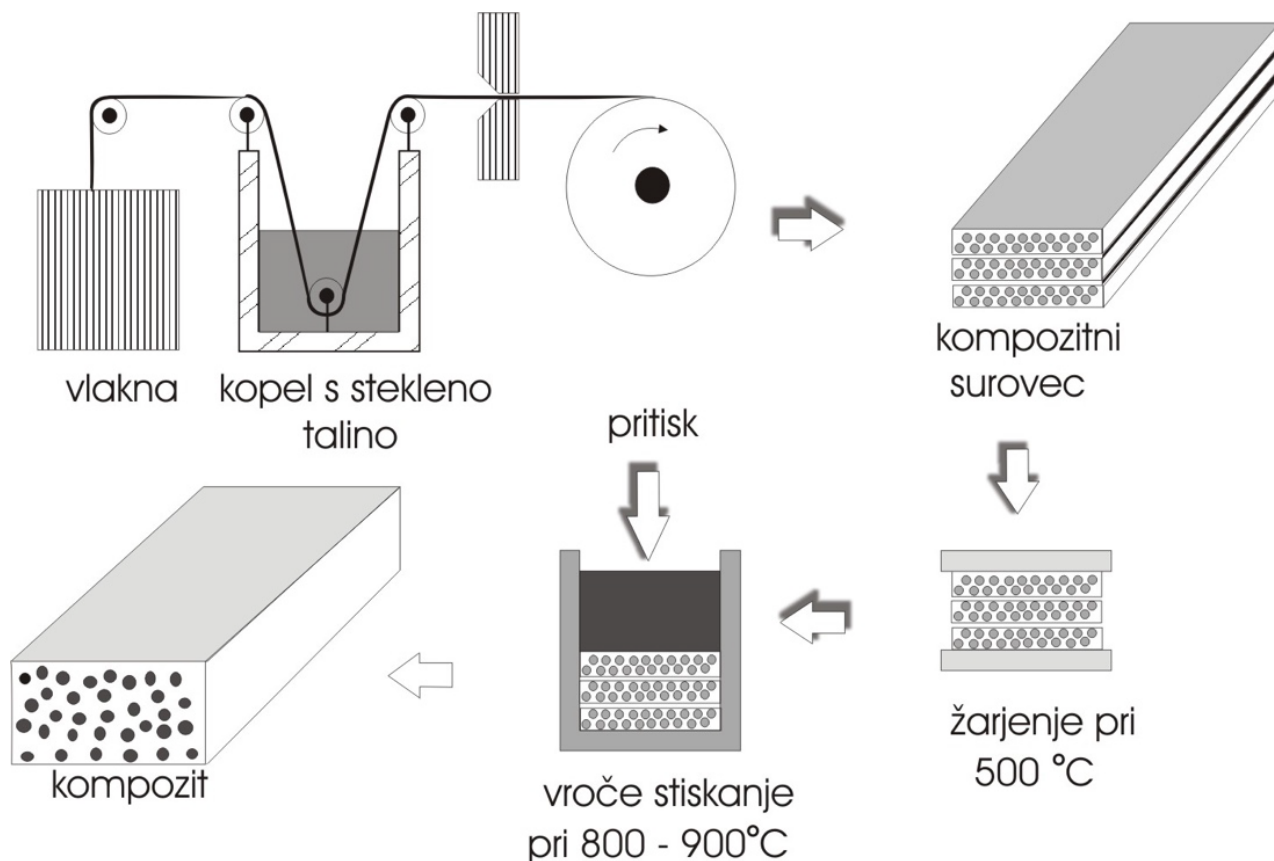
porozno, skeletasto predobliko, napolni s kašasto matico (steklo ali steklokeramika v prahu, pomešana z vodo ali alkoholom in organskim vezivom) – infiltracija. Posušeni surovec žarimo pri približno 500 °C, da odstranimo vezivo. Nato surovec vroče stisnemo pri 800–900 °C v orodju, kjer dobi izdelek končno trdnost in obliko (slika 3.15) [34].

Kompaktiranje in reakcijsko spajanje

Keramična matica nastane šele med izdelavo kompozita. Utrjevalni fazi dodamo mešanico prahov, ki pri poznejšem žarjenju medsebojno kemijsko reagirajo; reakcijski produkt je trdna keramična matica. Ta postopek je razširjen za izdelavo

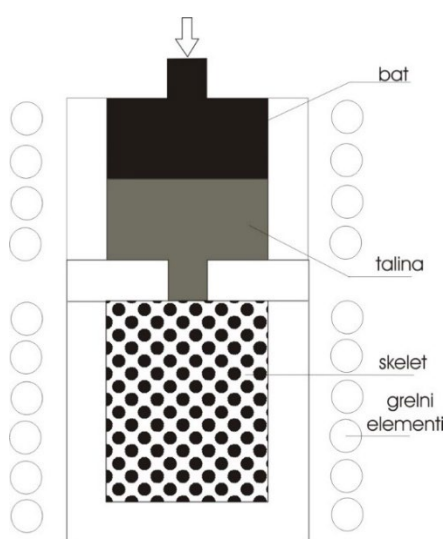
kompozitov z matico iz silicijevega karbida in silicijevega nitrida. Potrebne temperature žarjenja za začetek kemijskih reakcij so praviloma nižje od temperatur sintranja keramičnih prahov.

Novejše tehnike izdelave so večinoma tehnološko zahtevnejše. Podobno kot pri konvencionalnih postopkih izdelave pa nastaja tudi tukaj keramična matica hkrati z izdelkom. Med novejše tehnike izdelave prištevamo *postopek infiltracije tekoče keramične maticе*, *postopek Lanxide*, *kemijsko impregnacijo s paro*, *postopek sol-gel, samonapredujočo visokotemperaturno sintezo* in sodobne variante postopkov *kemijskih reakcij in-situ (CVD, CVI)*.



Slika 3.15: Shematičen prikaz izdelave z vlakni utrjenega keramičnega kompozita z uporabo tehnologij infiltracije in vročega stiskanja

Infiltracija staljene keramične maticе

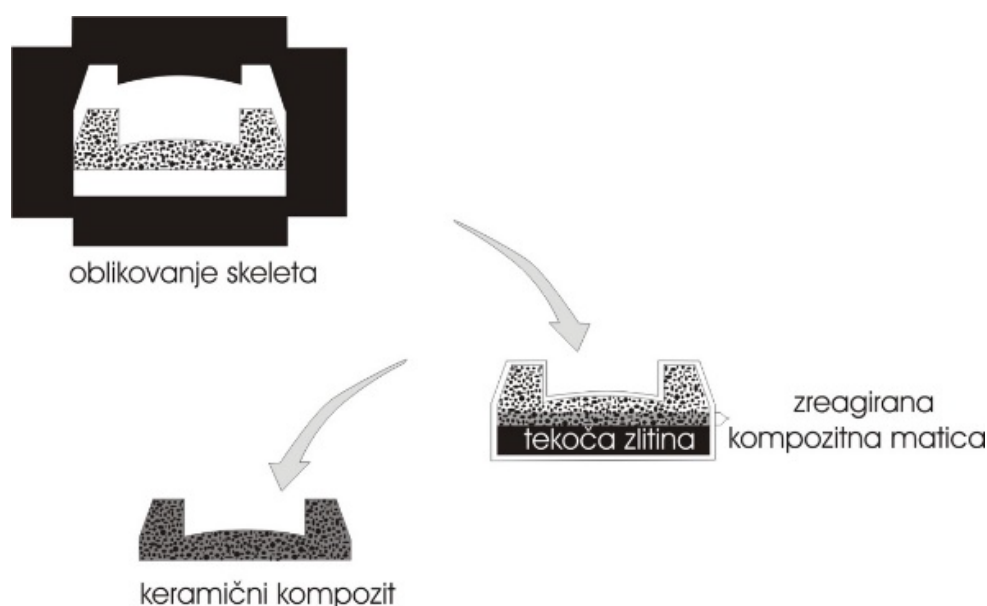


Slika 3.16: Shema postopka infiltracije taline keramične maticе

Pri postopku infiltracije staljene keramične maticе, ki je shematično prikazan na sliki 4.16, izdelamo iz utrjevalne faze porozno predformo (skelet), jo vstavimo v formo in zalijemo s staljeno keramično matico. Pri tej tehnologiji je pomembna predvsem tekočnost maticе, prednost postopka pa je v tem, da lahko uporabimo zelo različne geometrije predforme utrjevalne faze [34].

Postopek Lanxide

Tudi ta postopek temelji na infiltraciji staljene keramične maticе (slika 3.17). Porozna predforma iz



Slika 3.17: Postopek direktne oksidacije kovine

ojačitvene faze se v formi zalije s kovinsko talino, ki nato v primerni atmosferi kemijsko reagira s kisikom, dušikom ali drugimi kemijskimi elementi in se spremeni v keramično matico (npr. staljeni aluminij reagira s kisikom iz atmosfere in pri tem se tvori Al_2O_3) [34].

Glavne pomanjkljivosti postopka Lanxide so:

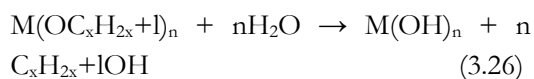
- težavno krmiljenje kemijske reakcije, zato vedno ostane nekaj nezreagirane kovine, ki jo je težko popolnoma odstraniti,
- postopek ni uporaben za velike izdelke in izdelke zapletenih oblik.

Kemijska impregnacija s paro

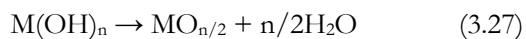
To je učinkovita tehnologija za izdelavo večjih izdelkov z zelo velikim deležem utrjevalne faze. V predformo z veliko gostoto utrjevalnih vlaken težko prodrejo keramične in kovinske taline ali prahovi (zaradi svoje površinske napetosti). Pri kemijski impregnaciji s paro vpihujemo v peči reaktivni plin v predformo iz ojačitvene faze. Ta pri visokih temperaturah razpade na spojinske enote – molekule keramične maticе, ki kondenzirajo na ojačitveni fazi, in plinski preostanek, ki kot dimni plin zapusti peč.

Postopek sol - gel

Pri tem postopku so osnovne surovine raztopine, ki vsebujejo kovinske alkoksidi (alkoholati – soli, ki nastanejo s substitucijo vodikovega atoma z alkalijsko kovino v OH-skupini), acetate ali halide. V prvem koraku izdelamo sol (sol = koloidna suspenzija = mešanica fluida in delcev trdne snovi, tako drobnih, da težnost ne povzroči usedanja), ta pa se v nadaljevanju pretvori v gel (gel je suspenzija, v kateri ima fluid tako veliko viskoznost, da se bolj ali manj obnaša kot trdna snov, ali fluid vsebuje dovolj gosto prostorsko mrežo iz trdne faze, ki daje materialu določeno trdnost). Možna sta dva načina pretvorbe: i) pri prvem poteče destabilizacija sola s povišanjem temperature, ki povzroči povečano izhlapevanje fluida in povečano termično gibanje delcev; posledica je povečan obseg aglomeracije in koalescence delcev. Sol je mogoče destabilizirati tudi z dodajanjem kislih elektrolitov, ki zmanjšajo pH suspenzije in odbojne sile med delci ter tako sprožijo aglomeracijo in koalescenco delcev v prostorsko mrežo – sol se začne spreminjati v gel; ii) v drugem primeru dosežemo pretvorbo s hidrolizo kovinskih alkoksidov – solu dodamo vodno raztopino kisline, ki sproži hidrolizo soli, tj. razpad soli s kemijsko reakcijo z vodo po enačbi:



M je kovina in molekule $\text{M}(\text{OH})_n$ tvorijo prostorsko mrežo – sol se spreminja v gel. V zadnjem koraku gel kontrolirano segrevamo, kar daje končen produkt steklo, steklokeramiko ali keramiko po enačbi



Voda in preostanek organskih snovi izhlapi, pri tem pa pride tudi do precejšnjega krčenja, zato mora biti segrevanje počasno. Potrebne temperature so precej nižje kot temperature za pretaljevanje ali sintranje keramičnih prahov.

Samonapredujoča visokotemperaturna sinteza (SVS)

Ta tehnologija se uporablja predvsem za izdelavo visokotemperaturno obstojnih materialov. Pri tem postopku poteka sinteza komponent brez zunanjega vira energije. Eksotermne reakcije omogočajo sintezo keramičnih komponent. Na primer z mešanjem titanovega in ogljikovega prahu, hladnim stiskanjem mešanice ter iniciacijo in potovanjem energijskega vala po višini stisnjenega vzorca dobimo titanov karbid. Pri tem postopku ne potrebujemo drage opreme, kemijska sestava se lahko dobro krmili, izdelamo lahko različne oblike in dosežemo lahko ekstremno visoke temperature (tudi do 4000 °C). Slabost teh postopkov pa je, da so izdelki precej porozni.

Kemijske reakcije in-situ (CVD, CVI)

Tehnologija kemijskih reakcij in-situ spada pravzaprav h klasičnim postopkom izdelave monolitnih keramičnih kompozitov. Med novjšimi tehnikami jo omenjamo predvsem zaradi razvoja postopka CVD (*Chemical vapor deposition*) oziroma CVI (*chemical vapor impregnation*) izpeljanke tega postopka, ki pa se je uveljavil šele v novjšem času. Pri tem postopku je trden material nanesen na segreto vlaknasto predformo iz plinskih reaktantov. Proces vsebuje izotermni razpad začetne kemijske spojine v plinske komponente – reaktante, ki v nadaljevanju procesa med seboj reagirajo in tvorijo keramičen produkt v plinskem stanju. Molekule nastalega keramičnega produkta kondenzirajo na vlaknih utrjevalne faze in med njimi ter tako ustvarijo keramično matico.

Primer:

Za izdelavo matice SiC s postopkom CVI lahko uporabimo metiltriklorsilan (CH_3SiCl_3) kot začetno kemijsko spojino. Ta spojina razpade med 1200 in 1400 K po reakciji $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}_{(g)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + 3\text{HCl}_{(g)}$ in nastale pare SiC kondenzirajo na površino vlaken ter tako tvorijo matico SiC.

3.5.2 Izdelava kompozitov s kovinsko matico

Pri kompozitih s kovinsko matico ni nujno, da poteka izdelava kompozita hkrati z oblikovanjem izdelka. Mnoge kovinske kompozite, predvsem tiste, ojačene z delci ali kratkimi vlakni, lahko ulivamo, iztiskujemo, vlečemo, kujemo ali valjamo.

Postopke izdelave kompozitov s kovinsko matico lahko razdelimo glede na agregatno stanje začetnih materialov v dve osnovni skupini: **izdelava v trdnem** in **izdelava v tekočem**.

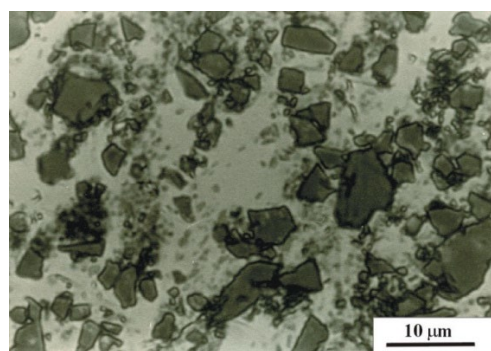
Izdelava kovinskih kompozitov v trdnem spada v področje **metalurgije prahov** in vsebuje naslednje korake: i) izdelavo prahov; ii) mešanje prahov – mehansko legiranje; iii) sintranje.

Začetni material za izdelavo kovinske matice – prahove kovine ali zlitine, običajno izdelamo s postopki plinske ali vodne atomizacije (drobne kroglice – prahove dobimo tako, da curek taline razpršimo s curkom plina ali vode). Najenostavnejši kompozit te vrste je sintran aluminijev prah. Utrjevalna faza je v tem primeru plast Al_2O_3 , ki na aluminijevih delcih nastane že pri sobni temperaturi na zraku ali pa jo dosežemo z oksidacijo pri povišanih temperaturah. Mehanske lastnosti takšnega materiala niso bistveno boljše kot lastnosti na klasične načine izdelanih aluminijevih zlitin. Večje izboljšanje mehanskih lastnosti dosežemo, če ojačitveno fazo kovinskim prahovom dodamo v obliki delcev (prahov), kratkih ali dolgih vlaken. Mešanico nato pogosto obdelamo s postopkom mehanskega legiranja. To je mešanje delcev kovinske matice in utrjevalne faze v mlinih, kjer se delci obeh komponent še dodatno zdrobijo, zelo enakomerno zmešajo in deloma tudi že medsebojno difuzijsko spojijo. Mehansko legiranje je še posebej pomembna tehnika pri izdelavi zahtevnih kompozitov, na primer kompozitov za visokotemperaturne uporabe (deli plinskih turbin). Najpomembnejši predstavnik te skupine kompozitov so z oksidi redkih zemelj (lantanidov) ojačene nikljeve **superzlitine**. Z mehanskim legiranjem dosežemo v teh primerih izredno homogene mikrostrukture brez mikrosegregacij.

V zadnjem koraku izdelave kovinskih kompozitov mehansko legirano mešanico kompaktiramo s stiskanjem in sintranjem ali pa z vročim izostatskim stiskanjem. Če je matica duktilna kovinska zlitina, je mogoče tudi naknadno plastično preoblikovanje; pogosto dobijo takšni kompoziti končno gostoto šele med izdelavo polizdelkov z iztiskovanjem ali valjanjem. V primerih izdelave kompozitov s trdimi in krhkimi kovinskimi maticami (npr. Co, ojačen z WC za izdelavo rezalnih orodij) pa postopki naknadnega plastičnega preoblikovanja niso možni. Izdelek dobi bolj ali manj dokončno obliko že pred kompaktiranjem kompozita oziroma med njim.

Pri postopkih **izdelave kovinskih kompozitov v talini** je običajno prvi korak taljenje kovinske oziroma zlitinske matice. V naslednjem koraku vmešamo v talino ojačitveno fazo – delce ali kratka vlakna. V večini primerov izberemo za kovinsko matico taline lahkih zlitin, za ojačitveno fazo pa visokotemperaturno obstojno keramiko Al_2O_3 ali SiC (slika 3.18)[41]. Nadaljnja predelava kompozitov po ulivanju in strjevanju je podobna kot pri tradicionalnih kovinskih zlitinah. Lahko jih obdelujemo z odrezavanjem, plastično preoblikujemo in toplotno obdelujemo.

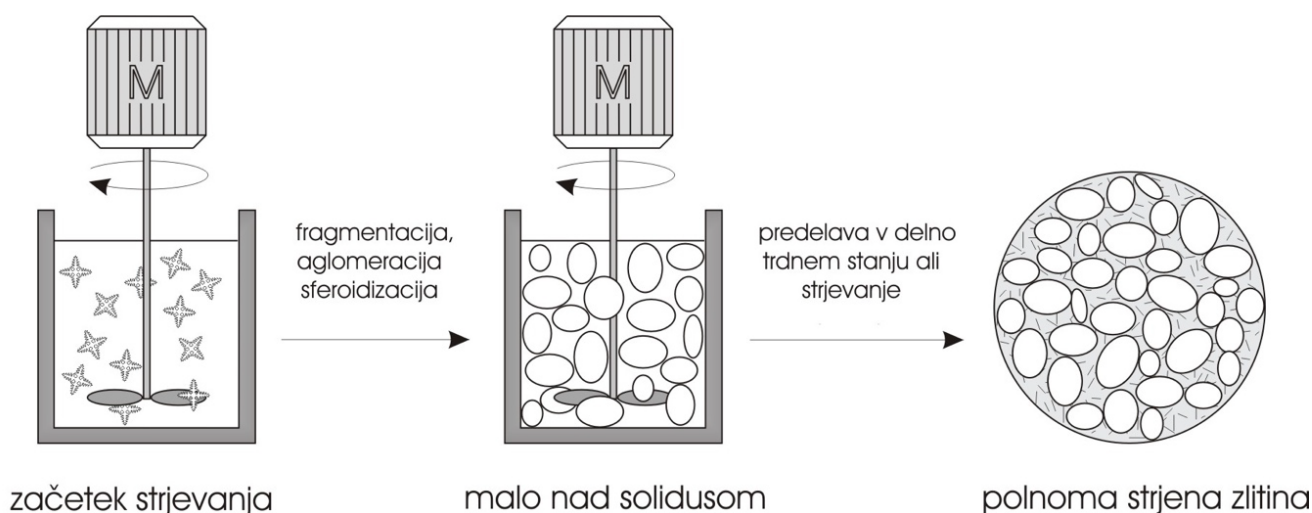
Načeloma je to najpreprostejši način izdelave z delci oziroma kratkimi vlakni ojačenih kompozitov s kovinsko matico, vendar se v praksi pojavlja kar nekaj težav. Slaba omočljivost delcev ojačitvene faze s talino matice, težnostne segregacije (ojačitvena faza se useda na dno, ker je pogosto težja od taline) ali neželene kemijske reakcije ojačitvene faze s talino matice so pogosto ovire, ki oslabijo povezavo med delci utrjevalne faze in matico ter poslabšajo mehanske lastnosti kompozita.



Slika 3.18: Delci SiC v matici iz aluminijeve zlitine

Izdelava kompozitov iz delno tekočih kovinskih zlitin

V zadnjem času uporabljamo za izdelavo z delci ali kratkimi vlakni ojačenih kovinskih kompozitov namesto talin zlitinskih matic vedno pogosteje delno strjene. Pravimo, da je kovinska oziroma zlitinska matica v tako imenovanem testastem stanju. Zlitino-matico najprej med ohlajanjem v strjevalnem intervalu mešamo, da preprečimo dendritno rast primarne trdne faze. Dobimo gosto, viskozno, tiksotropno kašo, sestavljeno iz preostale taline in bolj ali manj okroglih delcev primarne trdne faze zlitine (slika 3.19). Šele ko je zlitina v takšnem stanju, vanjo vmešamo ojačitveno fazo v obliki (kompaktnih) delcev ali kratkih vlaken [38].



Slika 3.19: Izdelava tiksotropne kaše

Velika viskoznost kaše zagotavlja dobro omočljivost ojačitvene faze (strižne sile hitro iztisnejo zračne mehurčke ob delcih) in dobro, enakomerno razmešanje. Tudi težnostne segregacije se zaradi velike viskoznosti kaše ne pojavljajo, kemijska reaktivnost pa je manjša zaradi nižjih temperatur (v primerjavi s popolnoma tekočo zlitino enake sestave). Tako izdelani kašasti kompozit lahko ulivamo, iztiskujemo ali kujemo v utopih. Te postopke poznamo pod angleškimi imeni thixocasting, thixoextrusion in thixoforging, kar slovenimo tiksotropno ulivanje, tiksotropno iztiskovanje in tiksotropno kovanje. Ko se kompozit popolnoma strdi, ga lahko obdelujemo kot klasične kovinske zlitine.

Infiltracija taline

Ta postopek je bil razvit za izdelavo kovinskih kompozitov, utrjenih s kontinuirnimi vlakni. V prvem koraku izdelamo stabilno predformo iz ojačitvenih vlaken, ki jo zalijemo s talino (infiltriramo). Od izbrane kombinacije ojačitvena vlakna/talina je odvisno, ali lahko talina sama pronica v prostore med ojačitvenimi vlakni ali ne. Če je omočljivost vlaken s talino dobra, gravitacija in kapilarni tlak zadoščata. Če je omočljivost slaba, je treba talino vbrizgati s povišanim tlakom.

Kompozit in bolj ali manj dokončno oblikovan izdelek pri tej tehniki nastajata hkrati. Pozneje so možne le končne obdelave z odrezovanjem ali

toplotne obdelave, plastično preoblikovanje pa praviloma ni več mogoče.

Naprševanje

V osnovi sta možna dva načina izdelave kompozitov z naprševanjem. Pri prvem tekočo, na drobne kapljice razpršeno talino brizgamo na trdno ojačitveno fazo, kjer se zelo hitro strdi. Pri drugem napršujemo (brizgamo) na hladno podlago kapljice taline, ki že vsebuje trdne ojačitvene delce. Tehnika naprševanja omogoča izdelavo tako tankih površinskih nanosov kakor tudi velikih monolitnih kompozitnih kosov, namenjenih nadaljnji predelavi. Z ustreznim krmiljenjem šob za naprševanje je

mogoče kompozit različno oblikovati že med izdelavo.

Izdelava kompozita in-situ iz talin

Z dodajanjem ustreznih predzlitin ali vpihovanjem plinov v taline sprožimo kemijske reakcije, pri čemer nastajajo drobni delci intermetalnih faz, oksidov, nitridov, karbidov (npr. tvorba intermetalne spojine TiB_2 in-situ v aluminijevih zlitinah ali nastajanje oksida Al_2O_3).

Usmerjeno strjevanje

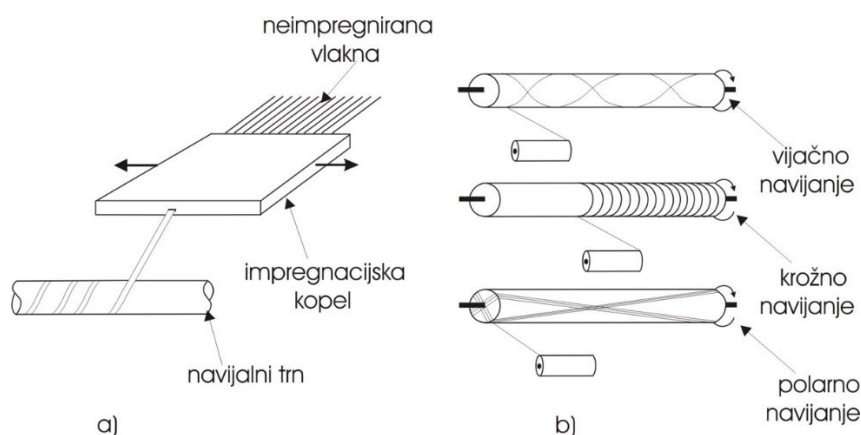
Kovinske kompozite, utrjene s kontinuirnimi vlakni, je mogoče izdelati tudi z usmerjenim strjevanjem talin zlitin. V ustreznih razmerah (zelo počasno, usmerjeno odvajanje toplote med strjevanjem) je mogoče pri talinah zlitin evtektične sestave doseči, da pri evtektični reakciji ena od faz raste v obliki kontinuirnih vlaken (npr. TiC v superzlitinah ustrezne sestave).

3.5.3 Izdelava kompozitov s polimerno matico

Polimerni kompozitni materiali so že dolgo časa uveljavljeni kot tehnični materiali, ki niso uporabni le v manj oziroma nezahtevnem gospodinjanskem okolju, ampak se uporabljajo tudi v zahtevnih tehničnih konstrukcijskih rešitvah. Zato razvoj tehnologij za polimerne kompozite ni povezan le z izdelavo visokotrčnih ogljikovih, steklenih, borovih ali kevlarških vlaken, ampak je usmerjen tudi na izdelavo kakovostnih polimernih matic.

Za izdelavo diskontinuirnih polimernih kompozitov s termoplastično matico se uporabljajo predvsem tehnologije ekstrudiranja brizganja, injekcijskega stiskanja in toplotnega oblikovanja. Ker so bili ti postopki izdelave opisani že v poglavju o postopkih izdelave in predelave polimernih materialov, jih tu ne bomo več obravnavali. V nadaljevanju pa si oglejmo še tri najpomembnejše postopke izdelave polimernih kompozitov s kontinuirnimi vlakni: **postopek navijanja vlaken**, **izdelavo predimpregniranih trakov** (postopek, ki je poznan pod imenom **prepreg**) in **pultruzijo**.

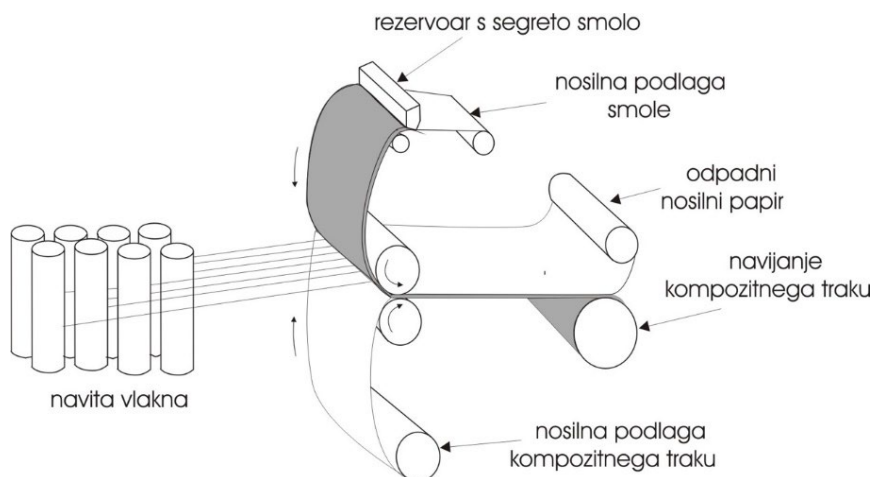
Postopek navijanja vlaken se uporablja predvsem za izdelavo okroglih (valjastih in kroglastih) ojačanih proizvodov. Pri tej tehnologiji, ki je shematično prikazana na sliki 3.20a, navijamo sproti impregnirane snope vzporednih kontinuirnih vlaken utrjevalne faze na rotirajoč ali stacionaren trn. Snop vzporednih kontinuirnih vlaken (angl. roving) je običajno sestavljen iz več sto steklenih, ogljikovih ali aramidnih vlaken, ki jih pred navijanjem potapljamo v kopel s poliestrsko ali epoksidno smolo [42]. Vlakna lahko navijamo na tri različne načine. Najpogosteje uporabljamo vijačno, krožno ali polarno navijanje (slika 3.20b). Način in kot navijanja sta odvisna od dimenzij in oblike izdelka. Posamezna plast se običajno izdelava pri konstantnem kotu navijanja, število plasti pa je odvisno od želene debeline izdelka. Po končanem oblikovanju izdelek segrevamo, pri čemer se kompozitna matica reakcijsko utrjuje (zamreženje polimerne smole). Po končanem utrjanju matice se odstrani trn in postopek izdelave je zaključen.



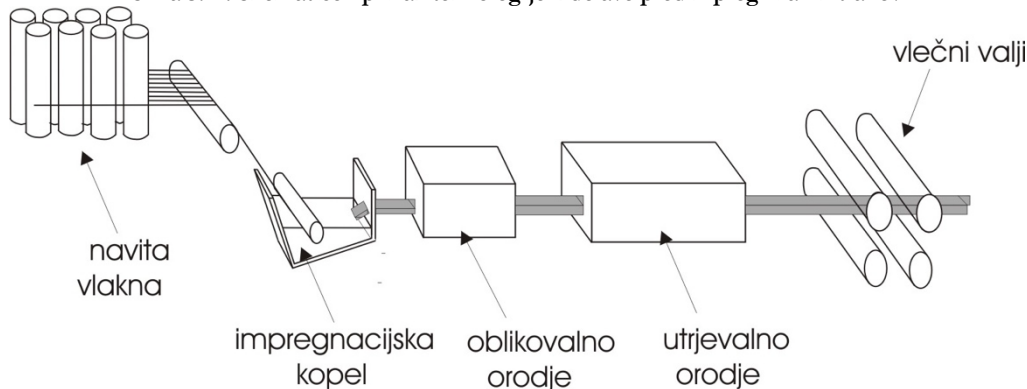
Slika 3.20: Shematičen prikaz izdelave polimernih kompozitov s tehnologijo navijanja vlaken (a) in načini navijanja (b)

Tehnologija prepeg služi za izdelavo predimpregniranih trakov, ki jih uporabljamo v drugih postopkih (stiskanje, litje) za izdelavo izdelkov. Postopek izdelave trakov, ki je shematično prikazan na sliki 3.21, se začne z razpetjem velikega števila vlaken v ravninsko lego. Med valji jih pod tlakom združimo s polimerno smolo relativno majhne viskoznosti, kar omogoči dobro omočenje oziroma impregnacijo vlaken. Polimerna smola se dovaja v prostor med valje na nosilni podlagi – papirju, ki se pozneje po impregnaciji vlaken na izhodni strani valjev loči od kompozitnega traku. Prostorninski delež polimerne maticice je med 0,35 in 0,45. Trakovi imajo debelino med 0,08 in 1 mm, širina pa se giblje od 25 do 1525 mm. Matica je delno utrjena do tako imenovane stopnje B, ki omogoča manipulacijo trakov. Ker poteka pri teh kompozitih reakcijsko utrjanje maticice že pri sobni temperaturi, se morajo trakovi skladiščiti pri temperaturi okoli 0 °C [42].

Pultruzija (vlečno ekstrudiranje) je najpogostejše uporabljan postopek za izdelavo izdelkov s konstantnim prerezom (palice, cevi, profili I in T). Pri tem postopku, ki je shematično prikazan na sliki 3.22, vodimo najprej kontinuirna vlakna skozi kopel s polimerno smolo. Tako impregnirana vlakna vlečemo dalje skozi orodje, kjer se oblikuje prerez izdelka in določi prostorninsko razmerje med vlakni in matico. Obdelovanec potuje nato skozi utrjevalno orodje, kjer dobi izdelek končno obliko. Ker je orodje segreto na temperaturo utrjanja, poteka tukaj tudi delno reakcijsko utrjanje polimerne maticice. Če izdelujemo po tem postopku cevi oziroma votle dele, uporabljamo trn ali jedra. Od vlaken se tudi tukaj največ uporabljajo ogljikova, steklena in aramidna vlakna, za matico pa največkrat uporabljamo poliestar, polivinilester in epoksidno smolo. Pultruzija je kontinuirni postopek, ki ga lahko zato tudi brez večjih težav avtomatiziramo, izdelujemo lahko zelo različne oblike prereзов in ni praktično nobene omejitve v dolžini izdelka [42].



Slika 3.21: Shematičen prikaz tehnologije izdelave predimpregniranih trakov



Slika 3.22: Shema pultruzije

Dodatna literatura k temu poglavju

- [36] L. Kosec: Kompoziti, KZT, letnik 28, št. 1–2, str. 19–24, 1994.
- [37] N. J. Mills: *Plastics – Microstructure, Properties and Applications*, Edward Arnold Ltd, London, 1986.
- [38] G. Lojen: *Sinteza tiksotropnih mešanic*, doktorska disertacija, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru, Maribor, 2002.
- [39] W. F. Smith: *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.
- [40] I. Anžel: *Notranja oksidacija hitro strjenih bakrovih zlitin*, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1996.
- [41] R. Rudolf, A. Križman: *Analiza mikrostrukture kompozitov AlSi7-SiC, izdelanih po postopku tiksotropnega ulivanja*, KZT, letnik 32, št. 3/4, 1998.
- [42] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth: *Faserverbundbauweisen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [43] M. Taya, R. J. Arsenault: *Metal Matrix Composites*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1989.
- [44] R. W. Cahn, P. Haasen: *Physical Metallurgy Part I, Part II*, North-Holland-Physics Publishing, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, 1983.
- [45] R. A. Flinn, P. K. Trojan: *Engineering Materials and their Applications*, John Wiley & Sons, 4th edition, 1995.
- [46] B. Terry, G. Jones: *Metal Matrix Composites*, Elsevier Science Publishers Ltd. 1994.
- [47] O. Schwarz: *Kunststoffkunde*, Vogel Buchverlag 2. Auflage, Wurzburg, 1987.
- [48] T. W. Clyne, D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Third Edition, Cambridge University Press, 2019.

Literatura

- [1] N. J. Mills: *Plastics – Microstructure, Properties and Applications*, Edward Arnold Ltd, London, 1986.
- [2] I. Anžel, M. Brunčko, F. Zupanič, *Sodobni inženirski materiali*, Univerza v Mariboru, 2025.
- [3] Georg Menges: *Werkstoffkunde – Kunststoffe*, 3. Auflage, Carl Hansen Verlag, München, Dunaj, 1990.
- [4] Adolf Echte: *Handbuch der Technischen Polymerchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, 1993.
- [5] Bernd-Joachim Jungnickel und 5 Mitautoren: *Umformen von Kunststoffen im festen Zustand*, Expert Verlag, 1988.
- [6] M. F. Ashby: *Materials Selection in Mechanical Design*, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- [7] W. D. Callister: *Materials Science and Engineering – an Introduction*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [8] R. J. Young, P. A. Lovell: *Introduction to Polymers*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [9] J. M. G. Cowie, V. Arrighi: *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [10] *Ullmann's Encyclopedia*, *Ullmann's Polymers and Plastics*, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2016.
- [11] D. Kyriacos, *High-Temperature Engineering Thermoplastics*, *Brydson's Plastics Materials*, 21, Elsevier, 2017, str. 545–615.
- [12] V. R. Sastri, *Fillers (Including Fibers Reinforcements)*, *Plastics in Medical Devices*, 8, Elsevier, 2014.
- [13] M. Žigon, *Uvod v polimere*, Ljubljana, 2009.
- [14] R. E. Cameron, A. Kamvari-Moghaddam: *Synthetic bioresorbable polymers*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2012, str. 96–118.
- [15] F. Sarasini: *Biocomposites for High-Performance Applications*, Rome, Elsevier, 2017, str. 82–123.
- [16] S. Pilla: *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2011.
- [17] Michel Barsoum: *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, 1997.
- [18] Drago Kolar: *Tehnična keramika*, I. in II. Knjiga, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
- [19] W. E. Worrall: *Clays and ceramic raw materials*, 2th edition, Elsevier 1986.
- [20] P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, New York, 1990.
- [21] D. W. Richerson: *Modern ceramic engineering*, Dekker, New York, 1982.
- [22] J. E. Reed: *Introduction to the principles of ceramic processing*, Wiley, New York, 1988.
- [23] G. Y. Onoda, L. L. Hensch: *Ceramic processing before firing*, Wiley, New York, 1978.
- [24] R. J. Borg, G. D. Dienes: *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press, New York, 1992.
- [25] E. Krause, I. Berger, O. Krockel, P. Maier: *Technologie der Keramik*, B. 3, Thermische Prozesse, VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 1985.
- [26] J. Reed: *Principles of Ceramic Processing*, 2d edition, Wiley, New York, 1995.
- [27] T. H. Courtney: *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [28] Kelly, N. H. Macmillan: *Strong Solids*, 3d edition, Clarendon Press, Oxford, Anglija, 1986.
- [29] R. W. Davidge: *Mechanical Behavior of Ceramics*, Cambridge University Press, New York, 1979.
- [30] J. R. Taylor, A. C. Bull: *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Oxford, 1986.
- [31] H. W. Chandler: *Thermal Stresses in Ceramics*, *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* 191, 1981.
- [32] A. J. Moulson, J. M. Herbert: *Electroceramics*, Chapman & Hall, London 1992.
- [33] W. Krenkel: *Ceramic matrix composites*, Wiley-VCH, 7th edition, Weinheim, 2008.
- [34] K. K. Chawla: *Ceramic matrix composites*, 2nd edition, Springer US, New York, 2003.
- [35] H. Oettel, H. Schumann, *Metallografie*, 15. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Wienheim, 2011.
- [36] L. Kosec: *Kompoziti*, *KZT*, letnik 28, št. 1–2, str. 19–24, 1994.
- [37] N. J. Mills: *Plastics – Microstructure, Properties and Applications*, Edward Arnold Ltd, London, 1986.
- [38] G. Lojen: *Sinteza tiksotropnih mešanic*, doktorska disertacija, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru, Maribor, 2002.

- [39] W. F. Smith: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-HillBook Company, New York, 1986.
- [40] Anžel: Notranja oksidacija hitro strjenih bakrovih zlitin, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1996.
- [41] R. Rudolf, A. Križman: Analiza mikrostrukture kompozitov AlSi7-SiC, izdelanih po postopku tiksotropnega ulivanja, KZT, letnik 32, št. 3/4, 1998.
- [42] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth: Faserverbundbauweisen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [43] M. Taya, R. J. Arsenault: Metal Matrix Composites, Pergamon Press, Oxford, New York, 1989.
- [44] R. W. Cahn, P. Haasen: Physical Metallurgy Part I, Part II, North-Holland-Physics Publishing, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, 1983.
- [45] R. A. Flinn, P. K. Trojan: Engineering Materials and their Applications, John Wiley&Sons, 4th edition, 1995.
- [46] B. Terry, G. Jones: Metal Matrix Composites, Elsevier Science Publishers Ltd. 1994.
- [47] O. Schwarz: Kunststoffkunde, Vogel Buchverlag 2. Auflage, Wurzburg, 1987.
- [48] T. W. Clyne, D. Hull, An Introduction to Composite Materials, Third Edition, Cambridge University Press, 2019.

NEKOVINSKI 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

V skripti Nekovinska gradiva bodo študenti spoznali ključne vidike pomena nekovinskih materialov v sodobnem inženirstvu. Ti materiali so danes v številnih panogah postali nepogrešljivi pri načrtovanju in izdelavi izdelkov, v nekaterih primerih pa že povsem nadomeščajo kovine in zlitine. Kombinacija njihovih edinstvenih lastnosti omogoča razvoj tehnološko naprednih rešitev, ki so hkrati energetske učinkovite in prijazne do okolja. S študijskim gradivom Nekovinski materiali bodo študenti pridobili poglobljeno razumevanje o zgradbi, lastnostih in tehnologijah izdelave polimernih, keramičnih in kompozitnih materialov.

DOI

[https://doi.org/
10.18690/um.fs.5.2025](https://doi.org/10.18690/um.fs.5.2025)

ISBN

978-961-299-004-6

Ključne besede:

nekovinski materiali,
polimeri,
keramika,
kompoziti,
zgradba,
lastnosti

DOI

[https://doi.org/
10.18690/um.fs.5.2025](https://doi.org/10.18690/um.fs.5.2025)

ISBN

978-961-299-004-6

Keywords:

non-metallic materials,
polymers,
ceramics,
composites,
structure,
properties

NON-METALLIC 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

In the script Non-Metallic Materials, students will explore the key aspects of the importance of non-metallic materials in modern engineering. These materials have become indispensable in many industries for designing and manufacturing products and, in some cases, are even fully replacing metals and alloys. The unique combination of their properties enables the development of technologically advanced solutions that are both energy-efficient and environmentally friendly. With the script Non-Metallic Materials, students will gain an in-depth understanding of the structure, properties, and manufacturing technologies of polymeric, ceramic, and composite materials.



University of Maribor Press



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo