



Универзитет Св. „Кирил и Методиј“ во Скопје

Перица Пауновиќ

Вовед во инженерство на материјали

Скопје, 2021



УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, СКОПЈЕ



Перица Пауновиќ

ВОВЕД ВО ИНЖЕНЕРСТВО НА МАТЕРИЈАЛИ

Скопје, 2021

Издавач:

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје
Бул. Гоце Делчев бр. 9, 1000 Скопје
www.ukim@ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на УКИМ:

проф. д-р Никола Јанкуловски, ректор

Уредник на публикацијата:

проф. д-р Перица Пауновиќ,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Рецензенти

1. проф. д-р Александар Димитров
2. проф. д-р Анита Грозданов

Техничка обработка

проф. д-р Перица Пауновиќ

Лектура на македонски јазик:

Ивана Коцевска

CIP - Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

620.1/.3(075.8)

ПАУНОВИЌ, Перица

Вовед во инженерство на материјали [Електронски извор] / Перица Пауновиќ. - Скопје:
Универзитет "Св. Кирил и Методиј" - Скопје, Технолошко-металуршки факултет, 2021

Начин на пристапување (URL):

http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41. - Текст во PDF формат,
содржи 226 стр. - Наслов преземен од екранот. - Опис на изворот на ден 04.06.2021. -
Библиографија: стр. 222-226

ISBN 978-9989-43-467-9

а) Комерцијални материјали -- Инженерство -- Високошколски учебници

COBISS.MK-ID 54072837

Предговор

Учебникот претставува основна литература за студентите од втора година на студиската програма Инженерство на материјали и нанотехнологии на Технолошко-металуршкиот факултет во Скопје. Во фокусот на изложениот материјал се наоѓаат поглавја, чија содржина има цел воведување во инженерството на материјалите: 1) Инженерство на материјалите; 2) Атомска структура; 3) Структура на материјалите; 4) Фазни трансформации и фазни дијаграми; 5) Механички својства; 6) Физички својства; 7) Корозија и деградација на материјалите; 8) Метални материјали базирани на железо; 9) Метални материјали – обоени метали; 10) Керамички материјали; 11) Полимерни материјали 12) Композитни материјали и 13) Наноматеријали. Изборот на приложениот материјал во ракописот и неговата структура овозможуваат стекнувања знаења за натамошно совладување на наставните предмети во рамките на студиската програма.

Учебникот е наменет и како дополнителна литература за студентите на втор и трет циклус студии на различни студиски програми на Факултетот. Исто така, може да го користат дипломирани инженери кои се занимаваат со проблеми поврзани со материјалите, нивно добивање (синтеза), преработка, карактеризација и сл.

Авторот

СОДРЖИНА

Глава 1

Инженерство на материјалите	1
Историјат на материјалите	1
Наука за материјалите и инженерство на материјалите	3
Важност на изучување на материјалите	5
Класификација на материјалите	7
Потреба за материјали во современиот живот	11

Глава 2

Атомска структура	15
Градба на атомот	15
Врски помеѓу атомите	23
<i>Јонска врска</i>	24
<i>Ковалентна врска</i>	26
<i>Метална врска</i>	27
<i>Водородна врска</i>	28
<i>Ван дер Валсова врска</i>	28

Глава 3

Структура	31
Распореденост на атомите во материјалите	31
Аморфна структура	33
Структура на течни кристали	35
Кристална структура	36
Насоченост на својствата на материјалите	43
Грешки во кристалната структура	44

Глава 4

Фазни трансформации	50
Фази и фазни премини	50
Фазни рамнотежи кај еднокомпонентни системи	53
Фазно правило кај еднокомпонентни системи	54
Фазни рамнотежи кај двокомпонентни системи	56
<i>Рамнотежа течно-тврдо</i>	56
<i>Правило на лостови</i>	60

Глава 5

Механички својства	63
Јакост	63
Тврдост	70
Жилавост	72

Глава 6

Физички својства	77
Електрични својства	77
Термички својства	83
<i>Топлински капацитет</i>	83
<i>Термичко ширење (експанзија)</i>	86
<i>Топлинска спроводливост</i>	88
Магнетни својства	90
Оптички својства	94

Глава 7

Корозија и деградација	99
Корозија на металите	100
<i>Термодинамичка нестабилност на металите</i>	100

<i>Електрохемиски аспекти на корозијата на металите</i>	101
<i>Видови на корозија на металите</i>	107
<i>Заштита на металите од корозија</i>	109
Корозија на керамичките материјали	111
Деградација на полимерите	114
Глава 8	
Метални материјали базирани на железо	118
Метални материјали	118
Железни метални материјали	119
Дијаграм Fe–Fe ₃ C	120
Челици	124
Леани железа	128
<i>Бело железо</i>	128
<i>Тврд лив</i>	129
<i>Сиво железо</i>	129
<i>Нодуларно железо</i>	130
<i>Ковливо железо</i>	131
Глава 9	
Метални материјали – обоени метали	133
Бакар	134
<i>Месинг</i>	135
<i>Бронза</i>	136
<i>Бакар-никел</i>	138
Алуминиум	139
<i>Алуминиум-бакар</i>	139
<i>Алуминиум-манган</i>	139
<i>Алуминиум-силициум</i>	140

Алуминиум-магнезиум	140
Алуминиум-литиум-цирconiум	140
Никел	140
Титан	141
Олово	142
Цинк	143
Ретки и благородни метали	143
Ретки метали	144
Благородни метали	145
Глава 10	
Керамички материјали	148
Класификација	148
Силикатна керамика	151
Алуминиумоксидна керамика	151
Цирconiумоксидна керамика	152
Стаклокерамика	152
Структура	153
Кристална структура од типот A_X	154
Кристална структура од типот A_mX_p	156
Кристална структура од типот $A_mB_nX_p$	156
Својства	157
Механички својства	157
Физички својства	159
Примена	160
Добивање	162

Глава 11

Полимерни материјали	166
Градба (структура)	167
Класификација	170
Добивање (синтеза)	175

Глава 12

Композитни материјали	179
Поим и класификација	179
Конституенти	181
<i>Матрици</i>	182
<i>Зајакнувачки средства</i>	184
Својства	187
Композити со метална матрица	190
Композити со керамичка матрица	192
Композити со полимерна матрица	192
Добивање	193

Глава 13

Наноматеријали	196
Поим, структура и класификација	196
Својства	201
Добивање	206
Примена	208
Јаглеродни наноструктури	211
ЛИТЕРАТУРА	222

Поглавје 1:

Инженерство на материјалите

Содржина:

- ✓ Историјат на материјалите
- ✓ Наука за материјалите и инженерство на материјалите
- ✓ Важност за изучување на материјалите
- ✓ Класификација на материјалите
- ✓ Потреба за материјали во современиот живот

Историјат на материјалите

Материјалите се многу длабоко вкоренети во човековата историја и култура. Нема сегмент од секојдневниот живот што не е директно или индиректно поврзано со материјалите – сместување, транспорт, облека, затоплување, осветлување, рекреација, производство на храна и многу друго. Од историски аспект, развиеноста на секое општество била тесно поврзана со можноста луѓето да произведуваат материјали за задоволување на нивните потреби. Во праисторијата раните цивилизации биле именувани зависно од степенот на развиеност на производството на дадени материјали (камена доба, бронзена доба, железна доба).

Во раните почетоци на човештвото изборот бил ограничен на оние материјали кои го опкружувале човекот во природата – камен, кожа, волна, глина, коски и сл. Движечка сила за развој на материјалите во ова време било преживувањето и опстанокот, поради што тој главно бил насочен кон изработка на орудија за обработка на земјата и орудија за лов и војна. Каменот како најдостапен го обележал развојот на материјалите во еден подолг временски период од 10000 до 4000 години пр.н.е., кој е наречен „камена доба“. Во понатамошниот развој на

човештвото доаѓа до случајно добивање на металите (бакарот и неговата легура со калајот – бронза) при загревање на некои камења (руди) во т.н. земуници. Нормално, се развиле и постапки за преработка на металот – леење и ковање. Овој период на развој и користење на бронзата е наречен „бронзена доба“, кој траел од 4000 до 1000 година пр.н.е. Се добивале и користеле златото, среброто, бакарот и бронзата. Од денешна перспектива, овој период има историска улога, бидејќи претставува почеток во развојот на технологиите за добивање и преработка на металите – металургијата. Понатаму, од 1000 година пр.н.е. до почетокот на новата ера е време на добивање и користење на железото – „железна доба“. Во периодот во старата ера (7000 пр.н.е) била добиена керамика од глина, околу 5000 г. пр.н.е. стаклото, а во 300 г. пр.н.е. е развиена постапка на дување на стаклото. Во новата ера, во 100 г. била добиена хартијата, а во 600 г. порцеланот.

Интензивен развој на материјалите се забележува во периодот на првата индустриска револуција кон крајот на XVIII и почетокот на XIX век. Во овој период се развиени технологии за масовно производство на челик – легура на железото со јаглерод, со исклучителни механички особини и конструкциска примена. До крајот на XIX век се развиваат технологии за масовно добивање и на други технички метали: алуминиум, олово, цинк, бакар и др. Истовремено се развиваат и неорганичките материјали – керамика, цемент, армиран бетон, порцелан и сл.

Во средината на XIX век се откриени првите природни полимери (целулоза и гума). Во 1844 г. е извршена вулканизација на природниот каучук со помош на сулфур, со што започнува производството на автомобилските гуми. Веќе во 1846 г. е добиен првиот вештачки (синтетски) полимер – нитроцелулозата, со естерификација на целулоза со смеса на нитросулфурна киселина. Во првата половина на XX век се интензивира синтетизирањето на поголем број полимери, а веќе од педесеттите години на минатиот век започнува нивно масовно производство. Овој период се совпаѓа со почетокот на една нова дисциплина на применетите науки – науката за материјали, каде што во фокусот се развивање полимери, метали и легури, керамика и мешани материјали т.н. композитни материјали. Во последните неколку децении, фокусот на науката за материјали е свртен кон развивање постапки за добивање нанодимензионирани материјали, од кои најголемо внимание привлекуваат јаглеродните наноструктури: фулерени, наноцевки и графен. Исто така, интензивиран е и развитокот на нови функционални

материјали за широк спектар на примена во сите сфери на човековото живеење.

Наука за материјалите и инженерство на материјалите

Предмет на изучување на **науката за материјалите** (англ. *Material Science*) е меѓусебната врска помеѓу структурата и својствата на материјалите. **Инженерството на материјалите** (англ. *Material Engineering*), пак, врз основа на корелацијата структура–својства, се занимава со добивање и дизајнирање материјали со претходно одредени својства. На слика 1-1 е прикажано местото и улогата на науката за материјалите и инженерството на материјалите во современата наука.



Слика 1-1 Три нивоа во современите природни науки: фундаментални науки – применети науки – инженерство

Следниот важен поим при изучување на материјалите се нивните **својства**. При својата примена (употреба) материјалите се изложени на различни надворешни влијанија, кои предизвикуваат соодветен одзив. На пример, материјал изложен на дејство на некоја сила ќе претрпи деформација; полирана метална површина изложена на дневна или друга светлина ќе ги рефлектира светлосните зраци. Значи, можеме да

кажеме дека својство на материјалот претставува вид и интензитет на одзивот што го предизвикува одредено надворешно влијание. Ваквата дефиниција на својствата не е зависна од обликот на материјалите.

Најважните својства на тврдите материјали може да ги групираме во шест различни видови: механички, електрични, топлински, магнетни, оптички и долготрајна стабилност. За секој вид својство постои карактеристично влијание (поттик) кое предизвикува соодветна реакција на материјалот. **Механичките својства**, на пример, јакост, жилавост, модул на еластичност се јавуваат како одзив на деформациите предизвикани под дејство на сила на оптоварување. Кај **електричните својства** (електрична спроводливост, диелектрична константа) одговорот го предизвикува влијанието на електрично поле. **Термичкото однесување** на материјалите може да биде претставено со топлинскиот капацитет и топлинската спроводливост. Кај **магнетните својства** одзивот го предизвикува влијанието на магнетно поле. **Оптичките својства** на материјалите, на пример, рефлексија или индекс на прекршување на светлината, го опишуваат нивното однесување под дејство на електромагнетно или светлосно зрачење. **Долготрајната стабилност** (корозивна отпорност, оксидативност, стареење) укажува на хемиската реактивност/стабилност на материјалите.



Слика 1-2 Поврзаност на четирите компоненти на науката и инженерството на материјалите [1]

Освен структурата и својствата, постојат уште две важни компоненти во науката и инженерството на материјалите. Тоа се **преработка** (англ. *processing*) и **ефикасност** (англ. *performance*). Во согласност со меѓусебниот однос на четирите компоненти вклучени во науката и инженерството на материјалите, структурата ќе зависи од начинот на преработка. Понатаму, структурата ги дефинира својствата на материјалите, а нивната ефективност ќе зависи од нивните својства. Така, меѓусебниот однос на компонентите на науката и инженерството на материјалите може да се прикаже со шемата прикажана на слика 1-2.

Да разгледаме пример со три тенки диска од алуминиумов оксид, поставени врз страница од книга, како што е прикажано на слика 1-3.



Слика 1-3 Дискови од алуминиумов оксид со различна структура и транспарентност [1]

Очигледно е дека оптичките својства, поточно пропусливоста на светлината на трите диска се разликуваат, иако се од ист материјал. Првиот диск е транспарентен и скоро целата светлина рефлектирана од страницата поминува низ него. Вториот е просирен и само дел од рефлектираната светлина од страницата поминува низ него, додека третиот е непросирен и не пропушта светлина. Транспарентниот диск е монокристал. Просирниот е составен од голем број меѓусебно поврзани мали кристали (поликристален материјал) низ чии граници поминува дел од светлината. Непросирниот, пак, се состои од голем број мали кристали, но и од голем број мали пори и шуплини. Овие пори ја растураат (диспергираат) рефлектираната светлина и го прават ваквиот материјал непросирен. Врз основа на изнесеното, материјал со ист состав но различна структура во поглед на границите на кристалите и порите, покажува различни оптички својства на пропуштање на рефлектираната светлина. Ваквата различна структура е добиена со различен начин на преработка на материјалот. Ако оптичката пропусливост на светлината е важно својство за крајната примена, ефикасноста на трите прикажани диска ќе биде различна.

Важноста на изучување на материјалите

Кога говориме за материјалите, се наметнува и прашањето за важноста на нивното изучување. Многу научници и инженери, без оглед на нивниот профил и специјалност, во својата кариера се соочуваат со проблеми на проектирање, кои ги вклучуваат и материјалите (на пример, конструкциски материјали во машинството или градежништвото, ком-

поненти за рафинирање на нафтата, компјутерски микропроцесори, дизајнирање различни предмети од секојдневниот живот итн.). Притоа, вистински проблем е изборот на вистинскиот материјал од илјадници достапни. Постојат два основни критериума при одлучување за изборот на соодветниот материјал: **технички** и **економски**.

Од технички аспект, пред сè, мора да се знаат условите на примена (експлоатација) врз основа на кои ќе се дефинираат потребните својства на материјалот. Само во ретки случаи материјалот поседува идеална комбинација на својства. Затоа е потребно да се најде компромис на комбинациите на својствата. На пример, материјал со висока јакост има ограничена растегливост, додека материјал со висока растегливост има мала јакост. Во ваков случај е потребно да се определи оптимален компромис помеѓу овие две својства. Понатаму, важно разгледување при изборот на материјалите е можноста за промена, поточно влошување на својствата на материјалот при експлоатација. На пример, услови на експлоатација при повишена температура или корозивна атмосфера може да предизвикаат значително намалување на јакоста.

Конечно, веројатно и најважно е економското разгледување: колку готовиот производ ќе чини? Некој материјал може да има извонредна комбинација на својства, но да не се избере поради високата цена на чинење. Ова значи дека е неизбежно компромисно решение. Во трошоците на готовиот производ се вклучени трошоците за материјалот и трошоците настанати при преработка за производство на саканиот облик. Од ова произлегува дека понекогаш изборот на релативно евтин материјал може да резултира со скап производ, ако процесот на преработка е скап.

Искусен инженер, со помош на развиени техники за избор на материјалите, ќе го намали бројот на можни материјали за избор на релативно мал број најпогодни. Потоа, со детално разгледување на нивните предности и недостатоци, како и со соодветни постапки на преработка, ќе го одбере оној со највисока ефикасност во поглед на својствата, геометријата и економските фактори.

Класификација на материјалите

Општата класификација на материјалите е прикажана на шемата на слика 1-4. Инженерските материјали вообичаено се делат во три основни групи: **метални, керамички и полимерни материјали**.



Слика 1-4 Шема на основната поделба на материјалите

Оваа поделба, пред сè, е направена според хемискиот состав и атомската структура. Според тоа, тие покажуваат и различни хемиски, механички и физички својства, кои ја карактеризираат дадената група мета-

ли. Овие својства ги дефинираат и постапките за нивно производство и преработка. Во контекст на претходното поглавје, кога говориме за начинот на избор на материјалите за дадена намена, видовме дека во најголем број случаи се соочуваме во правење компромиси при нивниот избор. Така, за подобрување на својствата на материјалите, науката за материјалите се насочила кон развивање нови материјали со подобрени својства од оние во основните три групи.

Со соодветни постапки на меѓусебно мешање на материјалите од основните групи може да се добијат т.н. **композитни материјали**, кои ги зајакнуваат позитивните својства на основните материјали. Развојот на овие материјали во последните децении е толку интензивен што овие материјали се категоризирани во групата на основните материјали.

Металните материјали се составени од еден или повеќе метални елементи (Fe, Al, Cu, Zn, Ti, Ni, Ag, Au итн.) и најчесто, во многу мало количество неметални елементи (C, N, O). Значи, техничките метали во суштина претставуваат легури. Најголемиот број метали по нивното добивање содржат одредено мало количество јаглерод кој потекнува од јаглеродниот редуцент кој се користи за редукција на металните оксиди до чисти метали, и метални примеси кои потекнуваат од суровината (рудата) од која се добиваат. Металите поседуваат голем број слободни електрони кои не се врзани за одреден атом, и повеќето својства може да се припишат токму на нив. Затоа, металите се многу добри електрични и топлински спроводници, непроѕирни се, а полираните метални површини имаат голема сјајност. Поседуваат голема јакост, тврдост и се деформабилни, поради што се главни конструкциски материјали. Тие се делат на железни и обоени метали.

Железните метали (англ. *ferrous metals*) се поделени врз основа на содржината на јаглерод во нив и може да бидат **челици** и **леани жезеза**. Челиците претставуваат легури на железото со јаглерод, со содржина од 0,02 до 2,11 %(wt.). Челиците поседуваат извонредни механички својства и се најмасовно користени конструкциски материјали. Тие може да бидат ниско или високојаглеродни, или, пак, ниско и високолегирани со други метали. Леаните жезеза се легури на железото со содржина на јаглерод поголема од 2,11 %(wt.). Нивните механички својства се доста послаби од челиците и нивната примена е многу намалена.

Обоените метали (англ. *nonferrous metals*) ги вклучуваат сите други остани метали и нивните легури. Најголемо техничко значење имаат алуминиумот, бакарот, никелот, цинкот, благородните метали (сребро, злато и платинските метали), хромот, а во поново време и титанот, волфрамот, ванадиумот и др. Тие поседуваат помала јакост и тврдост од железните метали, но се многу пожилави и деформабилни, а исто така, се многу подобри електрични и топлински споводници од челиците. Поради тоа и нивната примена е огромна во многу полиња од науката и инженерството.

Керамичките материјали претставуваат соединенија на металите и неметалите, при што најбројни се **оксидите**, а помалку бројни се **нитридите** и **карбидите**. Керамиките вклучуваат мноштво на традиционални и современи материјали. Традиционалните, кои се користат илјадници години наназад, се базираат на глина (Al_2O_3) од која се добива порцелан, цемент (CaO) и кварц (SiO_2). Современите вклучуваат материјали базирани на претходните, но со подобрени својства преку додавање одредени компоненти (ZrO , TiO_2 , Cr_2O_3) и/или со соодветни постапки на преработка, пред сè, термичка. Исто така, развиени се карбидни и нитридни керамички материјали. Волфрам карбидот (WC), титан карбидот (TiC), титан нитридот (TiN) и бор нитридот (BN) се исклучително јаки материјали со висока тврдост (блиски до онаа на најтврдиот материјал – дијамантот) и екстремно високи точки на топење, поради што се користат за изработка на алати за сечење метали и како абразиви.

Најголемиот дел керамики се **кристални**, додека оние базирани на кварц се **аморфни** (стакла). Со соодветен термички третман, стаклата може да кристализираат до одреден степен (30–60%), со што се добива нова подгрупа на керамичките материјали – **стакло-керамика**.

Керамичките материјали се изолатори и се многу поотпорни на високи температури и агресивни средини од металите и полимерите. Тие поседуваат голема јакост и тврдост, но се изразито крти и недеформабилни.

Полимерните материјали се високомолекуларни јаглеводородни соединенија кои се формираат со повеќекратно повторување на структурните единици, наречени мери. Атомите на мерите меѓусебно разменуваат електрони, при што се формираат многу големи молекули. Поли-

мерите содржат задолжително јаглерод и водород, а може да содржат и некој друг неметален елемент, како, на пример, азот (N), кислород (O) или хлор (Cl). Нив може да ги поделиме во три главни групи: термопластични, терморективни и еластомери.

Термопластичните полимери може да се подложат на повеќекратни циклуси на загревање и ладење, без притоа да се промени нивната молекуларна структура. Во термопластичните полимери спаѓаат полиетиленот (PE), полистиренот (PS), поливинил хлоридот (PVC) и најлонот. При ладење, претходно загреан полимер може да ја промени својата претходна молекуларна структура и да се трансформира во ригидна (крута) структура. Таквите полимери ги нарекуваме **терморективни**. Враќањето во првобитната структура не може да се изврши со термички третман, туку по друга постапка. Во оваа група полимери спаѓаат фенолите, аминсмолите и епоксидите. **Еластомерите** се полимери со исклучителни еластични својства, поради што и го добиле своето име. Во нив спаѓаат природната гума, неопренот, силиконот и полиуретанот.



Слика 1-5 *Шема на формирање композитни материјали*

Композитните материјали се категоризирани како посебна група на материјали, но тие се составени со мешање на претходните три типа на материјали. Основна цел на добивање на ваквите материјали е да се добие материјал со подобри својства од неговите конституенти. Најголемиот број композитни материјали претставуваат смеси на металните, керамичките и полимерните материјали (слика 1-5).

Тие може да бидат **природни**, како, на пример, волната и коските. Сепак, најголемиот број композитни материјали се резултат на човекот, поточно на науката и инженерството на материјалите, и се наречени **синтетички композити**. Основната компонента на композитот е наречена **матрица**, додека компонентата што ја додаваме во вид на честички или влакна во структурата на матрицата се нарекува **зајакнувач**. Така, на пример, со внесување стаклени влакна во полимерна матрица се добива полимер зајакнат со влакна (керамичко-полимерен композитен материјал); со внесување волфрам карбид (WC) во матрица од кобалт како врзивно средство се добива цементиран карбид (метално-керамички композит), кој се користи за изработка на алати за сечење.

Во поново време, со откривање на јаглородните наноматеријали (јаглородни наноцевки и графен), интензивно се изработуваат т.н. нанокompозити, т.е. полимери зајакнати со јаглородни наноструктури. Со воведувањето на јаглородните структури значително се подобрува јакоста и електричната спроводливост на полимерите. Современите сензорски материјали се базирани токму на ваквите композити.

Потреба за материјали во современиот живот

И покрај големиот подем и постигнувања во областа на развој на материјалите во последните години, сè уште постојат големи предизвици во рамките на науката за материјалите. Овие предизвици иницираат развој на уште пософистицирани материјали, но и разгледување на влијанието врз животната средина за време на нивното производство.

Производството на неконвенционални извори на енергија е голем предизвик во современата наука. Така, производството на нуклеарна енергија станува сè позначаен сегмент во светската енергетика. Тоа е проследено со низа проблеми, кои во најголем дел се поврзани со развој на нови материјали за конструкција на виталните објекти, од контејнерите за нуклеарно гориво, до објектите за складирање на радиоактивниот отпад. Исто така, значителна потрошувачка со енергија е поврзана со транспортот. Намалувањето на масата на превозните средства (автомобили, авиони, возови и др.) и порастот на работната температура на моторите ќе го зголемат искористувањето на горивата. Решавањето на овој проблем оди во правец на развој на нови високоцврсти конструкциски материјали за работа на повишени температури. Понатаму, сè поголема е потребата за изнаоѓање нови, економични извори

на енергија, како и за нивно ефективно користење. Голема улога во оваа насока имаат материјалите. Како пример можеме да ја наведеме директната претворба на соларната во електрична енергија. Соларните ќелии вклучуваат комплексни и скапи материјали, поради што постои потреба за нови поекономични материјали со висока ефективност за процесот на претворба на енергијата, за да се обезбеди одржлива технологија.

Квалитетот на животната средина зависи од способноста на човекот за контрола на квалитетот на воздухот и загадувањето на водите. Техниките на контрола на загадувањето користат различни материјали. Исто така, потребно е да се унапредат постапките за преработка и доработка на материјалите, за да се намали загадувањето на животната средина при нивно производство. Во процесот на добивање на некои материјали доаѓа до генерирање на отровни материји кои се испуштаат во природата, поради што е потребно да се проучи нивното штетно влијание врз животната средина, како и постапките за нивно минимизирање.

Табела 1-1 Времетраење на залихите (години) на рудите на некои метали кога би се експлоатирале без рециклирање

Метал	Години	Метал	Години	Метал	Години
Калај	14	Бакар	56	Железо	190
Олово	29	Манган	90	Хром	370
Цинк	38	Молибден	95	Алуминиум	375
Волфрам	55	Никел	105	Ванадиум	570

Најголемиот број материјали (метални и полимерни) се произведуваат од необновливи материјални ресурси (суровини). Тие постепено се исцрпуваат, поради што се наметнува потребата за откривање нови ресурси, но, пред сè, развивање нови материјали со подолг век на употреба и со можност за рециклирање по завршување на нивната употребна вредност. Така, на полето на производство на полимерите, но, пред сè, на металите, сè поголем удел во вкупното светско производство зазема секундарното производство (рециклирање).

Поглавје 1: Инженерство на материјалите

Во табела 1-1 се прикажани податоци (од крајот на деведесеттите години) за времетраење на залихите на рудните ресурси на некои метали.



Георгиус Агрикола
(Georgius Agricola)
1494 —1555

Германски научник – филозоф, хуманист, лекар, минералог и металург. Своето вистинско име Георг Бауер го латинизирал (гер. *Bauer* = lat. *Agricola* = мак. *Земјоделец*). Посебен акцент во неговото творештво има истражувањето на минералите, рудите и начините за нивна преработка. Постхумно, во 1556 година е издадена неговата збирка книги *De re metallica* („За природата на металите“) во 12 тома, која претставува систематска студија, класификација и методолошки водич за сите достапни факти и практични аспекти на рударството и металургијата. Тука за прв пат се споменува и производството на материјалите, воопшто. Поради тоа, се смета за татко на металургијата и пионер на науката за материјалите.

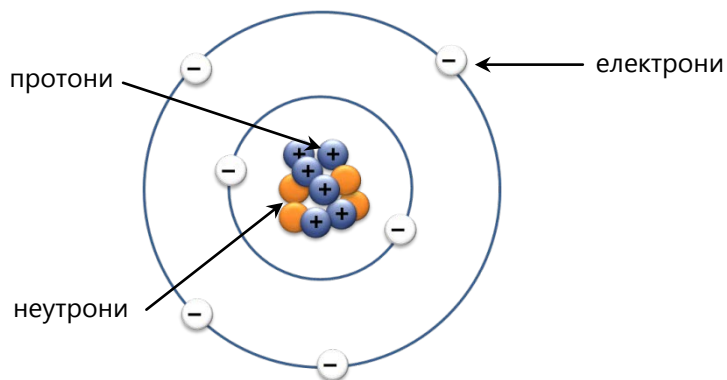
Поглавје 2: Атомска структура

Содржина:

- ✓ Градба на атомот
- ✓ Врски помеѓу атомите

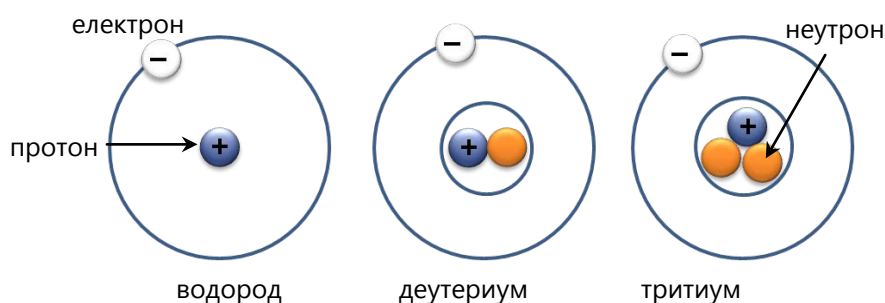
Градба на атомот

Атомот се состои од јадро кое се состои од **протони** (позитивно наелектризирани честички) и **неутрони** (електронеутрални честички), околу кое кружат **електрони** (негативно наелектризирани честички) по строго определени патеки (слика 2-1). Во јадрото е сконцентрирана скоро целата маса на атомот. Масата на протоните и неутроните е приближно иста, $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, а масата на електронот е доста помала, $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg. Атомот е електронеутрален, бидејќи се состои од ист број протони и електрони, кои содржат еднакво единечно спротивно наелектризирано количество електричество од $1,602 \cdot 10^{19}$ C.



Слика 2-1 Шематски приказ на атом (Боров модел)

Бројот на протони во атомското јадро е различен кај секој елемент и го определува **атомскиот број** (Z) на елементот. Вкупната маса на протоните и неутроните во јадрото ја определува атомската маса (A) на елементот. Секој елемент содржи точно определен број протони во јадрото, додека бројот на неутрони може да биде различен. Поради тоа, еден ист елемент може да покаже различна атомска маса. Ваквите атоми на еден ист елемент со различна атомска маса се нарекуваат **изотопи**. На слика 2-2 е прикажан пример со изотопите на водородот: водород, деутериум и тритиум. Атомот на водородот се состои само од протон и електрон, додека во јадрото на атомот на деутериумот и тритиумот, покрај еден протон има и еден, односно два неутрона.

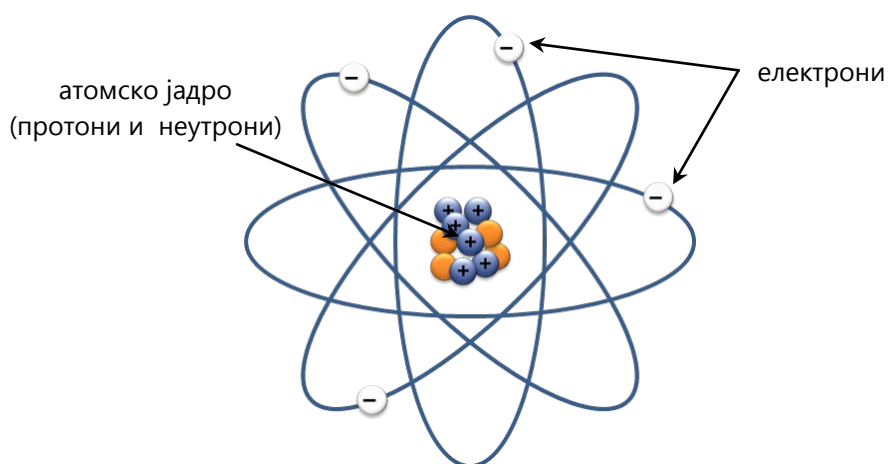


Слика 2-2 Изотопи на водородот

Бројот на атоми во 1 mol количество супстанција за кој било елемент е еднаков и изнесува $6,022 \cdot 10^{23}$, а се нарекува **Авогадров број**. Рековме дека електроните имаат занемарливо мала маса, која не влијаеше врз вкупната маса на атомот, но поради нивната голема брзина на движење околу атомското јадро поседуваат значително количество кинетичка енергија. За подобро разбирање и проучување на хемиските и физичките својства на материјалите, потребно е да се знае распоредот и начинот на движење на електроните околу атомското јадро. Овие појави не може да се објаснат со класичната механика, туку со принципите на **квантната механика**. Прв поедноставен модел на атомот базиран на концептот на квантната механика е **Боровиот модел**¹. Според него, електроните ротираат околу атомското јадро во дискретни орбитали (слика 2-1), и позицијата на секој електрон во својата орбитала е строго

¹ Моделот е наречен според данскиот физичар Нилс Бор (Niels Bohr), кој го предложил во 1913 година.

дефинирана. Понатаму, енергијата на електроните е квантифицирана, односно електроните имаат точно определени вредности на енергија. Недостатоците на Боровиот модел може да се надминат со т.н. **браново-механички модел**, според кој се смета дека електронот има карактеристики и на честичка и на бран. За разлика од Боровиот модел, според кој електронот е третиран како честичка која се движи по строго определена патека, кај овој модел се претпоставува дека електронот може да биде на различни локации околу јадрото. Со други зборови, позицијата на електронот се објаснува со електронски облак (слика 2-3), во кој електронот може да биде дистрибуиран (распореден) со одредена веројатност.



Слика 2-3 Браново-механички модел на атомот со електронски облак

Патеките на движење на електроните (орбиталите) може да бидат од кружни до изразито елиптични. Димензијата на најголемата патека ја одредува големината на дијаметарот на атомот. Нормално, тој е различен за различни елементи и е од ред големина од 10^{-10} m. Дијаметарот, пак, на атомското јадро е за околу 10^5 пати помал и изнесува околу $10 \cdot 10^{-10}$ m. Оддалеченоста на електронот од јадрото или поточно, димензиите на патеката по која се движат електроните ја одредува нивната енергија и врската со атомот. Колку е пооддалечен од јадрото, енергијата на електронот е поголема а врската со јадрото е послаба.

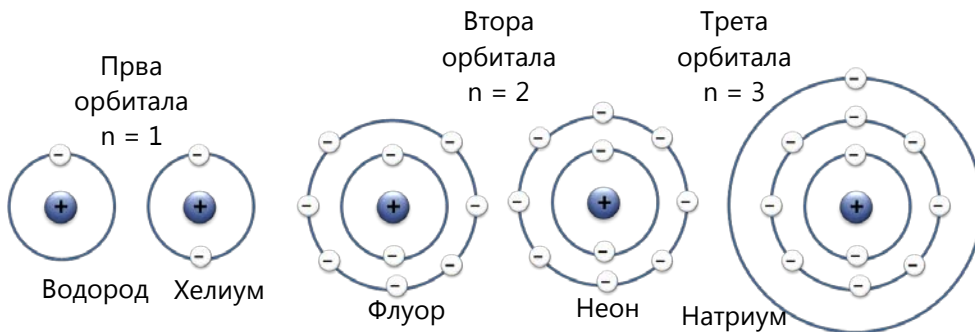
Во квантната механика секој електрон во атомот е просторно и енергетски определен со четири параметри, наречени **квантни броеви**. Обликот, големината и просторната ориентација на електронскиот об-

лак се определени со првите три квантни броја, додека со четвртиот е определено движењето на електронот околу својата сопствена оска.

Првиот квантен број n , се однесува на големината на електронските обвивки (англ. *electronic shells*) по кои се движат електроните, односно на просечната оддалеченост на електронот од атомското јадро. Редоследот на обвивките се означува со редни броеви (1, 2, 3, 4, 5, ...), или, пак, со големи латински букви (K, L, M, N, O, ...), кои одговараат на соодветните редни броеви. Покрај различната оддалеченост, различните електронски обвивки се карактеризираат и со различни енергетски нивоа и вкупен број на електрони. Максималниот број на електрони во една електронска обвивка се пресметува со равенството:

$$N = 2 \cdot n^2, \quad (2.1)$$

каде што N е максималниот број електрони во една електронска обвивка, а n е реден број на електронската обвивка. Така, во првата обвивка има само два електрона, во втората обвивка 8, во третата 18 итн.



Слика 2-4 Атомска структура на некои елементи [2]

На слика 2-4 е прикажан распоредот во соодветните електронски обвивки кај атоми на различни елементи. Водородот, флуорот и натриумот во надворешната електронска обвивка имаат помалку електрони од максималниот, пресметан по равенството (2.1). Бројот на електроните во надворешната електронска обвивка се нарекува **валентност**, а електроните – **валентни електрони**. Водородот и натриумот имаат по еден валентен електрон, а флуорот седум. Хелиумот и неонот содржат максимален број електрони во надворешната електронска обвивка ($n_{\text{He}} = 1, N_{\text{He}} = 2; n_{\text{Ne}} = 2, N_{\text{Ne}} = 8$).

Меѓутоа, сите електрони во една електронска обвивка не се наоѓаат на исто енергетско ниво, туку се делат на подобвивки (англ. *subshell*). **Вториот квантен број** се однесува на подобвивките. Ако со „ l “ го означиме бројот на подобвивки (потслоеве) во одредена електронска обвивка, а l може да има вредности 0, 1, 2..., тогаш максималниот број на електрони во еден подслој „ k “, се определува со равенството:

$$k = 2 \cdot (2 \cdot l + 1) \quad (2.2)$$

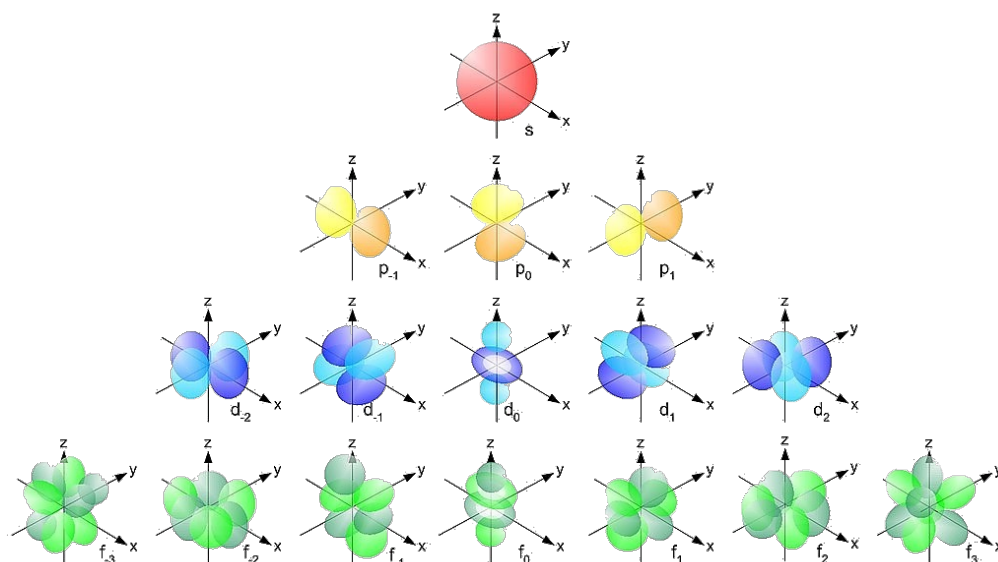
Потслоевите се означуваат и со мали букви: $s(0)$, $p(1)$, $d(2)$, $f(3)$, ... Распоредот на електроните во обвивките и подобвивките го определува местото на елементите во Периодичниот систем и се нарекува електронска конфигурација. Таа може да се напише така што редниот број на електронските обвивки се означува со арапски број, подобвивките со мали латински букви, а бројот на електроните во соодветната подобвивка како експонент. Во табела 2-1 е прикажана електронската конфигурација на елементите во Периодичниот систем од почеток (водородот) до крај на четвртата електронска обвивка, т.е. за K, L, M и N електронските обвивки.

Бројот на електронски орбитали за секоја подобвивка е определен со **третиот – магнетен квантен број** (m_l). Тој има целобројни вредности од $-l$ до $+l$, вклучувајќи ја и нулата. Кога $l = 0$, m_l има само една вредност, 0. Ова одговара на s подобвивката, која може да има само една орбитала. Понатаму, кога $l = 1$, m_l има вредност -1 , 0 и 1 и можни се три p орбитали. Исто така, може да се покаже дека d потслоевите имаат 5 орбитали, а f седум. Во отсуство на надворешно магнетно поле, сите орбитали во рамките на една подобвивка енергетски се идентични. Меѓутоа, при дејство на магнетно поле, орбиталите во потслоевите се разделени со мала разлика во енергиите. На слика 2-5 се прикажани различните облици и бројот орбиталите во различните подобвивки.

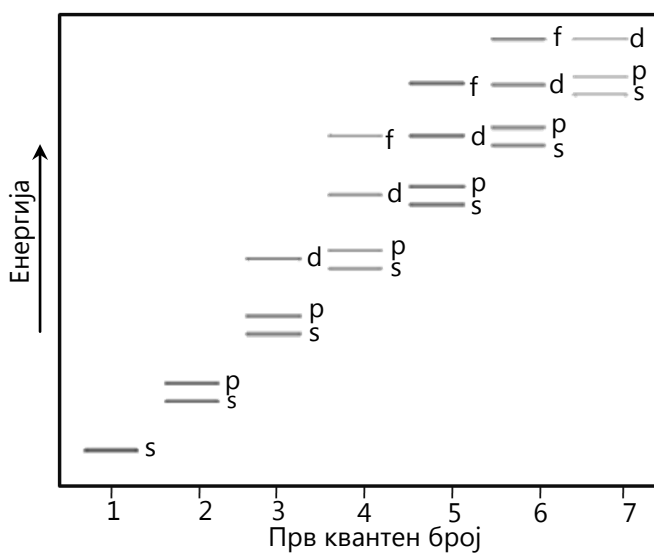
Покрај позицијата, електроните се разликуваат и по својата енергија. Електроните во пониските обвивки се појако врзани за атомското јадро, додека оние во надворешните обвивки можат да излезат со помала потрошувачка на енергија. Енергијата на електроните се изразува со електронволти ($1 \text{ eV} = 1,60217662 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

Табела 2-1 Електронска конфигурација на елементите

Атомски број	Елемент	Симбол	Електронска конфигурација
1	Водород	H	$1s^1$
2	Хелиум	He	$1s^2$
3	Литиум	Li	$1s^2 2s^1$
4	Берилиум	Be	$1s^2 2s^2$
5	Бор	B	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	Јаглерод	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	Азот	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	Кислород	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	Флуор	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Неон	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Натриум	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Магнезиум	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Алуминиум	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Силициум	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15	Фосфор	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16	Сулфур	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17	Хлор	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18	Аргон	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
19	Калиум	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
20	Калциум	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
21	Скандиум	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
22	Титан	Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
23	Ванадиум	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
24	Хром	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$
25	Манган	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
26	Железо	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
27	Кобалт	Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
28	Никел	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
29	Бакар	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$
30	Цинк	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
31	Галиум	Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
32	Германиум	Ge	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
33	Арсен	As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
34	Селен	Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
35	Бром	Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Криптон	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$



Слика 2-5 Облик и број на s , p , d и f -орбиталите [3]



Слика 2-6 Енергетско ниво на подобвивките [1]

Покрај позицијата, електроните се разликуваат и по својата енергија. Електроните во пониските обвивки се појакно врзани за атомското јадро, додека оние во надворешните обвивки можат да излезат со помала

потрошувачка на енергија. Енергијата на електроните се изразува со електронволти ($1 \text{ eV} = 1,60217662 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

Електронските обвивкии подобвивките се пополнуваат од најниското енергетско ниво кон повисоките, како што е прикажано на слика 2-6 и табела 2-1. Со доведување енергија однадвор, можни се различни појави зависно од количеството на предадена енергија на електроните во дадени обвивки. При мало количество предадена енергија електроните од надворешните обвивки се побудуваат (ексцитираат) и се качуваат на повисока орбитала која за нив е нестабилна. По кратко време, електроните се враќаат вопрвобитната орбитала и притоа испуштаат квант² енергија со одредена фреквенција, кој се дефинира со следното равенство:

$$E = h \cdot f \quad (2.3)$$

каде E е испуштениот квант енергија изразен во J , h е Планкова константа изразена во $J \cdot s$, а f е фреквенција изразена во s^{-1} .

Оваа појава се уочува како **светлост** со различна боја. Повисоките енергии одговараат на **ултравиолетовиот** дел одспектарот, додека пониските на **инфрацрвениот**.

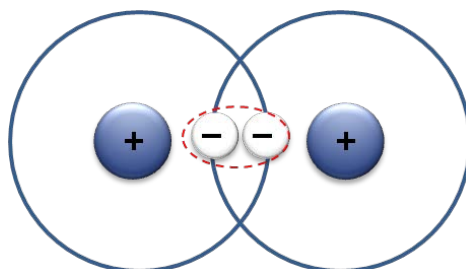
Со доведување поголемо количество енергија, може да се избие електрон од надворешната обвивка или, пак, да се вметне во неа. Оваа појава се нарекува **јонизација** на атомот, а притоа атомот веќе не е електронеутрален и преминува во **јон**. Со оддавање (губење) на електрон, атомот станува позитивен (**катјон**), а со примање електрон – негативен (**анјон**). Јонизацијата на атомите овозможува електрична спроводливост, бидејќи се добиваат слободни електрични полнежи.

Со доведување енергија на електроните од пониските обвивки и нивно префрлување во повисоките орбитали се добива значително поинтензивно зрачење со многу висока фреквенција. Тоа е познато како рендгенско зрачење.

² Најмало, неделиво количество енергија кое се јавува при преносот на енергија на елементарните честички на материјата.

Врски помеѓу атомите

Досега говоревме за градбата на атомот како индивидуална, основна градбена единица на материјалите. Меѓутоа, материјалите се состојат од огромен број атоми кои се поврзани помеѓу себе на различни начини, зависно од нивниот вид. Не само градбата на атомите, туку и начинот на нивното поврзување ги определува својствата на материјалите. Кога атомите се врзуваат помеѓу себе нивните електронски обвивки се слеаат во една целина. Врската од најмалку два атома формира **молекула** (види слика 2-7).



Слика 2-7 Водородна молекула изградена од два водородни атома

Силите на меѓусебно дејство помеѓу атомите имаат електромагнетна природа и може да бидат привлечни и одбивни. **Силите на одбивање**, како резултат на меѓусебното дејство на истородни полнежи, го спречуваат целосното соединување на атомите. Ова може да се уочи кога меѓусебно се приближуваат два атома со пополнети електронски обвивки. Колку растојанието помеѓу нив се намалува, силите на одбивање растат. **Силите на привлекување** се јавуваат поради меѓусебното дејство на непополнетите електронски обвивки, бидејќи атомите имаат тенденција да го пополнат недостатокот на атоми во нив со електрони од друг атом. Со оглед на тоа дека електронските обвивки кај различни атоми се разликуваат, и врските помеѓу атомите во различни соединенија (молекули) се различни. Начинот на врзување и типот на врските помеѓу атомите зависи, пред сè, од валентните електрони. Разликуваме две основни групи на врски:

- 1) **примарни**, со кои меѓусебно се врзуваат атомите во молекули и
- 2) **секундарни**, со кои меѓусебно се врзуваат молекулите.

Примарните врски се многу посилни од секундарните. Примарни врски се јонската (хетерополарна), ковалентната (хомополарна) и металната. Во секундарни врски спаѓаат водородната, диполната и Ван дер Валсовата.

Јонска врска

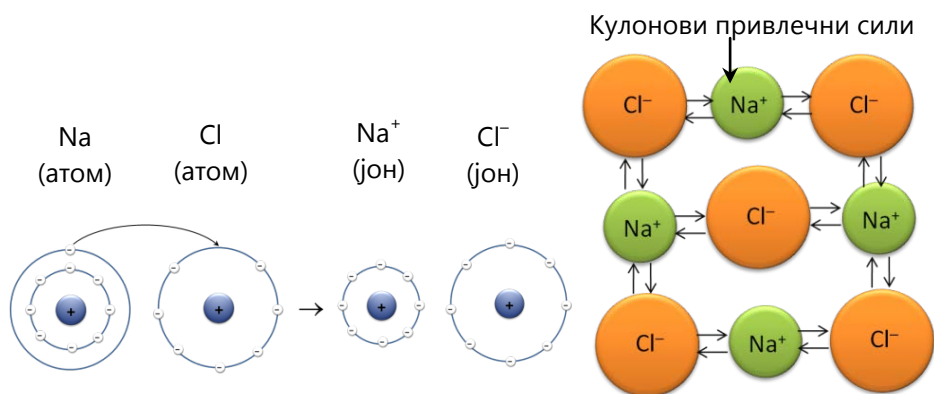
Јонската врска се формира помеѓу изразито електропозитивните (со по еден до два електрона во надворешната обвивка) и изразито електро-негативните (со по шест до седум електрони во надворешната обвивка) елементи (слика 2-8). Притоа, електропозитивиот многу лесно оддава електрон(и) и ја достигнува електронската конфигурација на благороден гас и преминува во катјон, додека електронегативниот го (ги) прима и, исто така, ја достигнува електронската конфигурација на благороден гас и преминува во анјон. Јонската врска е една од најсилните при врзување на атомите во молекули.

IA 1 H	IIA 2 He																																
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																										
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg																												

Слика 2-8 Распоред на елементите во Периодичниот систем кои градат јонска врска

Типичен пример за јонска врска се кристалите на готварската сол, NaCl (слика 2-9). Тврдиот кристал на NaCl е составен од јони Na⁺ и Cl⁻, а силната јонска врска го прави електронеутрален и термички стабилен. Со растворање на NaCl во вода или со загревање до растопување, доаѓа до дисоцијација (разложување) на јони Na⁺ и Cl⁻, кои во електрично поле се привлекуваат кон електродите со спротивен поларитет. Со ова се создава јонски електричен тек (спроводливост од втор ред), кој е проследен со растворање на материјата.

Поглавје 2: Атомска структура



Слика 2-9 Шематски приказ на јонска врска и кристал на NaCl [1,4]

Табела 2-2 Енергија на врзување ($E_{вр.}$) и точка на топење ($T_{топ.}$) на соединенија со различни типови врска

Јонска врска			Ковалентна врска		
Супст.	$E_{вр.}$ kJ·mol ⁻¹	$T_{топ.}$ °C	Супст.	$E_{вр.}$ kJ·mol ⁻¹	$T_{топ.}$ °C
NaCl	640	801	Cl ₂	121	-102
LiF	850	848	Si	450	1410
MgO	1000	2800	C(диј.)	713	>3550
CaF ₂	1548	1418	SiC	1230	2830

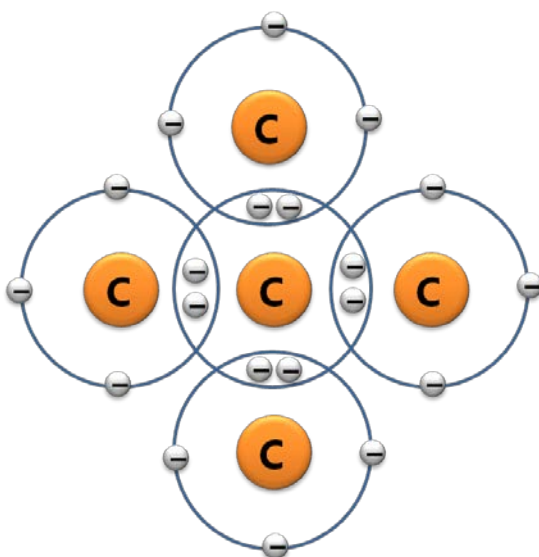
Метална врска			Водороднаврска		
Супст.	$E_{вр.}$ kJ·mol ⁻¹	$T_{топ.}$ °C	Супст.	$E_{вр.}$ kJ·mol ⁻¹	$T_{топ.}$ °C
Al	330	660	HF	29	-83
Ag	285	962	NH ₃	35	-78
W	850	3414	H ₂ O	51	0

Енергиите на јонската врска се движат од 600 до 1500 J·mol⁻¹ (табела 2-2), поради што јонските соединенија имаат релативно високи точки на топење. Покрај соединенијата наведени во табела 2-2, јонската врска е карактеристична за поголемиот дел од керамичките материјали, пора-

ди што се карактеризираат со висока тврдост и кртост, како и со слаба електрична и термичка спроводливост (изолатори).

Ковалентна врска

Ковалентната врска се формира помеѓу атоми на исти или различни елементи (електронегативни, од IV до VII група во Периодичниот систем), чија надворешна електронска обвивка не е целосно пополнета со електрони. Така, атомите меѓусебно си „позајмуваат“ електрони. На тој начин се постигнува пополнетоста на надворешната обвивка со формирање на т.н. **електронски парови**.



Слика 2-10 Шематски приказ на ковалентна врска и кристал на дијамантот

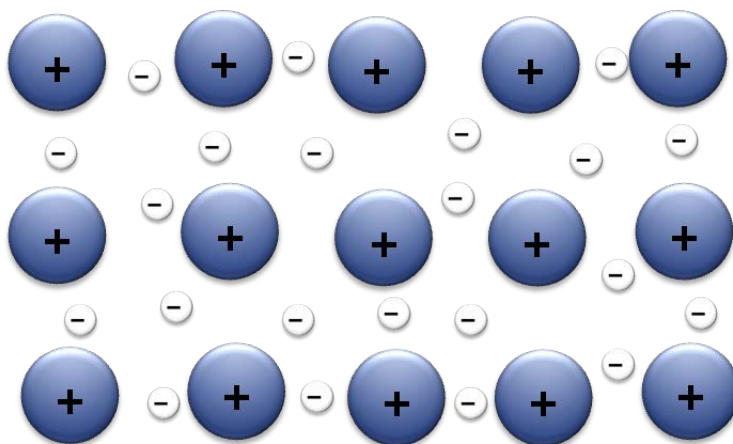
Водородната молекула, што беше прикажана на слика 2-7, се формира токму на овој начин. Најголемиот број јаглеродороди се формираат со ковалентна врска помеѓу јаглеродните и водородните атоми. Друг пример за формирање ковалентна врска е дијамантот (слика 2-10).

Ковалентните врски може да бидат многу силни, во одредени случаи и посилни од јонската, а во некои случаи многу слаби. На пример, кај дијамантот таа е многу силна (табела 2-2), поради што тој има екстремно висока точка на топење од 3550 °C и е најтврд материјал. Од друга страна, кај бизмутот врската е многу слаба и тој се топи на само 270 °C.

Механичките својства на материјалите со ковалентна врска варираат зависно од јачината на ковалентната врска и може да бидат многу силни и многу слаби. Едни може да бидат многу крти, а други многу жилави (значителна пластична деформација пред лом). Бидејќи електроните во ковалентните врски се многу цврсто врзани за атомите, материјалите со ковалентна врска не се електрични спроводници, туку изолатори, или во одредени случаи полупроводници.

Метална врска

Металите се во принцип електропозитивни елементи кои имаат малку електрони во надворешната електронска обвивка и лесно ги испуштаат. Позитивните јони кај металите се распоредени на одредени растојанија на правилен начин. Слободните електрони се преместуваат од јон до јон, при што создаваат т.н. „електронски облак“ или „електронски гас“. Тие овозможуваат електричен тек во металот, под дејство на електрични и топлински полиња. Растојанието помеѓу атомите во металот е резултат на рамнотежните привлечни и одбивни сили помеѓу електроните и позитивните јони. Овие сили се прикажани на слика 2-11.

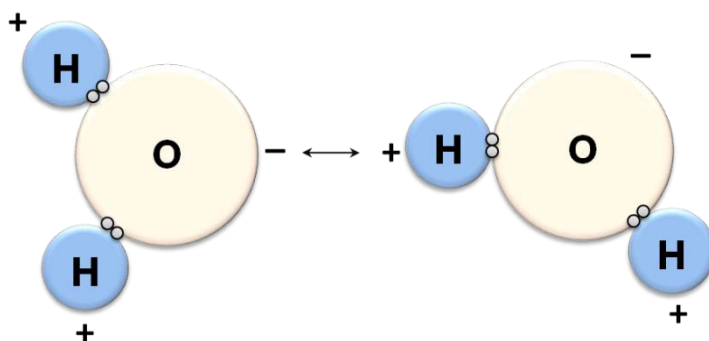


Слика 2-11 Шематски приказ на метална врска [1,4]

Меѓусебното поместување на атомите со лизгање не ја нарушува металната врска, бидејќи електроните не ги разликуваат „своите“ атоми (јони) од останатите. Така, металната врска постојано се одржува. Ваквата врска овозможува значителна еластична и пластична деформација на металот.

Водородна врска

Водородната врска се јавува помеѓу молекули во кои атомите на водородот (H) се врзани со атоми на најелектронегативните елементи, на пр., флуорот (F), кислородот (O) или азотот (N) (слика 2-12).



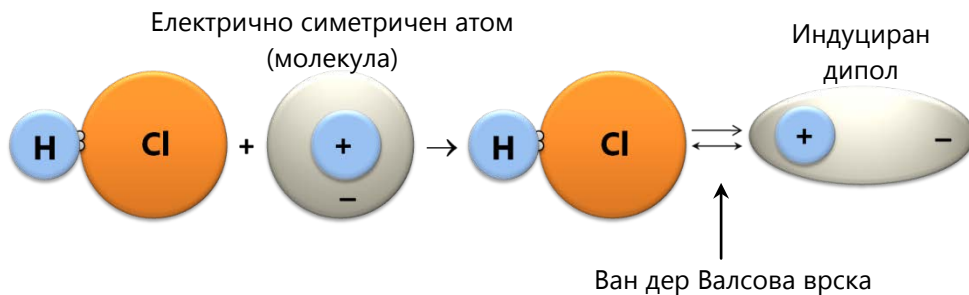
Слика 2-12 Шематски приказ на водородна врска кај водата [4]

Исто така, таа се јавува и кај водата и полимерните материјали. Водородниот атом кај полимерите наизменично се врзува со атомите на електронегативните елементи и така се постигнува целосна пополнотост на надворешната електронска обвивка.

Водородната врска е послаба од металната. При загревање или при зрачење со ултравиолетово, а особено со јонизирачко, водородната врска се распаѓа. Со ова може да се објасни осетливоста на полимерите на повишена температура или зрачење, при што се нарушуваат нивните својства.

Ван дер Валсова врска

Оваа врска настанува поради диполните привлечни сили помеѓу молекулите. Таа е многу слаба и може да ја разбијат и малите топлински вибрации на атомите. Ваков тип на врски имакај течните инертни гасови (He, Ar, Ne) и кај молекулските гасови. Неутралниот атом станува дипол поради случајната флукуација на положбата на електроните на останатите атоми, па доаѓа до повремена врска помеѓу диполите, како што е прикажано на слика 2-13.



Слика 2-13 Шематски приказ на формирање диполи и Ван дер Валсова врска [1]



Нилс Бор
(Niels Bohr)
1885 —1962

Дански физичар, еден од најзначајните во толкувањето на атомската структура и квантната теорија, за која му е доделена Нобелова награда по физика во 1922 година. Тој, исто така, е и филозоф и промотор на научните истражувања. Го создал познатиот **Боров модел на атомот**, во кој енергетските слоеви (орбити) на електроните во кои електроните кружат околку атомско јадро се одвоени, но имаат способност да преминуваат од еден енергетски слој во друг. Исто така, вовел „модел на капка“ за атомското јадро, кој е многу важен за објаснување на нуклеарните процеси.

Поглавје 3: Структура

Содржина:

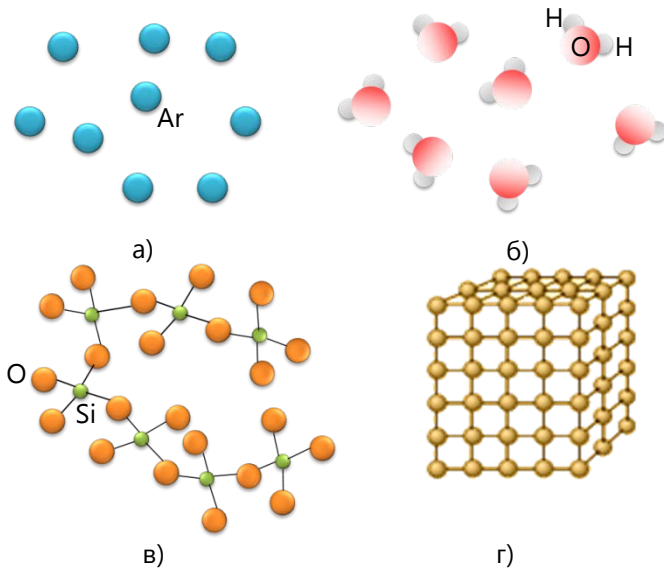
- ✓ Распореденост на атомите во материјалите
- ✓ Аморфна структура
- ✓ Структура на течни кристали
- ✓ Кристална структура
- ✓ Насоченост на својствата на материјалите
- ✓ Грешки во кристалната структура

Распореденост на атомите во материјалите

Во претходното поглавје беа разгледани различните типови врски помеѓу атомите/молекулите, кои беа определени од електронската структура на индивидуалните атоми. Во ова поглавје ќе го разгледаме следното ниво на структурата – распоредувањето на атомите во материјалите, пред сè, во тврда состојба. Имено, кај различните агрегатни состојби на материјата имаме различно распоредување на атомите. На слика 3-1 е прикажано распоредувањето на атомите во различни видови материја.

На слика 3-1a е прикажан распоредот на атомите кај инертните гасови (во случајов аргон, Ar). Како што може да се види, атомите немаат правилен распоред, односно се хаотично распоредени во просторот што го зафаќаат. Ваквиот **хаотичен распоред** е карактеристичен за гасната состојба на материјата и е присутен скоро кај сите гасови.

Кај водената пара, иако е во гасна состојба, молекулите покажуваат среденост на многу кратки растојанија (слика 3-1б), иако од аспект на целиот простор што го зафаќа среденоста, сепак, е хаотична.



Слика 3-1 Нивоа на распоред на атомите во материјата [4]

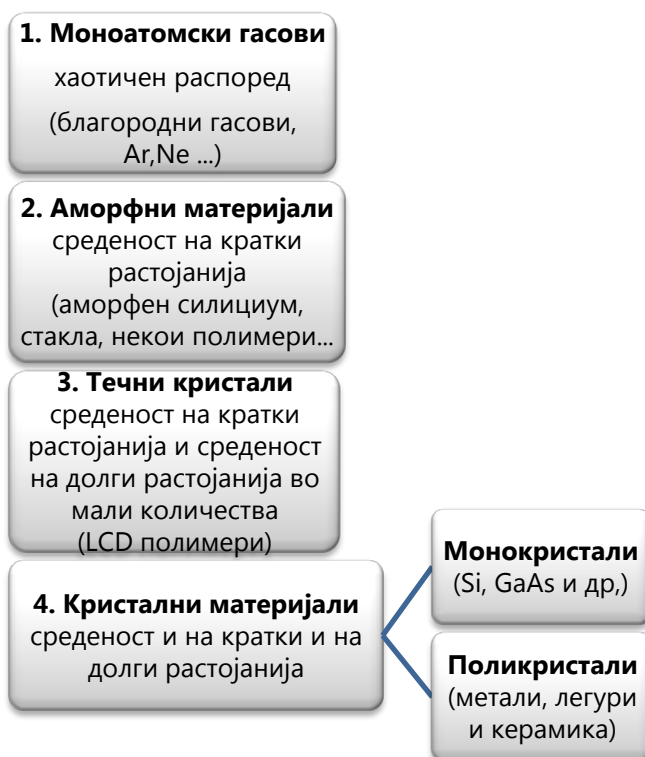
Некои материјали имаат структура со **среденост на атомите на кратки растојанија**, ако средениот распоред на атомите се протега само до најблиските соседни атоми ($1\div 10 \text{ \AA}$). Ваквата структура уште се нарекува и **аморфна**. Среденоста на кратки растојанија е карактеристична за одреден број цврсти материјали, како што е, на пример, силикатното стакло (слика 3-1в) и други видови стакла. Воопшто, терминот стакла се однесува на цврста материја, чиј распоред на атомите е среден на кратки растојанија. Така, металите³ кои имаат среденост на атомите на мали растојанија се нарекуваат метални стакла. Исто така, многу полимери покажуваат структура со среденост на кратки растојанија, слична на онаа на стаклото.

На слика 3-1г е прикажана **среденост на атомите на долги растојанија** во т.н. **кристална структура**. Растојанијата на кои може да се сретне висока среденост на атомите, може да бидат од над 100 nm до неколку cm. Ваквата структура може да се сретне кај најголемиот број

³ Најголемиот број метали имаат среденост на атомите на големи растојанија, т.е. изразито средена кристална структура.

метали, легури, кај многу керамички материјали и некои видови полимерни материјали.

Зависно од среденоста на атомите во материјата и структурата која ја формираат притоа, материјалите може да ги поделиме во неколку групи, како што е прикажано на слика 3-2.



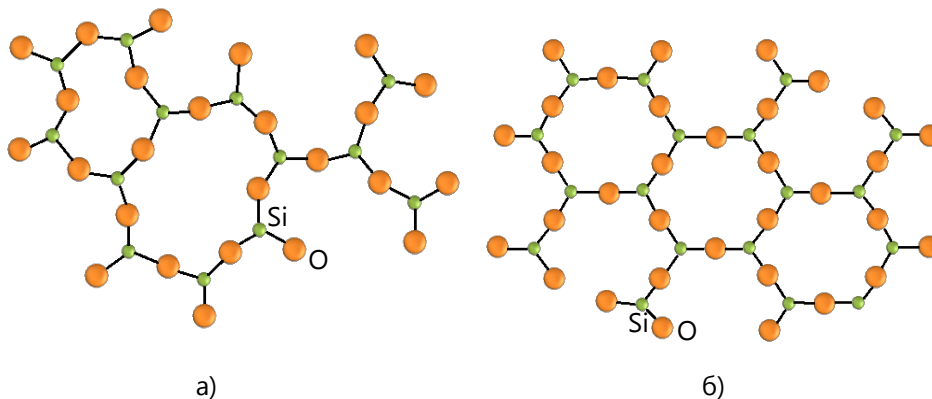
Слика 3-2 Поделба на материјалите според структурата

Аморфна структура

Структурата кај некои материјали, во која атомите се средени само на кратки растојанија, се нарекува **аморфна** (ст.грч. *amorfos*, без облик, без форма). Генерално, секој материјал тежи да формира структура која ќе одговара на неговата максимална термодинамичка стабилност. Аморфната структура се создава кога, од една или од друга причина, кинетиката на процесот по кој се создава материјалот не дозволува правилен и периодичен распоред на неговите составни компоненти – атомите или молекулите. На пример, при ладење на претходно загреан,

растопен материјал, кај некои материјали при стврднувањето, термодинамичка стабилна состојба може да биде безличната, аморфна структура. Ако при формирање на материјалот добиената аморфна структура нема максимална термодинамичка стабилност, тој материјал се нарекува **квазиаморфен** и има тенденција при загревање да кристализира.

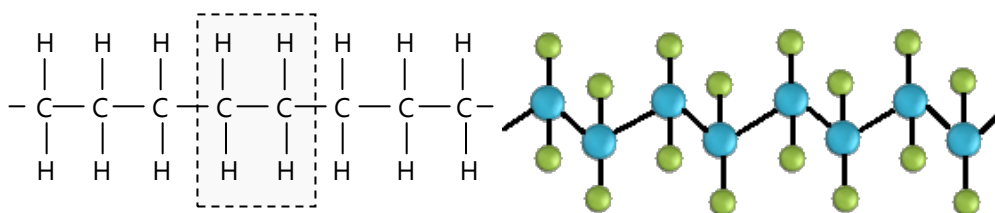
Најкарактеристични примери со кои може да се илустрира аморфната структура се стаклата и полимерите. Во наједноставен случај, аморфната структура претставува неправилно обликувана мрежа, чии компоненти претставуваат атоми (кај стаклата) или асиметрични молекули – мономери (кај полимерите) распоредени во синџири. Кај стаклото (SiO_2) основната градбена единица претставува тетраедар во кој еден силициумов атом е опкружен со четири атоми на кислород (SiO_4^{4-}). Овие тетраедри може да се поврзани помеѓу себе по темињата, рабовите или површините, градејќи синџири, кои немаат периодично поврзување, што ја прави нивната структура аморфна (слика 3-3а). За споредба, кај кварцот, кој има ист хемиски состав како стаклото (SiO_2), тетраедрите се поврзани по строго определен распоред на долги растојанија, односно формираат кристална структура.



Слика 3-3 Структура на SiO_2 : а) стакло (аморфна); б) кварц (кристална) [1]

Кај полимерите (слика 3-4) основата на веригата ја сочинуваат јаглеродните атоми, кои на слободните (валентни) места се поврзуваат со други (најчесто водородни) атоми. На овој начин се формираат вериги

со неправилен облик, кои може силно да се растегнуваат а да не дојде до прекин на врските.



Слика 3-4 Аморфна верижна структура кај полимерите

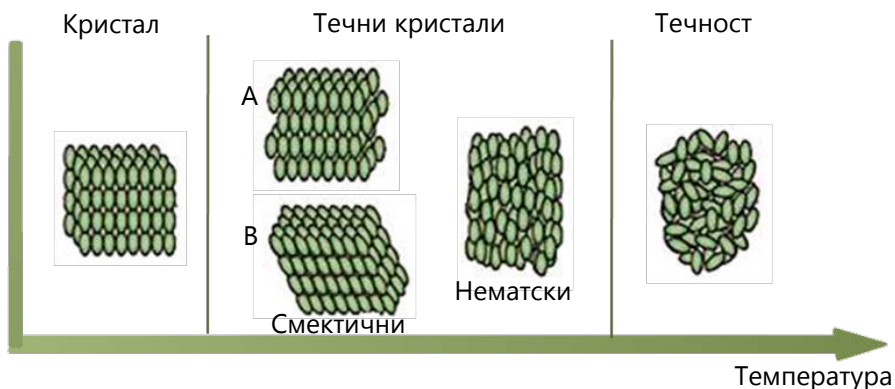
Основна карактеристика која ги разликува аморфната од кристалната структура беше распоредот на атомите во внатрешната градба на материјалите. Покрај ова, постои уште едно тесно поврзано својство кое суштински ги разликува овие две структури – термичкото однесување (термичко ширење и точка на премин во течна состојба). Оваа разлика подетално ќе биде објаснета во поглавје 6, во кое се зборува за својствата на материјалите.

Структура на течни кристали

Течните кристали најчесто се полимерни материјали кои имаат аморфна структура, слична на течностите, но во присуство на електрично поле или припромена на температурата одредени полимерни молекули се порамнуваат и формираат мали подрачја со правилен распоред, т.е. кристална структура. Поради тоа и го добиле името **течни кристали**. Основната поделба на течните кристали е на термотропни и лиотропни.

Термотропните егзистираат во одреден температурен интервал. Зависно од температурниот интервал на егзистирање, тие може да бидат нематски и смектични (слика 3-5). Кај **нематскитетечни кристали** атомите се групираат во нишки, поради што и го добиле своето име (ст.грч. *nema*, нишка). Имаат флуидност слична на онаа на течностите, но може лесно да бидат групирани во нишки под дејство на надворешно магнетно или електрично поле. Овие течни кристали имаат исклучителни оптички својства, поради што се користат за т.н. *LCD* екрани (англ. *liquid crystal displays*). **Смектичните течни кристали** се јавуваат на пониски температури од нематичните. Тие формираат фино дефи-

нирани слоеви кои се редат еден над друг, слично како кај сапуните. Постојат многу различни смектични фази, кои се карактеризираат со различна просторна ориентација. На слика 3-4 се прикажани два типа А и В смектични фази, со ориентираност нормална на слоевите (А) и со ориентираност под различен агол на слоевите (В).



Слика 3-5 Различни видови течни кристали во зависност од температурата

Лиотропните течни кристали се состојат од две или повеќе компоненти кои покажуваат кристални својства во одреден концентрациски опсег. Кај лиотропните фази, молекулите на едната компонента која се однесува како растворувач го исполнуваат просторот околу останатите и обезбедуваат флуидност на системот. За разлика од термотропните, лиотропните поседуваат уште еден степен на слобода (промена на концентрацијата), што овозможува формирање мноштво на фази со различен состав.

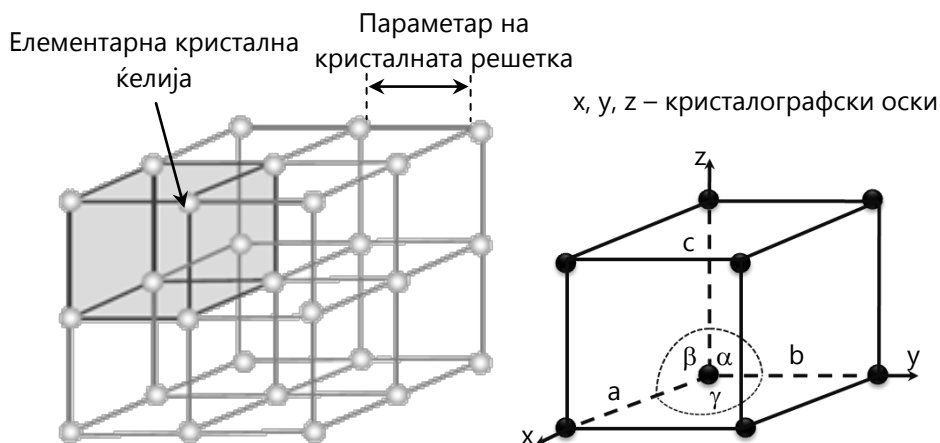
Освен кај полимерите, течни кристали може да се сретнат и меѓу неорганските соединенија. Такви може да бидат оние со ниска точка на топење, како на, пример, $ZnCl_2$, кој има тетраедарска структура и лесно може да формира стакло. Исто така, V_2O_5 во вишок на вода (растворувач) формира лиотропни течни кристали.

Кристална структура

Структурата во која атомите се сместени во одредена матрица (тро, и поретко дво или едnodимензионална) која периодично се повторува на долги растојанија (од 10 nm до cm) се нарекува **кристална структура**.

ра. Матрицата во која атомите се поврзани со своите најблиски соседни атоми претставува основна градбена единица на кристалната структура и се нарекува **елементарна кристална ќелија**. Најголемиот број материјали во природата и оние создадени од човекот (вештачки материјали) имаат кристална структура. Кристалната структура може да варира од доста едноставни елементарни кристалографски форми (кај металите) до доста сложени (кај керамичките и полимерните материјали). Мноштво од елементарни ќелии геометриски правилно се поврзуваат во просторот, градејќи **кристална решетка**, односно **кристал** (слика 3-6). Нека во внатрешноста на кристалот замислиме координатен систем, а долж секоја оска распоредени атоми. Овие оски ги нарекуваме кристалографски оски. Меѓусебното растојание помеѓу атомите во решетката се нарекува параметар на елементарната ќелија или **параметар на кристалната решетка**, и има ред величина од 1 Å (Ангстрем, 10^{-10} m). Параметарот има константна вредност долж поедина кристална оска, но за различни оски може да биде и различен. Параметарот на решетката зависи од големината на атомите и е различен за различни елементи или соединенија.

Со спојување на линиите на сите центри на атомите во кристалот се добива просторна мрежа, односно кристална решетка. Заради прегледност не се црта целата мрежа на кристалот, туку само еден елемент, кој се добива со поврзување на најблиските јони. Овој елемент е, всушност, елементарната кристална ќелија (слика 3-6).



Слика 3-6 Дефинирање кристална решетка

IV. Ромбоедарска

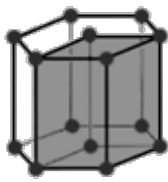


$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

10. проста

V. Хексагонална



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

11. базично центрирана

VI. Моноклинична



$$a \neq b \neq c$$

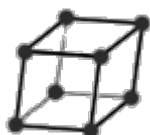
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

12. проста

13. базично центрирана

VII. Триклинична



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

14. проста

Слика 3-7 Различни видови елементарни кристални ќелии

Распоредот (пакувањето) на атомите во кристалните решетки може да биде различен. Ако атомите се распоредени само по темињата на елементарната ќелија, станува збор за проста решетка (П). На слика 3-7 може да се види дека сите видови елементарни ќелии може да бидат прости. Ако покрај на рабовите има сместено еден атом во внатрешноста на елементарната ќелија, станува збор за волуменски центрирана кристална решетка (ВЦ). Во согласност со слика 3-7, волуменски центрирана решетка може да биде кубната, тетрагоналната и орторомбичната. Друг вид на пакување на атомите може да биде по сите рабови и по страните на елементарната ќелија. Ваквата решетка се нарекува површински центрирана (ПЦ) и вакво пакување може да се сретне кај кубната и орторомбичната кристална решетка. На крај, покрај на рабовите, атомите може да бидат сместени на две спротивни основи (базиси) на елементарните ќелии и ваквата решетка се нарекува базично центрирана (БЦ). Базично центрирана може да биде орторомбичната, хексагоналната и моноклиничната.

Element	Crystal Structure
H	Hexagonal
He	Hexagonal
Li	Cubic (П)
Be	Hexagonal
Na	Cubic (П)
Mg	Hexagonal
B	Orthorhombic (П)
C	Hexagonal
N	Orthorhombic (П)
O	Orthorhombic (П)
F	Orthorhombic (П)
Ne	Cubic (ПЦ)
Al	Cubic (ПЦ)
Si	Cubic (ПЦ)
P	Orthorhombic (П)
S	Orthorhombic (П)
Cl	Orthorhombic (П)
Ar	Cubic (ПЦ)
K	Cubic (П)
Ca	Orthorhombic (П)
Sc	Hexagonal
Ti	Hexagonal
V	Orthorhombic (П)
Cr	Orthorhombic (П)
Mn	Orthorhombic (П)
Fe	Orthorhombic (П)
Co	Orthorhombic (П)
Ni	Orthorhombic (П)
Cu	Orthorhombic (П)
Zn	Orthorhombic (П)
Ga	Orthorhombic (П)
Ge	Cubic (ПЦ)
As	Orthorhombic (П)
Se	Orthorhombic (П)
Br	Orthorhombic (П)
Kr	Cubic (ПЦ)
Rb	Cubic (П)
Sr	Orthorhombic (П)
Y	Hexagonal
Zr	Orthorhombic (П)
Nb	Orthorhombic (П)
Mo	Orthorhombic (П)
Tc	Orthorhombic (П)
Ru	Orthorhombic (П)
Rh	Orthorhombic (П)
Pd	Orthorhombic (П)
Ag	Orthorhombic (П)
Cd	Orthorhombic (П)
In	Orthorhombic (П)
Sn	Orthorhombic (П)
Sb	Orthorhombic (П)
Te	Orthorhombic (П)
I	Orthorhombic (П)
Xe	Cubic (ПЦ)
Cs	Cubic (П)
Ba	Orthorhombic (П)
Hf	Orthorhombic (П)
Ta	Orthorhombic (П)
W	Orthorhombic (П)
Re	Orthorhombic (П)
Os	Orthorhombic (П)
Ir	Orthorhombic (П)
Pt	Orthorhombic (П)
Au	Orthorhombic (П)
Hg	Orthorhombic (П)
Tl	Orthorhombic (П)
Pb	Orthorhombic (П)
Bi	Orthorhombic (П)
Po	Orthorhombic (П)
At	Orthorhombic (П)
Rn	Cubic (ПЦ)
Fr	Cubic (П)
Ra	Orthorhombic (П)
Rf	Hexagonal
Db	Hexagonal
Sg	Hexagonal
Bh	Hexagonal
Hs	Hexagonal
Mt	Hexagonal
Uun	Hexagonal
Uuu	Hexagonal
Uub	Hexagonal
Uut	Hexagonal
Uuq	Hexagonal
Uup	Hexagonal
Uuh	Hexagonal
Uus	Hexagonal
Uuo	Hexagonal
La	Hexagonal
Ce	Orthorhombic (П)
Pr	Hexagonal
Nd	Hexagonal
Pm	Orthorhombic (П)
Sm	Orthorhombic (П)
Eu	Orthorhombic (П)
Gd	Orthorhombic (П)
Tb	Hexagonal
Dy	Hexagonal
Ho	Hexagonal
Er	Hexagonal
Tm	Hexagonal
Yb	Orthorhombic (П)
Lu	Hexagonal
Ac	Orthorhombic (П)
Th	Orthorhombic (П)
Pa	Orthorhombic (П)
U	Orthorhombic (П)
Np	Orthorhombic (П)
Pu	Orthorhombic (П)
Am	Hexagonal
Cm	Hexagonal
Bk	Hexagonal
Cf	Hexagonal
Es	Hexagonal
Fm	Hexagonal
Md	Hexagonal
No	Hexagonal
Lr	Hexagonal

Слика 3-8 Елементарни кристални ќелии на елементите во Периодичниот систем [5]

На слика 3-8 се прикажани елементарните кристални решетки (ќелии) на сите елементи во Периодичниот систем. Наједноставна и најрас-

пространета кристална решетка е кубната, која може да биде проста (ПК), волуменски центрирана (ВЦК) и површински центрирана (ПЦК).

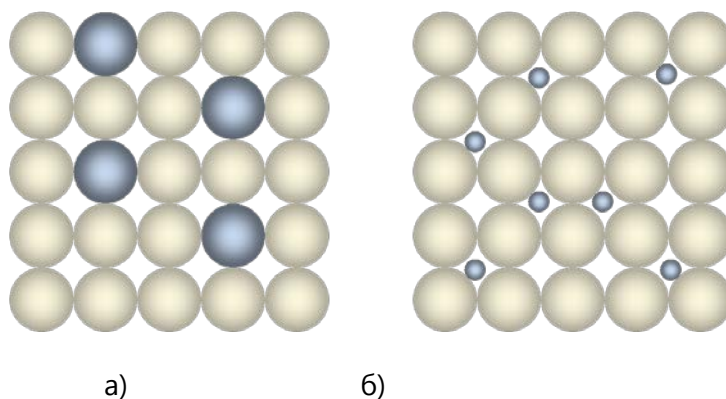
Вкупниот број атоми (N) во една кубна елементарна ќелија се определува со собирање на припадните делови на атомите во ќелијата, бидејќи еден атом може да го делат неколку елементарни ќелии, и се пресметува по равенството:

$$N = N_{\text{вн.}} + \frac{N_{\text{повр.}}}{2} + \frac{N_{\text{тем.}}}{8} \quad (3.1)$$

каде што $N_{\text{вн.}}$ е бројот на атоми во внатрешноста на елементарната ќелија, $N_{\text{повр.}}$ е бројот на атоми на страните на ќелијата и $N_{\text{тем.}}$ е број на атомите на темињата на елементарната ќелија. Еден атом сместен на страните на ќелијата припаѓа истовремено на две елементарни ќелии и затоа во вториот член на равенството (3.1) бројот на површинските атоми се дели со два. Еден атом, пак, сместен на темето на кристалната решетка, припаѓа истовремено на осум елементарни ќелии изатоа во третиот член на равенството (3.1) бројот на атоми во темињата се дели со осум. Во согласност со равенството (3.1) бројот на атоми во проста кубна решетка е 1, во површински центрирана кубна решетка е 4, а во волуменски центрирана кубна решетка е 2. Значи, површинската кубна решетка има најгусто пакување, па затоа и металите кои поседуваат ПЦК имаат поголема густина од оние со ВЦК и ПК.

Кристалната решетка може да биде изградена од атоми на еден елемент, но има случаи кога содржи атоми на еден или повеќе елементи во помало или поголемо количество. Така, на пример, техничките метали во себе секогаш содржат повеќе метални и неметални примеси во мали количества, чии атоми се сместени во нивната кристална решетка на различен начин. Легурите (бинарни, тернарни итн.), содржат атоми на два, три или повеќе метали во поголемо количество. Но, и тие може да имаат примеси. Атомите на легирните елементи во легурата, како и металните примеси во техничките метали, може да бидат сместени на атомските места, како што е прикажано на сл. 3-9а или, пак, во просторот помеѓу атомите (сл. 3-9б). Во првиот случај, кога туѓите атоми се сместуваат на атомските места наместо матичните атоми станува збор за **супституциски мешани кристали** или **супституциски цврсти раствори**. Замената на матичниот атом со друг (супституција) е возможна ако пречниците на атомите не се разликуваат повеќе од 15%. Во

вториот случај, кога атомите на примесите се сместуваат во меѓуатомскиот простор, станува збор за **интерстициски кристали**. Атомите може да се сместат во меѓуатомскиот простор само ако нивните димензии се многу помали од матичните атоми. На овој начин се сместуваат неметалните атоми (C, N, P и сл.) во метална кристална решетка.



Слика 3-9 а) супституциски и б) интерстициски распоред на туѓи атоми во кристалната решетка на матичен елемент

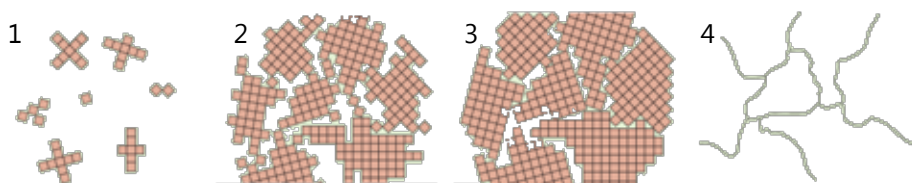
Некои материјали може да имаат повеќе кристални структури и оваа појава се нарекува **полиморфизам**. Кај елементите, истата појава се нарекува **алотропија**, а кристалните фази што може да ги покажат – **алотропски модификации**. Така, на пример, SiO_2 има дури 13 различни полиморфни кристални структури (α -кварц - орторомбична, β -кварц - хексагонална, α -кристобалит - тетрагонална, α -кристобалит - кубна итн.), а може да се појави и како аморфен (стакло). Железото, исто така, има неколку алотропски модификации: α -железо (ферит) со волуменски центрирана кубна решетка и феромагнетни својства, β -железо со иста кристална структура но со парамагнетни својства, γ -железо (аустенит) со површински центрирана кубна решетка и δ -железо (δ -ферит) со волуменски центрирана кубна решетка. δ -феритот се разликува од α -феритот во тоа што поради повисоката температура на егзистирање има поголеми меѓуатомски растојанија, односно параметар на решетката.

Досега говоревме за елементарната кристална градба на материјалите, од елементарна кристална ќелија до формирање кристал. Понатаму, зависно од уреденоста на кристалите, кристалната структура кај мате-

ријалите може да се уреди како монокристал или поликристална структура.

Кога кај кристален материјал периодичноста на среденоста на атомите се повторува идеално, без прекин низ целиот примерок, станува збор за **монокристал**. Сите елементарни ќелии се поврзани на ист начин и со иста ориентација. Растот на монокристалите е отежнат, бидејќи околината треба внимателно да се контролира. Монокристалите се многу важни кај современите технологии, особено кај електронските микрочипови, кај кои се применуваат монокристали на силициумот или други полупроводници.

Најголемиот број материјали се составени од голем број мали кристали (кристални зрна). Ваквата структура се нарекува **поликристална структура**. Различните фази во формирањето поликристална структура од течен растоп се прикажани на слика 3-10.



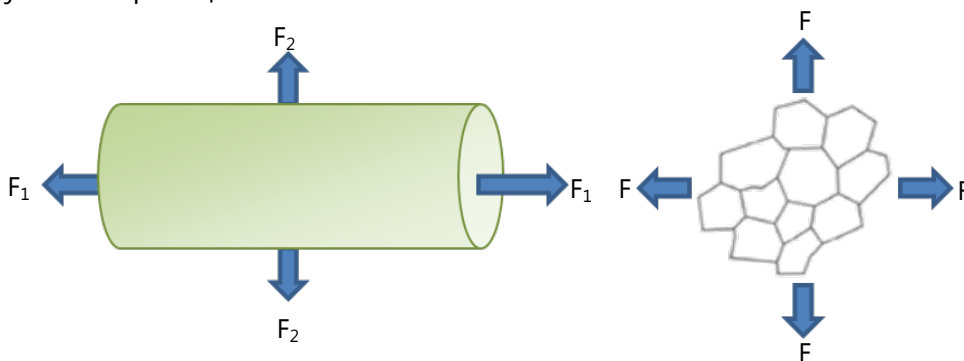
Слика 3-10 Различни фази при оцврстување на поликристалните материјали [1]

На почетокот (1), на различни места се формираат нуклеуси (зародиши) со различна ориентација. Понатаму, зародишите растат (2) во кристали (зрна) за сметка на атомите што доаѓаат од растопената (течна) фаза. Може да се види меѓусебна опструкција на зрната кога се доближуваат помеѓу себе. По оцврстувањето (3) кристалните зрна формираат неправилни облици. Структурата на зрната која може да се види со оптички микроскоп е прикажана на слика 3-10(4), каде што јасно се гледаат меѓукристалните граници.

Насоченост на својствата на материјалите

Кога својствата на материјалите се еднакви во кој било правец, станува збор за **изотропија** на својствата. Аморфните материјали се однесуваат изотропно.

Постоенето на рамнини и правци во кристалната решетка со различна густина на атомите, физичките својства на кристалните материјали може да покажат различни вредности во зависност од кристалографскиот правец на мерење. Така, кристалите покажуваат големи разлики на механичките својства, зависно од правецот на дејствување на надворешната сила. Ваквата различност на својствата се нарекува **анизотропија**. Анизотропијата е силно изразена кај монокристалите (сл. 3-11а). Кај поликристалните материјали во внатрешноста на зрната имаме анизотропија. Но, разгледувајќи го материјалот како целина составена од голем број различно ориентиран кристални зрна се добива некоја приближна вредност на својствата измерени во различни правци. Ваквата појава е наречена **квазианизотропија**. Во некои случаи кристалните зрна може да имаат т.н. преференцијална ориентација (насоченост во еден правец), која се нарекува **текстура**. Во овој случај, поликристалниот материјал покажува анизотропија на својствата во преференцијалниот правец.



Слика 3-11 Анизотропија на монокристал и квазианизотропија на поликристален материјал

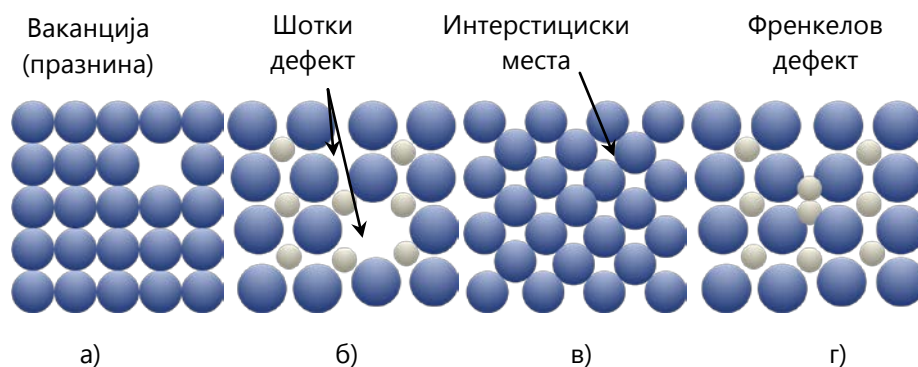
Грешки во кристалната структура

Во поглавје 3.4 беше разгледувана кристалната структура на материјалите, при што беа изнесени идеализирани кристалографски модели. Но, во пракса не е можно да се добие идеална кристална структура ниту кај чистите метали, бидејќи при постапките на нивно добивање секогаш се присутни и атоми на други елементи (примеси). Тугите атоми предизвикуваат нарушување или изобличување на идеалната кристална структура.

Грешките во кристалната структура може да бидат:

- бездимензионални (точкести),
- еднордимензионални (линиски),
- двордимензионални (површински),
- трордимензионални (волуменски).

Точкестите грешки се несовершенство во кристалната структура, во која се вклучени еден или повеќе атоми, како што е прикажано на слика 3-12.

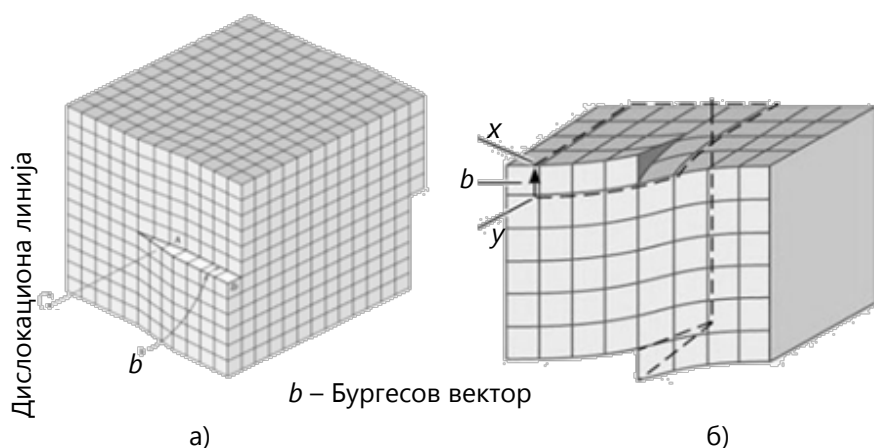


Слика 3-12 Различни форми на точкести грешки [2]

Наједноставна форма е **ваканцијата**, која претставува отсуство на некој атом (празно место) во кристалната решетка на некој елемент (метал). Кај кристалната решетка на соединенијата составени од јони на елементите од кои таа е составена може да се јави ваканција на јонски пар или **Шотки дефект** (англ. *Schottky defect*), во која недостасува еден или повеќе спротивно наелектризирани јони. Во металните кристали атомите на матичниот метал може да бидат заменети со туѓи атоми, кои може да бидат поголеми или помали од основните (сл. 3-12в). Со вакво вметнување на супституциски атоми се нарушува континуитетот на рамнините и се формираат т.н. **интерстициски места**. Ако атомите на нематичната компонента се многу мали, како, на пример, оние на С, N или Р, тогаш тие се вметнуваат во просторот помеѓу атомите и се нарекуваат **интерстициски атоми**. **Френкелов дефект** настанува кога еден од јоните вокристалната решетка ќе се помести од матичното место и се вметнува во интерстициското место, кое не е нормална позиција на таквиот јон (сл. 3-12г).

Линиските грешки претставуваат поврзана група точкести грешки кои формираат линија во кристалната решетка, чија должина може да биде до неколку стотини параметри на решетката. Тие најчесто настануваат при раст на кристалите од течна фаза или при пластична деформација. Најважни линиски грешки се дислокациите, кои може да се шират во одреден правец (ивични) или спирално да се искачуваат (завојни).

Ивичната дислокација се јавува како вишок на полурамнина од атоми и се нарекува екстра рамнина. Таа завршува на рамнината на лизгање, а самата дислокација е ивица (раб) на таа рамнина, како што е прикажан на слика 3-13а. Оценка на промената на растојанието помеѓу атомите и искривеноста на решетката предизвикана со ивичната дислокација се нарекува **Бургесов вектор** или вектор на лизгање.

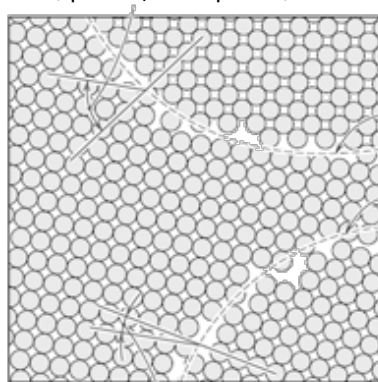


Слика 3-13 Линиски грешки: а) ивична и б) завојна дислокација [1,4]

Завојната дислокација претставува граница помеѓу делот на кристалот поместен со лизгање и делот кој не е поместен. Оваа граница е паралелна на правецот на лизгање, за разлика од ивичната дислокација кај која е нормална. Завојната дислокација може да се претстави сликовито, ако се замисли дека кристалот е делумно пресечен и деловите на кристалот од двете страни на процепот се поместени за еднакво меѓуатомско растојание, но во спротивни насоки. Таа ги трансформира последователните рамнини во хеликоидна површина. Бургесовиот вектор на завојната дислокација е паралелен со дислокацијата, додека Бургесовиот вектор на ивичната дислокација е нормален со дислокацијата.

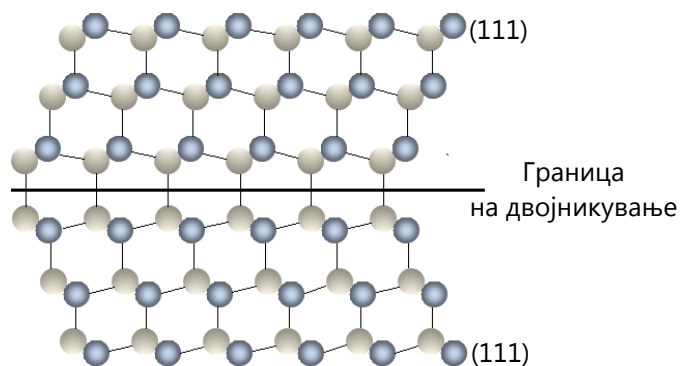
Најважни облици на **површински дефекти** се граничните површини, чиј најчест облик се **границите на кристалните зрна** кај поликристалните материјали. Кај еднофазен (хомоген) материјал границата настанува со допирање на кристали со различна ориентација (сл. 3-14). Иако се работи за ист состав и иста кристална структура, различната ориентираност на кристалните зрна води кон пореметена (нехомогена) густина на пакување на атомите на граничната површина. Во зависност од степенот на разликата на ориентираноста на соседните кристални зрна, постојат граници со голем и со мал агол. Кај првите, разликата во ориентираноста е до 15° .

Агол на пореметување на хомогеноста
(граница на зрната)



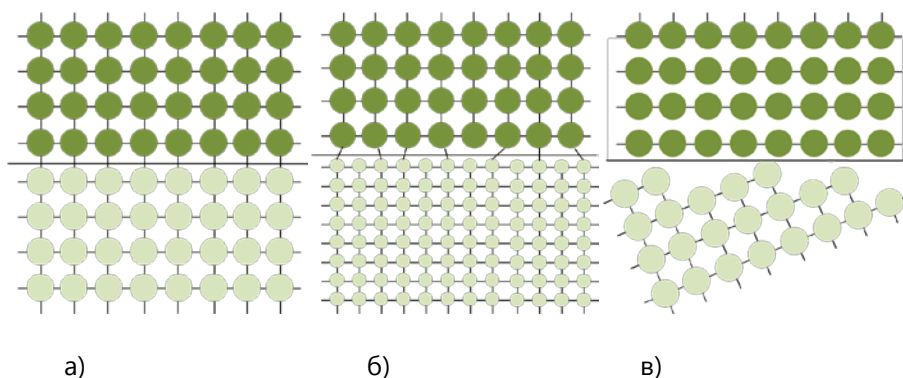
Агол на пореметување на хомогеноста
(граница на зрната)

Слика 3-14 Површинска грешка: граница на зрна [1]



Слика 3-15 Површинска грешка: граница на двојникување

Посебен случај на граница на зрната кај хомогените материјали е **граница на двојникување** (слика 3-15). Во овој случај се сретнуваат два кристала без дефекти, при што атомот на едниот кристал претставува огледална слика на соодветниот атом од другата страна на границата. Значи, границата на двојникување (близнаците) претставува оска на огледална симетрија на кристалите.



Слика 3-16 Површинска грешка: фазни граници

Најсложена површинска грешка е границата помеѓу две различни фази – **фазна граница**. На слика 3-16 се прикажани три случаи на фазна граница. Ако двете фази имаат слична структура и сроден хемиски состав (сл. 3-16а), имаме **кохерентна** фазна граница. Ако имаме само периодична кохерентност на допирните фази (сл. 3-16б), имаме **делумно кохерентна** граница. Ако двете фази имаат сосема различни структури и хемиски состав (сл. 3-16в), станува збор за **некохерентна фазна граница**.

Од **волуменските дефекти** може да се сретнат групи на еднородни атоми во рамките на кристална решетка на мешан кристал, наречени **гроздови**. Исто така, постојат и групи на **агломерати од празни темиња**. Кога бројот на празни темиња е доволно голем, односно нивната димензија ја надминува онаа на кристалната решетка, настануваат макроскопски дефекти, како што се **пори и пукнатини**.



Вилијам Халоуз Милер

(William Hallows Miller)

1801 —1880

Велшки научник – минералог и кристалограф. Во неговиот трактат за кристалографија објавен во 1839 година ги објаснува методите за определување на ориентација на кристалите со соодветни индекси, кои потоа биле наречени по него – Милерови индекси. Според него е наречен и сулфидниот минерал на никелот – милерит (NiS).

Поглавје 4:

Фазни трансформации

Содржина:

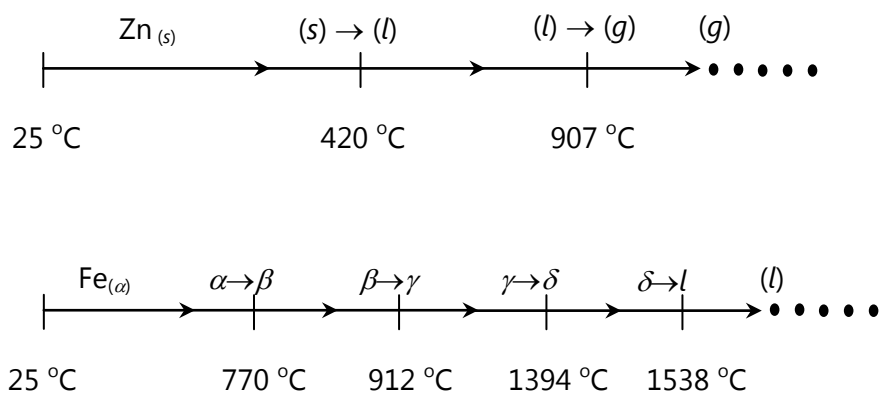
- ✓ Фази и фазни премини
- ✓ Фазни рамнотежи кај еднокомпонентни системи
- ✓ Фазно правило кај еднокомпонентни системи
- ✓ Фазни рамнотежи кај двокомпонентни системи

Фази и фазни премини

Во претходното поглавје видовме дека една иста супстанција може да има различна структура – кристална или аморфна, или, пак, да покажува различна кристална градба (полиморфизам). При амбиентални услови (собна температура и атмосферски притисок) некои супстанции се јавуваат како тврди тела, некои како течности, а некои како гасови. Да претпоставиме дека некоја супстанција, на пример, цинкот, во амбиентални услови се наоѓа во тврда состојба. Тој ќе ја задржи оваа состојба при промена на притисокот и температурата до одредена граница. За поедноставување на разгледувањето, ќе земеме дека притисокот е константен ($p = \text{const.}$), а во системот внесуваме топлина, т.е. континуирано се зголемува температурата. Неговата температура ќе расте сè додека не ја достигне точката (температурата) на топење. При точката на топење ($T_{\text{топ.}} = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$) доведената топлина се троши за промена на агрегатната состојба на цинкот, $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(l)}$, додека температурата останува константна сè додека целокупното количество тврд цинк потполно не се стопи. Ако продолжиме понатаму со доведување топлина, ќе расте температурата на течниот цинк. При достигнување на температурата од $907\text{ }^{\circ}\text{C}$, течниот цинк ќе почне да врие. При тоа, температурата нема да се промени сè додека не испари целото количес-

тво течен цинк. При понатамошно доведување топлина, ќе расте температурата на цинковата пареа.

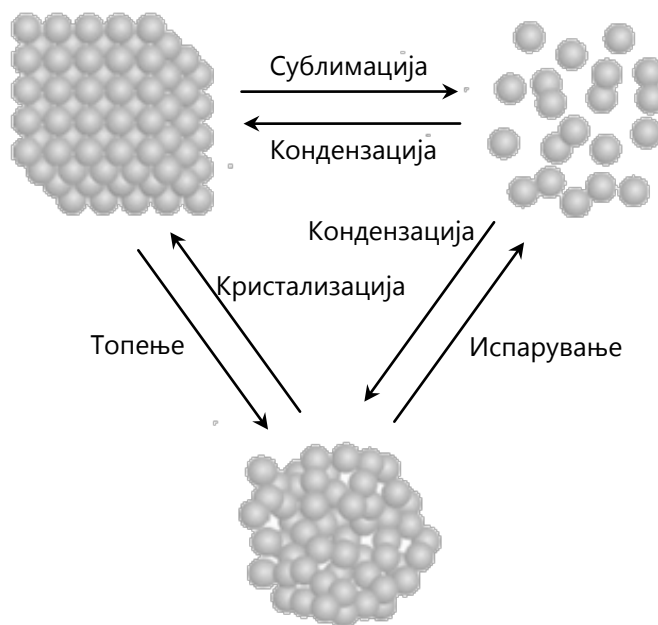
Сега, нека загреваме одредено количество железо. При неговото загревање до 770 °C би забележале само постојан пораст на температурата. На 770 °C ќе настапи промена на неговите магнетни својства: железото од α -модификација, која поседува магнетни својства, ќе премине во немагнетно железо (β -модификација), без да настане структурна промена на кристалната решетка. При понатамошно загревање ќе расте температурата на немагнетното железо, т.е. на β -фазата, сè до 912°C. При оваа температура настапува нова фазна претворба, односно железото со волуменски центрирана кубна решетка преоѓа во железо со површински центрирана кубна решетка (γ -модификација). При натамошно загревање оваа фаза ќе егзистира до 1394°C, кога неговата структура преоѓа повторно во волуменски центрирана кубна решетка т.н. δ -фаза или δ -железо. На 1538 °C железото (δ -фазата) почнува да се топи при константна температура. Со понатамошно загревање се повишува температурата на течното железо. Слични промени би се случиле и ако температурата е константна ($T = \text{const.}$), а се менува притисокот. Овие два процеса шематски се претставени на слика 4-1.



Слика 4-1 Шематски приказна фазните претворби на цинкот и железото при константен притисок ($p = \text{const.}$)

Различните агрегатни состојби на супстанциите (тврда, течна и гасна), како и различните кристални модификации во тврда фаза со едно име

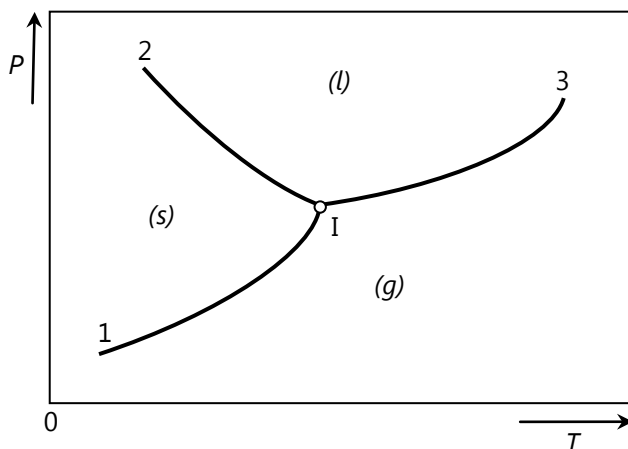
ги нарекуваме **фази**. Фазите кои се составени од еден елемент (метал, моноатомски гас и сл.) се наречени **еднокомпонентни фази**, а оние со два или повеќе елементи или соединенија (легури, технички метали, соединенија, комплексни соединенија, полимери, керамика) – **повеќекомпонентни фази**. Преминот од една во друга фаза се нарекува **фазна претворба**. Како што може да се види од сл. 4-1, фазни претворби се сите **промени на кристалната структура** во тврда состојба ($\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$), преминот од тврда во течна состојба (**топење**) и преминот од течна во гасна состојба (**испарување**). Обратната фазна претворба на топењето е **стврдување** или **кристализација**. Преминот во гасна состојба може да биде сукцесивен (прво премин во течна, па потоа во гасна) или, пак, директен од тврда во гасна состојба. Директната претворба од тврда во гасна состојба се нарекува **сублимација**. Обратната претворба од гасна во течна состојба или, пак, од гасна во тврда состојба се нарекува **кондензација**. Затоа, често пати течната и тврдата фаза ги нарекуваме **кондензирани фази**. На слика 4-2 се прикажани сите можни фазни претворби. Од илустрацијата може да се види дека цврстата состојба има најголема среденост на атомите, односно структурата, па потоа течностите, додека гасовите имаат сосема хаотичен распоред на атомите (молекулите).



Слика 4-2 Шематски приказ на фазни претворби [6]

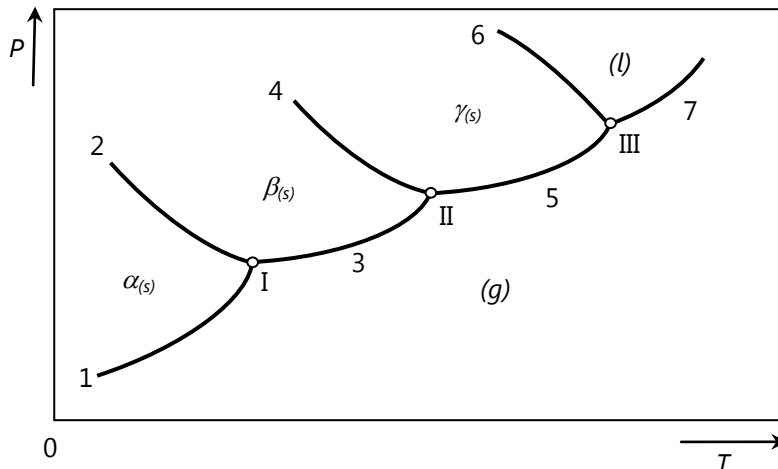
Фазни рамнотежи кај еднокомпонентни системи

Разгледувањето на фазите и рамнотежите при премин на фазите од една во друга (**фазни рамнотежи**) во еднокомпонентен систем може да се поедностави и подобро да се разбере со приказ на **фазен дијаграм** на зависност на притисокот од температурата т.н. **pT дијаграм**. За рамнотежата $s-l-g$ дијаграмот е прикажан на слика 4-3.



Слика 4-3 pT дијаграм за еднокомпонентен систем

Со кривите 1, 2 и 3 се прикажани следните фазни рамнотежи: 1) $s \rightleftharpoons g$, 2) $s \rightleftharpoons l$, 3) $l \rightleftharpoons g$. Секторот ограничен со две рамнотежни криви претставува подрачје на стабилност на една фаза (еднофазно подрачје). На пример, помеѓу кривите 2 и 3 егзистира само течната фаза (l). Самата крива претставува место (граница) на стабилност на две фази, па се вика коегзистентна линија или крива. На пример, на кривата 1 коегзистираат (стабилни се) цврстата (s) и гасната (g) фаза. Во пресекот на рамнотежните криви, во т.н. тројна точка (точка I), коегзистираат сите три фази (s-l-g), па велиме дека во таа точка сите три фази се наоѓаат во рамнотежа. На слика 4-4 е претставен pT дијаграм на супстанција која пред течна и гасна состојба егзистира во три кристални модификации во тврда состојба: α -модификација, β -модификација, γ -модификација. Со кривите од 1 до 7 се претставени следните фазни рамнотежи: 1) $\alpha_{(s)} \rightleftharpoons g$, 2) $\alpha_{(s)} \rightleftharpoons \beta_{(s)}$, 3) $\beta_{(s)} \rightleftharpoons g$, 4) $\beta_{(s)} \rightleftharpoons \gamma_{(s)}$, 5) $\gamma_{(s)} \rightleftharpoons g$, 6) $\gamma_{(s)} \rightleftharpoons l$, 7) $l \rightleftharpoons g$. Во тројните точки I, II и III коегзистираат, т.е. во рамнотежа се следните фази: I) $\alpha_{(s)}-\beta_{(s)}-g$, II) $\beta_{(s)}-\gamma_{(s)}-g$, III) $\gamma_{(s)}-l-g$.



Слика 4-4 Фазна рамнотежа за супстанција која трпи фазни трансформации во тврда состојба

Фазно правило кај еднокомпонентни системи

Во 1875 година Гибс изведува правило кое овозможува при варијација на термодинамичките големини (T , p , V) да се претскажат рамнотежните состојби во еднокомпонентен систем во кој се одигруваат фазни и хемиски претворби. Ова **фазно правило** се прикажува со изразот:

$$F = K - P + 2 \quad (4.1)$$

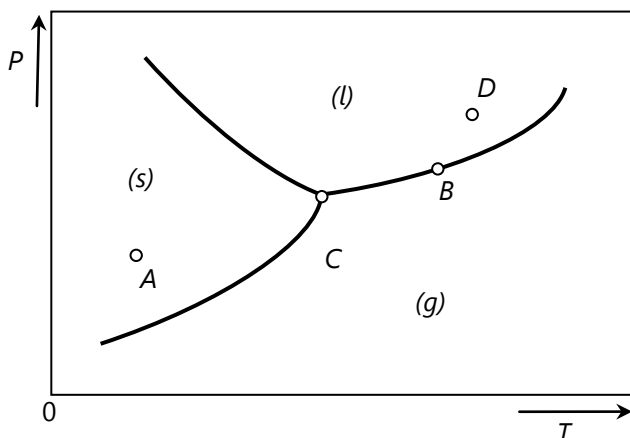
каде што F претставува број на степени на слобода, т.е. број на променливи (T , p , V) кои произволно може да се менуваат, а со тоа да не се промени состојбата на системот; K е број на компоненти во системот (за еднокомпонентен систем $K = 1$) и P е број на фази во системот.

На слика 4-5 е прикажано фазното правило на еднокомпонентен систем на P - T дијаграм за некоја супстанција, при различни состојби означени со точките А, В и С.

Точка А:

$$F = K - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2;$$

За $F = 2$, системот е биваријантен, што значи дека P и T може произволно да се променат, а системот и понатаму да остане во истата состојба, односно да егзистира само (s) .



Слика 4-5 P - T дијаграм на еднокомпонентен систем

Точка B :

Оваа точка лежи на фазната граница $(l) \rightleftharpoons (g)$ и во неа коегзистираат фазите (l) и (g) . За F следува:

$$F = K - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Системот е моноваријантен, односно произволно може да се промени само една променлива. За да остане системот во истата состојба (рамнотежата $l \rightleftharpoons g$), промената на другата променлива не е дозволена, туку еднозначно е определена (условена) од положбата на рамнотежната крива $(l) \rightleftharpoons (g)$.

Точка C :

Оваа точка се поклопува со тројната точка на системот:

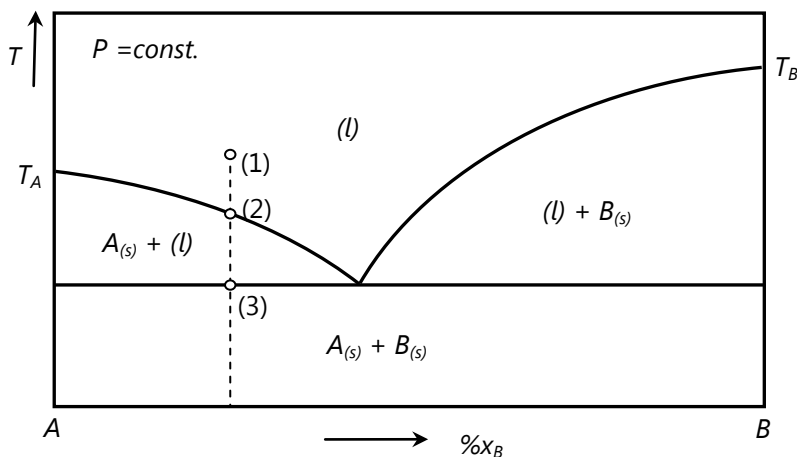
$$F = K - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Системот е нонваријантен и не постои никаква можност произволна промена на некоја од променливите P или T да обезбеди постојаност на состојбата, т.е. рамнотежата $s-l-g$.

Фазни рамнотежи кај двокомпонентни системи

Рамнотежа течно-тврдо

Кај повеќекомпонентните системи, каде што доаѓа до образување раствори во кондензирана состојба, рамнотежата помеѓу фазите е функција и од составот на системот кој го анализираме. Така, на пример, рамнотежната положба помеѓу кондензираните фази може да се прикаже само преку зависноста на температурата од составот, бидејќи притисокот кај кондензираните системи не влијае значително врз нивната рамнотежна положба. Ваквите дијаграми ги нарекуваме бинарни фазни дијаграми.



Слика 4-6 Дијаграм на состојбата за металите A и B со потполна нерастворливост во тврда состојба

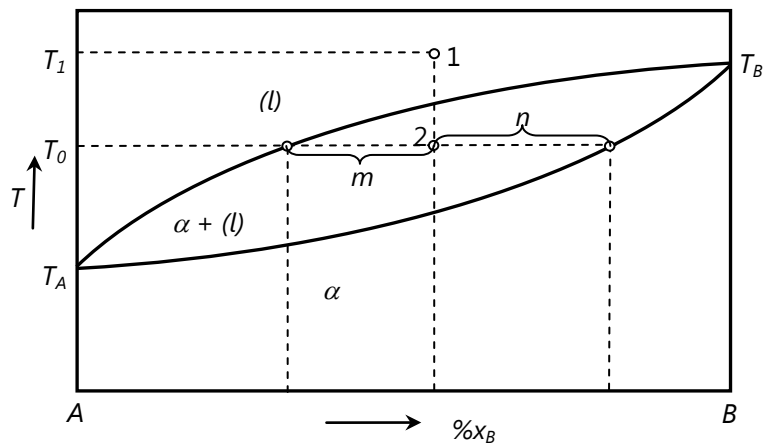
За двокомпонентен систем, на пример, составен од металите A и B , кои во течна состојба образуваат раствор а во цврста не се раствораат, дијаграмот T – состав при $p = \text{const.}$, е прикажан на слика 4-6.

Со (l) е означена течната фаза (*liquidus*) која претставува хомоген раствор на металите A и B . Со $A_{(s)} + (l)$ е означено подрачјето во T – $\%X_B$ рамнината, каде што во рамнотежа егзистира чиста фаза (метал A) и раствор од металите A и B . При ладење на течната легура од хомогено подрачје, т.е. од температурата при која металите A и B образуваат раствор (точка 1) со состав $\%X_B$, растворот ќе егзистира како хомогена

фаза сè до достигнување на точката 2, односно до достигнување на рамнотежната крива $A_{(s)} \rightleftharpoons (l)$.

Во температурното подрачје помеѓу точките 2 и 3 од растворот се таложи металот A во цврста состојба, бидејќи во точката 2 системот претставува заситен раствор. Составот на течната фаза во ова подрачје поради осиромашување со металот A (се таложи или кристализира) се движи во насока на стрелката, односно се обогатува со металот B . Во точката 3 е достигната т.н. евтектичка температура, при која растворот стврдува целосно. Бидејќи металите A и B не се раствораат во тврда состојба, при оваа температура, со оцврстување на растворот се добиваат две тврди фази A и B . Во подрачјето под евтектичката температура, означено со $A_{(s)} + B_{(s)}$, егзистираат (во рамнотежа се) фазите A и B (чисти метали) во тврда состојба.

Да разгледаме двокомпонентен систем A и B во кој компонентите образуваат раствор и во тврда и во течна состојба, како што е прикажано на бинарниот дијаграм на слика 4-7.



Слика 4-7 Дијаграм на состојбата на систем A и B со образување раствор во течна и цврста состојба

Со α е означен тврдиот раствор на компонентите A и B (хомоген систем, т.е. еднофазно подрачје). Од сликата се гледа дека компонентите (металите A и B) при кој било состав образуваат раствори во тврда и во течна состојба. Бројот на фазите во кое било подрачје на рамнината T –

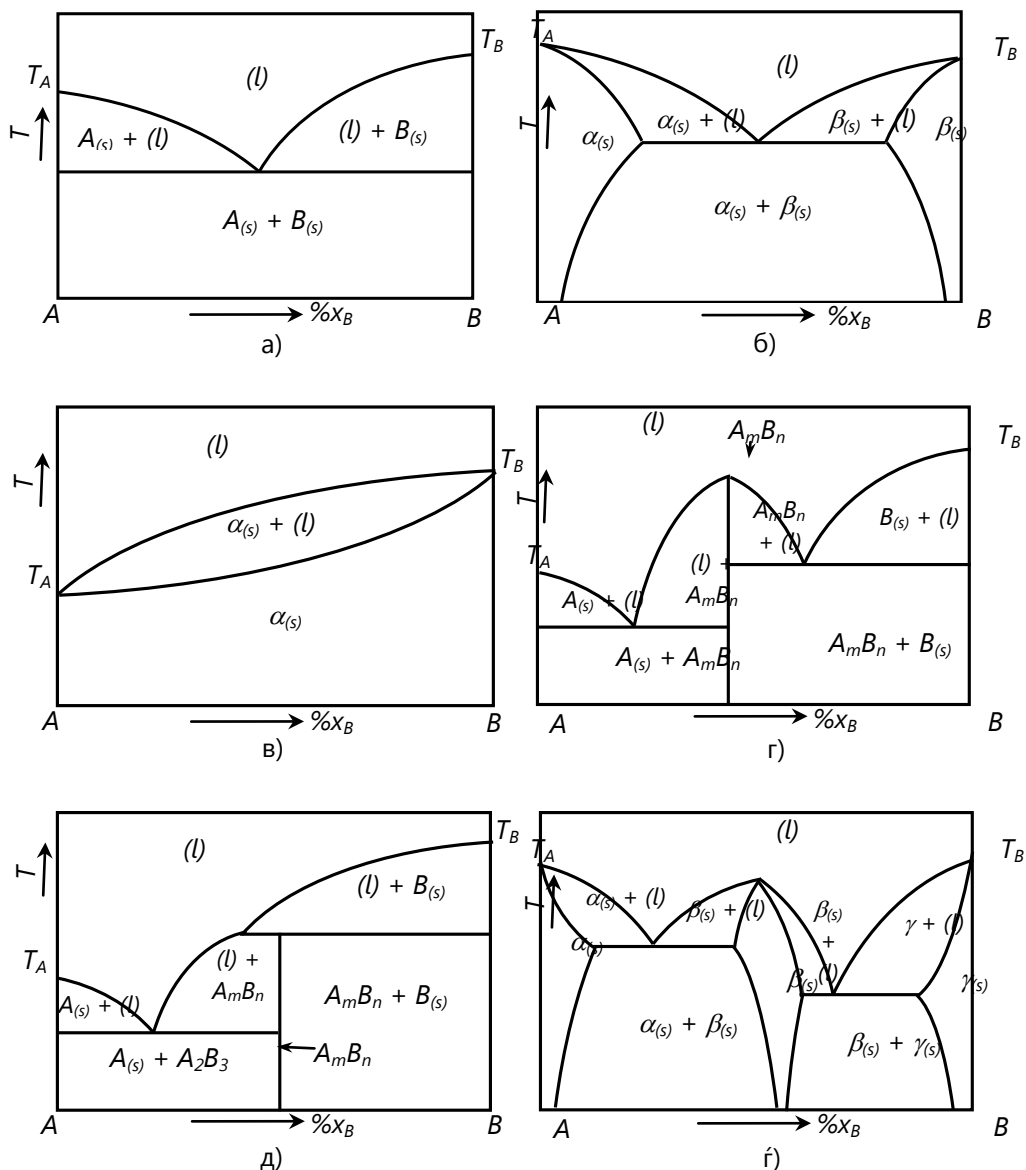
$\%x_B(T)$ -состав) може да се определи од фазното правило, кое за дво-компонентни системи има облик:

$$F = K - P + 1 \quad (4.2)$$

За разлика од равенката (4.1), во равенката (4.2) бројот на степени на слобода е намален за еден. Кај овие системи притисокот е константен, па според тоа еден степен на слобода веќе е искористен. Ваквите дијаграми кои ја прикажуваат рамнотежната состојба на кондензираните компоненти имаат голема примена во металургијата. Имено, при добивање на металите по пирометалуршки постапки обично се добива течен метал кој претставува поликомпонентен систем. Кога ни е од интерес да добиеме метал или метална легура (на пример, феролегура) со одреден состав, потребно е суровиот метал да се прочисти, односно од него да се отстранат непожелните примеси (процес на рафинација). Со помош на овие дијаграми може да се даде оценка при која температура е најповолно да се задржи суровиот течен метал, за да може примесите (или тој самиот) да кристализираат, кои понатаму би биле отстранети. Понатаму, овие дијаграми наоѓаат широка примена и во процесите на термичка обработка на металните легури, односно кај системи во кои постои хетерогена рамнотежа на фазите во цврста состојба.

Во претходно изнесенiot текст видовме два типа бинарни фазни дијаграми. Постојат уште повеќе типови вакви дијаграми, зависно од растворливоста на компонентите во течна или во тврда фаза, како и од можноста за градење соединенија помеѓу компонентите. Кај металите соединенијата што ги градат компонентите A и B ги нарекуваме **интерметални соединенија**. Тие може да бидат во различен стехиометриски сооднос на компонентите – A_xB_y . Различните типови бинарни фазни дијаграми се прикажани на слика 4-8.

Бидејќи при промена на температурата настанува промена на составот, а со тоа и на меѓусебниот однос на количествата на фазите, од посебен интерес би било да го изведеме т.н. „правило на лостови“. Со негова помош, врз основа на дијаграмот „ T – состав“, може да се направи брза анализа на количеството, односно на односот на фазите при дадена температура.



Слика 4-8 Различни типови бинарни дијаграми: а) компоненти нерастворливи во тврда фаза; б) компоненти со ограничена растворливост во тврда фаза; в) компоненти целосно растворливи во тврда фаза; г) со откриен максимум на топење (две евтектички точки); д) со разложување на хемиско соединение (перитектичка реакција) и е) компонентите имаат различна кристална структура и ограничена растворливост во тврда фаза

Правило на лостови

Ова правило ќе го изведеме на примерот за системот A и B прикажан на слика 4-6. Течната легура со состав x_0 (масен % на компонентата B во легурата) ја ладиме од точката 1 ($T = T_1$) до точка 2 при температура $T = T_0$. При овој процес, течната легура од рамнотежна состојба во точката 1 преоѓа во друга рамнотежна состојба (точка 2), во која две фази се во рамнотежа (течната фаза со состав x_l и тврдата фаза со состав x_s). Да го означиме количеството на тврдата фаза (тврдиот раствор α) со S (*solidus*), а количеството на течната фаза со L (*liquidus*). Од равенката за материјалниот биланс во однос на компонентата B следува дека количеството на B содржано во течната и тврдата фаза е еднакво со количеството на вкупниот систем, односно со количеството содржано во легурата $A-B$ со состав x_0 . Истото важи и за распределбата на металот A содржан во фазите s и l . Равенката за материјалниот биланс во однос на легурата B има облик:

$$S \cdot \frac{\%x_s}{100} + L \cdot \frac{\%x_l}{100} = (S + L) \cdot \frac{\%x_0}{100}, \quad (4.3)$$

$$S \cdot \left(\frac{\%x_s}{100} - \frac{\%x_0}{100} \right) = L \cdot \left(\frac{\%x_0}{100} - \frac{\%x_l}{100} \right) \quad / \cdot \frac{1}{L},$$

$$\frac{S}{L} = \frac{\%x_0 - \%x_l}{\%x_s - \%x_0}. \quad (4.4)$$

Во равенката (4.4) количникот S/L претставува однос на количеството на тврдата фаза наспроти течната фаза. Именителот и броителот во равенката претставуваат отсечки на дијаграмот на слика 4-6, па тие може да се претстават на следниот начин:

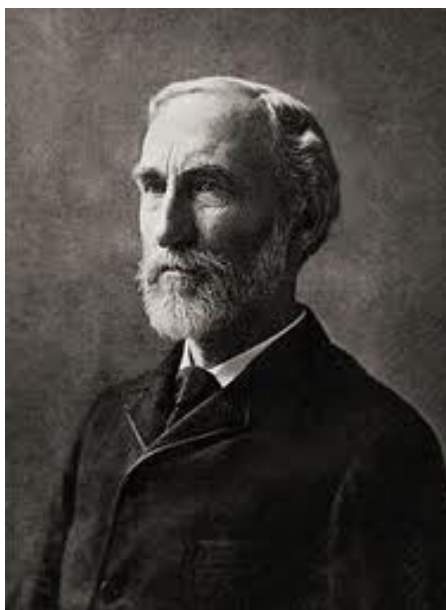
$$m = \%x_0 - \%x_l,$$

$$n = \%x_s - \%x_0.$$

Со замена во равенката (4.4.3), се добива:

$$\frac{S}{L} = \frac{m}{n} \quad (4.5)$$

Досега беа разгледани рамнотежите на двокомпонентен систем во кондензирана состојба (не образуваат цврсти раствори) и систем кај кој компонентите покажуваат неограничена растворливост во тврда состојба, односно за кој било состав A и B образуваат тврд раствор. Меѓутоа, во инженерството наматеријали се среќаваат системи кај кои компонентите образуваат хемиски соединенија, кои од своја страна се третираат како компоненти во системот. Анализата на таквите системи ќе се прикаже подетално во рамките на други научни дисциплини кои се занимаваат со анализа на конкретни процеси и материјали.



Џозаја Вилард Гибс

(Josiah Willard Gibbs)

1839 — 1903

Американски математичар, физичар и хемичар, еден од основачите на векторската анализа, статистичката физика и математичката теорија на термодинамиката. Со неговото име се поврзани многу величини и поими од термодинамиката: Гибсова слободна енергија, Гибсов парадокс, Фазно правило на Гибс-Хемхолц, Гибсов триаголник итн.

Поглавје 5:

Механички својства

Содржина:

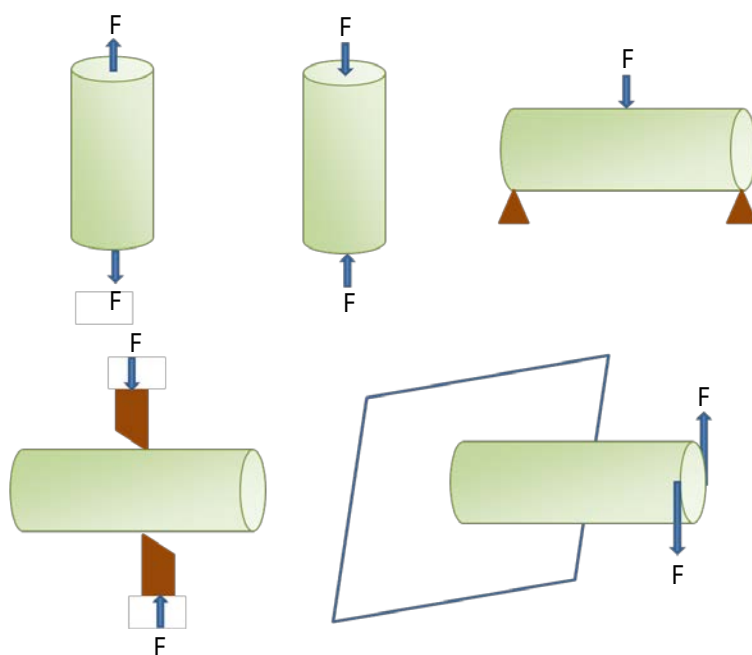
- ✓ Јакост
- ✓ Тврдост
- ✓ Жилавост

Примената на материјалите во која било област зависи, пред сè, од нивните својства. Едно од најважните својства на материјалите кое ги прави применливи во која било област е нивното механичко однесување. Така, на пример, ако некој материјал покажува извонредни термички или електрични својства, неговата примена како термо или електричен материјал би била ограничена ако тој покажува слаби механички својства. Општо, под механичка отпорност се подразбира способност на материјалот да пружа отпор кон менување на обликот или кинење (прелом), при различни видови механички оптоварувања. Постојат повеќе видови механички својства на материјалите, како јакост при различни видови оптоварувања, тврдост, жилавост, статичка издржливост (ползење) и динамичка издржливост (замор). Во натамошниот текст подетално ќе бидат објаснети поважните механички својства: јакост, тврдост и жилавост.

Јакост

Јакост претставува својство на материјалот да се спротивставува на деформирање при одредено напрегање врз него. Колку е помала деформацијата што ја предизвикува дадено напрегање, толку материјалот покажува поголема јакост. Поимот јакост на материјалите е двозначен,

бидејќи може да се однесува на неговата отпорност кон пластична деформација или кон кинење (прелом). Во првиот случај се работи за напрегање на границата на еластичност. Така, кога зборуваме за зајакнување на материјалите се мисли на зголемување на границата на еластичност. Во вториот случај, кога се работи за отпорноста на материјалите кон лом, поради трајно или зачестено дејство на оптоварување, често пати наместо за јакост се зборува за издржливост на материјалите. Зависно од видот на напрегањето кое дејствува врз материјалот (види слика 5-1) разликуваме неколку видови јакост: на истегнување, на притисок, на свиткување, на смолкнување и на торзија.



Слика 5-1 Различни видови напрегања

Напрегањето на истегнување настанува кога врз некое тело од двете негови страни дејствуваат сили во спротивна насока како што е прикажано на слика 5-1. По некое време, под дејство на напрегањето, телото ќе се издолжи (деформира) за одредена вредност Δl :

$$\Delta l = l - l_0 \quad (5.1)$$

каде што l е должина на телото по напрегањето, а l_0 , пред напрегањето. При мали напрегања на истегнување, напрегањето е пропорционално на релативното издолжување (Хуков закон):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (5.2)$$

каде што σ е напрегање, ε е **релативна деформација**, во случајов издолжување и E е константа на пропорционалности, наречена **Јунгов модул на еластичноста**.

Напрегањето σ претставува однос на силата која дејствува врз телото F и неговиот напречен пресек S :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5.3)$$

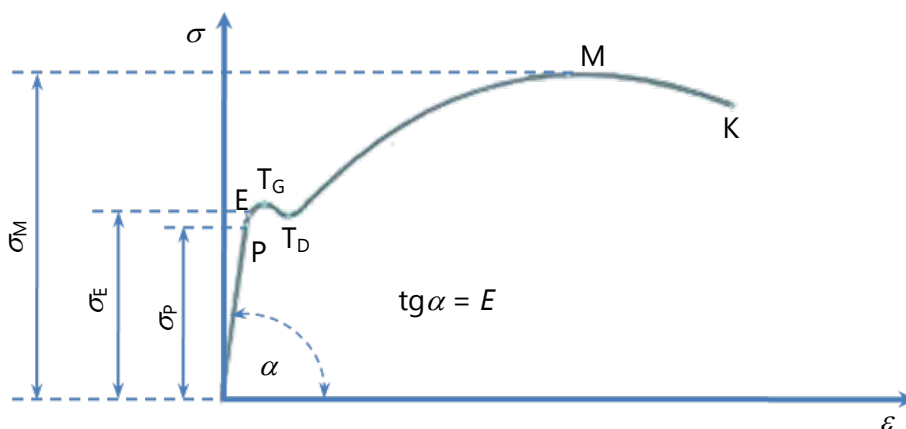
и се изразува во $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, односно во Па (Паскали).

Релативното издолжување претставува однос на издолжувањето Δl наспроти почетната должина на телото l_0 и претставува бездимензионална величина:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (5.4)$$

Од равенството (5.2) следува дека Јунговиот модул на еластичноста се изразува во иста единица како и напрегањето, т.е. во Па.

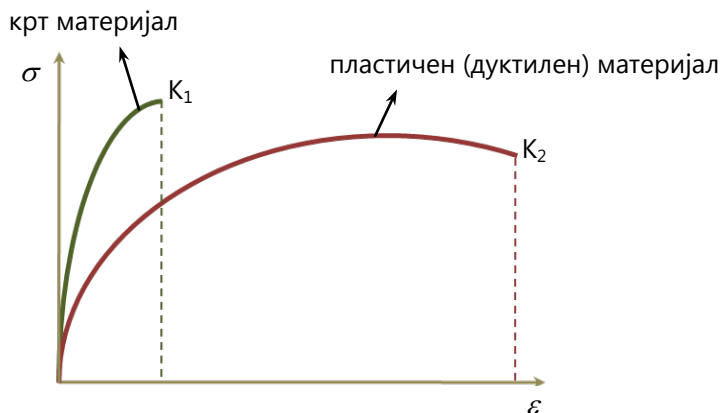
На слика 5-2 е прикажан дијаграмот на зависноста на напрегањето од релативната деформација од почетокот на напрегањето до кинење на телото. На почетокот, при мали напрегања, имаме линеарна зависност помеѓу напрегањето и релативната деформација, сè до точката Р, која се нарекува **граница на пропорционалност**. Релативните деформации во ова подрачје се многу мали, под 0,1%. Во областа на мали деформации заклучно со точката Е – **граница на еластичноста**, телото по престанување на силата на истегнување се враќа во првобитната положба, па за деформациите во ова подрачје велеме дека се еластични, а за оние до точката Р дека се линеарни и еластични. Во областа помеѓу точките Р и Е, односно помеѓу границите на пропорционалност и еластичност, зависноста на напрегањето и деформацијата веќе не е линеарна, но деформациите се уште еластични. Во областа после точката Е деформациите се пластични, односно по прекин на дејството на силата телото не се враќа во првобитната положба, туку останува делумно деформирано.



Слика 5-2 Дијаграм на зависност на напрегањето на истегнување од релативната деформација (дијаграм на истегнување)

По преминување на **горната граница на развлекување** T_G , телото престанува да дава отпор на напрегањето на истегнување. Истегнувањето (издолжувањето) расте самоод себе, а напрегањето опаѓа до точката T_D – **долната граница на развлекување**. Областа помеѓу горната и долната граница на развлекување се нарекува **област на зајакнување**. Во неа напрегањето опаѓа со зголемување на деформацијата (истегнувањето). Со натамошен пораст на истегнувањето напрегањето расте до точката M, која претставува **максимална јакост на истегнување** на дадениот материјал, σ_{max} . Понатаму, истегнувањето расте само од себе, а напрегањето опаѓа сè до **точката на кинење** (K) на материјалот. Покрај јакоста, од дијаграмотна слика 5-2 може да се уочи уште едно важно механичко својство на материјалите, а тоа е **пластичноста**. Таа претставува мерка за степенот на пластичната деформација што ја претрпува одреден материјал при кинење и се пресметува со равенството (5.4), каде што l е должината на материјалот при кинење. Пластичноста се изразува во %, при што равенството (5.4) се множи со 100.

На слика 5-3 е прикажан дијаграм на истегнување за два различни материјали. Кај првиот, кинењето сеслучува во подрачјето на еластичноста и материјалот не трпи пластична деформација. Вакви материјали се нарекуваат **крти** (непластични). Вториот материјал претрпува значителна пластична деформација пред неговото кинење, што значи дека се карактеризира со изразита **пластичност**.



Слика 5-3 Дијаграм на истегнување накрт и пластичен материјал [1]

Табела 5-1 Јакост на истегнување и пластичност на некои метали и полимери

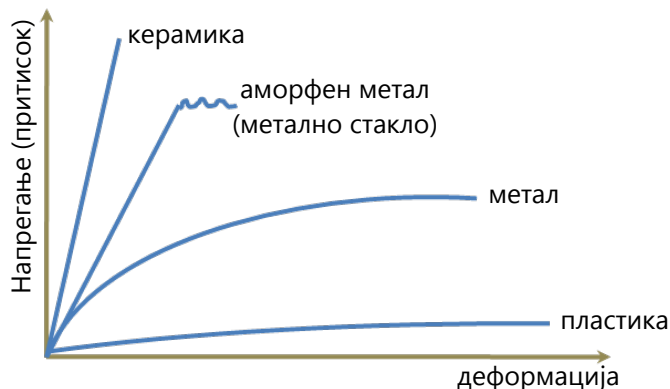
Метал	σ , МПа	ε , %	Полимер	σ , МПа	ε , %
Алуминиум	90	40	Епоксиди	35-140	1-10
Бакар	200	45	Најлон	55-85	60-200
Месинг (Cu:Zn=7:3)	300	68	Полиестри	55	5-300
Железо	262	45	Полиетилен	7-40	15-1000
Никел	480	40	Полистирен	14-83	1-60
Челик	380	25	Поливинил хлорид	7-55	40-450
Титан	520	25			
Молибден	655	35	Акрили	40-75	/

Во табела 5-1 се наведени податоци за јакоста на истегнување и пластичноста на некои метални и полимерни материјали. Како што може да се види, полимерите покажуваат помала јакост од металите, но значително подобра пластичност. Најголемиот број полимери имаат висока пластичност и над 100%, поради што и за најголем број полимерни материјали се користи и терминот пластика.

Од мерењата за јакоста на истегнување, со помош на Хуковиот закон (рав. (5.2)) или, пак, од дијаграмот на истегнање, лесно може да се определи Јунговиот модул на еластичноста, кој претставува мерка за кртоста на материјалот.

Кртите материјали, како, на пример, керамичките, не се погодни за испитување на истегнување, бидејќи материјалот едноставно не трпи пластична деформација. Јакоста на металите и полимерите најчесто се изразува преку јакоста на истегнување, бидејќи трпат значителна пластична деформација и се погодни за ваков тип испитување.

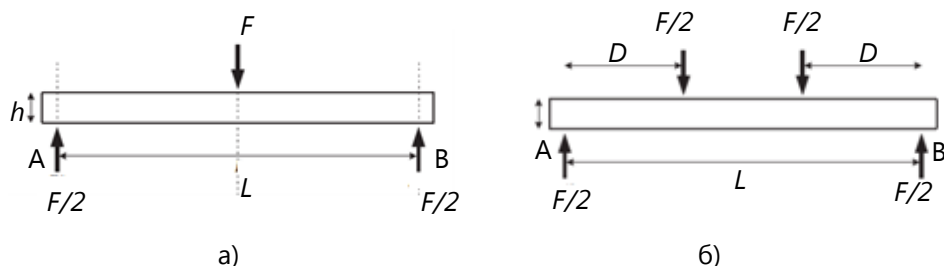
Силата на дејство при **напрегањето на притисок** е обратна од онаа кај истегнувањето (слика 5-1). Претходните равенства со кои се опишуваше напрегањето на истегнување важат и за напрегањето на притисок. Кај хомогените метали, на пример, кај челикот, вредностите на јакоста добиени со испитување на истегнување се еднакви по апсолутна вредност со оние добиени со испитување на притисок. За ваквите материјали доволно е испитување на јакоста по една метода. Меѓутоа, кај нехомогените метали, на пример, сивото железо, вредностите на јакоста определена со истегнување и притисок значително се разликуваат.



Слика 5-4 Дијаграм напрегање–деформација за различни материјали

На слика 5-4 се прикажани дијаграми напрегање–притисок за различни видови материјали. Како што се гледа, и во овој случај се потврдува најголемата пластичност на полимерите, односно пластиката, па на металите и на крај на керамиката се покажува како најкрта. Аморфните метали (метално стакло) имаат помала пластичност од металите, а поголема од онаа на керамичките материјали.

Голем број материјали при својата експлоатација може да се најдат под **напрегање на свиткување**. Шематски приказ на свиткувањето е прикажан на слика 5-5.



Слика 5-5 Напрегање на свиткување во а) три точки и б) четири точки [7]

Нека телото е поставено врз две потпорни точки А и В, кои се спротивставуваат на силата на дејство врз телото. Во првиот случај (слика 5-5а), силата F дејствува на средината помеѓу точките А и В и ваквото напрегање се нарекува **свиткување во три точки**. Во вториот случај (слика 5-5б), силата на дејство симетрично е распоредена на два места помеѓу точките А и В и во овој случај имаме **свиткување во четири точки**. Максималната јакост на свиткување во три точки може да се изрази со равенството:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot h^2 \cdot b} \quad (5.5)$$

каде што е F есилата која дејствува врз телото, L е должина помеѓу потпорните точки А и В, h е висина на телото, b е широчина на телото, при што $b \times h$ е напречен пресек на телото.

Максималната јакост на свиткување во четири точки се изразува со равенството:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot F \cdot D}{b \cdot h^2} \quad (5.6)$$

каде што членовите во равенството го имаат истото значење како во равенката (5.5), а D претставува растојание од потпорните точки до силите на дејство (слика 5-5б).

Методата за испитување на јакоста на свиткување е погодна за испитување на сите материјали, особено за кртите материјали, како што е на пример, керамиката. Бидејќи кај кртите материјали тешко може да се определи големината на пластичната деформација (издолжувањето или редукацијата) при издолжување или притисок, не може да се пресмета Јунговиот модул на еластичност. За разлика од ова, со помош на параметрите од јакоста на свиткување во три точки, може да се пресмета Јунговиот модул на еластичност на кртите материјали:

$$E = \frac{L^3}{4 \cdot h^3 \cdot b} \cdot \operatorname{tg} \varphi \quad (5.7)$$

каде што $\operatorname{tg} \varphi$ е наклон на праволиниската зависност помеѓу напрегањето и поместувањето на телото. Ова е илустрирано со слика 5-2, бидејќи праволиниските делови на ваквите дијаграми се слични и во случај на истегнување и во случај на свиткување. Јунговиот модул на еластичност од параметрите на свиткувањето во четири точки се пресметува по равенството:

$$E = \frac{D \cdot (3 \cdot L^2 - 4 \cdot D^2)}{48 \cdot h^3 \cdot b} \cdot \operatorname{tg} \varphi \quad (5.8)$$

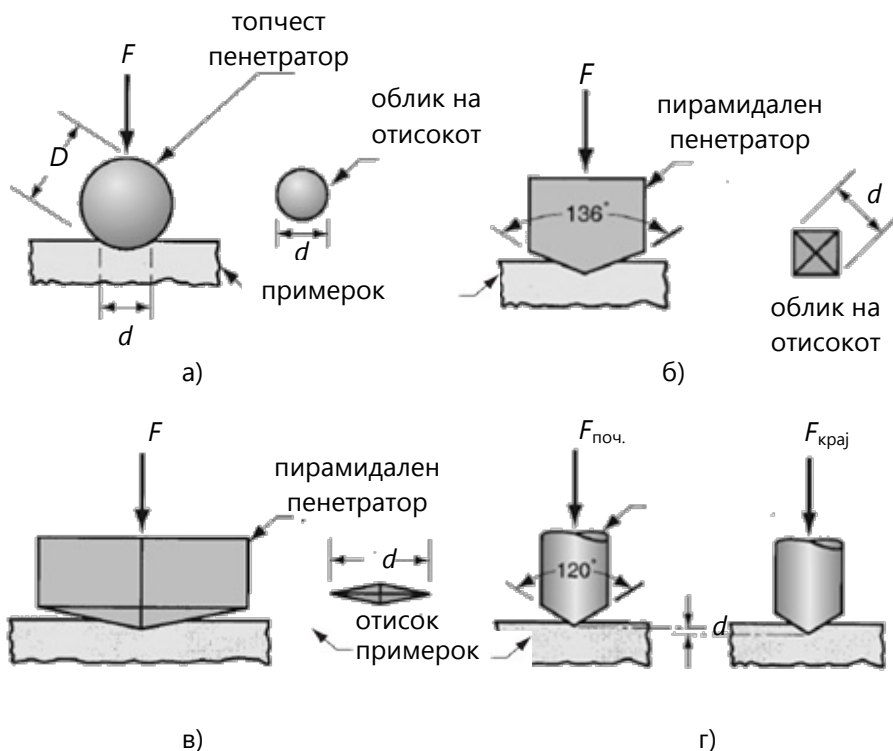
Тврдост

Тврдост претставува механичко својство кое ја изразува отпорноста на материјалот на продирање на други тела. Исто така, таа се дефинира и како отпорност кон еластична деформација. Постојат повеќе методи за определување на тврдоста, кои се базираат на два различни пристапи:

1. постапки кај кои тврдоста е дефинирана со односот на силата со која е вршена пенетрација врз примерокот и површината на добиениот отисок и

2. постапки кај кои како основа за определување на тврдоста се зема трајната длабочина на отисокот.

Постапките по Бринел, Викерс и Кнуп се базирани на првиот пристап, додека на вториот пристап е базирана методата по Роквел.



Слика 5-6 Шематски приказ на методите за испитување на тврдоста по а) Бринел; б) Викерс; в) Кнуп и г) Роквел [2]

Бринеловата метода е една од најприменуваните за многу метални и неметални материјали, во широк опсег на вредности на тврдоста од најниски до средни. Челично или цементно топче (пенетратор) со дијаметар од 10 mm навлегува во примерокот со сила од $5 \cdot 10^3$, $15 \cdot 10^3$ или $30 \cdot 10^3$ N, како што е прикажано на слика 5-6а. По мерењето, тврдоста по Бринел, HB , се пресметува со помош на следното равенство:

$$HB = \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot D \cdot \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad (5.9)$$

каде што F е применетата сила, D е дијаметар на топчето што навлегува во примерокот, а d е дијаметар на отисокот што топчето го оставило на површината на примерокот. **Викерсовата метода**, за навлегување во примерокот, користи пирамидален пенетратор од дијамант. Аголот на врвот на пирамидата е 136° (слика 5-6б), а отисокот што го остава на

површината на телото има облик на квадрат (или правоаголник) со дијагонала d . Тврдоста по Викерс, HV , се пресметува по равенството:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5.10)$$

Викерсовата метода можедасепримени за сите видови метали, како и за керамички материјали и стакло-керамика.

Кнуповата метода, исто така, користи дијамантен пирамидален пенетратор, но со сооднос на должината наспроти широчината од 7:1, како што може да се види на слика 5-6в. Напрегањата во однос на Викерсовата метода се помали. Оваа метода е погодна за мерење на мали примероци со мала дебелина или, пак, за многу тврди и крти материјали кои при дејство на поголеми сили може да се разурнат пред мерењето да биде завршено. Тврдоста по методата на Кнуп, во согласност со параметрите на слика 5-6в, се пресметува по следното равенство:

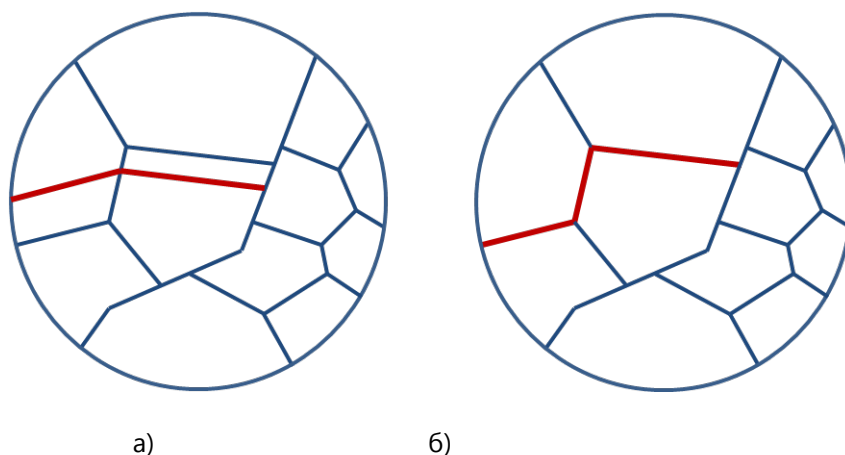
$$HK = 14,2 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5.11)$$

Роквеловата метода користи конусен пенетратор или топче со мал дијаметар 1,6 или 3,2 mm. Пенетраторот навлегува во примерокот со почетна (минимална) сила од 100 N. Натамошното пенетрирање во примерокот се вршисосила од 1500 N, при што пенетраторот поминува одредено растојание d (види слика 5-6д). Ова растојание се преведува во Роквелови единици за тврдост со помош на соодветни софтвери.

Жилавост

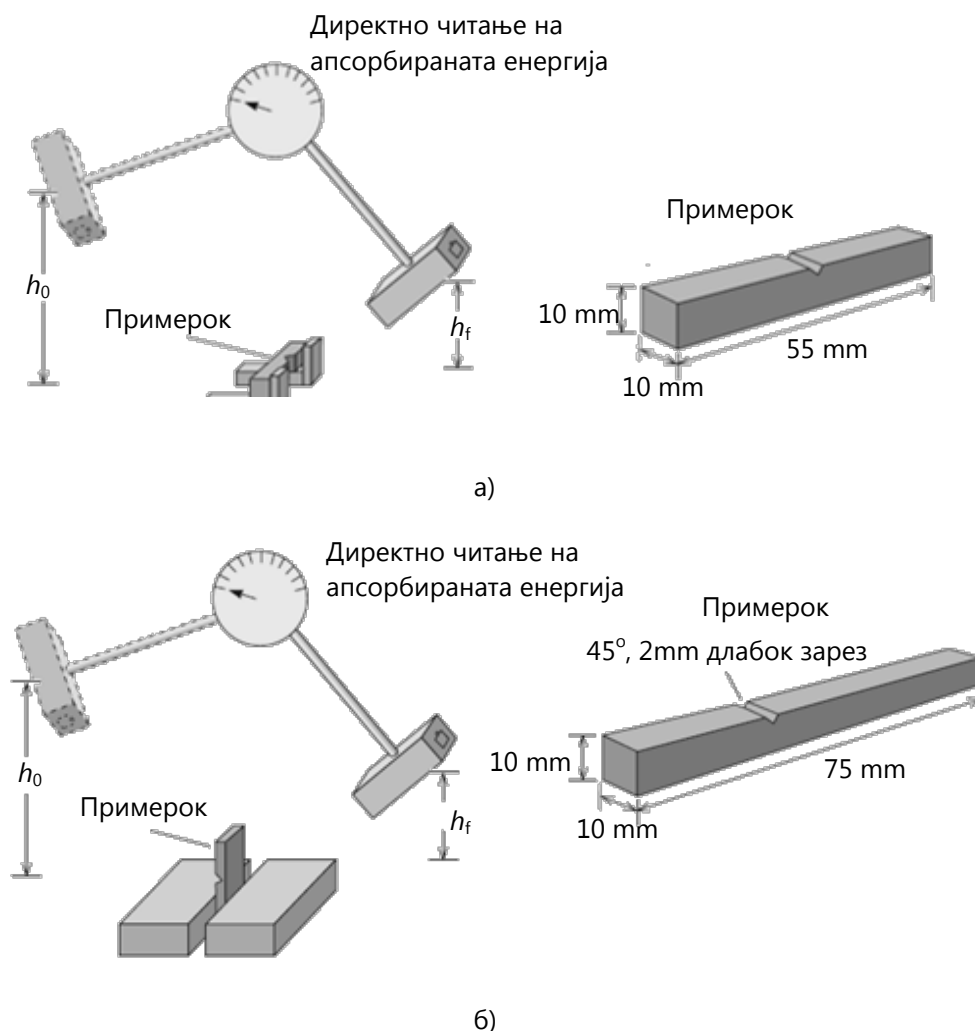
Како што видовме, при дејство на некоја сила врз материјалите, после некоја вредност настанува кинење (прелом) на материјалот. Зависно од неговата пластичност, преломот може да биде пластичен или крт. Специфичната енергија по единица површина која материјалот при деформацијата ја апсорбира пред да настане ломот се нарекува **жила-вост**. Висока жилавост покажуваат пластичните материјали (поголемиот број метали и полимерите), додека кртите покажуваат ниска жилавост (помал број метали и керамичките материјали). На слика 5-7 е прикажано како преломот внатре во кртите материјали се шири во

внатрешноста на зрната (трансчестично), додека кај дуктилните материјали преломот се шири помеѓу зрната (интерчестично).



Слика 5-7 Микроструктурен приказ на ширење на ломот кај а) крти материјали; б) пластични (дуктилни) материјали

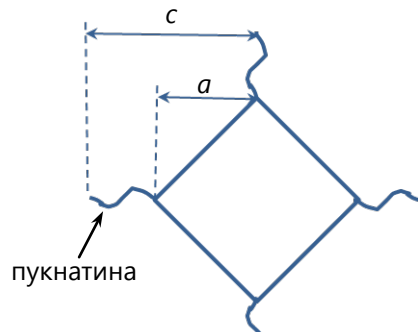
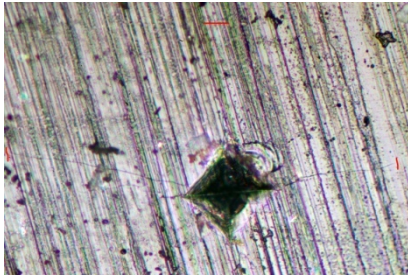
Постојат различни методи за испитување на жилавоста кои се разликуваат според обликот и димензиите на пробите за испитување и по начинот на нивното оптоварување. Поради тоа, вредностите на измерената жилавост по различни методи не може да се споредуваат. Најраспространети методи се онаа по Шарпи и по Изод. Шарпиевата метода е поуниверзална за голем број материјали, додека онаа по Изод е наменета за материјали со поголема пластичност. Кај двете методи се користат рамни, но најчесто назабени примероци. Назабеноста има V облик. Во согласност со слика 5-8, кај двете методи примерокот се оптоварува со клатно, кое се наоѓа на висина h_0 , а по удирање и разурнување на примерокот се отклонува на висина h_f . Со помош на почетната и крајната висина на клатното се отчитува разликата во потенцијалната енергија, а инструментот е избаждарен да ја регистрира апсорбираната енергија од страна на материјалот.



Слика 5-8 Шематски приказ на а) Шарпиевата и б) Изодовата метода за мерење на ударната жилавост [4]

Резултатите се отчитуваат во Џули (J) кај методата по Шарпи, а по Изод резултатите се изразуваат во Џули по метар ($J \cdot m^{-1}$). Бидејќи деформацијата кај двете методи е предизвикана со помош на ударно оптоварување, оваа жилавост ја нарекуваме **ударна жилавост**.

Постои и друг тип на жилавост која претставува отпорност на материјалот кон напредувањето на пукнатини при дадено оптоварување. Неа ја нарекуваме **жилавост на прелом**. Таа се дефинира како способност на материјалот кој содржи грешки во структурата да го издржи применетото оптоварување.



Слика 5-9 Микроскопски и шематски приказ на пукнатина од пенетраторот при испитување на тврдоста по Викерс [7]

Најчесто, жилавоста на прелом K_{IC} , се определува од отисокот што го остава пенетраторот при испитување на тврдоста по Викерс (слика 5-9), користејќи емпириски равенки според Еван и Чарлс:

$$K_{IC} = 0,16 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left(H \cdot a^{\frac{1}{2}}\right), \quad (5.12)$$

и според Лаун и Фулер:

$$K_{IC} = 0,0824 \cdot \frac{F}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (5.13)$$

каде што c е растојание од крајот на пукнатината до работ на отисокот, a половина дијагонала на отисокот, H тврдост по Викерс, регистрираната F сила по која е пресметана тврдоста.



Томас Јунг
(Thomas Young)
1773 —1829

Англиски физичар, лекар и египтолог. Ја критизирал корпускуларната теорија за светлината, а ја вовел брановата теорија, со помош на која ја објаснил интерференцијата на светлината. Во рамките за брановата теорија, прв ја уочил трансверзалната природа на светлосните бранови. Обемна е неговата научна работа на полето на еластичноста на материјалите, поради што и модулот на еластичноста е наречен по него (Јунгов модул на еластичноста).

Поглавје 6: Физички својства

Содржина:

- ✓ Електрични својства
- ✓ Термички својства
- ✓ Магнетни својства
- ✓ Оптички својства

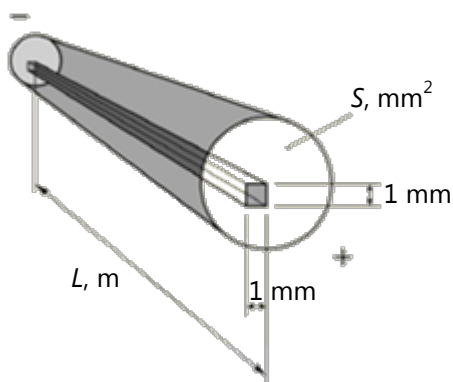
Електрични својства

Однесувањето на материјалите кога се под дејство на некое електрично поле ги изразува нивните електрични својства. Покрај различното однесување во електрично поле, материјалите и самите се носители на одредено количество електричество, т.е. се состојат од носители на електричен набој: електрони и јони. Една од најважните електрични карактеристики на цврстите материјали е спроведувањето на електрична струја.

За да го објасниме феноменот на спроведување струја во цврсти тела, прво ќе се запознаеме со електричната отпорност ρ , која ја поседуваат материјалите. Таа е дефинирана како својство кое ја изразува можноста на материјалот да се спротивстави на проток на електрична струја. За правилен и долг електричен спроводник со одредена должина l и напречен пресек S (слика 6-1), електричната отпорност ќе биде дефинирана со равенството:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad (6.1)$$

каде што ρ е специфична електрична отпорност на материјалот, а R е електрична отпорност во струјното коло. Според равенството (6.1), единица за специфичната електрична отпорност е $\Omega \cdot \text{m}^2/\text{m} = \Omega \cdot \text{m}$. Како што рековме, специфичната електрична отпорност е внатрешно својство на материјалот и зависи од неговиот состав и температурата.



Сликаб-1 Илустрација на дефиницијата за специфичната електрична отпорност

Табела 6-1 Специфична електрична отпорност на некои материјали

Материјал	$\rho, \Omega \cdot \text{m}$	Материјал	$\rho, \Omega \cdot \text{m}$
Спроводници ($10^{-6} \div 10^{-8}$)		Магнезиум	$4.5 \cdot 10^{-8}$
Алуминиум	$2.8 \cdot 10^{-8}$	Калај	$11.5 \cdot 10^{-8}$
Al легури	$4.0 \cdot 10^{-8}$	Цинк	$6.0 \cdot 10^{-8}$
Леано железо	$65.0 \cdot 10^{-8}$	Јаглерод	$5000 \cdot 10^{-8}$
Бакар	$1.7 \cdot 10^{-8}$	Полупроводници ($10^1 \div 10^5$)	
Злато	$2.4 \cdot 10^{-8}$	Силициум	$1.0 \cdot 10^3$
Олово	$20.6 \cdot 10^{-8}$	Изолатори ($10^{12} \div 10^{15}$)	
Никел	$6.8 \cdot 10^{-8}$	Природна гума	$1.0 \cdot 10^{12}$
Сребро	$1.6 \cdot 10^{-8}$	Полиетиен	$100 \cdot 10^{12}$

Во табела 6-1 се наведени податоци за специфичната електрична отпорност на материјалите, ρ .

Чистите метали, без присуство на туѓи атоми и други грешки во кристалната градба, покажуваат најмал отпор. Во присуство на метални или неметални примеси (супституциски и интерстициски раствори), кристалите се деформираат, а отпорноста се зголемува. Според тоа, легурите имаат повисока електрична отпорност од чистите метали. Исто така, преработката на металите со ладна деформација (валање, ковање, извлекување и сл.) ги зголемува грешките во кристалната решетка, а со тоа ја зголемува и електричната отпорност.

Со пораст на температурата, електричната отпорност на материјалите повеќе или помалку се зголемува. Афинитетот на материјалот за зголемување на електричната отпорност се изразува преку температурниот коефициент на електричната отпорност, α . Електричната отпорност на некоја температура T се пресметува по равенството:

$$\rho = \rho_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)] \quad (6.2)$$

каде што ρ_0 е електрична температура на некоја стандардна температура T_0 (најчесто 25 °C). Во согласност со равенството (6.2), коефициентот на електричната отпорност, α се изразува во единица K^{-1} , а зависи од составот на материјалот (присуство на примеси).

Електричната спроводливост σ на материјалите претставува реципрочна вредност од електричната отпорност:

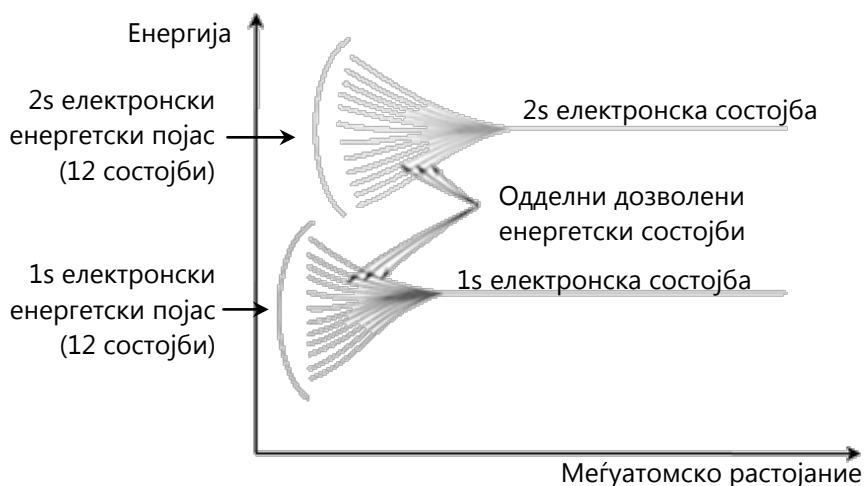
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (6.3)$$

Сите работи што беа кажани за електричната отпорност, реципрочно важат за електричната спроводливост. Во согласност со равенството (6.3), единица за електричната спроводливост е $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, односно $S \cdot m^{-1}$ (сименс по метар).

Разликата во електричната спроводливост на материјалите е условена од нивната различна структурна градба. Во овој контекст, материјалите може да ги поделиме во три основни групи:

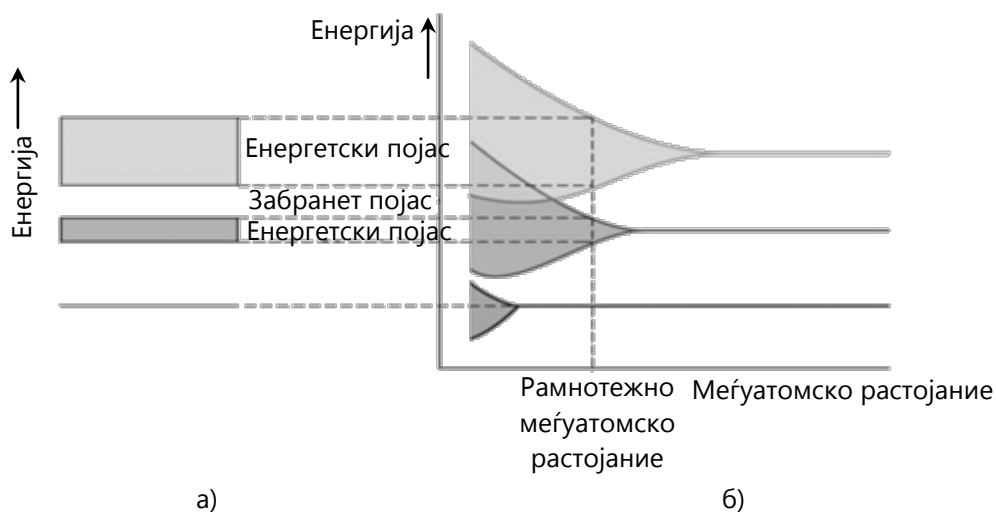
- спроводници (поседуваат голема концентрација на слободни електрони),
- полупроводници (нагло ја зголемуваат електричната спроводливост под дејство на надворешни фактори) и
- изолатори (многу мала концентрација на слободни електрони, т.е. електроните се цврсто врзани за атомското јадро).

За подобро да ја разбереме разликата помеѓу овие материјали, ќе ја разгледаме структурата на електронските енергетски појаси кај цврстите материјали. Бројот на електрони кои се достапни за електрично спроведување во одреден материјал е поврзан со уреденоста на електронските состојби или појаси во однос на енергијата, а потоа и со начинот на кој овие состојби се заземени од електроните. За да можеме да ја објасниме структурата на електронските појаси на еден цврст кристален материјал, треба да се земе предвид дека тој е изграден од голем број на атоми (N) кои се поврзани просторно помеѓу себе. Кога атомите се приближени едни до други, електроните дејствуваат врз јадрата и електроните на соседните атоми и обратно, при што доаѓа до отстапување од рамнотежното движење на електроните и осцилирање на атомите. Оваа состојба се нарекува возбудена состојба или пертурбација (англ. *perturbation*).



Слика 6-2 Шематски приказ на енергијата на електроните наспроти меѓуатомското растојание за група од 12 атоми ($N=12$) [1]

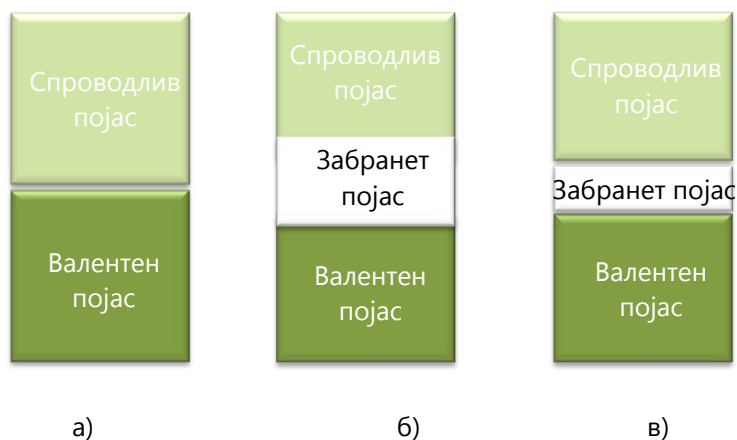
Ова влијание е такво што секоја посебна атомска состојба може да се раздели во низа блиску поставени електронски состојби во цврстиот материјал, за да се образува она што се нарекува електронски енергетски појас. Степенот на раздвојување зависи од меѓуатомското растојание (слика 6-2) и започнува со најнадворешниот слој на електрони, бидејќи тие се првите кои трпат пертурбација со слепувањето на атомите. Како што е прикажано на слика 6-2, при приближување секоја од 1s и 2s атомските состојби се раздвојува за да образува електронски енергетски појас кој се состои од 12 состојби. При рамнотежно растојание може да не дојде до создавање појас за електронските потслоеви кои се најблиску до јадрото (слика 6-3б). Покрај тоа, помеѓу соседните појаси може да постојат празнини, обично енергијата која се наоѓа во овие празнини не е достапна за електроните. Вообичаениот начин на кој се претставува структурата на електронскиот појас кај цврстите материјали е прикажан на слика 6-3а.



Слика 6-3 а) Вообичаен приказ на структурата на енергетските појаси за цврст материјал при рамнотежно меѓуатомско растојание; б) Електронска енергија наспроти меѓуатомското растојание за група од атоми [1]

На 0 К се можни три различни видови на структури на појасите и тие се прикажани на слика 6-4. Кај првата (слика 6-4а), типична за металите (силни спроводници), постои препокривање на валентниот и спроводливиот појас. Другите две структури се слични; еден појас (ва-

лентен појас) кој е потполно пополнет со електрони е одделен од празен **спроводлив** појас, а помеѓу нив се наоѓа **забранет појас**. Разликата е во големината на забранетиот појас. Кај изолаторите забранетиот појас е релативно широк (слика б-4б), додека кај полупроводниците е доста потесен (слика б-4в).



Слика 6-4 Различни можни структури на електронските појаси кај цврстите материјали на 0 K а) Структура карактеристична за метали, кај која има прекривање на пополнети и празни надворешни појаси; б) Структура карактеристична за изолатори; пополнетиот спроводен појас е одделен од празниот спроводен појас со релативно голем забранет појас; в) Структура карактеристична за полупроводници, забранетиот појас е релативно тесен [1]

Нормално, различни материјали покажуваат различна електрична спроводливост, во зависност од нивната структура. Најдобри спроводници се металите (Ag, Cu, Au) и јаглеродот, поточно графитот. Многу слаби спроводници или изолатори се: стаклото, керамичките материјали, некои полимери, како поливинил, парафин, смола, гума, хартија и др. Во групата на полупроводливи материјали спаѓаат елементите од третата, четвртата и петтата главна групана Периодичниот систем, како Si, Ge, Se, Ga, In, As, Sb, нивни легури (GaAs, InSb, InP, GaP, ZnSe, CdTe, SiC) и др. Од металните оксиди (керамики) кои вообичаено се изолатори, полупроводнички својства покажува TiO_2 , кој има многу важна улога во фотокатализата.

Според видот на носителите на спроводливоста (електрони или јони), материјалите може да ги поделиме на:

➤ Спроводници од прв ред, кај кои носители на спроводливоста се електроните. Типични претставници се металите и легурите.

➤ Спроводници од втор ред, кај кои носители на спроводливоста се јоните. Вакви спроводници се најчесто водните раствори на киселини, бази или соли, а со едно име се познати како електролити.

Материјалите – спроводници од прв ред, може да ги поделиме во три групи:

➤ Метали со висока спроводливост (Ag, Cu, Al, Au). Поседуваат најмала специфична електрична отпорност од околу $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ и се користат за изработка на спроводливи материјали во електротехниката.

➤ Метали со мала електрична спроводливост (Ni, Fe, Sn, Pb, Mo, W, Zn и др.). Поседуваат поголема специфична електрична отпорност од претходните ($10^{-7} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$) и во електротехниката се користат за посебни намени, за изработка на електрични контакти, термоелектрични парови, нелинеарни отпорници, галвански елементи и акумулатори.

➤ Отпорни легури, како кантал (Fe, 20-30% Cr и 4-7.5% Al), цекас (Fe, 13% Cr и 1% Mo), манганин (84% Cu, 12% Mn и 4% Ni) константан (55% Cu и 45% Ni). Поседуваат највисока специфична електрична отпорност ($10^{-6} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$) и се користат за изработка на отпорници и грејачи.

Термички својства

Изборот на материјали за примена во услови на високи температури или големи температурни промени бара подлабоко познавање на нивните **термички својства**. Физичките својства поврзани со примена на топлинска енергија се нарекуваат термички својства. Најважни термички својства кои ќе бидат изнесени во наредниот текст, се топлински капацитет, топлинска спроводливост и термичка експанзија.

Топлински капацитет

Кога некој материјал е изложен на дејство на топлина, неговата температура ќе се зголемува, т.е. тој ќе апсорбира топлинска енергија (ќе се загрева). При загревање до одредена температура, различни материја-

ли ќе апсорбираат различно количество топлина, а, исто така, дадената температура ќе се достигне за различно време. Способноста на материјалот да апсорбира топлина е наречена **топлински капацитет**. Тој е дефиниран како топлина потребна температурата на материјалот да се зголеми за 1 температурен степен (1°C или 1 K). Да се потсетиме, на термодинамичката температурна скала еден Келвинов степен претставува 273,15-ти дел од термодинамичката температура на тројната точка на водата (рамнотежа мраз–течна вода–пара), што одговара на 0 °C. Значи, Келвиновиот и Целзиусовиот степен се еднакви по апсолутна вредност, но нивната 0 е поместена за 273,15 K (0 °C = 273,15 K или 0 K = -273,15 °C). **Топлинскиот капацитет c** , може да го изразиме преку равенството:

$$c = \frac{dQ}{dT}, \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad (6.4)$$

каде што dQ е потребното количество топлина за промена на температурата еднаква на dT . Топлинскиот капацитет c , е екстензивна големина (има адитивно својство) и претставува вкупна топлина што материјалот може да ја апсорбира при некоја температурна промена dT , зависно од неговото количество. Во термодинамичката пракса почесто се користи интензивна големина – **специфичен топлински капацитет C** , кој претставува топлински капацитет за 1 mol супстанција:

$$C = \frac{dQ}{dT \cdot n}, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (6.5)$$

каде што n е количество супстанција изразено во mol. Исто така, специфичниот топлински капацитет може да се изрази однос на масата (1 kg или 1 g) на супстанцијата:

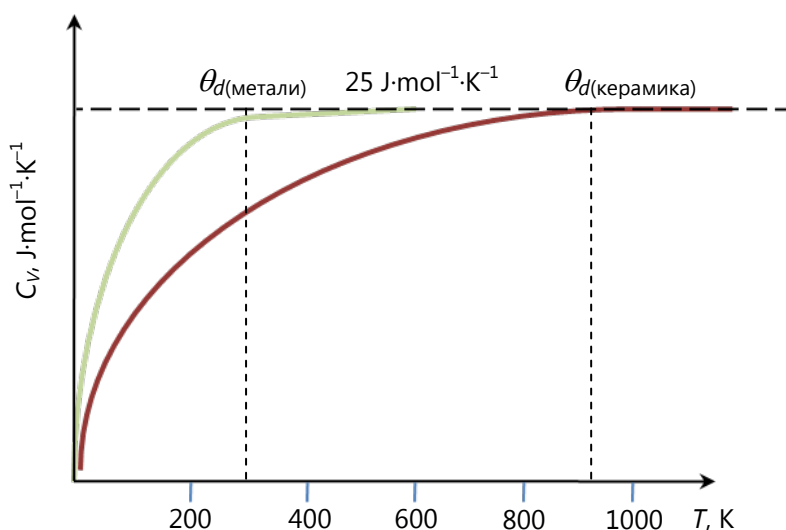
$$C = \frac{dQ}{dT \cdot m}, \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (6.5a)$$

Специфичниот топлински капацитет најчесто се изразува при константен притисок, C_p , или при константен волумен, C_v . Специфичниот топлински капацитет не зависи од структурата на материјалот, т.е. од редоследот на атомите, присуството на точкести грешки, густината на дислокациите или, пак, големината на кристалните зрна. Најважен фактор од кој зависи топлинскиот капацитет е вибрацијата на топлинска енергија на конститuentите на кристалната решетка (атоми или мо-

лекули) или фононите. Со зголемување на енергијата, атомите вибрираат на повисоки фреквенции. Сепак, вибрациите на соседните атоми кои се споени со атомски врски може да доведат до поместување на кристалната решетка. Ова може да биде изразено во форма на еластични бранови (фонон) или на акустични бранови. При пониски температури, зависноста на специфичниот топлински капацитет C_V , од температурата T е дадена со равенството на Дебај:

$$C_V = A \cdot T^3 \quad (6.6)$$

каде што A е константа независна од температурата.



Слика 6-5 Зависност на специфичниот топлински капацитет C_V од температурата [4]

На слика 6-5 е даден графички приказ на равенството (6.6). Над некоја температура θ_d , наречена Дебаева температура, топлинскиот капацитет C_V достигнува заситување на вредност од $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. За повеќето материјали во цврста состојба, оваа температура е пониска од собната, освен за керамичките, кај кои оваа температура е нешто поголема од собната. Во табела 6-2 се наведени вредности на сите термички својства, меѓу кои и за топлинскиот капацитет, за различни материјали.

Термичко ширење (експанзија)

По апсорбирање топлина на некое цврсто тело атомите во решетката вибрираат (осцилираат), поради што се однесуваат како да имаат поголем атомски радиус, што доведува до зголемување на димензиите на материјалот. Оваа појава е наречена термичко ширење (експанзија). Квантитативно, термичката експанзија е изразена преку т.н. коефициент на термичко ширење. **Линеарниот коефициент на термичко ширење α_l** е дефиниран како промена на димензиите на материјалот по единица должина, во согласност со равенството:

$$\frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \cdot (T_1 - T_0) \quad (6.7)$$

каде што l_0 и l_1 се почетната и крајната должина, при промена на температурата од T_0 до T_1 , а α_l е коефициентот на линеарно ширење на материјалот. Единица со која се изразува овој коефициент е реципрочен температурен степен, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ или K^{-1} .

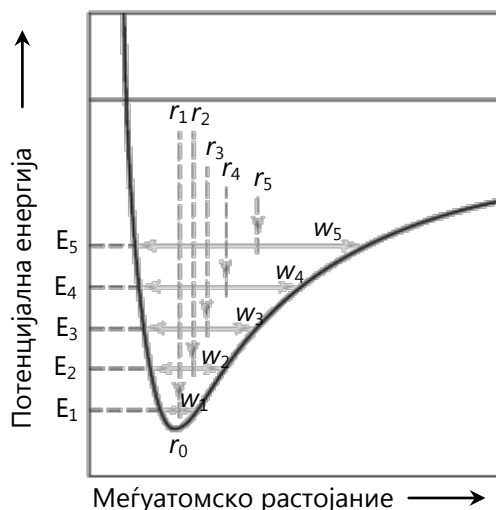
Загревањето (или ладењето) на материјалот може да предизвика промени не само на должината, туку на целиот негов волумен. Волуменските промени може да се изразат со следното равенство:

$$\frac{V_1 - V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \cdot (T_1 - T_0) \quad (6.8)$$

каде што V_0 и V_1 се почетниот и крајниот волумен, при промена на температурата од T_0 до T_1 , а α_V е **коефициентот на волуменско ширење** на материјалот.

Од атомска гледна точка, термичкото ширење се припишува на зголемување на просечното растојание помеѓу атомите во кристалната решетка. Оваа појава може да се објасни со дијаграмот на зависност помеѓу потенцијалната енергија и меѓуатомското растојание, прикажан на слика 6-6. Минимумот на потенцијалната енергија се постигнува при рамнотежното меѓуатомско растојание на 0 K. Загревајќи го материјалот постепено на повисоки температури (од T_1 до T_5) вибрационата енергија се зголемува од E_1 до E_5 , соодветно. Просечната вибрациона амплитуда на атомот одговара на ширината w_i за секоја температура.

Оваа амплитуда и просечното меѓуатомско растојание растат со пораст на температурата.



Слика 6-6 Зависност на потенцијалната енергија од меѓуатомското растојание во кристалната решетка, со пораст на температурата [1]

За кој било тип материјали (метал, керамика или полимери), при пови-сока енергија на поврзување на атомите, пикот (минимумот) на кри-вата на слика 6-6 станува потесен и поостар. Како резултат на ова, со пораст на температурата зголемувањето на меѓуатомското растојание е помало, а коефициентот на линеарно ширење добива помала вред-ност. Во табела 6-2 се наведени и вредностите на коефициентот на линеарно ширење на различни видови материјали. Во согласност со табелата, највисок коефициент на линеарно ширење имаат полимерите, па металите, а најнизок керамичките материјали.

Табела 6-2 Термички својства на материјалите

Материјал	$C_p, \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\alpha_l, \text{C}^{-1} \cdot 10^{-6}$	$k, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
МЕТАЛИ			
Алуминиум	900	23.6	247
Бакар	386	17.0	398
Злато	128	14.2	315
Железо	448	11.8	80

Перица Пауновиќ – Вовед во инженерство на материјалите

Никел	443	13.3	90
Сребро	235	19.7	428
Волфрам	138	4.5	178
Челик 1025	486	12.0	51.9
Челик 316	502	16.0	15.9
Месинг (70Cu–30Zn)	375	20.0	120
Ковар (54Fe–29Ni–17Co)	460	5.1	17
Инвар (64Fe–36Ni)	500	1.6	10
КЕРАМИКА			
Al ₂ O ₃	775	7.6	39
MgO	940	13.5	37.7
Шпинел (MgAl ₂ O ₄)	790	7.6	15.0
Растопен кварц (SiO ₂)	740	0.4	1.4
Стакло (SiO ₂ –Na ₂ O–CaO)	840	9.0	1.7
Пирекс стакло (SiO ₂ –B ₂ O ₃)	850	3.3	1.4
ПОЛИМЕРИ			
Полиетилен	1850	106-198	0.46-0.5
Полипропилен	1925	145-180	0.12
Полистирен	1170	90-150	0.13
Тефлон	1050	126-216	0.25
Фенол формалдехид	1590-1760	122	0.15
Најлон 6,6	1670	144	0.24
Полиизопрен	-	220	0.14

Топлинска спроводливост

Својството кое ја карактеризира можноста на материјалот да пренесува топлина од потопло кон поладно место на материјалот се нарекува **топлинска спроводливост**. Топлината Q што се пренесува низ површина S во присуство на температурен градиент dT/dx може да се дефинира со следното равенство:

$$Q = -k \cdot S \cdot \frac{dT}{dx} \quad (6.9)$$

каде што k претставува топлинска спроводливост на материјалот и во согласност со равенството, се изразува во единици $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Металите поседуваат највисоки вредности на топлинска спроводливост, во ранг од 20 до $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, керамиката пониски од 2 до $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, а полимерите далеку пониски, од 0.1 до $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (види табела 6-2).

Топлината во цврстите тела се пренесува со помош на фононите (вибрациони бранови во решетката) и со помош на слободните електрони. Топлинската спроводливост е поврзана и со двата споменати механизми, така што вкупната спроводливост претставува збир од фононската и електронската топлинска спроводливост:

$$k = k_f + k_e \quad (6.10)$$

каде што k_f претставува вибрација на решетката, а k_e електронска спроводливост. Зависно од материјалот и условите, вообичаено доминира едниот од механизмите. Топлинската енергија поврзана со фононите, односно вибрациите на решетката, се пренесува во правец на нивното движење. Уделот на k_f е условен од нето движењето на фононите од место со повисока кон место со пониска температура на материјалот, кај што постои температурен градиент. Слободните електрони учествуваат во топлоспроводноста на следниот начин: во потоплиот дел на материјалот се зголемува кинетичката енергија на слободните електрони, по што тие се движат кон поладниот дел, каде што кинетичката енергија се пренесува на атомите (како вибрациона енергија), како последица на судирите со фононите или други несовершености (грешки) во кристалната решетка. Со пораст на концентрацијата на слободни електрони се зголемува уделот на електронската топлинска спроводливост (k_e), бидејќи во овој случај има голем број расположиви електрони за пренос на топлината.

Бидејќи и топлинската и електричната спроводливост зависат од уделот на слободните електрони, материјалите кои се добри електрични спроводници ќе бидат и добри топлински спроводници и обратно. Керамичките материјали се изолатори, слабо спроведуваат електрична струја, а, исто така, и топлина. Ако, пак, ги споредиме вредностите на топлинскиот капацитет и топлинската спроводливост, ќе видиме дека материјалите кои се добри спроводници (металите) имаат мал топлински капацитет, односно слабо апсорбираат топлина. Од друга страна, пак, керамиката многу слабо спроведува топлина, но силно ја апсор-

бира. Значи, керамиката многу бавно се загрева од собна до која било температура и при тоа задржува големо количество топлина. Затоа таа се користи како материјал за засидување печки и во индустријата и во домаќинствата.

Магнетни својства

Под магнетни својства на материјалите се подразбираат сите микроскопски и макроскопски манифестации на однесување на материјалот при дејство на магнетно поле. Тие може да се објаснат со разгледување на однесувањето на електроните во цврстите тела. Електронот поседува електричен набој и при движење произведува магнетно поле. Движењето на електронот во атомот може да се разложи на негово движење по одредени орбитали, поради што поседува орбитален магнетен момент, и движење околу сопствената оска, наречено спин, поради што поседува магнетен момент на електронскиот спин. Сумарниот **магнетен момент на електроните** \vec{m} , е пропорционален на моментот на количеството на движење на електроните, J :

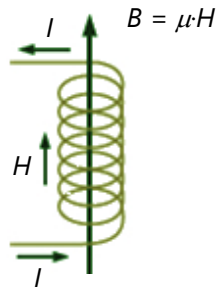
$$\vec{m} = \gamma \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot \vec{J} \quad (6.11)$$

каде што h е Планкова константа, а γ е константа на пропорционалност помеѓу магнетниот и моментот на движење на електроните.

Макроскопската големина која ја опишува состојбата на намагнетизираност се нарекува вектор на **магнетизација**, кој е дефиниран со равенката:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{V} \quad (6.12)$$

каде што V е волумен, а $\sum \vec{m}$ е сума на атомските магнетни моменти во разгледуваниот волумен. Во согласност со равенството (6.11), векторот на магнетизација \vec{M} претставува густина на атомскиот магнетен момент.



Слика 6-7 Соленоид низ кој поминува електрична струја [4]

Да ја разгледаме поврзаноста на основните големини поврзани со магнетните својства на материјалите. **Јачината на магнетното поле, H** , на соленоид (спирално намотан прав спроводник, види слика 6-7) со должина l , низ кој поминува струја со јачина I , е дефинира со равенството:

$$H = \frac{n \cdot I}{l}, [\text{A} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (6.13)$$

каде што n е број на навоите на спроводникот. Густината на магнетното поле низ одреден простор е наречена **магнетен флуks, Φ** , додека специфичниот магнетен флуks по единица површина (S) се нарекува **магнетна индукција, B** :

$$B = \frac{\Phi}{S} \quad (6.14)$$

Единица за магнетен флуks е Вебер (1 Wb), додека магнетната индукција се изразува во Тесли (1 T = 1 Wb·m⁻²). Корелацијата помеѓу магнетното поле и магнетната индукција е дадена со равенството:

$$B = \mu \cdot H \quad (6.15)$$

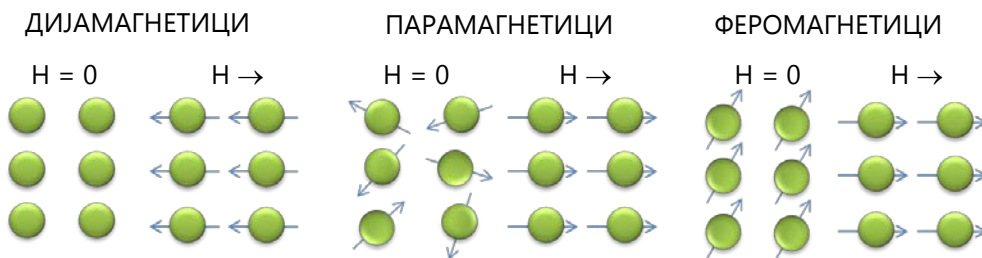
каде што μ се нарекува **магнетна пропустливост**, и претставува својство на средината (супстанцијата) низ која поминува магнетното поле, да се магнетизира. Односот на магнетната пропустливост на која било супстанција со онаа на вакуумот, μ_0 , се нарекува **релативна магнетна пропустливост μ_r** :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (6.15)$$

Во зависност од вредноста на релативната магнетна пропустливост, материјалите може да ги поделиме во три основни групи:

- дијамагнетици ($\mu_r < 1$ за околу 10^{-6} до 10^{-5}),
- парамагнетици ($\mu_r > 1$ за околу 10^{-6} до 10^{-5}) и
- феримагнетици ($\mu_r \gg 1$ за околу 10^6 пати).

Дијамагнетици се супстанции кај кои електронските нивоа се пополнети, односно се без слободни електрони. Кога ќе се внесат во надворешно магнетно поле, тие ќе се магнетизираат поради поместување на електронските нивоа и ротацијата на електроните (спин). Во атомот се индуцира магнетен момент, а електроните заземаат положба спротивна на надворешното магнетно поле (слика 6-8). Резултантното поле во внатрешноста на дијамагнетиците е послабо од надворешното, поради што $\mu_r < 1$. Во оваа група материјали спаѓаат добрите метални спроводници, како бакар, сребро, злато, цинк, месинг и бизмут.



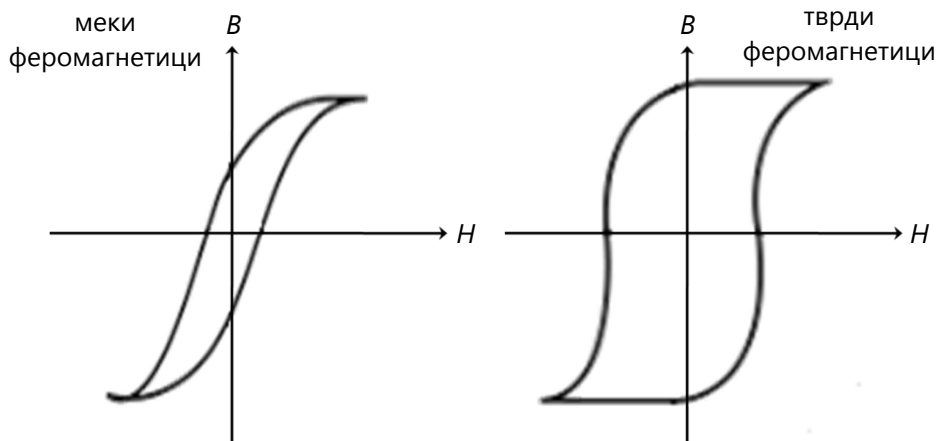
Слика 6-8 Шематски приказ на дијамагнетици, парамагнетици и феромагнетици вон и во надворешно магнетно поле [8]

Парамагнетици се супстанции кај кои електронските нивоа не се пополнети. Кај нив атомите имаат сопствен магнетен момент. Под дејство на надворешно магнетно поле, магнетниот момент им се зголемува и тие се ориентираат во насока на магнетното поле. Тие слабо се магнетизираат во магнетното поле и нивното индуцирано поле има иста насока со надворешното магнетно поле (слика 6-8). Резултантното магнетно поле е малку посилено од надворешното, а релативната магнетна пермеабилност е $\mu_r > 1$. Значи, парамагнетиците поставени во надво-

решно магнетно поле стануваат слаб магнет. Во оваа група материјали спаѓаат платина, алуминиум, хром, раствори на железни соли и др.

Кога парамагнетиците и дијамагнетиците ќе се извадат од надворешното магнетно поле, тие целосно се демагнетизираат.

Феромагнетици се супстанции кои кога ќе се најдат во магнетно поле силно се магнетизираат. Најтипичен претставник на оваа група материјали е железото, поради кое и го добиле името. Покрај железото, тука спаѓаат никелот и кобалтот и нивни легури. Тие поседуваат многу голема магнетна пропустливост ($\mu_r \gg 1$). Кога ќе се внесат во магнетно поле, магнетната индукција се зголемува од 10000 до 80000 пати, а кај некои легури и до 500000 пати. Насоката на магнетното поле е иста со надворешното магнетно поле (слика 6-8). За разлика од претходните, феромагнетиците и по исклучување на надворешното магнетно поле задржуваат одреден магнетизам, наречен **реманентен магнетизам**. Ако реманентниот магнетизам е многу голем, станува збор за тврди **феромагнетици**, ако, пак, е помал, за **меки феромагнетици** (слика 6-9).

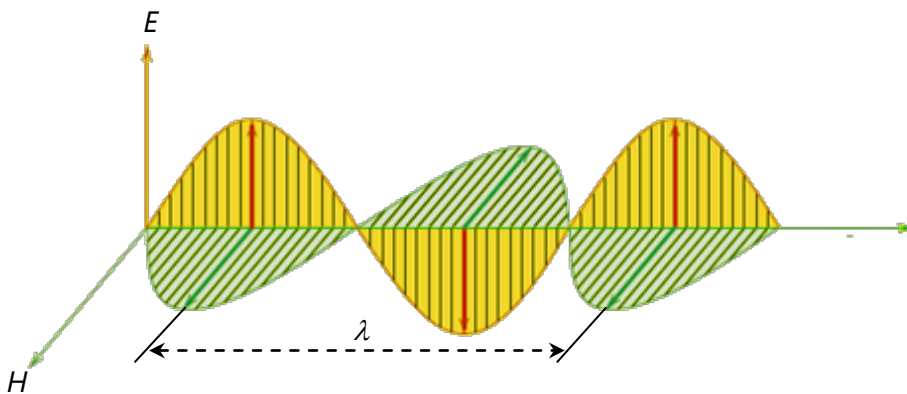


Слика 6-9 Дијаграм на зависноста на магнетната индукција B , од надворешното магнетно поле H , за тврди и меки феромагнетици

При загревање на повисоки температури, при некоја критична температура наречена **Кириева точка**, реманентниот магнетизам целосно се губи. За железото оваа температура е 768 °C. Над оваа температура железото се однесува како парамагнетик.

Оптички својства

Оптичките својства на материјалите го отсликуваат нивното однесување кон **електромагнетните бранови**, поточно кон видливиот дел од нивниот спектар. Електромагнетните бранови се состојат од компоненти на електрично и магнетно поле кои се нормални едни со други, а, исто така, и со правецот на нивното ширење (слика 6-10). Светлината, радио (или ТВ) брановите, рендгенските (x) зраци и γ -зрачењето се различни облици на електромагнетно зрачење. Секој од нив се карактеризира првенствено со специфичен опсег на бранови должини, фреквенции, енергија, продорност, а, исто така, и со соодветна техника со која се генерира. Спектарот на електромагнетното зрачење е прикажан на слика 6-11.



Слика 6-10 Дијаграм на електромагнетните бранови

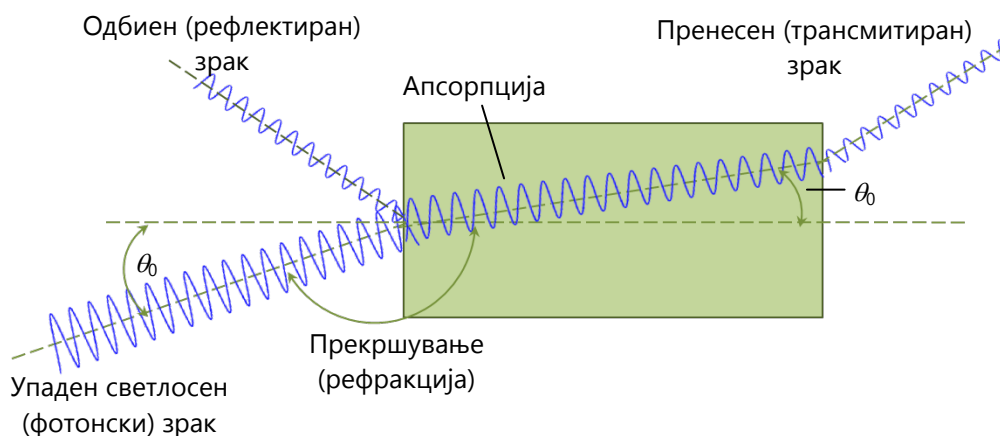
Видливата светлината, како впрочем и целиот електромагнетен спектар, се смета дека има двојна природа – бранова и корпускуларна. Значи, таа покрај тоа што е бран се состои од честички – наречени **фотони**. Енергијата на еден фотон (E_p) е изразена со равенството:

$$E_p = h \cdot f = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} \quad (6.16)$$

каде што h е Планкова константа ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s), f е фреквенција на светлосниот зрак, c_0 брзина на светлината во вакуум ($3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹) и λ е бранова должина на светлосниот зрак.



Слика 6-11 Спектар на а) електромагнетното зрачење и б) видливата светлина [1]



Слика 6-12 Интеракција на светлосен зрак со материјалот низ кој поминува [4]

Меѓусебното дејство помеѓу материјалите и светлосните зраци (или воопшто електромагнетните бранови) може да доведе до редица појави, како што е прикажано на слика 6-12.

Дел од фотоните од упадниот светлосен зрак кои имаат еднаква енергија веднаш се одбиваат, т.е. настанува **рефлексија**. За време на минување на нерелектираниот светлосен зрак низ материјалот доаѓа до промена на брзината на фотоните, при што тој се отклонува во однос на упадниот зрак (упаѓа под агол θ_0 , а се шири низ материјалот под агол θ_1). Оваа појава е наречена прекршување или **рефракција**. Кај различни материјали аголот на прекршување е различен. Фотоните може да предадат дел од својата енергија на материјалот, при што настанува **апсорпција** на светлината. Имено, при побудување на осцилациите на атомите од страна на електромагнетните бранови, односно фотоните, атомите не ја предаваат целата осцилаторна енергија на соседните, туку задржуваат одреден дел од неа, при што се наоѓаат на повисоко енергетско ниво (ексцитирани атоми). Ова значи дека материјалот апсорбирал осцилаторна енергија. Делот од зракот што не влегува во интеракција со материјалот поминува низ него и се нарекува трансмитиран зрак, а појавата – **трансмисија**. Според тоа, вкупниот интензитет на упадниот светлосен зрак (I_0) претставува збир од интензитетите на рефлектираниот (I_R), апсорбираниот (I_A) и трансмитираниот зрак (I_T):

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (6.17)$$

Зависно од интеракцијата помеѓу светлината и материјалот низ кој поминува, материјалите може да ги поделиме во три основни групи:

- провидни (транспарентни),
- просирни и
- непросирни.

Материјалите што можат да пренесуваат светлина со релативно мал степен апсорпција и рефлексија ($I_T \gg I_A$; $I_T \gg I_R$), се нарекуваат **провидни** материјали, и преку нив може да гледаме (слика 6-13). Кога имаме, исто така, висок степен на трансмисија на зраците низ материјалот но светлината се пренесува дифузно, станува збор за **просирни** материјали, при што предметите не се јасно препознатливи. Кога мате-

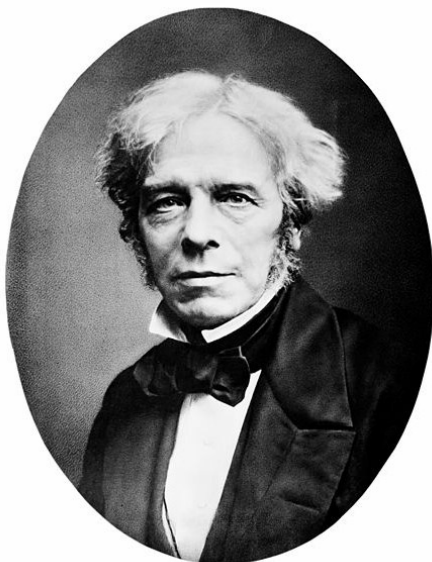
ријалитене ја пропуштаат светлината ги нарекуваме **непросирни**. Тие може скоро целосно да ја апсорбираат упадната светлина ($I_A \gg I_T$), или, пак, да ја рефлектираат ($I_R \gg I_T$). Во последниот случај станува збор за **рефлексивни** материјали или материјали со висока сјајност.



Слика 6-13 *Различни типови материјали во однос на интеракцијата со светлината*

Металите главно се непросирни за видливата светлина. Тие се карактеризираат со висока рефлексивност од над 95 % и поседуваат т.н. метална сјајност. Остатокот од светлосната енергија од под 5 % се троши како топлина. Количеството енергија апсорбирано од металите зависи од електронската структура на секој одделен метал. На пример, бакарот и златото имаат поголема апсорпција на боите со кратки бранови должини како што се зелените и сините и поголема рефлексивност на жолтата, портокаловата и црвената бранова должина.

Кај неметалните материјали, зависно од нивната структура, може да се појават сите претходни наведени појави при поминување на светлина.



Мајкл Фарадеј
(Michael Faraday)
1791 —1867

Англиски физичар и хемичар, познат претежно по откријата и придонесите во областа на електромагнетизмот и електрохемијата. Тој прв го формулирал поимот електромагнетно поле во физиката. Ја открил електромагнетната индукција, дијамагнетизмот и законот за електролиза, а, исто така, и врската помеѓу магнетното поле и светлината, што е показател за нејзината електромагнетна природа.

Поглавје 7:

Корозија и деградација

Содржина:

- ✓ Корозија на металите
- ✓ Корозија на керамичките материјали
- ✓ Деградација на полимерите

Материјалите кои ги користиме се наоѓаат во најразлични средини (атмосфера, вода, почва), при што можат да стапат во меѓусебна интеракција и со тек на времето повеќе или помалку да дојде до промена на нивната површина, намалување на нивните својства или целосно разградување и губење на употребната вредност. Механизмот на разградување е различен кај различните типови материјали. Кај металите е изразен со растворање или со формирање неметални филмови под дејство на околината во која се изложени, при што се менуваат нивните својства, вклучувајќи губење на оние корисни и пожелни својства. Оваа појава се нарекува **корозија на металите** и најчесто има електрохемиска природа. Керамичките материјали се релативно отпорни на разградувачкото дејство на околината. Разградувањето може да настане при повишени температури или во екстремно агресивна средина. Ова се нарекува **корозија на керамиката** и има поинаков карактер од онаа кај металите. Полимерите не кородираат и главно се користат за заштита на другите материјали од корозија. Механизмите и ефектите од разградувањето кај полимерите се разликуваат од оние кај корозијата на металите и керамиката и се нарекуваат **деградација на полимерите**. Полимерите може да се раствораат кога се изложени во течен растворувач, или, пак, може да го апсорбираат

растворувачот и да набабрат. Иста така, при дејство на топлинско или електромагнетно зрачење може да настане промена во нивната молекуларна структура.

Во натамошниот текст ќе бидат изложени различните механизми на разградување на материјалите, како и потребните мерки за нивна заштита од корозија и деградација.

Корозија на металите

Термодинамичка нестабилност на металите

Од термодинамиката е познато дека секое тело тежнее да заземе стабилна состојба со минимална енергија. Во текот на постоење на Земјата (околу 4.6 милијарди години) металите имале доволно време и услови да заземат стабилна состојба. Некои метали се поврзале со кислородот, некои со сулфурот, некои со неколку други неметали, а некои, како, на пример, златото, останале во елементарна состојба. Најголемиот број метали, освен некои благородни метали, создале соединенија како стабилна форма на постоење во природата. Понатаму, соединенијата се групирале во минерали. Кога на одредено место концентрацијата на некој метал е доволно голема за негово експлоатирање, станува збор за руда на тој метал. Значи, металите и металните производи со кои сме опкружени не можеме да ги најдеме во метална форма во природата, туку ги наоѓаме во вид на руди, кои понатаму се обработуваат до добивање чисти метали. Обработката опфаќа низа различни процеси за кои е потребно помало или поголемо количество енергија. Конечната редукција на металните соединенија до чист метал претставува ендотермен процес за кој е потребно доведување енергија однадвор. На крај добиените чисти метали се „напумпани“ со енергија во текот на нивното добивање од руди. Со термодинамички речник, тие се наоѓаат на повисоко енергетско ниво од она на соединенијата од кои се добиени. Ова значи дека металите тежнеејќи да ја постигнат состојбата на минимална енергија повторно би преминале од елементарна во јонска форма, односно во соединение. Значи, металите имаат природна тенденција да кородираат.

Сепак, металите се користат уште од праисторијата до денешно време. Одредени метални предмети од дамнешно време сè уште го имаат тогашниот сјај. Овие реални факти се во контрадикторност со термоди-

намичкото предвидување. Меѓутоа, треба да се каже дека термодинамиката дава само предвидување за веројатните облици на постоење, а не дава информации за времето и брзината на достигнување на термодинамичката стабилност, во нашиот случај за брзината на кородирање на металите. Ако брзината на корозија е мала па и екстремно бавна, металот долго време ќе се задржи во елементарна форма, иако е термодинамички нестабилен. Во овој случај станува збор за „кинетичка стабилност“. Кинетичката стабилност е условена со постоење на некоја препрека која значително ја зголемува активационата енергија за одвивање на корозијата. Најчеста препрека е пасивирањето на металите, односно создавање многу тенок оксиден слој врз металот кој има заштитна улога и го штити металот од натамошна корозија.

Врз основа на изнесеното, можеме да заклучиме дека металите иако имаат природна тенденција да кородираат, сепак, тие се експлоатираат во сите средини – воздух, вода и почва, како и во агресивни средини со висока киселост или базицитет, во присуство на оксидирачки агенси, во гасови со зголемена температура или притисок, во растопени метали и слично. Во индустријата и енергетиката овие услови се уште поекстремни, односно доаѓа до суперпонирање на повеќе агресивни фактори истовремено.

Корозијата на металите и нивната заштита од корозија како научна дисциплина е развиена во современиот развој на електрохемијата, бидејќи корозијата има електрохемиска природа. Во натамошниот текст ќе се задржиме само на елементарните електрохемиски принципи поврзани со корозијата и елементарното запознавање со основните видови корозија и начините за заштита од неа. Детално изучување на елементите од електрохемијата, механизмите и видовите на корозија и заштита од корозија ќе биде изведено во рамките на предметот Корозија и деградација на материјалите.

Електрохемиски аспекти на корозијата на металите

Електрохемијата се занимава со изучување на појавите на размена на електрични полнежи (електрони или јони) помеѓу елементарните честички (атоми, молекули и јони). Постојат три основни електрохемиски процеси: електролиза, електрохемиско генерирање на електрична енергија (батерии и акумулатори) и корозија на металите. За разлика од првите два процеса каде што се добива одреден тврд, гасен или

течен продукт на електролизата или електрична енергија кај батериите, при корозија на металите настанува само разградување на металот, односно не настанува корисен продукт, а енергијата што се ослободува од спонтаните електрохемиски реакции неповратно се губи во околината.

Со оглед на тоа што водата е застапена во сите средини во кои се експлоатираат металите, а, исто така, се присутни и други јонски честички, корозијата има електрохемиска природа. Само во ретки случаи, како што се безводни органски супстанции, растопени метали или во присуство на некои микроорганизми, корозијата се одвива по неелектрохемиски механизам. Електрохемискиот карактер на корозијата подразбира формирање компоненти на корозивна електрохемиска ќелија, како што се анода и катода со соодветни анодни и катодни реакции и електролит (водата). Анодна реакција е оксидирање на металот (корозија), а катодна реакција може да биде редукција на водородните јони до гасен водород, редукција на кислородот, или, пак, редукција на други катјони присутни во електролитот. Анодната и катодната површина се во кратка врска, најчесто се формираат на едно исто парче метал.

Секој метал во допир со електролитот (најчесто воден раствор на некоја сол на металот што го вронуваме) претставува **електрода**. На електродата се одвиваат електродни процеси – растворање на металот и редукција на металните јони до чист метал, при што помеѓу металот и електролитот се врши размена на наелектризирани честички – јони или електрони. Кога оваа размена е избалансирана, електродата е во рамнотежа, т.е. брзината на растворање и таложење на металот се еднакви и нема одвивање на вкупна електродна реакција. Разликата во наелектризираноста на површината помеѓу металот и електролитот се нарекува **електроден потенцијал**, а кога електродата е во рамнотежа – **рамнотежен електроден потенцијал**. Пред воспоставување на контактот и металот и електролитот се електронеутрални, додека по вронување на металот во електролитот и воспоставување рамнотежна размена на електрони и јони ни металот ни електролитот не се повеќе електронеутрални. Електронеутрална е нивната заедничка спрега – електродата. Рамнотежниот потенцијал е прикажан со Нернстовата равенка:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log C_{\text{Me}^{n+}} \quad (7.1)$$

каде што E^0 е **стандарден електроден потенцијал**, односно рамнотежен електроден потенцијал во стандардни услови, при температура од 25°C (298 K) и концентрација на металните јони $C_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, n е валентноста на металните јони. Вредноста на E^0 е одраз на природата на металот и го прикажува неговото очекувано корозивно однесување. E^0 произлегува од слободната Гибсова енергија ΔG^0 :

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (7.2)$$

каде што F е Фарадеева константа, односно количество електричество што му припаѓа на 1 грам-еквивалент јони од која било материја. Во согласност со равенството (7.2), E^0 претставува критериум за спонтаност на одвивање на некоја хемиска реакција во одредена насока. Можноста да се даде проценка на одвивање на реакцијата на корозија на металите:



само врз основа на вредноста на стандардниот електроден потенцијал ја прави оваа теоретска категорија доста атрактивна. Потребно е познавање на интервалот на вредности на E^0 . Во согласност со термодинамичките аспекти на E^0 треба да се нагласи дека неговата апсолутната вредност не може да се определи. По договор е усвоено дека потенцијалот на водородната електрода E^0 (H^+/H_2) при концентрација на водородните јони еднаква на еден ($pH = 0$) и парцијален притисок на водородот од 1 atm (983 kPa) при која било температура е еднаков на $\pm 0.000 \text{ V}$. Сите други потенцијали се наведуваат како разлика во однос на потенцијалот на оваа универзално прифатена референтна електрода. Изборот на водородната електродна реакција како репер за стандардните електродни потенцијали на металните електроди е повеќекратно оправдан. Водородниот јон H^+ е присутен скоро во сите корозивни средини. Не само киселините, туку и сите водени раствори, атмосферата и почвите содржат вода, а со тоа и водородни јони. Водородниот јон реагира слично на катјоните на другите метали.

Перица Пауновиќ – Вовед во инженерство на материјалите

Во табела 7-1 се наведени вредностите на E^0 за различни метали (напонска низа на металите или Волтина низа). Како што може да се види, металите може да ги поделиме во пет групи на очекувано корозивно однесување во водени раствори, врз основа на споредба на нивните вредности на E^0 со потенцијалите на водородната и на кислородната електрода.

Табела 7-1 Релација меѓу вредностите на E^0 и очекуваното корозивно однесување на металите

I. екстремно нестабилни метали		II. нестабилни метали		III. стабилни метали		IV. полублагородни метали	
Метал	E^0, V	Метал	E^0, V	Метал	E^0, V	Метал	E^0, V
Li - e	-3,04	Cd - 2e	-0,40	Bi - 3e	+0,22	Hg - 2e	+0,85
K - e	-2,92	In - 3e	-0,34	Sb - 3e	+0,24	Pd - 2e	+0,99
Cs - e	-2,92	Tl - e	-0,34	Re - 3e	+0,30	Ir - 3e	+1,00
Ba - 2e	-2,90	Mn - 3e	-0,28	As - 3e	+0,30	Pt - 2e	+1,19
Ca - 2e	-2,87	Co - 2e	-0,28	Cu - 2e	+0,34	V. благородни метали	
Na - e	-2,71	Ni - 2e	-0,25	Co - 3e	+0,42	Метал E^0, V	
Mg - 2e	-2,37	Mo - 3e	-0,20	Cu - e	+0,52	Au - 3e	+1,50
Al - 3e	-1,66	Ge - 4e	-0,15	Rh - 2e	+0,60	Au - e	+1,68
Zr - 4e	-1,53	Sn - 2e	-0,14	Tl - 3e	+0,72		
Mn - 2e	-1,18	Pb - 2e	-0,13	Pb - 4e	+0,79		
Zn - 2e	-0,76	W - 3e	-0,11	Hg - e	+0,79		
Fe - 2e	-0,44	Fe - 3e	-0,04	Ag - e	+0,80		

Првата група е на **екстремно нестабилни метали** (алкални, земно-алкални, Al, Mn, Zn, Fe...), во интервал на E^0 од $-3,04$ до $-0,44$ V. Нивните стандардни потенцијали се понегативни од водородната електродна

реакција при $pH = 7$. Тие би требало да кородираат и во неутрална вода, односно во присуство на H^+ јоните од само $10^{-7} \text{ gjon}\cdot\text{dm}^{-3}$:



Од $-0,44$ до 0 V се групирани металите од втората група, чии вредности на E^0 се попозитивни од E^0 на водородната електродна реакција при $pH = 7$, а понегативни од E^0 на водородната електродна реакција при $pH = 0$. Ова е група на **нестабилни метали**, како Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Sn, Pb..., кои не кородираат во неутрална вода, но кородираат по реакцијата (1) во киселина со концентрација на H^+ од $1 \text{ gmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Од 0 V до $+0,815 \text{ V}$ се групирани металите со вредности на E^0 попозитивни од E^0 на водородната електродна реакција при $pH = 0$, а понегативни од E^0 на кислородната електродна реакција при $pH = 7$. Ова е група на **стабилни метали**, како Bi, Sb, Cu, Hg, Ag, кои не кородираат во киселини ($pH = 0$), но ги напаѓа кислородот растворен и во неутрална вода. Тие кородираат по следната реакција:



Од $+0,815 \text{ V}$ до $+1,23 \text{ V}$ се групирани металите со вредности на E^0 попозитивни од E^0 на кислородната електродна реакција при $pH = 7$, а понегативни од E^0 на кислородната електродна реакција при $pH = 0$. Ова е групата на **полублагородни метали**, како Pd, Ir и Pt, кои не кородираат во киселини ниту во неутрални раствори кои содржат кислород. Тие може да кородираат по реакцијата (3).

Златото е единствениот метал чија вредност на E^0 е попозитивна од вредноста на E^0 на кислородната електродна реакција при $pH = 0$. Златото е **благороден метал** кој не кородира дури ни во киселини заситени со кислород. Тоа се раствора само во јаки оксидирачки средства, како што е смеса на концентрирани HNO_3 и HCl , попозната како царска вода.

Од досега изложеното можеме да кажеме дека стандардните електродни потенцијали на металите се извонредна алатка за предвидување на корозивното однесување на металите. Нивните вредности се наоѓаат во бројни табели во литературата, познати како Волтини низови. Сепак, треба да се води сметка дека очекуваното однесување не мора да биде и реално, односно не секогаш термодинамички веројатната реак-

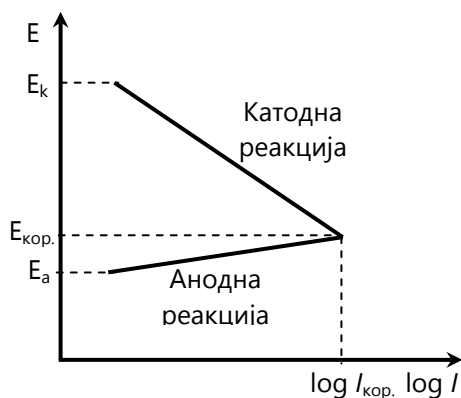
ција се одвива реално, поради кинетички ограничувања. Постојат примери на метали кои според вредноста на E^0 би требало да бидат лесно корозивни, но во пракса тие се едни од корозивно најстабилните метали. Тоа се металите кои се склони кон т.н. самопасивација, односно формирање многу тенок оксиден филм на металната површина, кој го штити металот од понатамошна корозија. Такви се Al, Ti, Zr и др. Наспроти термодинамички пресметаните Волтини низови, постојат и други низови кои ги прикажуваат карактеристиките на корозивните процеси во реални услови. Во табела 7-2 се прикажани теоретски пресметаните и реалните електродни потенцијали во дадени услови.

Табела 7-2 Електродни потенцијали на некои метали во различни услови

E^0 (Me/Me ⁿ⁺)		Me/Me _x A _y , pH = 7		E _{corr} , 3% NaCl	
Pt/Pt ²⁺	+1,20	Pt/PtO	+0,57	Pt	+0,47
Ag/Ag ⁺	+0,80	Ag/AgCl	+0,22	Ag	+0,30
Cu/Cu ²⁺	+0,34	Cu/Cu ₂ O	+0,05	Cu	+0,04
Pb/Pb ²⁺	-0,13	Pb/PbCl ₂	-0,27	Pb	-0,27
Ni/Ni ²⁺	-0,25	Ni/NiO	-0,30	Ni	-0,03
Fe/Fe ²⁺	-0,13	Fe/FeO	-0,46	Fe	-0,40
Zn/Zn ²⁺	-0,76	Zn/ZnO	-0,83	Zn	-0,76
Ti/Ti ²⁺	-1,63	Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	-1,50	Ti	+0,37
Al/Al ³⁺	-1,67	Al/Al ₂ O ₃	-1,90	Al	-0,53

Од податоците од табела 7-2 може да се уочи дека потенцијалот на еден ист метал се разликува дали е тој метал во стандардни услови (1 M Meⁿ⁺), во неутрална вода покриен со оксид или хлорид (Me_xA_y) или во 3% раствор на NaCl (имитација на морска вода). Разликите се најголеми кај метали што се прекриваат со стабилни пасивни филмови. Ова е најуочливо кај титанот, чиј потенцијал се менува од -1,63 V во стандардни услови, до -1,50 V во неутрална вода и дури до +1,37 V во морска вода. Позитивирањето на потенцијалот од околу 2 V укажува дека титанот (инаку припадник во групата на екстремно нестабилните метали во Волтината низа) со пасивирањето станува благороден скоро како платината.

Покрај претходно наведените показатели за корозивно однесување на металите, корозивната наука и пракса користи алатки кои содржат не само термодинамички, туку и кинетички аспекти на корозијата. Такви се **Евансовите дијаграми**, кои поедноставено ги прикажуваат сите податоци потребни за познавање на некој корозивен процес. Во нив се прикажани анодниот и катодниот процес на отсечки во рамнината $E \div \log I$ (I = јачина на струјата).



Слика 7-1 Евансов дијаграм

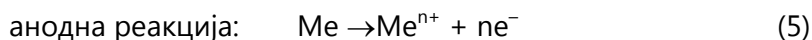
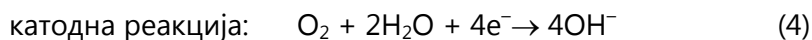
Слободните краеви на отсечките ја покажуваат вредноста на рамнотежниот електроден потенцијал на металот кој кородира (E_a), односно на катодниот процес кој ја предизвикува корозијата (E_k). Пресечната точка го означува корозивниот потенцијал ($E_{kop.}$) на у-оската и корозивната струја ($I_{kop.}$) на x-оската. Наклонот на отсечките дава податоци за индивидуалните можности за одвивање на катодната и анодната реакција. Во случајот како на слика 7-1, пострмниот нагиб на катодната реакција укажува дека таа е побавна од анодната и ја контролира брзината на сумарниот корозивен процес.

Видови на корозија на металите

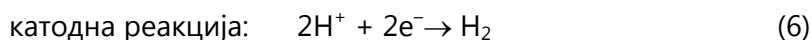
Корозијата веќе ја дефиниравме како процес во кој металите реагираат со околината и ги губат металните својства. Ваквата дефиниција опфаќа голем број комбинации на реагирање на металот со околината и настани оштетувања. Исто така, рековме дека дејството на околината главно има електрохемиска природа, а во сосема мал број случаи се јавува неелектрохемиско дејство. Со цел да се воспостави систематско изучување на корозијата на металите, поделбата на корозијата се врши

според неколку заеднички параметри кои ќе бидат изложени во натамошниот текст.

Според **видот на катодната реакција**, односно според видот на корозивниот агенс, корозијата може да се одвива со **редукција на кислород, редукција на водород**, а во поретки случаи со **редукција на металите**. Катодната реакција – редукција на корозивниот агенс, во рамките на корозивната ќелија предизвикува и соодветна анодна реакција – оксидирање (корозија) на металот. Во случај на корозија предизвикана со редукција на кислородот, во корозивната ќелија што се формира на површината на металот се одвиваат следните електродни реакции:



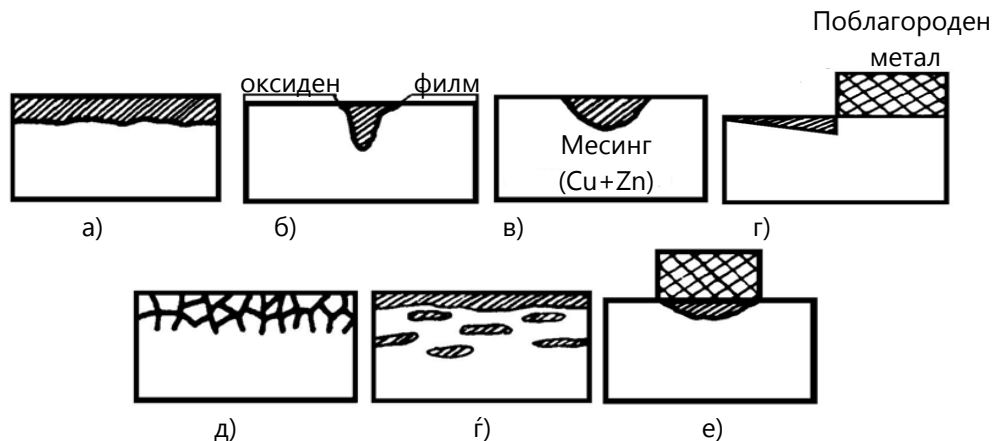
Во вториот случај се одвиваат следните електродни реакции:



Според **природата на корозивната средина**, разликуваме корозија **во вода или водени раствори, атмосферска** корозија и корозија **во почвите**. Во сите средини е возможна корозија предизвикана со редукција на кислородот, бидејќи во сите е присутна вода (влага) и растворен кислород, додека корозија предизвикана со редукција на водород е возможна во водени раствори (киселини). Во почвите, покрај наведените предизвикувачи, корозијата може да биде предизвикана и од присуство на талкачки струи предизвикани од подземни електрични водови.

Корозијата според **карактерот на оштетувањето** на металите може да биде **општа** и **локална**. Во првиот случај, нападот е општ и рамномерен по целата површина на металот (сл. 7-2а). Во доста случаи корозивниот продукт може да го заштити металот од натамошна корозија. Во вториот случај, нападот е нерамномерен и се јавува локално. Така, некои делови од металот кородираат, а некои не. Корозијата (растворањето) на металот се јавува на еден дел од површината, корозивниот агенс се редуцира на друг дел, а корозивниот продукт ('рѓа) може да се

создаде на трет. Затоа, многу мала е веројатноста корозивниот продукт да го спречи натамошното одвивање на корозивниот процес.



Слика 7-2 Поделба на корозијата според карактерот на оштетувањето на металот: а) општа; б) дупчеста (питинг); в) селективна; г) галванска; д) меѓукристална; е) слоеста и е) допирна (покривна) корозија [9]

Локалната корозија може да биде предизвикана на различни начини, од кои најзначајни се:

- точкеста (англ. *pitting*),
- селективна,
- галванска,
- меѓукристална,
- слоеста и
- допирна корозија.

Заштита на металите од корозија

Во корозивната практика постојат пет главни пристапи за заштита на металите од корозија.

Заштита со промена на корозивната средина. Овој пристап, пред сè, се однесува на водата (или водени раствори) како средина во која се експлоатира металот кој се штити. Со обработка на корозивната средина се отстранува корозивниот агенс. Така разликуваме неколку вида

на заштита од овој тип. Растворениот кислород, како најчест вид корозивен агенс, се отстранува со деаерација, т.е. со истиснување со друг инертен гас (азот, аргон) или, пак, се врзува по хемиски пат. Вишокот водородни (во кисели средини) или хидроксилни јони (во базни средини) се отстранува со помош на неутрализација. Влажноста на воздухот се намалува со сушење или со загревање. Исто така, во корозивната средина може да се додадат супстанции – инхибитори, кои значително ја забавуваат корозивната реакција.

Заштита со промена на природата на металот. Корозивната отпорност на металите во голем број случаи може да се подобри со нивно облагородување. Тоа може да се постигне со промена на нивниот состав, како што е отстранување на нечистотиите (рафинација) или, пак, со легирање, т.е. додавање одредено количество друг метал кој ја подобрува корозивната отпорност. Облагородувањето може да се постигне и со промена во структурата или, пак, со намалување на внатрешните напрегања. Овие промени се постигнуваат со соодветна термичка обработка на металите.

Заштита со промена на електродниот потенцијал. Со промена на електродниот потенцијал металот може да се преведе од состојба на корозија во состојба на имуност (метална состојба) или пасивност. Тоа може да се постигне со негативизирање на потенцијалот до состојба на имуност и ваквата заштита ја нарекуваме **катодна заштита** или, пак, со позитивирање на потенцијалот до вредност при која се создава заштитен пасивен филм кој го штити металот од натамошна корозија и ваквата заштита ја нарекуваме **анодна заштита**.

Заштита со превлеки. Со нанесување соодветни превлеки се спречува контакт на металот со корозивните агенси од средината во која тој се експлоатира. Превлеките може да се класифицираат на неколку начини. Прво, според составот тие можат да бидат метални, органски и неоргански. Според природата во однос на штитениот метал, превлеките може да бидат катодни или анодни. Превлеките може да се нанесат со четка/валјак, со напрскување, потопување во боја, електростатско напрскување, електродепозиција (електролиза) и сл. Современите постапки за нанесување вклучуваат нанесување пареи на металите или на соединенијата со физичка или хемиска постапка.

Заштита со дизајн на конструкциите/предметите. Конструирање метални предмети/конструкции е важен елемент за заштита од корозија. Со рационално конструирање треба да се обезбеди функционалност, механичка издржливост, задоволителна производност на предметот/конструкцијата, но истовремено и заштита од корозија со цел подолг период да се зачуваат неговите функционални својства (електрична и топлинска спроводливост, јакост и др.). Основни принципи на дизајнот кои се важни за заштита од корозија се едноставност на формите, незадржување на влага/електролит и спречување на галванска корозија (избор на соодветни метали).

Корозија на керамичките материјали

Керамичките материјали по својот состав претставуваат соединенија на металите со еден или повеќе неметали, пред сè, оксиди, потоа карбонати, флуориди, карбиди, нитриди, сулфиди и др. Термодинамички гледано, составните елементи во овие соединенија (металите и неметалите) со во состојба на минимално енергетско ниво, што значи веќе ја заземале својата стабилна состојба на егзистирање. Ова значи дека во нормални услови (собна температура и атмосферски притисок) керамичките материјали се исклучително имуни на корозивен напад скоро во која било средина. Затоа е и голема примената на керамичките материјали во секојдневниот живот. За складирање течности (пијалаци, па и силни киселини или бази) најчесто се користи стакло. Огноотпорните керамики не само што издржуваат на високи температури и обезбедуваат топлинска изолација, туку се отпорни и на агресивното дејство на растопите присутни во печките (растопени метали, стакло, соли и сл.). Сепак, во водени раствори или во влажни атмосферски услови тие се подложни на растворање и ваквиот корозивен напад има хемиски карактер, а не електрохемиски како кај металите. Исто така, агресивното дејство на гасовите или растопите на високи температури може да предизвика корозија на керамиката.

За подобро разбирање на корозијата на керамичките материјали, ќе се потсетиме на неколку основни концепти на хемијата: i) керамиките со кисел карактер лесно може да бидат нападнати од средина која има базен карактер и обратно, ii) напонот на пареите на ковалентните соединенија генерално е повисок од оние на јонските, поради што испаруваат или сублимираат полесно; iii) јонските соединенија лесно се

раствораат во поларни растворувачи (сол во вода); додека ковалентните во неполарни растворувачи (SiC во хексан);растворливоста на цврсти супстанции во течности се зголемува со пораст на температурата.

Како пример ќе ја разгледаме корозијата на конструктивни керамички материјали (фасадни тули, керамички плочки, водоводни и чадоводни цевки и сл.) во амбиентални услови, како резултат, пред сè, на дејството на влагата (течна или пареа). Во ваков реален систем може да се одвиваат различни реакции помеѓу околината и керамичките материјали и не постои општ модел што ќе може да ги опише сите видови корозивни напади. Реакционите продукти може да бидат во која било агрегатна состојба или, пак, комбинација од нив. Тие може да продолжат да реагираат со керамиката или, пак, може да создадат заштитен слој кој ќе ја штити од натамошното агресивно дејство на средината. Кога се создава цврст корозивен продукт тој најчесто има заштитни својства. Во некои случаи кога продуктот е комбинација на течна и цврста фаза, реакциониот слој може да биде отстранет со ерозија и се создаваат услови корозијата (растворањето) да продолжи. Кога реакциониот продукт е гас, тој го напушта системот и корозијата се манифестира во загуба на маса на керамичкиот материјал.

Во **гасна корозивна средина**, т.е. кога имаме целосно отсуство на кондензирана влага на површината на материјалот доаѓа до т.н. **влажно ширење**. Овој вид корозивен напад е последица на адсорпција на водената пареа во внатрешната површина на аморфните силикати, кои се присутни во конструктивните керамики. Овој процес започнува уште во процесот на ладење на тулите во печката, на температури под 400 °C, и трае сè додека тулите се во употреба. Штетните последици од овој вид корозија се доста распространети и особено изразени во случај на спречено ширење. На слика 7-3а е прикажано распаѓањето на тули од фасаден ѕид, како последица на спреченото ширење. Штетни последици се среќаваат и во случај на непречено ширење, кои се манифестираат со намалување на механичките својства и векот на траење. На слика 7-3б е прикажано подигање, одвојување и испаѓање на керамички плочки вградени на подни облоги, како последица на непреченото ширење.

При **течна корозивна средина**, т.е. во присуство на кондензирана влага доаѓа до нерамномерна корозија, како последица на различна концентрација на агресивната средина на одредени делови од материја-

лот, растворање на лесно топливи соли присутни во керамиката или поради нерамномерна распределба на аморфната и кристалната фаза во внатрешноста на керамичкиот материјал. При продирање на водата во керамичкиот материјал доаѓа до реакција со конституентите на керамиката, при што тие селективно се раствораат. Така, како резултат на ова може да дојде до т.н. **цветање (ефлоресценција)** на растворените соли, со што се намалува естетскиот изглед (сл. 7-4а) и се намалува физичко-хемиската врска на тулата со врзивното средство од малтерот (неможност за малтерисување на сидовите).



а)

б)

Слика 7-3 Облици на корозија како резултат на а) спречено и б) непречено ширење [10]



а)

б)

Слика 7-4 Облици на корозија во течна корозивна средина а) цветање на тулите и б) брашноста распаѓање на тулите [10]

Исто така, може да дојде до зголемување на притисокот на сидовите на порите во материјалот, како последица на кристализацискиот или хидратациониот притисок на растворените соли поради променливото

количество на кристалната вода. Така, на пример, калциум карбонатот присутен во порите на тулите под дејство на кисели дождови може да биде преведен во калциум сулфат според следната реакција:



при што волуменот на новосоздадената сол е скоро двојно поголем од појдовната. Тоа доведува до т.н. брашнесто распаѓање на тулите (слика 7-46).

Деградација на полимерите

Полимерните материјали генерално се подолготрајни од металите поради поголемата стабилност на ковалентните врски со кои се поврзани главните полимерни синџири. Непожелните последици на интеракцијата на полимерите со околната средина се класифицираат како разградување (деградација), а не како корозија во случај на металите или керамиките. Деградацијата на полимерите вклучува различни физички и хемиски појави во својот механизам. Постојат повеќе механизми по кои се разградуваат полимерите: *i*) термичка деполимеризација; *ii*) фотокаталитичка оксидација; *iii*) апсорпција на влага; *iv*) запаливост и *v*) микробиолошка деградација.

Иако полимерните молекули се хемиски доста стабилни, тие може да **деполимеризираат** до состојба со пониска молекуларна маса, ако се располага со доволно количество термохемиска енергија. Оваа разградба е незначителна на собна температура, но кај некои полимери може да биде значителна за време на нивната преработка. Така, на пример, при полимеризација на најлонот бб, од два мономера – адипинска киселина и хексаметилен диамин, се добиваат три продукти на реакцијата: најлон, вода и топлина. При доволно висок степен на прореагираност, како што концентрацијата на продуктите расте, се создаваат услови за одвивање на реакцијата во обратна насока, со што се намалува приносот на основниот продукт – полимерот. При индустриско производство оваа непожелна појава се избегнува со отстранување на водата и одржување ниска температура за време на поликондензацијата. Но, подоцна при растопувањена полимероти негова екструзија или инјектирање во калапи, ако е присутна вода, се создаваат услови за деполимеризација. Ова се избегнува со сушење на полимерот пред растопување.

Енергијата на фотоните од сончевото зрачење е една од најштетните компоненти на околната средина и може да предизвика различни хемиски промени кај полимерите, пред сè, т.н. **фотолитичка оксидација**. Енергијата на ултравиолетовите (UV) фотони е од ред величина со онаа потребна за разложување на полимерните ковалентни врски ($290\text{--}460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), што значи дека тие можат да ја менуваат полимерната структура. За да започне хемиската претворба, најпрво фотоните треба да бидат апсорбирани во материјалот. Многу составни компоненти на полимерите имаат склоност кон апсорпција на UV зрачењето, како, на пример, карбоксилните групи. Енергијата содржана во фотонски возбудените високоенергетски орбитали може да се ослободи во вид на топлина, а возбудените групи се релаксираат со започнување хемиска промена, која понатаму ја предизвикува деградацијата на полимерот. Процесот на фотоиндуцирана оксидација се одвива во два чекора, при што во првиот се одвива раскинување на ковалентните врски помеѓу составните компоненти и доаѓа до ослободување на радикалите (R):



а во вториот, ослободениот радикал лесно реагира со кислородот од атмосферата градејќи перокси радикал, кој понатаму реагира и формира хидропероксид:



Иако полимерите не кородираат во **присуство на влага**, сепак, голем број хидрофилни полимери апсорбираат одредено количество влага по пат на дифузија во високовлажни средини. Присуството на влага не е толку штетно како сончевото зрачење, но во одредени случаи може да се покаже како доста штетно. Влагата дејствува како пластификатор и ја намалува температурата на застаклување и омекнување, како и границата на развлекување. Ова може да биде сериозен проблем кај композитите со полимерна матрица кои се користат во современите авиони, каде што апсорбираната влага може да ја намали температурата на застаклување на полимерната матрица до точка при која материјалот не е во состојба да ги издржи тешките аеротермички оптоварувања. Не се вообичени случаи на трајна деградација на полимерите како

резултат на хидролиза на хемиските врски предизвикана од присуството на вода, а ефектите на дејствувањето на водата како пластификатор може да се отстранат со сушење на материјалот. Дождовите во содејство со фотоиндуцирана оксидација може да предизвикаат ерозија на материјалот.

Полимерите се синтетизирани од фосилни горива, така што не е необично што тие може лесно да **согоруваат**. Мерка за нивна согорливост е граничниот кислороден показател, LOI (англ. *Limiting Oxygen Index*), односно минималниот процентуален удел на O₂ во воздухот доволен за согорување. LOI над 23% укажува на отпорност кон согорување и многу полимери имаат LOI над оваа вредност. Но, дури и на собна температура со LOI над 23%, полимерите може да согорат ако се во близина на пламен, на пример, од согорување дрва во домаќинствата. Ова значи дека LOI зависи од температурата и значително се намалува со пораст на температурата. Но, покрај деградацијата на полимерите (загуба на основниот производ) при согорување, се создаваат и многу штетни продукти на согорувањето кои ја загадуваат околината. На пример, при согорување на PVC (поливинил хлорид) се ослободува токсичен гасен хлор. Но, кога согорувањето на полимерите се одвива во недостиг на O₂, што е најчест случај, ослободените продукти се уште потоксични, пред сè, значително се зголемува уделот на CO како продукт на согорување на основната компонента на полимерите – јаглеродот. Дури и при целосно согорување на полимерите (отсуство на неизреагирани мономери или адитиви) секогаш во околината се ослободуваат токсични хемиски материи како продукти на согорувањето.

Полимерите може да се деградираат и како резултат на **напад од микроорганизми**. Ваквиот напад е поизразен во влажни средини, бидејќи во нив е зголемен растот на микробиолошките видови. Врз некои видови полимери може да се забележи раст на бактерии или габи. Како резултат на микробиолошкиот напад се деградираат нивните својства. Ако материјалот се експлоатира под земја, микробиолошкиот напад може да настане и при пониски влажности.



Марсел Пурбе
(Marcel Pourbaix)
1904 —1998

Белгиски хемичар. Неговата научна работа главно е поврзана со проучување на корозијата. Во 1963 година го издава „Атласот на електрохемиската рамнотежа“, во кој се прикажани рамнотежните дијаграми потенцијал–рН, за сите метали познати во тоа време. Денес тие се попознати како Пурбе дијаграми. Пурбе дијаграмите графички ја прикажуваат термодинамичката рамнотежа на металите во средини со различна рН вредност, која е изведена од аналитичката Нернстова равенка за електрохемиска рамнотежа и ја визуелизираат врската помеѓу можните фази на системот, ограничени со линии што претставуваат можни реакции помеѓу нив. Тие може да се сметаат и како фазни дијаграми.

Поглавје 8:

Метални материјали базирани на железо

Содржина:

- ✓ Метални материјали
- ✓ Железни метални материјали
- ✓ Дијаграм Fe–Fe₃C
- ✓ Челици
- ✓ Леани железа

Метални материјали

Металните материјали – металите и нивните легури се најраспространетите технички материјали кои човекот почнал да ги користи уште во праисторијата. Поради разновидноста и поволноста на нивните својства, металните материјали покриваат широк опсег на примена, како во техниката, индустријата така и во секојдневниот живот. Тие се добри спроводници на електрична струја и топлина, поседуваат извонредни механички својства (јакост, жилавост, тврдост и сл.) и се карактеризираат со т.н. „метален сјај“ на свежо пресечена метална површина. Извонредната електрична и топлинска спроводливост се должи на металната врска со која се поврзани металните атоми(види поглавје 2.2.3).

Групата метални материјали ја сочинуваат **чисти метали** и **легури**. Легурите претставуваат смеси на два или повеќе метала. Меѓутоа, чистите метали, како последица на постапката на нивно добивање, во себе секогаш содржат примеси на други метали или елементи, така што и тие во суштина се легури. Терминот „чисти метали“ е повеќе условен. Така,

поимот легура би можеле да го допрецизираме и да кажеме дека тоа е смеса на два или повеќе метала, при што легирни метали (или други елементи) контролирано се додаваат во друг метал, со цел да се подобрат неговите својства.

Металите се преведуваат во готови производи со помош на неколку типа обработка. Најважни меѓу нив се:

- леене, при кое растопениот метал добиен во постројките за екстракција на металите или на друг начин растопен метал, од течна состојба преминува во цврста состојба (кристализација);

- пластична преработка на метали, при која металите од претходно излеени инготи се подвргнуваат на ладно или топло валање за добивање лимови, или, пак, ковање. Кованите метали покажуваат подобри механички својства од излеаните;

- со користење на методите на прашкастата металургија металите може да се добијат во форма на прав и понатаму со соодветни техники, најчесто пресување и синтерување, да се изработат метални делови со посебни својства;

- електролитски постапки за добивање метални делови (електроформирање, анодно електропрофилирање) или, пак, превлекување на метални делови со друг метал за заштита од корозија и подобрување на декоративноста (галванизирање).

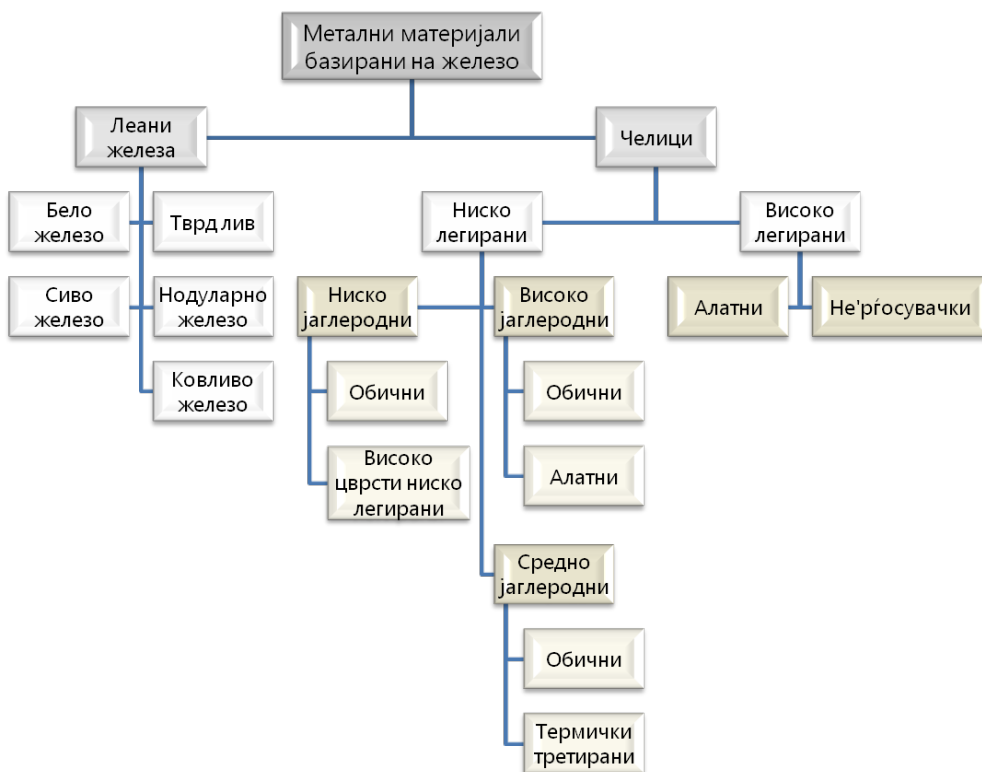
Во согласност со хемиската природа, металните материјали се делат на железни и нежелезни метали и легури. **Железните метални материјали** претставуваат легури на железото со одредено количество јаглерод. Зависно од содржината на јаглерод, тие може да бидат челици или леани железа. Сите останати метали и нивните легури припаѓаат во групата на **обоени (нежелезни) метали**.

Железни метални материјали

Железните метални материјали се произведуваат во многу поголеми количества од обоените метали и претставуваат главен и сè уште незаменлив конструкциски материјал. Нивната распространетост се должи на неколку фактори: 1) изобилство на железните рудни ресурси во Земји-

ната кора; *ii*) релативно поевтините технолошки постапки за екстракција, рафинација, легирање и преработка во однос на обоените метали и *iii*) исклучителната разновидност и приспособливост да имаат широк спектар на механички и физички својства.

Како што веќе спомнавме, железните метални материјали се легури на железото со јаглерод. Зависно од содржината на јаглерод, тие се делат на две основни групи: *i*) челици ($\%C \leq 2,14$) и *ii*) леани жезеза ($\%C > 2,14$). Нивната поделба е прикажана на шемата на слика 8-1.



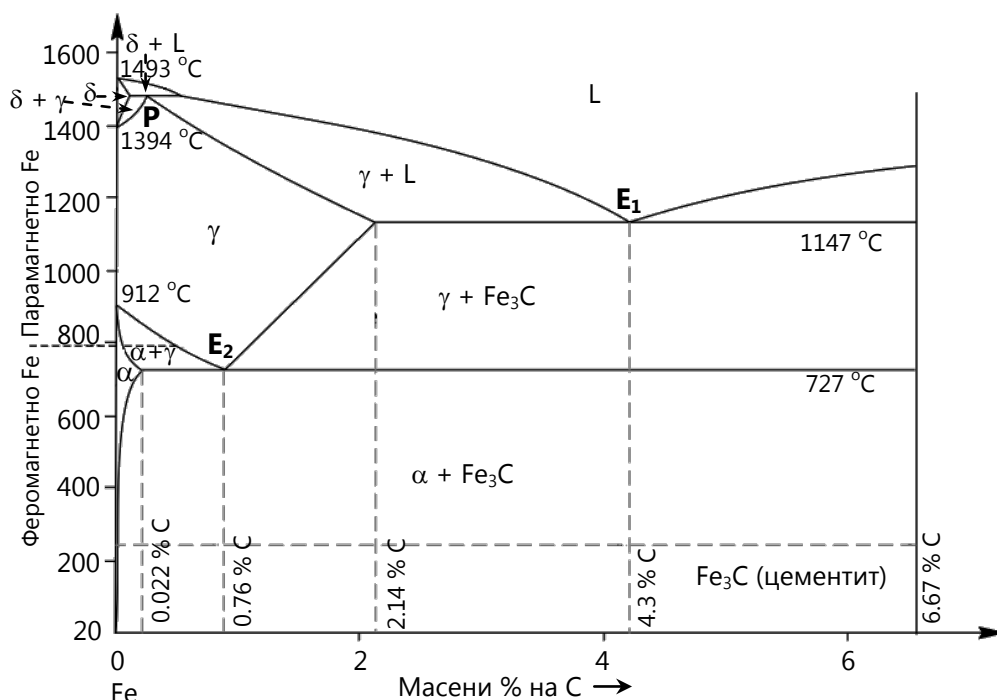
Слика 8-1 Поделба на железните метални материјали [1]

Дијаграм Fe-Fe₃C

За подобро разбирање на железните метални материјали (челици и леани жезеза), ќе го разгледаме фазниот дијаграм железо–јаглерод, прикажан на слика 8-2. На апсцисата е нанесен масениот удел на состав-

Поглавје 8: Метални материјали базирани на железо

ните елементи (од лево на десно расте уделот на јаглеродот), додека на ординатата – температурата.

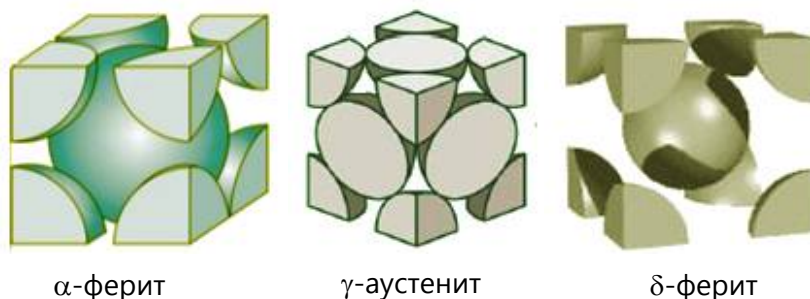


Слика 8-2 Фазен дијаграм на состојба железо–јаглерод [11]

Ако го разгледаме чистото железо (%C = 0) на ординатата (левата вертикална линија), може да се уочи дека до постигнување на точката на топење (премин од цврста во течна фаза), тоа егзистира во неколку полиморфни форми. Во температурниот интервал од собна температура до 912 °C егзистира **α -ферит**, кој има кубна, волуменски центрирана елементарна кристална решетка. На 912 °C тој се трансформира во **аустенит** (γ -фаза), кој има кубна, површински центрирана елементарна кристална решетка. На 1394 °C аустенитот преминува во **δ -ферит**, кој исто како α -феритот има кубна, волуменски центрирана кристална решетка.

Разликата помеѓу овие две елементарни решетки е тоа што меѓуатомското растојание кај δ -феритот е поголемо поради поинтензивните вибрации на високите температури на кои тој егзистира (слика 8-3). Поради поголемиот празен простор во внатрешноста на кубот на δ -феритот, постои поголема можност за интерстициско инкорпорирање на

јаглеродни атоми, поради што растворливоста на јаглеродот кај него е поголема отколку кај α -феритот. На температура над 1538 °C, δ -феритот преминува во растопено железо (течна фаза).



Слика 8-3 Елементарна кристална решетка на железните фази

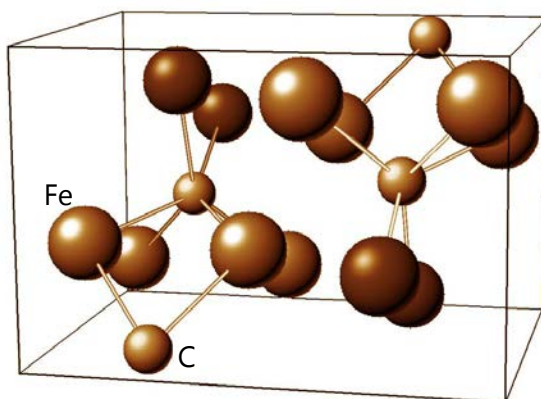
Сега да разгледаме како наведените полиморфни модификации на железото се однесуваат во присуство на јаглерод. Најголема растворливост на јаглеродот има аустенитот во однос на останатите фази на железото. Ова се должи на тоа што во кубната површински центрирана кристална решетка на аустенитот просторот е празен и многу достапен за јаглеродните атоми. Кај волуменски центрираната кубна решетка кај α - и δ -феритот во внатрешноста има еден атом на железото, кој го намалува овој простор и е намалена можноста за навлегување на јаглеродните атоми. Максималната растворливост на јаглеродот во аустенитот на 1147 °C е 2,14%, што е точно на границата помеѓу челиците и леаните жеза. Максималната растворливост на јаглеродот во δ -феритот на 1493 °C е 0,09%, додека најмала е растворливоста во феритот, која на 727 °C изнесува само 0,022%.

Имајќи предвид дека техничките метални материјали базирани на железо претставуваат легури со јаглеродот, може да кажеме дека α -феритот претставува интерстициски цврст раствор на јаглеродот во железо со кубна волуменски центрирана кристална решетка, со максимално количество на јаглерод од 0,022% на 727 °C, а само 0,008% на собна температура. Тој е најизразит феромагнетик, а е најмек од сите останати фази во системот Fe-C. Аустенит е интерстициски цврст раствор на јаглеродот во железото со кубна површински центрирана кристална решетка, со максимална растворливост од 2,14%. Тој е немагнетен, со поголема тврдост од α -феритот. δ -феритот претставува интерстициски цврст раствор на јаглеродот во кубна волуменски центрирана кристал-

Поглавје 8: Метални материјали базирани на железо

на решетка, со максимална растворливост од 0,09%. За разлика од α -феритот, тој е немагнетичен.

Десната ордината на дијаграмот претставува линија на интерметалното соединение помеѓу железото и јаглеродот, железен карбид – **цементит**, кој содржи 6,67% јаглерод. Цементитот има орторомбична кристална решетка, во која се инкорпорираат јаглеродните атоми (слика 8-4). Тој се карактеризира со висока тврдост и кртоност.



Слика 8-4 Елементарна кристална решетка на цементит [12]

На дијаграмот има три карактеристични хоризонтални линии. На првата (најкратката) на 1493 °C се одвива **перитектичка реакција** (точка P) во која смесата од растопено железо и δ -ферит преминува во аустенит:



На втората хоризонтална линија, на 1147 °C се одвива **евтектичка реакција** (точка E₁) во која растопеното железо се разложува до аустенит и цементит:

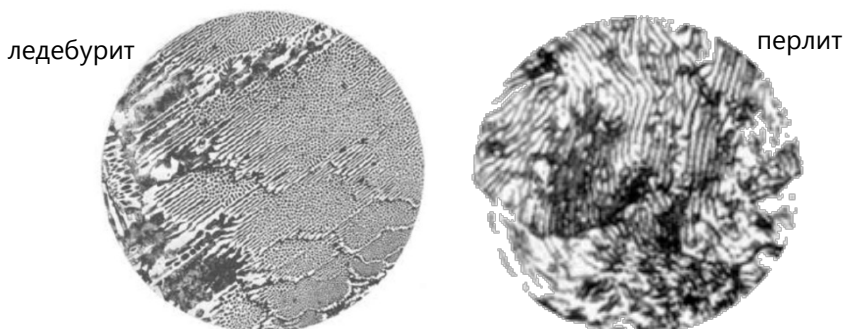


Евтектичката смеса од аустенит и цементит се нарекува **ледебурит** (слика 8-5), со содржина на јаглерод од 4,3%.

На третата хоризонтална линија на 727 °C се одвива **евтектоидна реакција** (точка E₂) во која аустенитот се разлага до α -ферит и цементит:



Евтектоидната смеса од α -ферит и цементит се нарекува **перлит** (слика 8-5), со содржина на јаглерод од 0,76%.



Слика 8-5 Микроструктура на ледебурит и перлит

Челиците што се создаваат со разложување на соодветните фази на евтектоидната линија, може да се поделат на:

- евтектоидни, со содржина на јаглерод од 0,76% и чисто перлитна структура;
- подевтектоидни, со содржина на јаглерод помала од 0,76% и мешана перлитно-феритна структура и
- надевтектоидни, со содржина на јаглерод поголема од 0,76% и мешана перлитно-цементитна структура.

Челици

При производство на челик се добива метален продукт со соодветна содржина на јаглерод и минимално количество метални примеси, како резултат на нивното присуство во појдовните сировини и самата технологија на добивање. Овие челици ги нарекуваме **нелегирани**, односно **јаглеродни челици**. Во зависност од содржината на јаглерод може да ја направиме следната поделба на челиците:

- **нискојаглеродни**, со содржина на јаглерод од 0,2%, се далеку најкористена група челици, претежно во автомобилската индустрија

во вид на лимови, за изградба на железнички шини, или, пак, за најразлични излеани предмети;

➤ **среднојаглеродни**, со содржина на јаглерод од 0,2 до 0,5% и се наменети за предмети и конструкции кои изискуваат поголема јакост од онаа на нискојаглеродните челици, најчесто како делови за машини и мотори (коленесто вратило, спојни шипки и сл.) и

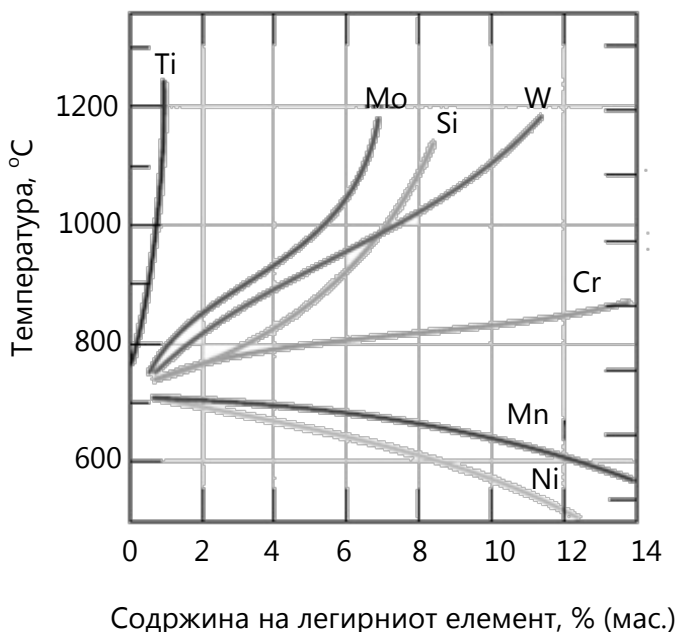
➤ **високојаглеродни**, со содржина на јаглерод над 0,5%, наменети за апликации кои изискуваат висока јакост, тврдост и кртост, како, на пример, пружини, алати за сечење, делови отпорни на абење и сл.

Челиците кои покрај јаглерод содржат и друг намерно додаден елемент, со цел да се подобрат одредени негови својства, пред сè, механичките или корозивната отпорност, се нарекуваат **легирани челици**. Тие се делат на:

➤ **нисколегирани**, кои во принцип поседуваат слични својства со соодветните јаглеродни челици, само што зависно од видот и од количеството легирен елемент се подобри некои пожелни својства, а истовремено, ослабнати се други, непожелни својства и

➤ **високолегирани**, кои најчесто имаат некои специјални својства, кои им недостасуваат на соодветните нелегираны јаглеродни челици, како, на пример, корозивна отпорност кон некои агресивни средини, отпорност кон оксидација на повишени температури, способност за режење на високи температури, магнетно/немагнетно однесување и др.

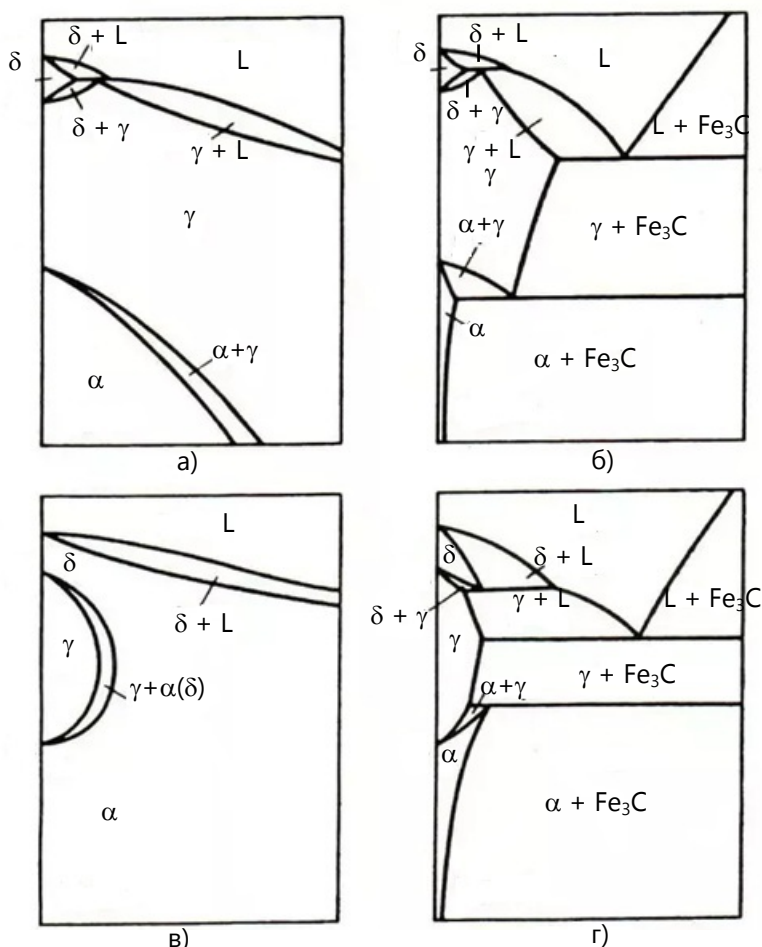
Кај легираните челици се сретнуваат истите фази како и кај нелегираните – α -ферит и аустенит. Но, во зависност од легирниот елемент, стабилноста на овие фази не е иста како што е прикажано на дијаграмот Fe-Fe₃C (слика 8-2). Доколку легирниот елемент е растворлив во одредена од наведените фази, тогаш со растворањето ќе се фаворизира стабилноста на таа фаза. Според тоа, легирните елементи кај челиците може да бидат феритни или аустенитни стабилизатори. Типични **феритни стабилизатори** се Cr, Si, Mo Nb, Ti и W, додека **аустенитни стабилизатори** се C, N, Ni и Mn. Легирните елементи ја поместуваат температурата на евтектоидната трансформација на фазите кон повисоки или кон пониски вредности.



Слика 8-6 Влијание на содржината на легирниот елемент врз температурата на евтектоидната трансформација [1]

Како што може да се види од слика 8-6, феритните стабилизатори (Cr, Si, W, Mo и Ti) ја зголемуваат температурата на евтектоидната реакција, со што се стеснува аустенитното подрачје на Fe-Fe₃C дијаграмот, односно се проширува подрачјето на α-феритот. Аустенитните стабилизатори, пак, ја намалуваат температурата на евтектоидната реакција, поради што се проширува подрачјето на стабилност на аустенитот.

На слика 8-7 е прикажан Fe-Fe₃C дијаграмот за челици легирани со различни легирни елементи. На сл. 8-7а и б, дијаграмот е модифициран како резултат на присуство на аустенитни стабилизатори, а на сл. 8-7в и г, како резултат на присуство на феритни стабилизатори, кои го стеснуваат или го затвораат аустенитното подрачје. Обликот на Fe-Fe₃C дијаграмот зависи од електронската структура на легирниот елемент. Така, разликуваме четири различни модификации на Fe-Fe₃C дијаграмот.



Слика 8-7 Fe-Fe₃C дијаграми за легирани челици со различни легирни елементи: а) отворено γ -подрачје (Ni, Mn); б) раширено γ -подрачје (C, N); в) затворено γ -подрачје (Si, Al, Be, P, Ti, V, Mo, Cr); г) стеснето γ -подрачје [13]

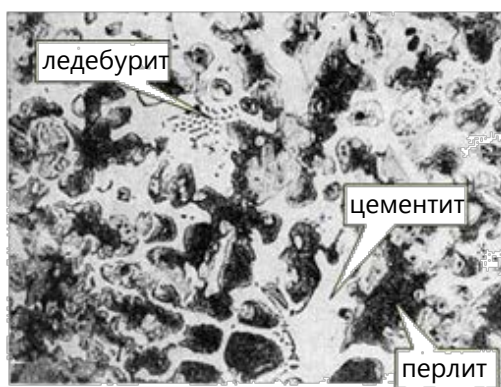
На сл. 8-7а е прикажан Fe-Fe₃C дијаграм со **отворено γ -подрачје**. Тој е карактеристичен за челици легирани главно со Ni и/или Mn, или, пак, со Co или Pt. Овие легирни елементи го прошируваат температурното подрачје на стабилност на аустенитот, со спуштање на $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформацијата и подигање на $\gamma \rightarrow \delta$ трансформацијата. При доволно висока концентрација на Ni или Mn, α -феритот целосно се елиминира, при што γ -фазата (аустенитот) е стабилен и на собна температура. На сл. 8-7б е претставен Fe-Fe₃C дијаграм со **проширено γ -подрачје**, кој се јавува како резултат на присуство на C и N. Подрачјето на аустенитот е

проширено, но неговиот опсег е пресечен поради формирање интерметални соединенија. Сличен ефект предизвикува и легирањето со Cu, Zn или Au. Проширеното подрачје на аустенитот поради присуството на C и N е основа за сите видови термичка обработка на челиците, овозможувајќи формирање хомоген цврст раствор (аустенит), кој содржи до 2,0% C или 2,8% N. Доста елементи го ограничуваат/спречуваат формирањето на аустенитот, при што се добива дијаграм со т.н. **затворено γ -подрачје**, каде што подрачјето на аустенитот се стеснува во мал полукруг, како што е прикажано на сл. 8-7в. Легирните елементи кои предизвикуваат ваков тип дијаграм поттикнуваат формирање железо со волуменски центрирана кристална решетка, односно доаѓа до спојување на подрачјата на α и δ -феритот. Ваквите челици не се подложни на нормални термички третмани кои вклучуваат ладење на аустенитната фаза. Во оваа група легирни елементи спаѓаат: Si, Al, Be, и P, како и металите со голем афинитет за градење карбиди: Ti, V, Mo и Cr. На сл. 8-7д е прикажан дијаграм со **стеснето γ -подрачје**. Полукругот во кој е стабилен аустенитот е пресечен, заради формирање соединенија со легирните елементи. Најважен елемент од оваа група е V, како и некои елементи со афинитет кон градење карбиди: Ta, Zr и Nb.

Леани жезеза

Бело жезезо

Белото жезезо се добива со метастабилно стврдување на подеветк-тичка легура со повеќе од 2% јаглерод.



Слика 8-7 Микроструктура на белото жезезо

Поглавје 8: Метални материјали базирани на железо

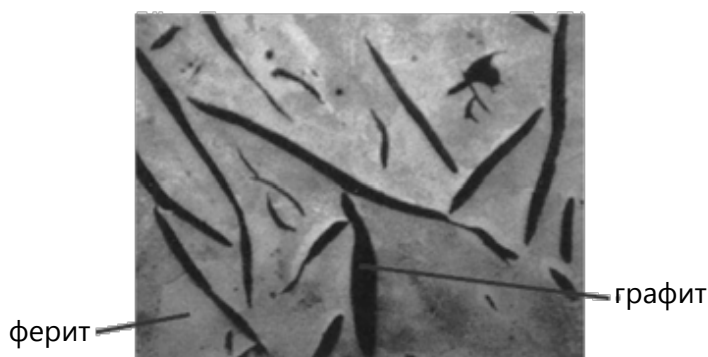
За да се спречи графитизација на јаглеродот и да се обезбеди интензивно создавање на Fe_3C , треба да се ограничи содржината на Si, а да се зголеми онаа на Mn. Бидејќи количеството на цементит е поголемо од она на феритот, белото железо се карактеризира со многу висока тврдост и кртост. Ваквата легура е технички неупотреблива. Може да биде технички применлив во комбинација со помек лив (тврд лив) или после термичка обработка (ковано железо).

Тврд лив

Тврдиот лив е комбинација на белиот и сивиот лив. При ладење на растопен метал, на површината која побрзо се лади доаѓа до метастабилно стврднување (кристализирање), а во внатрешноста која побавно се лади стврднувањето е стабилно. Микроструктурата на површината се состои од феритна и цементитна фаза, а внатрешноста од феритна и графитна. Во меѓупросторот може да егзистираат истовремено три фази: ферит, цементит и графит. Тој се користи за изработка на валјаци за валање лимови, особено кај топлото валање, каде што тврдоста на површината на валјациите не треба да се намали со пораст на температурата. За да се намали трошењето на површината на валјациите, тврдиот лив се легира со одредени елементи кои го намалуваат абењето.

Сиво железо

Сивото железо е легура со подевтктички состав, која кристализира стабилно, така што се состои од ферит и графитни ламели (слика 8-8).



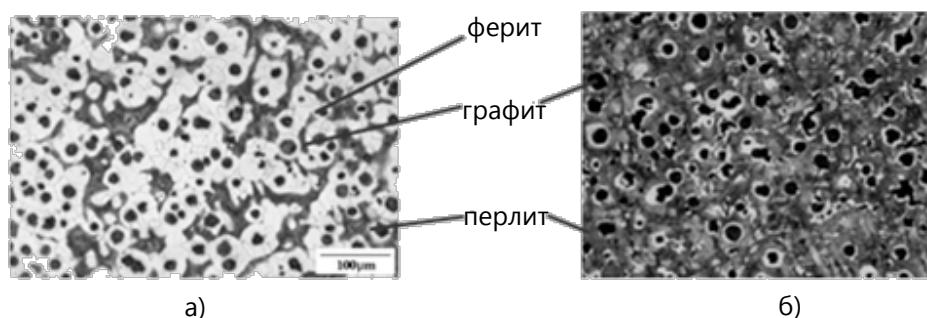
Слика 8-8 Микроструктура на сивото железо

Содржината на Mn може да влијае во одреден дел да се добие и цементит. Силициумот, пак, е графитизатор. Така, легура со 2% Si во растопот (типична содржина за сиво железо) ја намалува содржината на C во евтектичката смеса од 4,26% на 3%. Сивото железо содржи околу 1% P, што е значително поголемо количество во однос на челиците. Фосфорот дејствува позитивно врз излевањето. Сулфурот дејствува штетно врз структурата и својствата на сивото железо.

Сивото железо е отпорно на високи температури, поради што се користи за ложиште на печки. Поради кората од SiO_2 која се создава при леењето, тоа е отпорно на корозија и се користи за куќишта на мотори, пумпи и турбини, блок на мотор, глава на мотор и др. Сивото железо е одличен материјал за изработка на кочници, поради присуството на графит кој спречува блокирање за време на кочењето.

Нодуларно железо

Нодуларното (сфероидно) железо е подвид на сивото железо, кај кое при стврднувањето се формира графит во облик на топчиња со различна големина. Основната структура може да биде перлитна или феритно-перлитна со секундарен цементит (слика 8-9). Ова железо уште се вика жилаво, поради поголемата јакост и растегливост во однос на железото со лиснат графит. Тоа ги поврзува добрата ливливост на сивото железо и големата жилавост на излеан челик. Поради тоа, во доста случаи се користи за јако напрегнати одливки, кои инаку се изработуваат од излеан челик.



Слика 8-9 Микроструктура на нодуларното железо со а) феритно-перлитна и б) перлитна основна структура

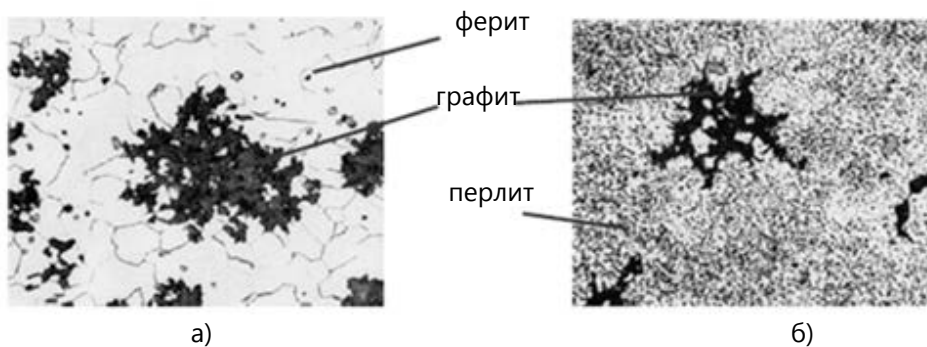
Поглавје 8: Метални материјали базирани на железо

Нодуларното железо се добива со внесување магнезиум во облик на предлегура со Ni, Cu или Si. Mg го поттикнува примарното стврднување на цементитот. Кога магнезиумот ќе изгори цементитот се распаѓа до графит со сфероиден облик. Поради испарувањето на Mg при кристализацијата, нодуларното железо воопшто не е заварливо.

Нодуларното железо најмногу се користи во автомобилската индустрија за делови на моторот (брегаста осовина, клипови, делови за погонскиот и управувачкиот систем, коленести вртила, запченици).

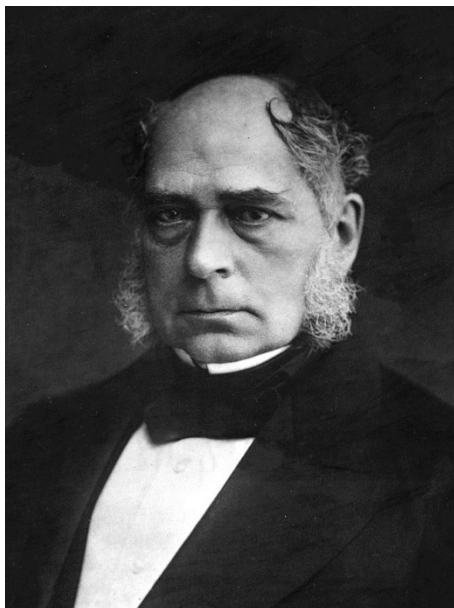
Ковливо железо

Ковливото железо се добива со жарење на белото железо. Поради високата кртост, излеаноците од белото железо се неупотребливи. Жарењето се изведува во аустенитното подрачје, на 900 °C. На оваа температура метастабилната цементитна фаза со помош на дифузија се разложува на железо и графит вооблик на јазли (слика 8-10). Ваквите јазли ја намалуваат концентрацијата на напрегање, што му дава на ковливото железо извесна растегливост. Основната структура може да биде феритна или перлитна (слика 8-10).



Слика 8-10 Микроструктура на ковливото железо со а) феритна и б) перлитна основна структура

Од ковливото железо се изработуваат производи со тенки ѕидови, кои поднесуваат одредена деформација при монтирање. Исто така, се користи за изработка на надворешни делови на цевководи (колена, Т-спојки, приклучоци, куќишта за вентили и сл). При заварување на ковливо железо доаѓа до создавање метастабилна структура во растопениот дел (заварот), со што се поништува ефектот од претходното жарење, со кое се постигнува јазлеста графитизација на цементитот.



Хенри Бесемер

(Henri Bessemer)

1813 —1898

Англиски пронаоѓач. Го развил првиот процес за економично и масовно добивање на челик во Бесемеров конвертор. Оваа технологија била една од водечките во производство на челик цел век. Иако немал формално теоретско образование, неговиот ангажман во повеќе области му овозможува да се стекне со големо практично знаење и искуство и да патентира над 100 пронајдоци од различни области на техниката и технологијата.

Поглавје 9:

Метални материјали – обоени метали

Содржина:

- ✓ Бакар
- ✓ Алуминиум
- ✓ Никел
- ✓ Титан
- ✓ Олово
- ✓ Цинк
- ✓ Ретки и благородни метали

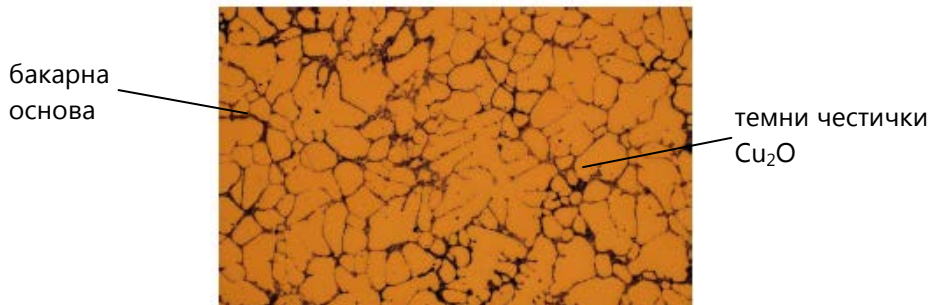
Иако металните материјали базирани на железо, пред сè, челиците, се најраспространети и најкористени метални материјали, сепак, тие релативно брзо ја губат употребната вредност поради корозија. Исклучок се само специјалните високолегирани не'рѓосувачки челици, кои се значително поскапи од другите видови челици. Затоа, за голем број примени се користат обоените метали. Обоени метали се сите метали кои воопшто не содржат железо (освен минимални количества при технолошкиот процес на добивање) или, пак, го содржат како легирен елемент. Кај некои обоени метали или нивни легури некои својства се подеднакво изразени како и кај некои легури на железото, но кај легурите на железото не може да се достигне истовремено комбинација на тие својства. Некои својства што ги надминуваат оние на легурите на железото се особено изразени, како, на пример, електрична спроводливост, растегливост (жилавост), немагнетичност, мала или голема специфична маса, отпорност кон различни видови корозија, пригушување

на зрачења и др. По правило, обоените метали и нивните леури се по-скапи од легури на железото, па се применуваат кога навистина е неопходно. Обоените метали се широк збир на многу различни метали. Називот „обоени“ го добиле според бакарот кој има карактеристична црвеникава боја, додека сите останати имаат од метално сребрен до сив сјај. Најчеста поделба на обоените метали е според нивната специфична маса: **тешки и лесни обоени метали**. Граничната специфична маса помеѓу тешките и лесните обоени метали е $3,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, а според други автори таа изнесува $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Во групата тешки обоени метали спаѓаат: Cu, Pb, Zn, Ni, Co и др., додека во лесни обоени метали спаѓаат: Al, Mg, Ti, Be и др.

Бакар

Бакарот со неговите леури е еден од најстарите метали кој ги користел човекот уште во праисторијата. Температурата на топење му е пониска од онаа на железото и изнесува $1083 \text{ }^\circ\text{C}$. Поседува кубна, површински центрирана кристална решетка. Тој ретко се користи како конструктивен материјал. Најголема примена наоѓа како антикорозивен материјал, во облик на цевки и лимови или нанесен врз челична подлога. Во електротехниката е незаменлив за производство на жици за електрични уреди и кабли за пренос на електрична енергија. После среброто, бакарот има највисока електрична спроводливост. Тој е постојан во многу агресивни средини. Во атмосферски услови, на површината се создава карбонатен слој со зелена боја. При зголемување на температурата оксидира, создадените оксиди се лупат и се создаваат нови. Кај галванска корозивна ќелија (спој од два метала) предизвикува разградување на другиот електропонегативен метал. Се карактеризира со изразита пластичност, поради што може да се извлекува во тенки жици. Чистиот бакар многу тешко се лее, бидејќи бакарниот растоп впива доста гасови, кои во одлеанокот формираат шуплини. Излеаниот бакар во себе содржи честички од Cu_2O . Бакарот произведен по пат на електролиза е многу почист, но и поскап.

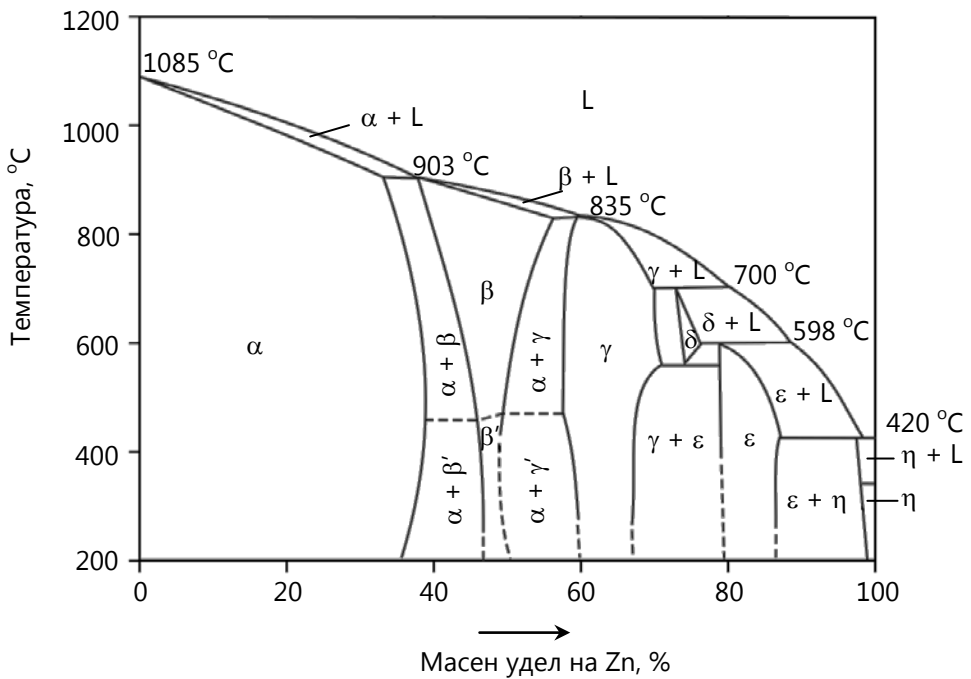
Структурата на бакарот е прикажана на слика 9-1. Околу примарните кристали има крт евтектикум – честички од Cu_2O , кои ја намалуваат јакоста на истегнување за околу 200 MPa.



Слика 9-1 Микроструктура на бакарот [14]

Месинг

Легурите на бакар и цинк се нарекуваат месинзи. Цинкот има доста пониска точка на топење од бакарот ($419,5\text{ }^\circ\text{C}$) и хексагонална, густо пакувана кристална решетка. Најмногу користени месинзи се оние со 22–44% Zn. Фазниот дијаграм Cu–Zn (слика 9-2) има перитектички карактер.



Слика 9-2 Фазен дијаграм Cu–Zn

До 32,5% Zn егзистира α -месинг со кубна, површински центрирана кристална решетка. Со зголемување на концентрацијата на Zn влегуваме во двофазно подрачје $\alpha + \beta$. Натомошното подрачје на егзистенција на β -фазата е тесно поради комплексната волуменски центрирана кубна решетка. Легурите во двофазното подрачје $\beta + \gamma$ не се од практична важност поради ронливата кристална решетка на γ -фазата.

Јакоста на истегнување се движи од 250 до 600 МПа, а соодветната пластична деформација (растегливост) до 45%. Највисока растегливост имаат хомогените месинзи (α), додека кај хетерогените двофазни месинзи ($\alpha + \beta$) се постигнува максимална јакост на истегнување. Така, ако сакаме да изработиме предмети со постапка во која е предвиден висок степен на деформација, користиме месинг од хомогеното подрачје, со максимална содржина на Zn од околу 32,5%. Ако, пак, месингот не се обработува со висок степен на деформација, се користи месинг од хетерогеното подрачје поради поголемата јакост и пониска цена. Месинзите од хетерогеното подрачје со загревање над 320 °C може да се преведат во хомогено, каде што поседуваат добри пластични својства.

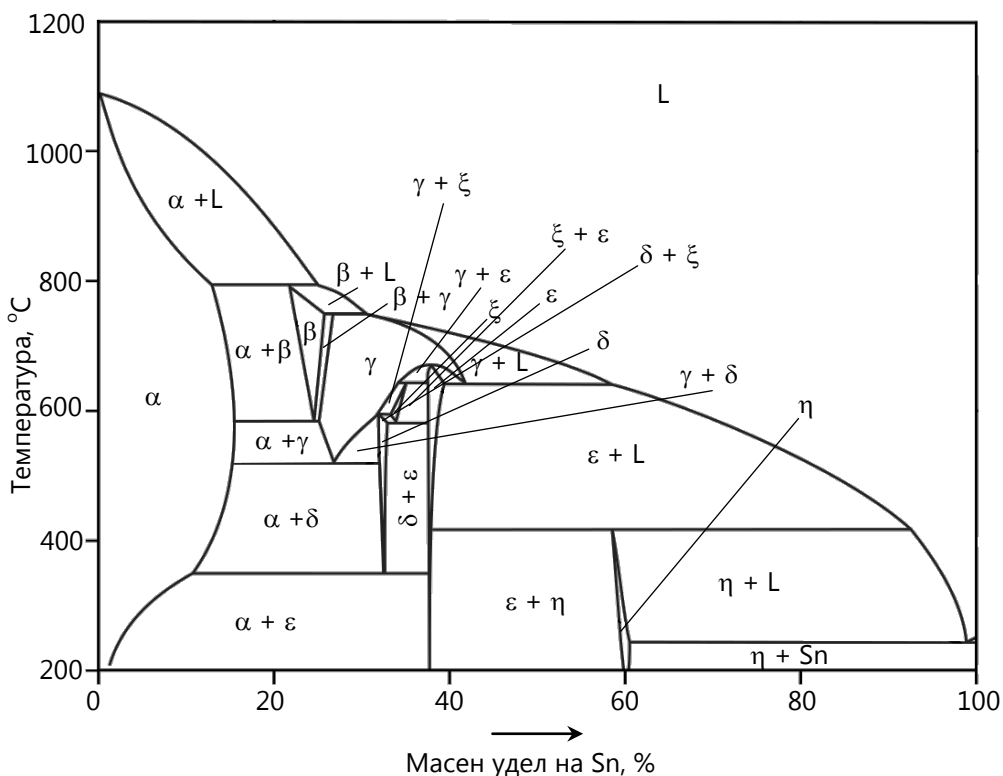
Бојата на месингот станува пожелта, како што расте уделот на цинкот. При доволно високи температури дел од цинкот може да испари, па таквите места добиваат црвеникава боја. Слично се случува ако цинкот се раствори при галванска корозија. На месинзите може да се додадат и други легирни елементи, како Al, Mn, Fe, Ni, Si или Sn, за подобрување на корозивната отпорност, зголемување на јакоста или пластичноста. Со додавање 2% Al се зголемува јакоста и отпорноста кон корозија. Околу 3% Mn ја зголемуваат јакоста и ги подобруваат лизгачките својства, а со додавање Fe, Si, Al и Mn вкупно до 4% јакоста расте до 600 МПа.

Голем дел од месинзите со околу 30% Zn се користат за изработка на чаури за муниција и гранати.

Бронза

Во класична смисла, бронзата претставува легура на бакар со калај, но денес во поширока смисла под бронза се подразбира легура на бакар со други елементи, но без цинк во позначително количество.

Калајна бронза. Фазниот дијаграм Cu–Sn, како и фазните дијаграми со другите елементи, се перитектички, со непотполна растворливост во цврста состојба и создавање интерметални или хемиски соединенија. Во пракса, се користи дел од дијаграмот со неколку десетина % од легирниот елемент. На слика 9-3 е прикажан фазниот дијаграм Cu–Sn.



Слика 9-3 Фазен дијаграм Cu–Sn

Калајот има тетрагонална кристална решетка до концентрација на Sn од 5 до 8%, зависно од брзината на ладење. На собна температура, за концентрации на Sn над хомогеното подрачје, структурата е двофазна ($\alpha + \delta$). Ваквата бронза има зголемена тврдост, која ја дава δ -фазата со комплексна кристална решетка. Бронзите со над 20% Sn поради преголемата тврдост, практично не се користат. Легурите од хомогеното (еднофазно) подрачје се преработуваат со пластично деформирање (гмечење), додека хетерогените, со повисока содржина на Sn, се користат за изработка на одлеаноци. Јакоста на бронзата изнесува 300 MPa, без посебна термичка или механичка обработка.

Фосфорна бронза. Содржи мало количество фосфор, при вообичаените количества на Sn, со што се подобрува ливливоста и добро се дезоксирира растопот. Фосфорот со Cu гради Cu_3P , кој фино диспергиран во металната матрица ја зголемува јакоста и тврдоста на легурата. Со ова, фосфорната бронза влегува во групата материјали отпорни на абење. Со додавање берилиум се зголемува јакоста до 1500 MPa, со мало опаѓање на електричната спроводливост. За споредба, челиците со нормална јакост имаат околу 400 MPa. Со нагло ладење од околу 800 °C ваквата бронза останува мека со нерамнотежна структура. Со загревање на 300 °C се овозможува дифузиско издвојување на секундарна, фино диспергирана фаза, која силно ја зајакнува берилиумовата бронза.

Силициумова бронза. Содржи до 4% Si со додатоци на Zn, Sn, Mn или Fe, и тоа во хомогеното (еднофазно) подрачје. Добро се заварува и е отпорна на корозија и абење.

Манганова бронза. Поради исклучителната жилавост и отпорноста на корозија се користи за изработка на бродски пропелери и ротори за водни турбини и пумпи.

Алуминиумска бронза. Најчесто содржи 8–11% Al, а максимално до 15%, бидејќи над таа концентрација се формираат многу крти фази. Поради пониската цена сè повеќе се користи како замена на калајната бронза. Се карактеризира со висока јакост, голема корозивна отпорност во морска вода и добра заварливост.

Бакар–никел

Легурите на бакар и никел се целосно растворливи помеѓу себе во цврста состојба. Легурите со содржина на Ni под 30% по својствата се поблиски до бакарот, а оние со над 70% Ni се вбројуваат во групата на никелни легури, наречени монел метал. Легурите Cu-Ni се отпорни на корозија во морска вода и кавитација. Поседуваат јакост до 450 MPa и добро се заваруваат. Легурата на Cu, Ni и Zn со содржина на Ni до 18% покажува сребрена боја на површината и се нарекува ново сребро. Се користи во прецизната механика, за изработка на садови и метални монети.

Алуминиум

После челикот, алуминиумот е најкористен технички метален материјал. Поради големата стабилност на неговите соединенија (особено оксидот) многу е отежната постапката за негово добивање (електролиза во растопени соли), поради што цената му е неколку пати повисока од онаа на челикот. Затоа, со помош на претопување на истрошен метален Al (рециклирање) се заштедува и до 95% од енергијата потребна за негово добивање од примарни суровини (руди). Точката на топење на Al е 660 °C. Кристализира единствено во кубна, површински центрирана кристална решетка. Тој е доста лесен метал ($2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), со висока јакост и пластичност, поради што се користи во авионската и прехранбената индустрија. Поради добрата електрична спроводливост се користи за изработка на кабли за пренос на електрична енергија. Добро се излева и заварува.

Алуминиум–бакар

Растворливоста на Cu во алуминиумот е значително помала отколку растворливоста на Al во бакар. Растворливоста на Cu во Al на евтектичка температура е 5,65%, а на собна температура воопшто не се раствора. Но, со нагло ладење на надевтектичка фаза со еднофазен состав (α), бакарот останува растворен во решетката на Al, што претставува нестабилна структура. Со тек на време, со помош на дифузија (спонтано или со загревање) доаѓа до издвојување на интерметално соединење CuAl_2 , кое го зајакнува материјалот до околу 400 MPa, што одговара на јакоста на нелегиран нискојаглероден челик. Ваквите легури се наречени дурал. Добро се формираат во мека состојба, а потоа со дифузија зајакнуваат.

Алуминиум–манган

Овие легури може да зајакнат со ладна деформација, бидејќи се користат во хомогено (еднофазно) подрачје. Покажуваат добра можност за обликување со деформирање. Најмногу се користат за изработка на садови и амбалажа во прехранбената индустрија.

Алуминиум–силициум

Ова се евтектички легури со хомогени α -раствори, каде што кристалите на Si се диспергираат во алуминиумската основа. За разлика од легури-те со Cu, овие многу слабо зајакнуваат со дифузија. Легури-те со евтектички состав (12,8% Si) се користат како излеаноци, а оние со 5% Si како ковливи легури. Поради создавање SiO_2 на површината се зголемува отпорноста на корозија.

Алуминиум–магнезиум

Al и Mg градат евтектикум и делумно се раствораат во цврста состојба. Главно, содржината на Mg кај овие легури е ниска, до 5% (во хомогеното подрачје на α -цврст раствор). Овие легури зајакнуваат со ладно ковање и покажуваат висока отпорност кон корозија во морска вода, поради што се користат во бродоградбата. Јакоста расте со пораст на содржината на Mg и достигнува вредност од 400 МПа. Со загревање јакоста опаѓа поради рекристализација на кованата структура.

Алуминиум–литиум–цирконииум

Легури-те на алуминиум со Li се развиени во поново време. Содржината на Li е мала, околу 2-3%, или, пак, се прави тројна легура со мало количество Zr, наменета за авиоиндустријата. Со ваков состав се постигнува заштеда на маса до 10%, со што се зголемува корисната носивост и се намалува потрошувачката на гориво на авионите. Ваквите легури имаат околу 10% поголем модул на еластичноста, со што се зголемува кртноста на конструкциите. Зајакнуваат со термичка обработка на „дозревање“, со издвојување на интерметални соединенија Al_3Li и Al_3Zr . На овој начин јакоста на истегнување достигнува 630 МПа. Со понатамошно дозревање метастабилната фаза Al_3Li преминува во стабилна AlLi фаза. Недостаток на оваа легура во однос на останатите алуминиумови легури е намалената жилавост и неотпорност кон корозија поради напрегања.

Никел

Никелот има површински центрирана кубна решетка, со точка на топење од 1450 °C. Под 360 °C е слабо магнетичен. Јакоста на кован никел достигнува 850 МПа, а истегнувањето до 40%. Јакоста ја задржува до

400 °C и е отпорен на корозија во многу агресивни средини. Во чист облик се користи за пониклување на челици во тенки слоеви за корозивна заштита и декоративни цели. Бидејќи поседува површински центрирана кубна решетка, тој е аустенитен стабилизатор кога се користи како легирен елемент кај челиците, а со железото гради цврст раствор. Заедно со хромот прават неколку групи не'ргосувачки челици.

Легурите никел-бакар се нарекуваат монели, со содржина на Си до 30%. Се карактеризираат со висока отпорност на корозија во морска вода, добра заварливост и пластичност и светол метален сјај. Јакоста достигнува до 900 МПа со добро истегнување. Се користат како антикорозивни легури во прхранбената и хемиската индустрија.

Легурите на никел со железо и хром (~10% Fe, ~15% Cr) се нарекуваат инконели. Се користат за изработка на електроотпорни грејачи, поради високата електрична отпорност и отпорноста на оксидација на високи температури. Наоѓаат примена како огноотпорни легури за делови на гасни мотори и турбини, за опрема во хемиската и петрохемиската индустрија.

Легурата на никел со молибден и хром (~16% Cr, ~15% Mo) се нарекува хастелој. Се карактеризира со задржување на јакоста на високи температури и отпорност кон ползење. Се користат за изработка на елементи за гасни турбини и ракетни мотори.

Титан

Титанот со специфична маса од $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ е најлесен метал во групата на тешки обоени метали или, пак, најтежок во групата на лесни обоени метали. Сепак, тој се смета за лесен обоен метал. На 1665 °C кристализира во β -титан со волуменски центрирана кубна решетка, а со натамошно ладење, на 882 °C, преминува во хексагонална, густо пакувана кристална решетка. Освен што е исклучително отпорен на корозија, се карактеризира и со добра огноотпорност. Поради неговата висока цена, примената на титанот и неговите легури се сведува на делови за гасни мотори и турбини, како и опрема во прхранбената, хемиската и петрохемиската индустрија.

Титанот се легира со Al, градејќи супституциски цврсти раствори. Al го стабилизира α -титанот. Cr, Mo, Cu, Mn и Fe го стабилизираат β -титанот.

Sn и Zr немаат влијание врз модификација на кристалната решетка на Ti. Неметалните примеси, како O, N и C, ја стабилизираат α -фазата, додека H, β -фазата. Неметалните примеси ја зголемуваат јакоста и тврдоста, но значително ја намалуваат жилавоста.

Зависно од присуството на различни легирни елементи, легурите на титанот може да имаат различна структура, која генерално може да се подели на: α , β и $\alpha + \beta$, од кои последните се користат најмногу. Типичен пример е легурата на титан со 6% Al и 4% V, со висока јакост од над 1000 MPa, која се користи за делови на млазни и ракетни мотори.

Олово

Оловото има многу ниска точка на топење од 327 °C, под која кристализира со површински центрирана кубна решетка. Има исклучителни пластични карактеристики, лесно се обликува, поднесува повеќекратни деформации, бидејќи температурата на рекристализација му е ниска. Во атмосферски услови се прекрива со слој од PbO₂, а во вода со слој од PbCO₃, под дејство на јаглородна киселина. Оловото е отпорно на различни корозивни средини. Одлично ги апсорбира јонизациските зрачења (рендгенско, електронско, α , β и γ -зрачење), поради што се користи како заштитен материјал во просториите со уреди за јонизационо зрачење. Високата специфична маса (11,34 g·cm⁻³) е корисна за делови со мал волумен во кои треба да се смести голема маса. Оловото се користи за изработка на водоводни цевки, за обложување на резервоари за чување различни киселини, за заштита на подземни кабли, за обложување на челикот за постигнување отпорност кон корозија. Оловото е најшироко користен метал за изработка на акумулатори. Меѓутоа, оловото е токсичен метал, ако се внесува во телото со допир или во исхраната. Затоа неговата примена во водоводните инсталации во последно време се избегнува и се заменува со други материјали. Во античко време поради неговата исклучителна пластичност се сметал за благороден метал, од кој се изработувале пехари за консумирање и садови за чување на виното. Поради ова границата на смртност во тој период била многу ниска.

Цинк

Цинкот се топи на 420 °C, а кристализира во хексагонална, густо пакувана кристална решетка. Има густина од 7,13 g·cm⁻³ и ниски механички својства (јакост и тврдост). Поради тоа, неговата примена во машинските конструкции се сведува на галвански превлекуи кои се нанесуваат врз челичните лимови, заради заштита од корозија.

Цинковите легури се користат како нискотопливи материјали за лемење. Легурите со Al, Cu и Mg се користат за излеаноци со сложен облик, на пример, карбуратори за мотори. Тие имаат висока течливост и лесно ги пополнуваат калапите со сложен облик.

Со железото гради интерметално соединение. Најголемата примена на цинкот е за превлекување на челикот (галванизирање или топло) поцинкување. Во галвански спој со железото, поради понегативниот електроден потенцијал во однос на Fe, цинкот се раствора (кородира), со што се заштитува железото. Покрај превлеките, цинкот се користи за заштита на челикот од корозија во морска средина или влажни средини, како цинкова анода. Анодата може да биде легирана со Al.

Во градежништвото се користат поцинкувани челични лимови за различни видови конструкции. Површината се превлекува со слој од ZnO, кој на повишена температура создава бела скрама.

Покрај поцинкувањето, цинкот наоѓа најголема примена како легиран елемент на бакарот и алуминиумот, каде што ја намалува точката на топење и ја зголемува јакоста преку формирање интерметални соединенија.

Ретки и благородни метали

Останатите тешки метали се користат во чиста состојба за специфични намени, или, пак, како легирувани елементи. Најголемиот од дел од нив се доста скапи, дел од нив поради благородноста – **благородни метали**, а дел од нив поради многу ретката застапеност – **ретки метали**. По правило, нискотопливите тешки метали имаат мала јакост, поради малата енергија на хемиските врски и поради тоа лесно се топат. Тешко топливите метали имаат висока точка на топење, поседуваат висока јакост и тврдост и ја задржуваат јакоста и на високи температури.

Ретки метали

Кадмиум. Има точка на топење од 321 °C е многу сличен на цинкот. Тој секогаш се добива како нуспродукт во технолошките постапки за добивање на цинкот. Има ниска точка на испарување од 785 °C, а неговите пари се многу токсични. Поради тоа, потребна е добра вентилација при претопување на кадмиумот или неговите легури. Cd најмногу се користи за антикорозивни превлеку на челикот и нискотопливи лемови.

Жива. Таа е единствен метал кој на собна температура се наоѓа во течна состојба. Точката на топење/кристализација е на -39 °C. Се користи во електротехниката како течен прекинувач, за полнење на ламби со живини пари, полнење манометри, термометри, како и за изработка на легури со многу метали. Легурите на металите со жива се нарекуваат амалгами. Живата ги раствора сите метали освен железото и волфрамот. Живините пари се многу токсични и предизвикуваат трајни оштетувања на човечкиот организам.

Волфрам. Метал со највисока точка на топење од сите метали и легури (3400 °C). Ова овозможува чистиот W да се користи за влакна во светилките и за изработка на електроди за електролачно заварување. Како легирен елемент се користи во алатните челици. Волфрамовиот карбид (WC) е најтврд карбид и успешно го заменува скапиот дијамант во многу примени. На повишените температури волфрамот силно оксидира, па треба да биде заштитен од кислородот со инертни или неутрални гасови.

Молибден, со висока точка на топење од 2360 °C, е метал отпорен на оксидација. Се користи за изработка на делови на електрични прекинувачи и за носач на светилки. Тој е важен легирен елемент во челикот, за зголемување на јакоста, жилавоста, отпорноста кон ползење и корозивната отпорност.

Тантал е втор метал по волфрамот, со највисока точка на топење (3030 °C). Тој е изразито тврд, со висока јакост и отпорен речиси на сите корозивни средини. Во тој контекст и го добил името Тантал, кој во античката митологија бил проколнат да издржи најтешки маки. Се користи за изработка на делови на инструменти и импланти во хирургијата, бидејќи не кородира во крвта и други телесни течности. Исто така, се

користи во хемиската индустрија во разни агресивни корозивни средини. Танталовиот карбид, како и волфрамовиот, е изразито тврд.

Циркониум има точка на топење од 1750 °C. Отпорен е на високи температури, бидејќи создава превлека од отпорен оксид. Најмалку се разградува под дејство на неутронско зрачење, поради што се користи за капсули на нуклеарно гориво.

Уран има точка на топење од 1130 °C. Без радиоактивни изотопи се користи за заштита од зрачење, бидејќи најдобро ги апсорбира јонизирачките зрачења. Лесно оксидира на повишени температури, па при заварување е потребна заштита од инертни гасови.

Благородни метали

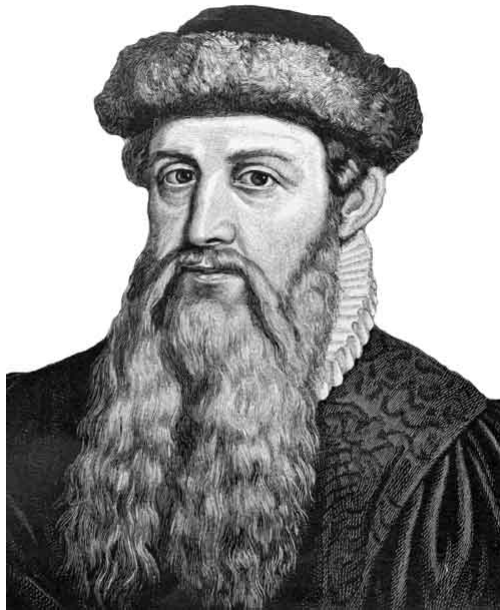
Во групата благородни метали спаѓаат злато, сребро, платина, родиум, иридиум и рутениум. Благородноста произлегува од нивните исклучителни физички и хемиски својства. Пред сè, тие се многу стабилни во метална состојба, за разлика од сите други метали и се карактеризираат со исклучителна електрична спроводливост и пластичност. Поради високата сјајност се користат за изработка на накит, украси, пари, различни специјални инструменти, катализатори и др.

Сребро е најевтиниот благороден метал и е најдобар спроводник на електрична струја. Отпорно е на многу агресивни средини. Превлеки од сребро се користат за постигнување рефлектирачки површини и за украсување садови. На воздух во кој има H_2S се превлекува со црна сулфидна превлека. Се користи како додаток на лемови и за изработка на накит и пари, како и во стоматологијата за пополнување на празнини во забите.

Злато е метал со точка на топење од 1065 °C. Има сјајна жолта боја, мек метал, кој од дамнешни времиња се користи за изработка на накит, пари и украсни садови. Тој е најстабилниот метал и во природата може да се најде во метална, самородна форма. Има значителна примена во техниката, за изработка на мерни инструменти, електрични контакти кои не го менуваат отпорот, за нанесување златни рефлектирачки превлеки на стакла, со што значително се намалува апсорпцијата на сончевото зрачење во станбени простори и се заштедува на трошоци за климатизација. Се користи во стоматологијата за изработка на про-

тези. Од злато се изработуваат уметнички предмети. Се легира со бакарот заради зголемување на јакоста. Чистотата на златото се мери во нестандардни, традиционални единици – карати. Чистото злато има 24 карати. Масениот удел на златото може да се пресмета од познатиот број на карати (kt).

Платина е метал со висока точка на топење, 1768 °C, отпорен на корозија. Во многу хемиски и електрохемиски процеси се јавува како катализатор, т.е. забрзувач на реакцијата. Се користи во електротехниката за мерни инструменти, во автомобилската индустрија за катализатори на издувните гасови, за постигнување тврди површински слоеви на челикот заедно со иридиумот. Сепак, најголема и најперспективна примена има како електроден материјал во електролизата на вода и горивните ќелии за производство на електрична енергија.



Јоханес Гутенберг
(Johanes Gutenberg)
1400 —1468

Германски пронаоѓач од време на ренесансата. Најпознат негов изум, по кој ќе биде запаметен до ден-денес, е првата печатарска машина, која претставувала револуција во напредокот на научната мисла. Сите научни дела во светот кои биле препишувани на рака и тешко протекувале и до научните кругови тогаш станале многу полесно и побрзо достапни. Но, додека дошол до ова откритие тој морал да развие печатарски материјали за виталните делови на машината (печатарската преса), кои се базираат на оловото и други обоени метали. Самиот златар по занимање, со соодветно знаење и искуство со благородните и обоените метали, го развил главниот материјал за печатарската преса – типографска легура (англ. *type alloy*), која се состои од 50 до 86% олово, 11–30% антимон и 3–20% калај. Легури се користеле од многу порано, уште во бронзената доба, но нивното добивање било инцидентно, случајно, и не било базирано на некое систематско теоретско знаење. Затоа, може да кажеме дека Гутенбер е татко на легурите (од обоени метали), иако по ова откритие не бил многу запаметен.

Поглавје 10:

Керамички материјали

Содржина:

- ✓ Класификација
- ✓ Структура
- ✓ Својства
- ✓ Примена
- ✓ Добивање

Класификација

Керамичките материјали претставуваат неоргански соединенија на металите (поретко металоидите) со некој неметал, најчесто кислород. Тие го добиле името од грчкиот збор керамикос (гр. *Κεραμεικός*), што значи производ од глина. Позначајни примери за керамички материјали се силициум диоксидот (SiO_2), најчеста компонента кај стаклата; алуминиумовиот оксид (Al_2O_3), кој има широка примена, од абразиви до вештачки коски; и сложени неоргански соединенија, како алуминиумовиот силикатен хидроксид ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), попознат како каолинит (глина), кој е составна компонента на најголем број керамички производи.

Поделбата на керамичките материјали може да ја направиме според намената, хемискиот состав и големината на зрната.

Според **намената**, разликуваме повеќе видови керамички материјали:

➤ конструкциска керамика (индустриска или инженерска) е материјал кој во каков било облик треба да издржи високи механички оптоварувања;

- функционална керамика е висококвалитетен керамички материјал, чии исклучителни наменски својства се користат за некоја активна функција, како, на пример, керамички делови кои покажуваат посебни електрични, магнетни, диелектрични или, пак, оптички својства;
- електрокерамика претставува посебен вид висококвалитетна и функционална керамика која се применува во електротехниката и електрониката;
- сечивна керамика поради својата отпорност на абеење и на високи температури е погодна за изработка на алат за обработка на материјалите со брусеење, глодање, длетување и сл.;
- биокерамиката се применува во медицината, т.е. за вметнување во човечкиот организам во функција на тврдо ткиво, коски, заби и др.

Според **големината на зрната**, керамиката се дели на:

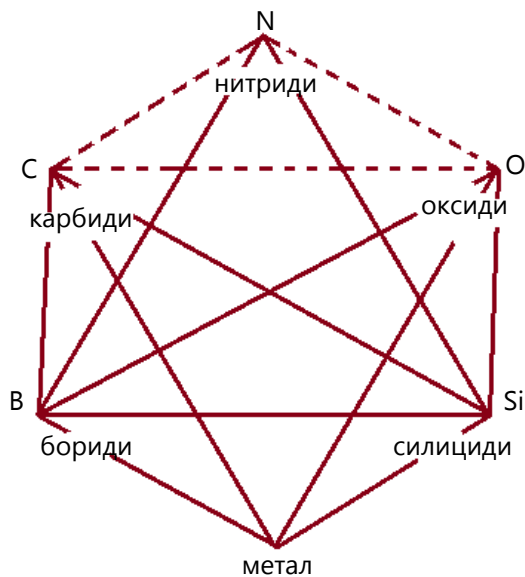
- макроструктурна (зрна со големина $d > 10^{-3}$ m);
- микроструктурна (зрна со големина 10^{-3} m $> d > 10^{-7}$ m, присуство на пори и микропори), која е видлива со оптичка или скенирачка електронска микроскопија (SEM);
- наноструктурна (зрна со големина 10^{-7} m $> d > 10^{-9}$ m) со просторно распоредени структурни единици и видливи со рендгенска дифракција;
- со структура на атомот ($< 10^{-9}$ m).

Според **хемискиот состав**, керамиката може да ја поделиме на:

- монокомпонентна керамика, во која спаѓаат разни видови полупроводници, еднокомпонентни оксиди (Al_2O_3 , TiO_2 , MgO и др.) или, пак, јаглеродни материјали, како графит и јаглеродни структури базирани на графит: фулерен, јаглеродни наноцевки, графен, дијамант и нанодијаманти;

Перица Пауновиќ – Вовед во инженерство на материјалите

- неоксидна керамика базирана на карбиди, нитриди и бориди (WC, TiC, SiC, Si₃N₄, BN – борнитридот има многу висока тврдост веднаш зад дијамантот, TiN – превлека на ножеви за сечење метали, AlN – материјал за изработка на казани за излевање алуминиум и многу други растопени метали и легури;
- силикатна керамика (порцелан, мулит, кордиерит, стеатит и др.);
- мешана оксидна керамика (алуминиум титанат, олово циркониум титанат и др.);
- композитна оксидна керамика (зајакнување на оксидите со помало количество ZrO₂, на пример, Al₂O₃ зајакнат со ZrO₂);
- керамика базирана на стакла (E – електротехничко; R - отпорно (англ. *resistive*); S – со висока јакост (англ. *strenght*); C – отпорно на хемикалии (англ. *chemicals*)) или стаклокерамика.



Слика 10-1 Основни групи на керамичките материјали и нивни комбинации

На слика 10-1 се прикажани можните комбинации на хемискиот состав на керамичките материјали, од едно до повеќекомпонентни. Со ис-

прекинати линии се претставени оние соединенија кои не се керамички материјали, додека со полни линии се претставени остварливите врски кај керамичките материјали.

Традиционалната керамика е претежно базирана на силикати, со порозна микроструктура која е повеќефазна и хетерогена. Најчесто се добива со мешање на глина ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и глиница (Al_2O_3), кои се природни сировини, па следува обликување, синтерување на високи температури и на крај, глазирање.

Современите керамички материјали не се базирани на глина или силикати, туку за нивно добивање се користат многу посоефицирани материјали базирани на оксиди, карбиди, перовскити (базирани на CaTiO_3) или, пак, сосема синтетски материјали кои не се еквивалентни на природните сировини. Микроструктурата на овие керамики е хомогена и далеку понепорозна во однос на традиционалната.

Во понатамошниот текст ќе се запознаеме со основните карактеристики на некои позначајни типови керамички материјали.

Силикатна керамика

Оваа керамика е најстар вид керамика. Главни сировини за овој тип повеќефазни керамички материјали се глините, каолинот ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), фелдспатите (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и талкот ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), како носители на SiO_2 . Силикатната керамика, покрај кристалната фаза, содржи и висок удел на стакло ($> 20\%$), чија главна состојка е SiO_2 . Таа е значително поевтина и подостапна од оксидната керамика, поради пониските температури на синтерување, лесна контрола на процесот на добивање и големата достапност на природните сировини. Во силикатна керамика спаѓаатнекои забни керамики, техничкиот порцелан, стеатитот, кордиеритот ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) и мулитот ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

Алуминиумоксидна керамика

Основна компонента на овој тип керамика е глиницата (Al_2O_3) во вид на фини кристали. Алуминиумовиот оксид (Al_2O_3) се наоѓа во природата како корунд, кој содржи и примеси на други оксиди. Со додаток на глиница во кристалиничен облик, доаѓа до значително зајакнување на

керамиката, а хомогеноста на материјалот се постигнува со правилна распределба и воедначена големина на кристалните зрна (слика10-2).



Слика 10-2 Микроструктура на поликристален Al₂O₃

Циркониумоксидна керамика

Основна компонента на овој тип керамики е циркониумовиот оксид (ZrO₂). Циркониумовиот оксид е полиморфна супстанција и може да се најде во три кристалографски облици: кубен, тетрагонален и моноклинички. На собна температура ZrO₂ се појавува само како моноклиничен. Во зависност од видот на стабилизаторот (магнезиум оксид, MgO, или итриумов оксид, Y₂O₃), се добиваат сосема различни микроструктури на керамичкиот материјал. Циркониумоксидната керамика покажува исклучителни механички својства (висока јакост, тврдост и жилавост на лом), поради што наоѓа примена во стоматолошката протетика.

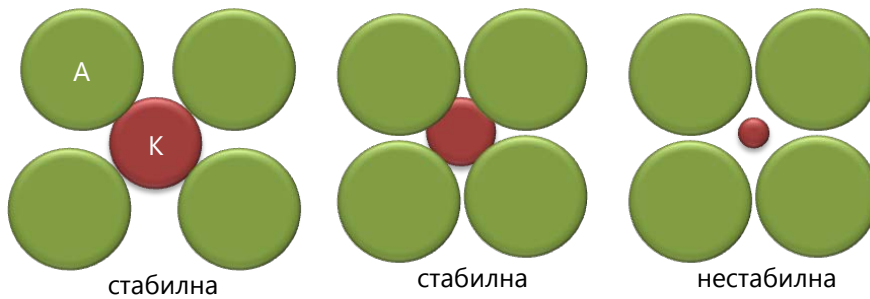
Стаклокерамика

Стаклото има аморфна структура и при процесите на негово добивање кристализирањето на одредени негови компоненти го намалува неговиот квалитет. Меѓутоа, со контролирана кристализација на веќе формирано стакло може да се формира керамички материјал кој има техничка примена. Ваквата керамика е наречена стаклокерамика. Таа не се добива со традиционално печење на керамичките материјали, туку со преработка на стакло во неколку фази. Во првата фаза се одвива топење на стаклото и негово ладење. Понатаму, во наредните фази се одвива контролирано загревање на стаклото, со цел да кристализира. Тоа прво се загрева до одредена температура при која се врши создавање на голем број кристални зародиши (нуклеација), а потоа на повисока температура се одвива процесот на кристализација. Зависно

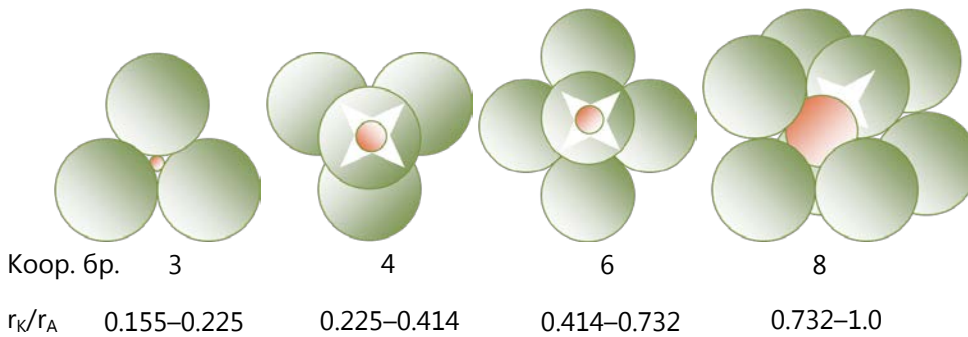
од составот на стаклото, процесот нануклеација може да се прескокне. На крај, се врши ладење на конечниот производ – стаклокерамика.

Структура

Како и кај другите тврди тела, и кај керамичките материјали структурата зависи од *i*) видот на врската помеѓу структурните единици (атоми, јони, молекули) и *ii*) начинот на распоредување во просторот (аморфна, кристална или смеса на аморфна и кристална структура). Структурните единици кај керамичките материјали може да бидат поврзани со јонска и/или ковалентна врска. Меѓутоа, во најголем број случаи врската не е ниту чисто јонска, ниту чисто ковалентна, туку смеса помеѓу нив. Генерално, структурните единици претставуваат позитивно и негативно наелектризираны јони. Структурата зависи од две битни карактеристики на јоните: степенот на наелектризираност и големината на дијаметарот. Од аспект на првата, кристалната решетка мора да е електронеутрална, што значи дека наелектризираноста на катјоните мора да биде избалансирана со соодветен број анјони со спротивна наелектризираност. Така, хемиската формула на соединението го означува односот на катјоните и анјоните, односно составот при кој се постигнува урамнотеженост на наелектризираноста. На пример, кај калциум флуоридот секој калциумов катјон (Ca^{2+}) е поврзан со два флуоридни анјона со единечна негативна наелектризираност (F^-), што се изразува со хемиската формула CaF_2 . Втората карактеристика се однесува на големината на јонските радиуси – на катјоните, r_K и анјоните, r_A . Бидејќи катјоните се формираат со оддавање на електрони од металните атоми, нивниот радиус е значително помал од оној на анјоните, кои, пак, примаат електрони. Поради тоа, $r_K/r_A < 1$, и секој катјон тежнее да биде опкружен со што поголем број анјони и обратно. Стабилна структура на керамичките кристали се добива кога анјоните кои го опкружуваат катјонот се во контакт со него (слика 10-3). Бројот на анјоните кои го опкружуваат катјонот се нарекува координационен број. Тој е во корелација со односот r_K/r_A . Така, за даден координационен број постои критичен или минимален однос r_K/r_A . На слика 10-4 се прикажани неколку структурни единици со различен координационен број и соодветната вредност на односот r_K/r_A .



Слика 10-3 Стабилна и нестабилна координациона конфигурација [1]



Слика 10-4 Геометрија на структурни единици со различен координационен број и соодветен однос r_K/r_A [1]

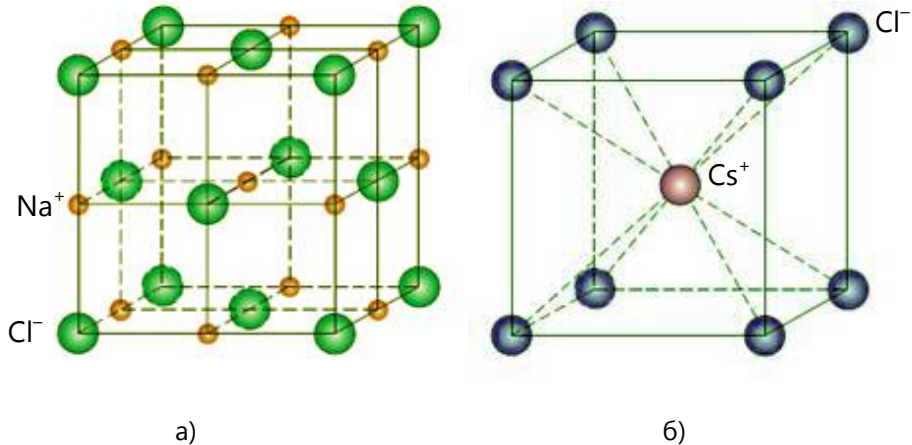
Во натамошниот текст ќе разгледаме некои карактеристични структури кои може да бидат формирани кај керамичките материјали.

Кристална структура од типот AX

Некои од вообичаените керамички материјали содржат еднаков број на катјони и анјони. Тие се нарекуваат AX соединенија, при што со A е означен катјонот, а со X анјонот. Постојат неколку различни видови кристални структури на AX соединенијата, каде што секој е типично именуван по соодветниот материјал (соединение) со конкретна карактеристична структура.

Една од нив е структурата на **камена сол**. Најпознат претставник на овој тип структура е натриум хлоридот (NaCl). Координациониот број и за катјоните и за анјоните е 6 (опкружени се со шест спротивно наелектризирани јони) и во согласност со слика 10-4 односот r_K/r_A е во граници од 0,414 до 0,732. Елементарната кристална решетка претставува површински центрирана кубна решетка (слика 10-5а), каде што еден

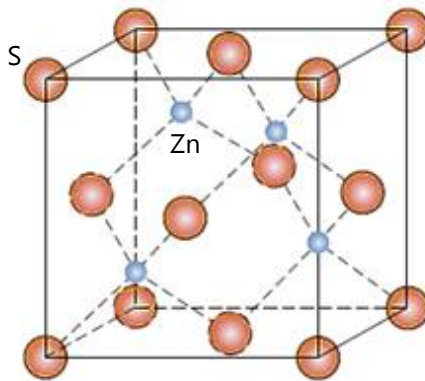
катјон е сместен во центарот на коцката, а по еден во средината на сите 12 раба. Други претставници на овој тип структура се MgO, MnS, LiF и FeO.



Слика10-5 *Елементарна кристална решетка на а) камена сол, односно на готварската сол, NaCl и б) цезиум хлорид, CsCl [1]*

Следен тип е **структурата на цезиум хлорид** (CsCl). Елементарната кристална решетка е прикажана на слика 10-5б. Координациониот број за двата типа јони е 8. Анјоните се сместени на ќошињата на коцката, а катјоните во нејзиниот центар. Таа не е волуменски центрирана кубна решетка (ВЦК), иако на прв поглед изгледа така, бидејќи решетката е исполнета со два различни типови јони.

Третиот претставник на AX структурата е **структурата на ZnS**, кај која јоните се распоредени тетраедарски, со координационен број 4. Во кристалографијата таа е позната како цинкова бленда, а во минералогигијата како сфалерит. Елементарната кристална решетка е прикажана на слика 10-6. Анјоните се распоредени по сите ќошиња и центри на страните на коцката, додека катјоните се сместени во внатрешни тетраедарски позиции. Истата елементарна решетка би се добила ако анјоните и катјоните си ги променат местата. Кај ваквата структура најчесто преовладуваат ковалентни врски. Типични претставници, покрај ZnS, се ZnTe и SiC.



Слика10-6 *Елементарна кристална решетка на цинкова бленда (ZnS) [1]*

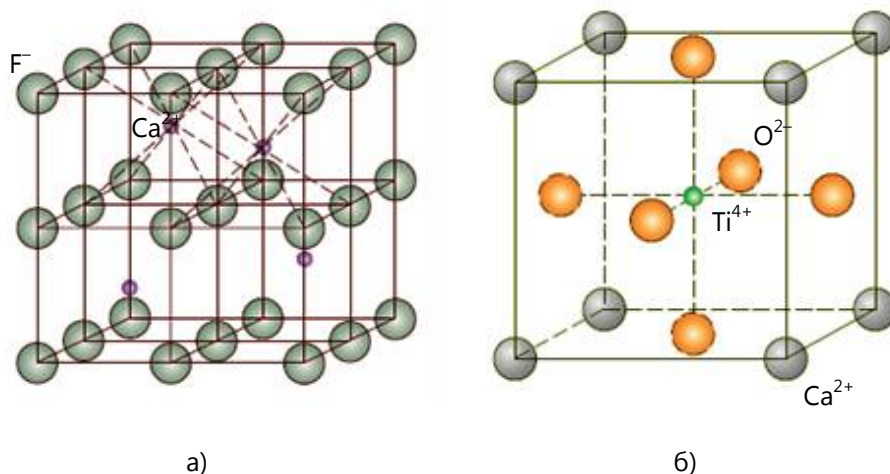
Кристална структура од типот A_mX_p

Ако наелектризираноста на катјоните и анјоните не е еднаква, соединенијата на керамичките материјали може да егзистираат со општа хемиска формула A_mX_p , каде што m и/или $p \neq 1$. Типичен пример е AX_2 , за кој вообичаена структура е онаа како на калциум флуоридот (CaF_2). Односот r_K/r_A изнесува околу 0,8, за кој според сл. 10-4, координациониот број е 8. Елементарната кристална решетка е прикажана слика 10-7а. Калциумовите катјони се сместени во центарот на коцката (елементарната решетка се состои од 8 такви коцки), додека флуоридните анјони се сместени по нејзините ќошиња. Според хемиската формула, бројот на калциумовите катјони е двојно помал од оној на флуоридните анјони, па елементарната решетка заличува на онаа на $CsCl$, со таа разлика што половина од центрите на коцките се зафатени од Ca^{2+} јоните. Карактеристични претставници на керамички соединенија со ваква структура се ZrO_2 , UO_2 , PuO_2 и ThO_2 .

Кристална структура од типот $A_mB_nX_p$

Некои керамички соединенија може да имаат повеќе од еден вид катјони. За соединенија со два типа катјони (A и B) хемиската формула е $A_mB_nX_p$. Типичен претставник на овој вид соединенија е калциум титанатот ($CaTiO_3$), кој содржи Ca^{2+} и Ti^{4+} катјони. Тој е попознат како перовскит и неговата структура е карактеристична за поширока група соединенија – перовскити. На температури над $120\text{ }^\circ\text{C}$ покажува кубна

кристална решетка (слика 10-76), која се состои од катјон на титанот сместен во центарот на коцката, калциумовите катјони се сместени по љошевите на коцката, а кислородните ањјони во центрите на секоја страна на коцката. Покрај CaCO_3 , други типични претставници со ваква структура се BaTiO_3 , SrZrO_3 и SrSnO_3 . Карактеристична група керамички соединенија што припаѓаат на оваа група се спинелите (MgAl_2O_4).



Слика 10-7 Елементарна кристална решетка на а) калциум флуорид, CaF_2 , и б) перовскит, CaTiO_3 [1]

Својства

Механички својства

Керамичките материјали се изразито крти и кршливи материјали. Покажуваат праволиниска зависност на деформацијата од напрегањето на притисок (види слика сл. 5-4, поглавје 5), што укажува дека се однесуваат идеално еластично. Генерално, керамичките материјали имаат повисока вредност на тврдоста и модулот на еластичност од металите. Од друга страна, овие вредности се повисоки кај современите керамички материјали, отколку кај традиционалните (табела 10-1). Теоретски гледано, поради типот на атомските врски јакоста на керамичките материјали би требало да е повисока од онаа на металите. Имено, ковалентните и јонските врски се посилни од металните. Меѓутоа, металната врска ја има таа предност што овозможува лизгање на кристалните рамнини – основен механизам по кој металите се дефор-

мираат пластично при високи напрегања. Врските кај керамичките материјали се покрути и не дозволуваат лизгање при високи напрегања. Затоа тие не можат да ги апсорбираат високите напрегања. Од друга страна, керамичките материјали содржат исти грешки во кристалната структура како и металите – вакансии, интерстициски атоми, разместени атоми и микроскопски пукнатини. Овие внатрешни грешки тежнеат да го концентрираат напрегањето, особено кога се работи за истегнување, свиткување или ударно оптоварување. Како резултат на претходно наведените фактори, керамиката лесно се крши многу полесно од металите, со т.н. крт лом. Поради тоа, керамиките имаат многу ниски вредности на јакоста на истегнување и на жилавоста. Јакоста на притисок е значително подобра од онаа на истегнување. Механичко однесување на керамичките материјали е помалку предвидливо поради случајниот распоред на грешките и несовршеностите во структурата, како и влијанието на варијациите при обработката, особено кај традиционалната керамика.

Табела 10-1 *Јакост на истегнување и тврдост на некои метали и полимери*

Материјал	E , GPa	Тврдост (по Викерс)
Традиционална керамика		
Шамотна тула	95	-
Цемент (Портланд)	50	-
SiC	460	2600
Современа керамика		
Al ₂ O ₃	345	2200
BN (кубичен)	-	6000
TiC	300	3200
WC	700	2600
Стакла		
Силикатно стакло (SiO ₂)	69	500

Развиени се различни методи за зајакнување на керамичките материјали, кај кои основен фундаментален пристап е минимизирање на површината и внатрешните грешки и намалување на нивното влијание. Ваквите методи вклучуваат: поуниформни појдовни материјали при нивно добивање; намалување на поликристалните зрна; минимизирање на порозноста; примена на влакнести зајакнувачи и термички третмани, како, на пример, калење на Al_2O_3 од температури во подрачје на слаба пластичност.

Физички својства

Генерално, мнозинството керамички материјали се полесни од металите а потешки од полимерите, иако може да се најдат исклучоци, особено споредувајќи ги полесните метали со некои керамики. Керамичките материјали важат за термички најстабилни материјали. Тие имаат доста повисока точка на топење од мнозинството метали. Поради изразената кртост на керамичките материјали ефектите од термичкото ширење се многу штетни. Поради релативно високото термичко ширење и ниската термичка спроводливост, тие се подложни на крти ломови, кои произлегуваат од значителните температурни градиенти, проследени со волуменски промени во различни делови од материјалот. Поимите термички шок и термички прснатини се поврзани со ваквите видови на лом. Некои стакла со висока содржина на SiO_2 и стакло-керамиките покажуваат мало термичко ширење и се особено отпорни на ваков тип оштетувања. Типичен пример за ваков материјал е Пирекс стаклото, кое е неизоставен дел на сите хемиски лаборатории.

Керамичките материјали се слаби спроводници на електрична струја, односно одлични изолатори. Слабата спроводливост или поточно неспроводливоста произлегува од недостатокот на „слободни“ електрони, како оние што се наоѓаат во кристалната структура на металите. Кај јонски сврзаните керамики сврзаните електрони се испуштени од електропозитивните елементи (метали), а се прифатени од електронегативните елементи (неметали), како, на пример, кислород, азот или јаглород. Како резултат на тоа, сите електрони се цврсто сврзани за јоните во структурната решетка, не оставајќи слободни електрони да спроведуваат електрична струја. Постојат два начина керамиките да се преведат во електрични спроводници. При доволно високи температури може да се создадат точкести грешки во кристалната решетка, како, на пример, празните кислородни места (кислородни вакансии), кои водат

кон јонска спроводливост. Исто така, воведување некои преодни метали, како, на пример, бакар, манган или кобалт, или, пак, некои лантаноидни елементи, на пример, цериум, или, пак, актиноидни елементи, на пример, ураниум, може да предизвика посебна електронска состојба во која се јавуваат подвижни електрони или електронски празнини. Карактеристичен пример е суперспроводлива оксидна керамика која содржи бакар, кај која спроводливоста се јавува при многу ниски температури.

Примена

Керамичките материјали наоѓаат широка примена во многу области од технологијата и секојдневното живеење. Така, на пример, тие се користат како огноотпорни материјали, диелектрици кај кондензаторите, сензори, абразиви, автомобилски свеќички, магнетни уреди за снимање и многу друго. Тие наоѓаат примена и во највисоките технологии на вселенските летала, кои содржат околу 25 000 лесни, високопорозни керамички плочки кои ја заштитуваат алуминиумската рамка од високите температури кои се постигнуваат при враќањето во Земјината атмосфера. Плочките се изработени од високочисти SiO_2 влакна и колоиден SiO_2 превлечен со борсиликатно стакло. Керамиките се јавуваат во природата најчесто како оксиди. Човечкото тело има неверојатна способност да создава хидроксиапатит – керамика која ја има во коските и забите. Керамиките, исто така, се користат како премази или превлеки. Глазури се керамички премази кои се применуваат кај стаклените предмети, а емајли се керамички превлеки кои се применуваат кај металните предмети. Во табела 10-2е прикажана можната примена на различни функционални видови керамички материјали.

Табела 10-2 Примена на различни функционални керамички материјали

Функција	Примена	Пример
Електрична	Кондензаторски диелектрици	BaTiO_3 , SrTiO_3 , Ta_2O_5
	Микробранови диелектрици	$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Zr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{TiO}_4$
	Спроводливи оксиди	Допингуван SnO_2

Поглавје 10: Керамички материјали

Електрична	Суперспроводници	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
	Електронска амбалажа	Al_2O_3
	Изолатори	Порцелан
	Горивни ќелии со цврсти оксиди	ZrO_2 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
	Пиезоелектрични	LiNbO_3
	Електрооптички	
Магнетна	Материјали за снимање	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 (хромни касети), Fe_3O_4
	Ферофлуиди, кредитни картички	Никел-цинк ферит- $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Циркулатори, изолатори	
	Магнети, индуктори	
Оптичка	Оптички влакна	Допингуван SiO_2
	Стакла	Базирани на кварц – SiO_2
	Ласери	Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
	Осветлување	Al_2O_3 , стакла
Автомобилска	Оксидни сензори, горивни ќелии	ZrO_2 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит)
	Носачи на катализатори	Al_2O_3
	Свеќички	SiO_2
	Гуми	Стакла базирани на SiO_2
	Прозорци и ветробранско стакло	
Механичка/ структурна	Алатки за сечење	Кермет базиран на WC-Co, сиалон (смеса од SiN, SiO_2 , Al_2O_3 и AlN)
	Композити	SiC , Al_2O_3 , стаклени влакна
	Абразиви	SiC , Al_2O_3 , дијамант, BN, ZrSiO_4

Перица Пауновиќ – Вовед во инженерство на материјалите

Биомедицинска	Имплантни	Хидроксиапатит - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Стоматологија	Порцелан, Al_2O_3
	Ултразвучно снимање	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)
Конструкциска	Градежништво	Бетон, стакло, санитарии
	Катализа	Различни оксиди – Al_2O_3 ,
	Течна филтрација	ZrO_2 , ZnO , TiO_2
Хемиска	Сензори	
	Бои	
	Гума	
Останато	Примена во одбраната	PZT, B_4C
	Оклопни материјали	
	Сензори	SnO_2
	Нуклеарни материјали	UO_2 , стакла за одлагање отпад
	Преработка на металите	Огноотпорни материјали базирани на Al_2O_3 , SiO_2 , MgO или CaO
		Калапи за леење на металите

Добивање

Како што напоменавме претходно, керамичките материјали имаат високи температури на топење и се многу крути материјали под дејство на механички напрегања. Поради тоа, постапките за обработка што вообичаено се користат кај металите, легурите и термопластиките, како, на пример, леење или термомеханичка обработка, не можат да се применат кај керамичките материјали. Сепак, неорганските стакла покажуваат пониски температури на топење поради формирање еутектикуми, кои може да имаат значително пониска точка на топење од поединечните компоненти кои се содржани во стаклото. Бидејќи топењето, леењето и термомеханичката обработка не се одржливи опции за обработка на поликристалните керамики, тие обично до готови производи се обработуваат почнувајќи од керамички прав – збир од ситни и

фини керамички честички. Постапката на припремање керамички прав се нарекува уште и **синтеза на керамиката**.



Слика 10-8 Принципиелна шема на процесот на синтеза и обработка на керамичките материјали

Синтезата опфаќа дробење, мелење, отстранување на нечистотиите, мешање на различни правови, сушење и/или сушење со распрскување со цел да се формираат меки агломерати. Формирањето на саканиот облик на предметот од правот може да се постигне со различни техники, како, на пример, набивање (компактирање), истиснување (екструзија), излевање ленти (англ. *tape casting*), добивање тенки кера-

мички ленти или листови од керамичка каша, која се нанесува врз рамна површина и потоа се суши и леене со лизгање (англ. *slip casting*), при кое течна керамичка каша обично се влива во гипсени калапи и се формира слој на внатрешниот ѕид на калапот, кој понатаму се суши. Сите керамички форми добиени со некоја од наведените техники се нарекуваат **зелена керамика**. Зелената керамика сè уште не е синтетизирана. Постапката на преведување на керамичкиот прав (или смеса на правови) во саканиот производ се нарекува **обработка на правот** (англ. *powder processing*). Конечната форма на саканиот керамички производ се добива со термички третман на зелената керамика, за да добијат задоволителни механички својства. Овој термички третман уште е познат како процес на **синтерување**. Процесот на синтерување подразбира контролирано загревање на соодветно високи температури во контролирана атмосфера, при што како резултат се добива компактен производ. Понатаму, ваквиот керамички производ може да биде подложен на дополнителна обработка, како, на пример, полирање, профилирање или, пак, нанесување соодветна превлека, зависно од неговата намена.

На слика 10-8 е прикажана принципиелна шема на процесот на синтеза и обработка на керамичките материјали.



Едвард Гудрих Ејчесон
(Edward Goodrich Acheson)
1856 —1931

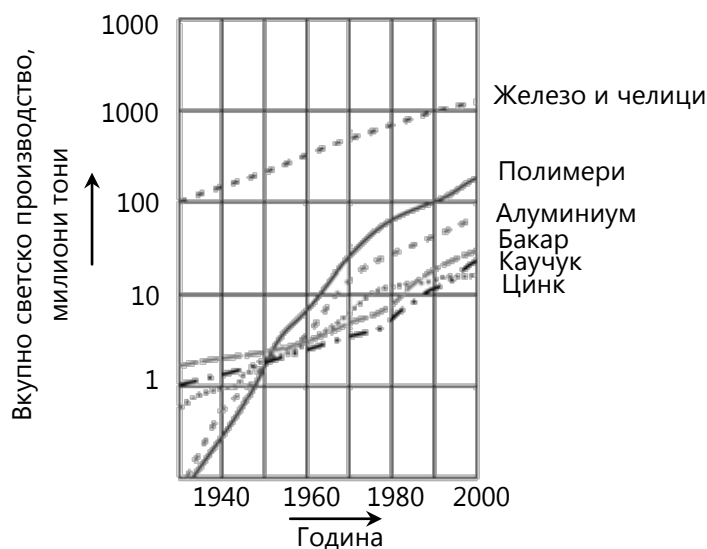
Американски пронаоѓач, познат по откритието на абразивниот карборундум (SiC) и совршената постапка за добивање графит. Проучувајќи ги ефектите на високите температури врз карборундумот, утврдил дека силициумот испарува на $4150\text{ }^{\circ}\text{C}$, оставајќи го зад себе јаглеродот во графитот. Во 1880 г. се придружува на тимот на познатиот пронаоѓач Томас Алва Едисон, при што дал голем придонес во пронаоѓањето на светилка со тенко, жаровито влакно (претходник на денешните традиционални светилки). Зад себе оставил 69 патенти и неколку компании, меѓу кои *Carborundum Company, Niagara Falls, N.Y.*

Поглавје 11: Полимерни материјали

Содржина:

- ✓ Градба (структура)
- ✓ Класификација
- ✓ Добивање (синтеза)

Иако развојот и производството на синтетичките полимерни материјали започнува најдоцна, на почетокот на XX век, за кратко време стануваат најмасовно произведувани и користени материјали после железото и неговите легури – челиците (сл. 11-1).



Слика 11-1 Вкупно светско производство на материјалите

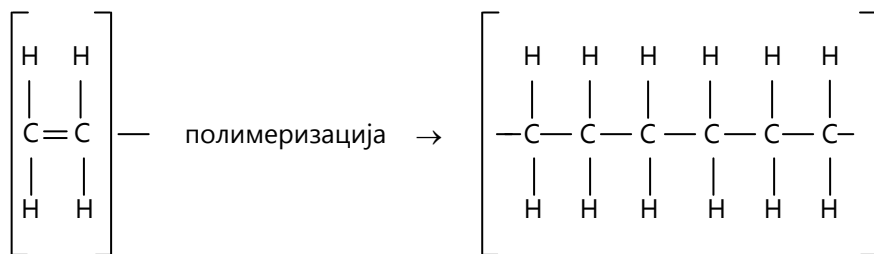
Полимерите наоѓаат широка примена во секојдневното човеково живеење (пластики, автомобилски гуми, лепила, амбалажа, играчки, синтетички влакна за облека итн.), а во последно време сè поголема е нивната примена како конструкциски материјали. Зборот „полимер“ е составен од старогрчките зборови *poli* (многу) и *meros* (делови), што значи изградени од многу делови.

Во натамошниот текст ќе се запознаеме со структурата, поделбата, својствата и основните постапки за подготовка на полимерите.

Градба (структура)

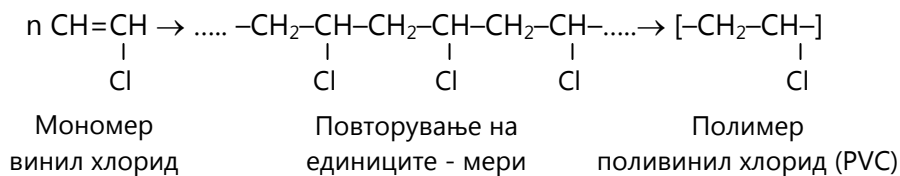
Полимерите претставуваат високомолекуларни соединенија составени од голем број структурни единици кои се повторуваат во полимерната макромолекула и се наречени **мери**.

Прв полимер кој е добиен посинтетски пат е полиетиленот. Со реакција на ацетилен (C_2H_2) со водород (H_2) се добива молекула на етиленот (C_2H_4). Понатаму, со полимеризација со хемиска реакција доаѓа до отворање на двојните врски помеѓу C атомите и поврзување на молекулите на етиленот во една макромолекула на полиетилен (PE), како што е прикажано на слика 11-2.



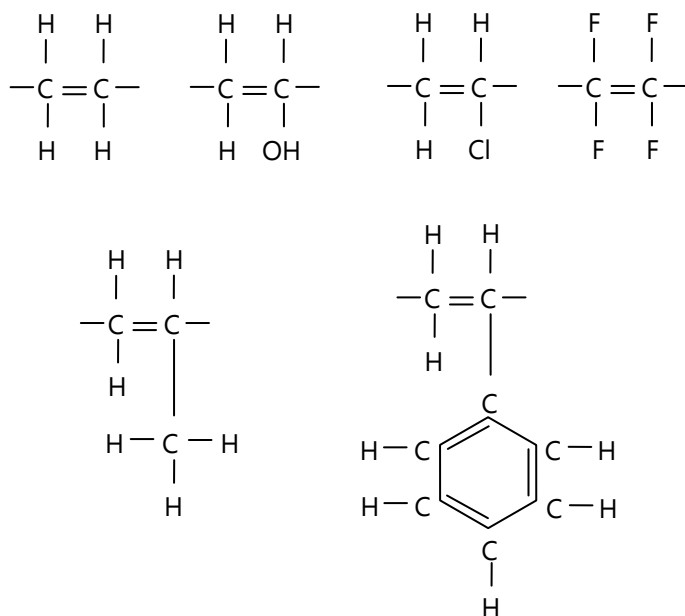
Слика 11-2 Полимеризација на етилен до полиетилен

Во макромолекулата на полиетиленот се вклучени само атоми на C и H. При синтеза на други полимерни макромолекули може да се вклучени и атоми на Cl, F, S или N, при што се формираат полимери со различни својства. На слика 11-3 е прикажана реакцијата на формирање на поливинил хлорид од мономерот винил хлорид, во кој освен водородни и јаглеродни атоми се вклучени и атоми на хлорот.



Слика 11-3 Полимеризација на винилхлорид до поливинилхлорид (PVC)

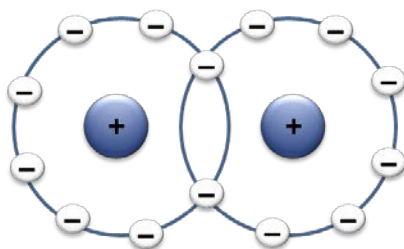
Како што може да се види од сликите 11-2 и 11-3, полимерните молекули се создаваат од единечни органски молекули – **мономери**, во процес кој се нарекува **полимеризација**. При процесот на полимеризација мономерите како едноставни и нискомолекуларни соединенија се врзуваат во посложена структура – **полимер**. Големината ***n*** се нарекува **степен на полимеризација** и претставува број на мономерите во полимерната молекула. Степенот на полимеризација има големо влијание врз својствата на полимерите. Колку ***n*** е поголем, употребните својства на полимерот се подобри. За поголем број полимери, ***n*** изнесува 100, но во некои случаи и до 100000. На слика 11-4 се прикажани различни видови мономери од кои може да се изградат полимерни структури.



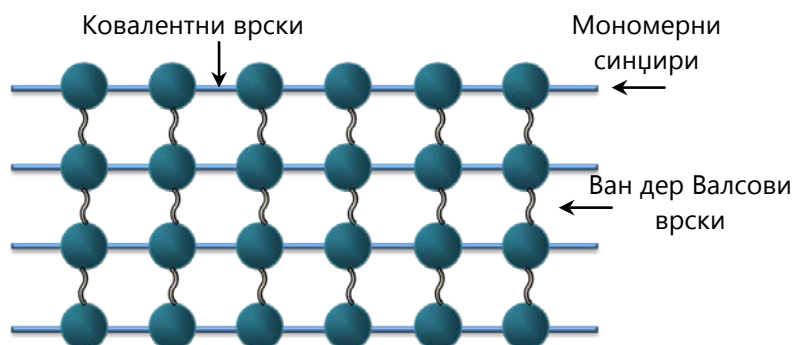
Слика 11-4 Разни видови мономери

Молекулите од кои се изградени полимерните материјали (мономерите) се врзуваат меѓусебно создавајќи долги синџири (вериги). Ако сите мономерни во **полимерната верига** се од ист вид, тогаш станува збор за **хомополимери**, а ако во синџирот се присутни два или повеќе видови полимери станува збор за **кополимери**. Во внатрешноста на веригата полимерите се поврзани со силни ковалентни врски (сл. 11-5). Атомите меѓусебно може да се поврзат со еден или повеќе електронски парови, па според тоа, разликуваме:

- единечна (едноставна) ковалентна врска (C–C);
- двојна ковалентна врска (C=C) и
- тројна ковалентна врска (C≡C).



Слика 11-5 Ковалентна врска со која се поврзуваат полимерните конституенти



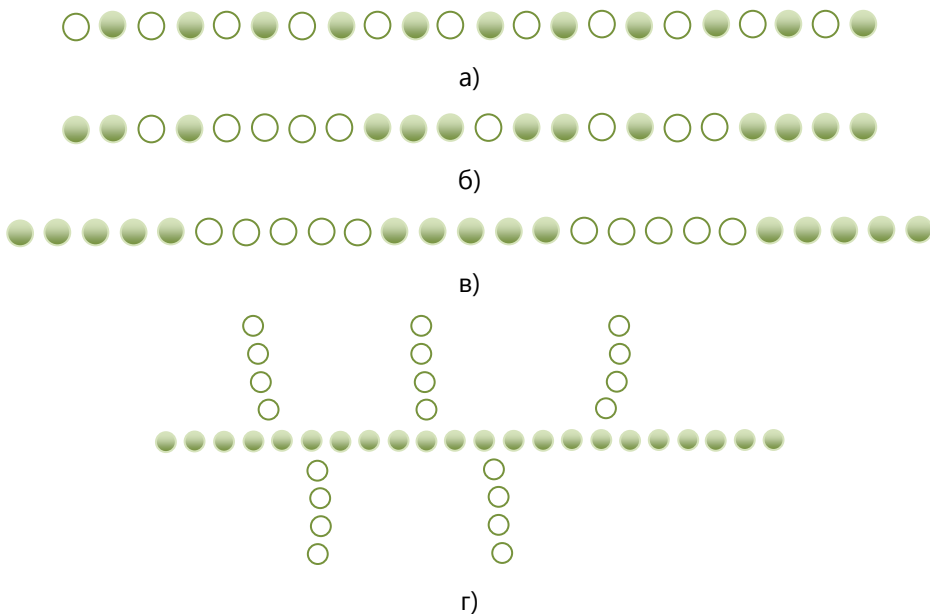
Слика 11-6 Ковалентни и Ван дер Валсови врски кај полимерите

Врските помеѓу атомите во една молекула се **примарни врски** и по својата природа се ковалентни. Молекулите меѓусебно се поврзуваат со послаби **секундарни врски**, кои кај полимерите по природа се Ван

дер Валсови (сл. 11-6). Тие се остваруваат со привлекување на спротивните набои од електричните диполи на соседните молекули. Расстојанието помеѓу центрите на атомите кај примарните (ковалентните) врски е од 1 до 2 Å, а кај секундарните (Ван дер Валсовите) е од 3 до 4 Å. Главните Ван дер Валсови врски кои ги поврзуваат диполите се слаби и полимерот може лесно да се деформира и при умерено високи температури: секундарните врски постепено ослабнуваат, а примарните (ковалентните) остануваат силни.

Класификација

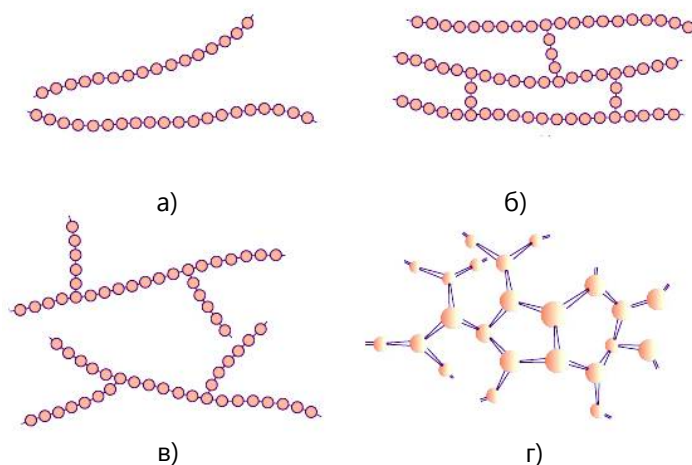
Прва поделба на полимерните материјали е според нивното потекло, односно на **природни и синтетски**. Природните полимери се создавале со тек на развој на планетата Земја и ги наоѓаме во природата. Такви се природниот каучук, природните смоли, целулозата, скробот, белковините, свилата, волната и др. Најголемиот број полимери кои не опкружуваат во секојдневниот живот се дело на човекот, односно добиени се по синтетски (вештачки) пат. Нивната поделба може да се изврши по различни основи, како што ќе биде прикажано во натамошниот текст.



Слика 11-7 Различни видови кополимери: а) алтернирачки; б) статистички; в) блок и г) графт полимери

Во зависност од бројот на видовите на структурните единици (мери) од кои се изградени, полимерите ги делиме на **хомополимери и кополимери**. Веќе видовме дека хомополимерите се составени од еден ист вид мономери, додека кополимерите од два или повеќе различни мономери. Во зависност од тоа како се распоредени различните видови мономери во кополимерите, разликуваме **алтернирачки, статистички, блок и графт полимери**. Алтернирачките полимери содржат правилно распоредени структурни единици (мери), како што е прикажано на слика 11-7а. Кај статистичките, мерите се распоредени статистички, по случаен избор (сл. 11-7б). Блок полимерите содржат подолг низ исти видови мери (сл. 11-7в). Графт полимерите содржат еден вид мери во основниот синџир, на кој бочно се накалемени (англ. *grafted*) синџири од друг вид мери (сл. 11-7г).

Според начинот на разгранетост на полимерните синџири, полимерите може да бидат **линеарни, скалести, разгранети** (во долги или кратки гранки) **и вмрежени**.

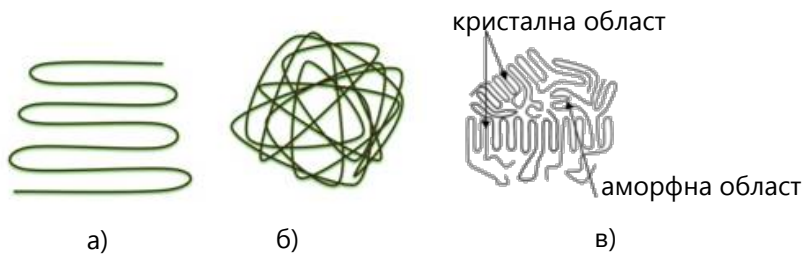


Слика 11-8 Различни видови полимери: а) линеарни; б) скалести; в) разгранети и г) вмрежени[1]

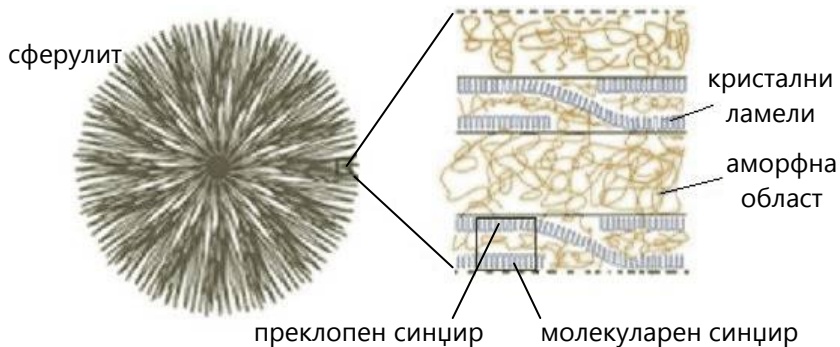
Движењето на полимерите е условено од формираните синџири. Така, полимерните молекули се движат побавно од малите молекули, бидејќи движењето на одредени сегменти од синџирот не може да се помести без претходно поместување на соседните делови од веригата.

Поради тоа, движењето на полимерните молекули е змијовидно и бавно.

Според надмолекулската структура, полимерите можат да бидат **аморфни, кристални и поликристални**. Кај аморфните полимери (слика 11-9а), макромолекулските вериги се испреpletени во вид на клопче, без среденост на структурата. За разлика од аморфните, кај кристалните полимери (слика 11-9б) структурата на единиците кои се повторуваат (мери) овозможува правилен распоред на макромолекулските сегменти и тродимензионална среденост на структурата. Полимерите главно содржат и подрачја на кристална среденост и подрачја на несредена (аморфна) структура (слика 11-9в), па се сметаат за полукристални. Колку е поголем уделот на кристалната фаза, толку полимерот има поголема јакост, тврдост, густина, хемиска отпорност, строго определена точка на топење, помала транспарентност (просирност) и сл. Повисок удел на аморфната фаза придонесува за поголема пластичност и жилавост.



Слика 11-9 Структура на полимерите: а) кристална; б) аморфна и в) полукристална

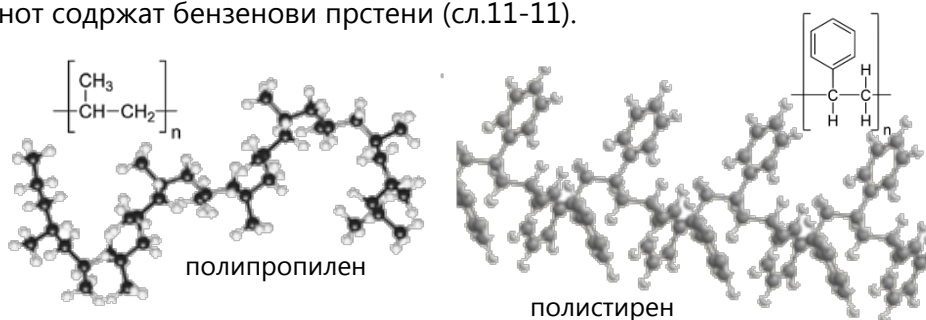


Слика 11-10 Шематски приказ на структурата на ламеларна и сферолитна структура [15]

Макромолекуларните синџири може да формираат различни облици на кристални структури, од **монокристали, ламеларни структури** до т.н. **сферулити** (сл. 11-10).

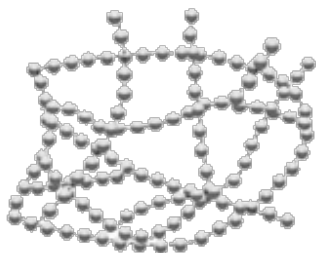
Врз основа на својствата на полимерите условени од нивната структура, полимерите се делат на **термопластични, термореактивни и еластомери**.

Термопластичните полимери се составени од долги полимерни синџири кои се поврзани со секундарни (Ван дер Валсови) врски кои се слаби, и може и не мора да се вмрежени. Поради слабите врски помеѓу синџирите, при загревање омекнуваат. Со ладење на материјалот доаѓа до повторно зајакнување без промена на својствата на полимерот. Бидејќи циклусите на загревање и ладење може да се повторуваат без влијание врз физичките својства, термопластичните полимери може едноставно и лесно да се преработуваат и рециклираат. При повишени температури лесно се обликуваат. При повисоки температури, омекнуваат и се топат. Ако веригите се испреpletени, лесно може да се отплетат со помош на напрегање на истегнување. Термопластиките може да бидат кристални или аморфни. Најмасовно произведувани термопластики се **полипропиленот и полистиренот**. Степеност на кристалинност, а со тоа и својствата на полипропиленот се дефинирани со просторниот распоред на веригите и распределбата на молекулската маса. За разлика од полипропиленот, веригите на полистиренот содржат бензенови прстени (сл.11-11).



Слика 11-11 Структура на полипропилен и полистирен

Други поважни термопластични полимери се ацеталот (полиоксиметилен), акрилати (полиметилметакрилат, РММА), акролинитрил-бутадиен-стирен, целулоза, флуорополимери (политетрафлуороетилен, РТФЕ или тефлон), полиамиди, поликарбонати и др.



Слика 11-12 Мрежна структура на термореактивни полимери

Термореактивните полимери се составени од долги вериги на молекули (линеарни или разгранети), кои се силно вкрстени меѓу себе и формираат тродимензионални мрежни структури. Вмрежената структура настанува поради ковалентните врски помеѓу функционалните групи на поединечните макромолкулски вериги. Мрежите од термореактивните полимери наликуваат на куп жици кои се заплеткани и поврзани на неколку места (слика 11-12). Секоја жица може да има закачено други странични жици. Генерално, термореактивните полимери се појаки, но и покрти од термопластичните. Тие не се топат при повишени температури, туку се разградуваат. Тие не можат лесно да се преработат откако ќе се појави реакција на вкрстено поврзување, а поради тоа е отежнато и нивното рециклирање.

Поважни термореактивни полимери се полифенолите, полиамините, полиестрите, епоксидните смоли, полиуретаните и силиконот.

Попречно поврзаните полимери како што беа термореактивните, имаа соседни синџири поврзани со ковалентни врски (слика 11-12). Ако овие врски се остварени на помал број места (слика 11-13), се добиваат полимери со изразени еластични својства, наречени **еластомери**. Колку попречните врски се побројни се зголемува тврдоста, кртоста и димензионалната стабилност, односно се преминува кон термореактивните полимери.



Слика 11-13 Мрежна структура на еластомерите

Значи, структурата на еластомерите е многу слична на онаа на термо-реактивните полимери, односно вмреженоста кај еластомерите е помала, а молекуларните вериги се доста несредени (свиткани). За кинење на овие лабави молекуларни структури се потребни мали сили, поради што е овозможено исправање, т.е. средување на молекулите. Меѓутоа, при престанок на оптоварувањето повторно настанува појдовната несредена состојба. Ваквото еластично однесување се одвива во далеку поширок температурен интервал, отколку кај другите синтетски (вештачки) материјали. Ваквите полимери уште се познати и како гуми, а споменатото еластично однесување уште се нарекува и гумено. Во гумарската индустрија процесот на вулканизација (според римскиот бог на огнот Вулкан) претставува хемиско вмрежување на еластомерите, односно создавање попречни врски помеѓу молекуларните вериги и тоа со помош на сулфур, на местата каде што претходно биле двојните врски. Тој се одвива под притисок на температура од 150 °C, така што полимерните (гумените) производи истовремено и се обликуваат во соодветни калапи, како што е, на пример, при производство на автомобилски гуми. За време на вулканизацијата сулфурот реагира со молекуларните синџири и на одредени места ги поврзува со попречни врски или со сулфурни мостови. Кај тврдите гуми, како, на пример, ебонитот, сите двојни врски стануваат заситени. Меките гуми послабо се вулканизираат, односно ја остваруваат таквата врска преку сулфурот на секои неколку илјади мери. Неурамнотежениот еластомер е познат уште и како суров каучук или латекс.

Добивање

Како што рековме во поглавје 11.1, полимерните молекули се создаваат од т.н. мономерни (единечни органски молекули), во процес кој се нарекува полимеризација. Процесот на полимеризација, односно синтеза на полимерните материјали може да се одвива по **хемиски** или, пак, по **електрохемиски** пат (електролиза – електрополимеризација). Кај електрополимеризацијата процесот на полимеризација се одвива врз анодата (оксидативен процес).

Постојат неколку поважни постапки на хемиска полимеризација (синтеза) на полимерите, како:

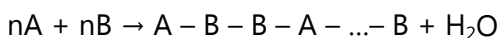
- полиадиција,

- поликондензација и
- кополимеризација.

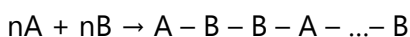
Полиадиција или **адициска полимеризација** претставува хемиски процес на спојување голем број истородни незаситени молекули (мономери) со ковалентни врски, во големи макромолекули, при дејство на топлина, притисок и катализатори. Полимеризацијата започнува со стварање ковалентни врски помеѓу мономерите, создавајќи долги вериги. При оваа реакција не настануваат секундарни продукти. Ако реакцијата се прекрати, не може да продолжи понатаму. На овој начин се добива полиетиленот (види слика 11-2). Процесот на полиадиција може општо да се запише на следниот начин:



Поликондензација е процес на сврзување на најмалку две молекули (мономери) во полимерна верига, со дополнително создавање секундарни прости соединенија (вода, алкохол и др.). Реакцијата е бавна и се одвива постепено. Може да се прекине, па повторно да продолжи. На ваков начин најчесто се добиваат термопластичните (полиамиди) и терморективните полимери (аминопласти и фенолпласти). Процесот на поликондензација може општо да се запише на следниот начин:



Кополимеризација е процес на адициска полимеризација, во кој голем број на две или повеќе видови молекули (мономери) се сврзуваат во полимер, без создавање секундарни соединенија. Ваква реакција може да се одвива само кај мономери кои содржат незаситени врски, на пример, двојни. Полимерните макромолекули имаат ист состав како и малите молекули (мономерите), со таа разлика што значително се зголемува должината на синџирите и масата на молекулата. Пример за ваква реакција е полиадиција на полиуретанот. Процесот на кополимеризација може општо да се запише на следниот начин:



Производствени технолошки постапки со кои може да се преработат термопластичните полимери се:

- инјекциско пресување,
- дување,
- ротационо леење,
- термоформирање и
- екструзија.

Производствени технолошки постапки, пак, со кои се добиваат термо-реактивните полимери се:

- пресување,
- инјекциско пресување и
- ротационо леење.



Херман Штаудингер
(Hermann Staudinger)
1881 —1965

Германски хемичар кој прв го препознал и го докажал присуството на макромолекулите во полимерите. Хипотезата за макромолекулите за прв пат ја изнел во 1920 г., во научен труд, во кој предложил дека гумата и други полимери, како скробот, целулозата и протеините, претставуваат долги вериги составени од кратки, повторливи молекуларни единици поврзани со ковалентни врски. Ова го докажал во 1930 г., со помош на мембранска осмометрија и мерења на вискозноста во раствор. Во 1953 г., станува добитник на Нобеловата награда за хемија, токму за ова револуционерно откритие во полимерната наука. Исто така, ова откритие е многу важно и за медицината, бидејќи со помош на него можела да се открие и да се докаже структурата на ДНК. Друго важно откритие на Штаудингер се кетоните. Тие, пак, се покажале како важна интермедиерна фаза во процесот на добивање на некои антибиотици кои подоцна биле синтетизирани, како пеницилинот и амоксицилинот.

Поглавје 12: Композитни материјали

Содржина:

- ✓ Поим и класификација
- ✓ Конституенти
- ✓ Својства
- ✓ Композити со метална матрица
- ✓ Композити со керамичка матрица
- ✓ Композити со полимерна матрица
- ✓ Добивање

Поим и класификација

Често пати функционалните потреби на некои склопови, предмети или други производи, изискуваат физички и механички својства кои не ги задоволуваат трите основни групи традиционални материјали – металите, керамиката или полимерите. На пример, современите технологии и индустрии имаат потреба од материјали со мала специфична маса, а висока јакост, отпорност на триење, електрична спроводливост, корозивна стабилност и др. Ваквите специфични потреби за функционалност може да се постигнат со мешање (комбинирање) на два или повеќе вида конвенционални материјали. Во современата наука за материјали ваквите материјали се наречени **композитни материјали** и претставуваат четврта основна група на материјали, по металите, керамиката и полимерите. Значи, композитен материјал е систем составен од две или повеќе физички различни фази (од различни материјали), чија комбинација условува различни својства од оние на неговите конституенти. Според различни аспекти, композитните материјали се најинтересните инженерски материјали, пред сè, поради нивната покомп-

лексна структура од онаа на другите три типа материјали. Технолошкиот и комерцијалниот интерес за композитните материјали произлегува од фактот дека нивните својства не само што се разликуваат од нивните конституенти, туку најчесто се многу посупериорни. Некои од можностите вклучуваат повеќе предности, како:

- дизајнирање композити со висока јакост и мала специфична маса, постигнувајќи однос на јакоста наспроти масата неколку пати поголем од оној кај челикот или алуминиумот. Ваквите својства се многу пожелни за широк опсег на примена, од авионската индустрија, до спортска опрема;

- поголема отпорност кон замор (долготрајно оптоварување) и жилавост, во однос на конституентите;

- многу повисока корозивна отпорност во споредба со челикот или други корозивно отпорни метали, поради што се погодни за автомобилската индустрија и многу други примени;

- постигнување многу помазна површина отколку кај металите или керамиките.

Покрај предностите, композитните материјали покажуваат и одредени недостатоци, како:

- анизотропност на својствата, односно тие се разликуваат во зависност од насоката во која се мерат;

- многу од композитите базирани на полимери се подложни на напад на одредени растворувачи или други хемикалии;

- композитните материјали се поскапи, иако цената може да се намали со зголемување на обемот на производство;

- постапките за производство и обликување на композитните материјали се побавни и поскапи.

Кога ги дефинираме композитните материјали рековме дека композитниот материјал се состои од две или повеќе различни фази. Под поимот фаза подразбираме хомоген материјал, како метал или керамика, во кој сите зрна имаат иста кристална структура, или, пак, поли-

мер без полнила. Со комбинирање на фазите се создава нов материјал со вкупни перформанси што ги надминуваат оние на неговите делови, т.е. со синергетски ефект.

Композитните материјали може да се класифицираат според различни аспекти. Така, според еден од нив, композитните материјали се делат на:

- традиционални (природни) и
- синтетички (вештачки) композити.

Традиционалните композити се оние што се јавуваат во природата или се произведени од старите цивилизации пред многу години. Дрвото е природен композитен материјал, додека бетонот (Портланд цемент плус песок или чакал) и асфалт мешан со чакал се традиционални композити што се користат во градежништвото. Најрани синтетички композитни материјали биле сламата и икалта комбинирани во тули. Древната изработка на тули е документирана на слики во гробниците во Стар Египет.

Синтетичките композити се современи материјални системи кои вообичаено се поврзани со производствените индустрии, во кои компонентите прво се произведуваат одделно, а потоа се комбинираат на контролиран начин за да се постигне саканата структура, својства и геометрија на композитниот производ.

Втората главна поделба на композитните материјали е базирана на компонентите од кои се составени. Составните компоненти на композитите и класификацијата базирана на нив е предмет на дискусија во наредното поглавје.

Конституенти

Во согласност со дефиницијата, композитниот материјал се состои од две фази: примарна и секундарна. Примарната фаза уште се нарекува **матрица** или основна фаза, во која се вградува (диспергира) секундарната фаза – **зајакнувачко средство**. Секундарната фаза го добила овој назив, бидејќи обично служи за зајакнување на композитниот материјал. Таа може да биде во форма на влакна или честички (грану-

ларни или полигонални или разни други геометрии). Генерално, фазите се нерастворливи една во друга, но мора да постои силна адхезија и интеракција на нивната гранична површина (интерфејс, англ. *interface*). Треба да нагласиме дека зајакнувачката фаза ја дава потребната јакост и крутост на композитниот материјал, а матрицата која има функција и на врзливо средство е неопходна за поврзување, одржување позиција и ориентација на зајакнувачката фаза и пренесување на оптоварувањето во сите насоки. Составните фази на композитот ги задржуваат своите индивидуални физички и хемиски својства, но со претходно споменатата меѓусебна интеракција на интерфејсот, својствата на целокупниот композитен материјал стануваат посупериорни во однос на компонентите кои ги сочинуваат.

Матрици

Матрицата може да биде кој било од трите основни материјали: метали, керамика или полимери. Исто така, и зајакнувачкото средство може да биде еден од трите основни материјали, или, пак, може да биде елемент, најчесто јаглерод или бор. Во табела 12-1 се наведени можните комбинации на двокомпонентни композитни материјали.

Како што може да се види, одредени комбинации не може да се реализираат, како, на пример, полимер, или метал, јаглерод или бор во керамичка матрица. Исто така, може да се видат двофазни композитни структури кои се состојат од компоненти од ист материјал, како, на пример, влакна од Кевлар (полимер) во полимерна матрица или, пак, внесување прашкаст метал во метална матрица. Во други композити вградениот материјал е елемент како јаглерод или бор.

Матрицата има неколку функции во композитниот материјал. Прво, обезбедува форма и волумен на производот направен од композитен материјал. Второ, ја држи зајакнувачката фаза на место, обично со затворање. Трето, при механичко оптоварување матрицата го дели оптоварувањето со зајакнувачката фаза, а во некои случаи се деформира од напрегање кое потекнува од зајакнувачкото средство.

Поглавје 12: Композитни материјали

Табела12-1 *Можни комбинации на двокомпонентни композитни материјали*

Зајакнувачко средство	Матрица		
	Метал	Керамика	Полимер
Метал	Прашкест метал импрегниран како секундарна фаза	Нема	Гуми армирани со челик
Керамика	Кермети	Al ₂ O ₃ зајакнат со Si ₃ C вискери	Пластика зајакната со стаклени влакна
Полимер	Прашката метална матрица импрегнирана со полимер	Нема	Епоксиди зајакнати со кевлар Полимерни соединенија за калапи
Елементи (C,B)	Метал зајакнат со јаглородни или борни влакна	Нема	Гума со активен јаглен Пластика зајакната со јаглородни или борни влакна

Во натамошниот текст ќе ја разгледаме класификацијата на композитните материјали базирана на примарната фаза, односно матрицата:

➤ Композити со метална матрица, кои во најголем дел вклучуваат смеси на метали и керамика (кермет = метал + керамика), како што се цементираните карбиди и други кермети, како и алуминиум или магнезиум засилени со силни, висококрути влакна.

➤ Композити со керамичка матрица е најмалата група композитни материјали, која во согласност со табела 12-1 опфаќа само Al_2O_3 зајакнат со силициум карбидни вискери за високотемпературни примени.

➤ Композити со полимерна матрица се најбројната група композитни материјали, каде што терморективните смоли се јавуваат како најчеста матрица. Епоксидот и полиестерот најчесто се зајакнуваат со влакнести зајакнувачки средства, додека фенолите со прашкасти.

➤ Посебна група композити кои излегуваат од шемата на комбинирање на трите основни типа материјали (метали, керамика и полимери) се композитите базирани на јаглородна матрица, зајакната со јаглородни влакна. Ваквите материјали се нарекуваат јаглород-јаглород композити.

Зајакнувачки средства

Основна улога на секундарната фаза, односно зајакнувачкото средство е да ја зајакне примарната фаза – матрицата. Зајакнувачкото средство (вградената фаза) може да биде во облик на влакна, честички (партикули) или лушпи, како што е прикажано на слика 12-1. Покрај тоа, секундарната фаза може да биде во форма на инкорпорирана фаза во скелетна или порозна матрица.



Слика 12-1 Геометриски облици на зајакнувачките средства [2]

Влакната се зајакнувачки средства, генерално со кружен напречен пресек (од 2,5 до 130 μm), иако понекогаш се користат и алтернативни форми (на пример, цевчести, правоаголни, хексагонални). Зајакнувањето со влакна овозможува најголемо подобрување на механичките својства на композитната структура. Кај ваквите композити влакната се сметаат за главен конституент, бидејќи ги има во поголемо количество од матрицата. Со намалување на дијаметарот на влакната композитната структура станува насочена кон оската на влакната, со што значител-

но се намалува веројатноста за настанување дефекти во структурата. Како резултат на ова, значително се зголемува јакоста на истегнување на композитниот материјал.

Влакната може да бидат континуирани и дисконтинуирани. Континуираните се многу долги, додека дисконтинуираните се доста пократки и претставуваат пресечени делови на континуираните. Посебен вид дисконтинуирани влакна претставуваат т.н. вискери, кои се, всушност, монокристали во облик на влакна од коса, со дијаметар од околу 1 μm . Вискерите се карактеризираат со висока јакост.

Ориентираноста на влакната е посебен фактор во композитниот материјал. Така, разликуваме три случаи на ориентираност на влакната во композитниот материјал (слика 12-2):

- Еднодимензионално зајакнување, при кое највисоки механички својства се забележуваат во правец на простирање на влакното.
- Рамнинско (планарно) зајакнување, во доста случаи во форма на дводимензионална ткаенина.
- Тродимензионално или случајно зајакнување, при кое композитниот материјал има тенденција да поседува изотропни својства, односно подеднакви во сите три димензии.



Слика 12-2 Ориентација на влакната во композитниот материјал [2]

Влакнестите структури најмногу се користат за зајакнување полимерни матрици, иако во последно време растечки е трендот на нивна примена и кај металните и керамичките матрици. Како зајакнувачки средства со влакнеста структура може да се користат сите три основни типа материјали: метали, керамика и полимери, како и јаглород и бор.

Од металните материјали, најчесто се користени челични влакна (континуирани и дисконтинуирани) за зајакнување пластика. Други метални влакна не се познати како зајакнувачки средства.

Од керамичките материјали најкористени се т.н. стаклени влакна (англ. *fiberglass*), кои претежно се користат за зајакнување на полимерни матрици. SiC и Al₂O₃ со влакнеста структура имаат висок модул на еластичност и се користат за зајакнување метали со мала специфична маса (густина) и ниски еластични модули, како што се магнезиум или алуминиум.

Најважно полимерно влакно кое се користи како зајакнувачко средство е Кевлар 49. Тој е висококристален арамид и припаѓа на групата полиамиди. Се карактеризира со мала специфична маса и има највисок сооднос на јакоста наспроти масата, од сите влакнесте материјали.

Од јаглеродот може да се изработат влакна со висок модул на еластичност. Покрај крутоста, јаглеродните влакна покажуваат и други атрактивни својства, како мала специфична маса (густина) и ниска термичка експанзија (ширење). Се изработуваат најчесто од графит и аморфен јаглерод. Борните влакна имаат многу висок модул на еластичност, но нивната примена е ограничена поради високата цена.

Вториот вообичаен облик на зајакнувачкото средство е **честичка** (партикула), која најчесто има сферичен облик или, пак, некоја повисока полигонална форма. Големината на честичките варира од микрометарски до милиметарски. Честичките се најчеста геометриска форма во која се јавуваат металите и керамиката. Распределбата на честичките во композитната матрица е случајна, и затоа јакоста и другите својства на ваквите композитни материјали се обично изотропни. Механизмот на зајакнување зависи од големината на честичките. Микроскопската големина е изразена со многу ситни прашоци (околу 1 μm) распределени (дистрибуирани) во матрицата во концентрации до 15%. Присутството на вакви прашоци во матрицата води кон нивна распределба во

нејзиниот волумен и како резултат на тоа доаѓа до зајакнување на матрицата. Сега, движењето на дислокациите во матрицата е ограничено од страна на микрометарските честички. Всушност, кога е зајакната матрицата, самата го носи нанесеното оптоварување а не честичките (зајакнувачите). Со премин на големината на честичките од микрометарско во милиметарско подрачје, и со зголемување на уделот на зајакнувачкото средство до 25% и повеќе, се менува механизмот на зајакнувањето. Во овој случај, применетото оптоварување се распределува помеѓу матрицата и зајакнувачката фаза. Зајакнување се јавува поради носечката способност на зајакнувачките честички и нивното сврзување и интеракција со матрицата. Ваков механизам на зајакнување на композитните материјали се јавува кај цементираните карбиди, во кои волфрам карбидот се сврзува во матрица од метален кобалт. Соодносот на волфрам карбидот (WC) во матрицата од кобалт (Co) е обично 80% или повеќе.

Луспи или плочки во основа се дводимензионални честички – мали рамни плочки. Пример за природни материјали со ваква форма се лискуните (силикатни минерали) и талкот ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, магнезиум силикат), кои се користат како зајакнувачки средства во пластиката. Тие обично се поевтини од полимерите и значително ги зајакнуваат пластичните калапи. Големините на плочките обично се движат во подрачје од 10 μm до 1mm (дијаметар или страна), а дебелината од 1 до 5 μm .

Својства

При изборот и креирањето на композитниот материјал најчесто се бара оптимална комбинација на својства, а не само едно. На пример, трупот и крилата на авионот мора да бидат лесни, но истовремено јаки, тврди и жилави. Наоѓање монолитен материјал кој може да ги задоволи овие барања е тешко. Неколку полимери засилени со влакна ја поседуваат оваа комбинација на својства. Друг пример е гумата. Природната гума е релативно слаб материјал. Во раните почетоци на дваесеттиот век било откриено дека додавање значително количество јаглородни саѓи во природната гума значително ја зголемува нејзината јакост. Двете компоненти со меѓусебна интеракција овозможуваат значително поголема јакост од онаа на индивидуалните компоненти (синергетски ефект). Секако, гумата мора да се вулканизира за да се постигне целос-

на јакост. Самата гума е корисен адитив во полистиренот. Едно од карактеристичните неповолни својства на полистиренот е неговата кр-тост. Иако повеќето други полимери имаат значителна еластичност, полистиролот практично нема. За производство на висококвалитетен полистирен со висока јакост и жилавост се додава гума (природна или синтетичка) во помали количества (5-15%).

Својствата на композитните материјали се определени од три основни фактори:

- материјалите – конститuentи на композитниот материјал,
- геометрискиот облик на конститuentите и резултантната структура на композитниот материјал и
- начинот на кој конститuentните фази влегуваат во меѓусебна интеракција.

Својствата на композитниот материјал се функција од појдовните материјали. Некои својства на композитниот материјал може да се пресметаат според правилото за смеси, кое подразбира пресметување на својството како просечна вредност од вредноста на соодветното својство на составните материјали. Типичен пример за вакво упросечување е густината. Масата на композитниот материјал (m_C) претставува збир од масата на матрицата (m_M) и масата на зајакнувачкото средство (m_R):

$$m_C = m_M + m_R \quad (12.1)$$

Густината на композитниот материјал претставува количник од неговата маса и волумен:

$$\rho_C = \frac{m_C}{V_C} \quad (12.2)$$

Ако m_C во равенството (12.2) го претставиме со равенството (12.1), се добива:

$$\rho_C = \frac{m_M + m_R}{V_C} \quad (12.3)$$

Во согласност со дефиницијата за густина, масата на матрицата е:

$$m_M = \rho_M \cdot V_M \quad (12.4)$$

а масата на зајакнувачкото средство е:

$$m_R = \rho_R \cdot V_R \quad (12.5)$$

Ако ги замениме равенствата (12.4) и (12.5) во равенството (12.3), се добива:

$$\rho_C = \frac{\rho_M \cdot V_M + \rho_R \cdot V_R}{V_C} = \frac{\rho_M \cdot V_M}{V_C} + \frac{\rho_R \cdot V_R}{V_C} \quad (12.6)$$

Количниците $\frac{V_M}{V_C}$ и $\frac{V_R}{V_C}$ претставуваат волуменски удел на матрицата f_M , односно на зајакнувачкото средство f_R . Според тоа, равенството (12.6) добива облик:

$$\rho_C = f_M \cdot \rho_M + f_R \cdot \rho_R \quad (12.7)$$

Во согласност со равенството (12.7), густината на композитниот материјал зависи од уделот на соодветните компоненти и нивните густини, така што таа ќе има вредност помеѓу оние на чистите конституенти.



Слика12-3 Зависност истегнување–оптоварување на композитот, матрицата и зајакнувачкото средство [2]

Истото правило за смеси може да се примени и за механичките својства, на пример, модулот на еластичноста на композитниот материјал E_C :

$$E_C = f_M \cdot E_M + f_R \cdot E_R \quad (12.8)$$

Тој ќе има вредност помеѓу оние на чистите конституенти, а правата на зависност на истегнувањето од оптоварувањето ќе лежи помеѓу соодветните прави на матрицата и зајакнувачкото средство (слика 12-3).

Композити со метална матрица

Композитни материјали со метална матрица (КММ) може да бидат зајакнати со керамички честички или влакна од различни материјали, како, на пример, други метали, керамика, јаглород или бор (види табела 12-1).

Композитите зајакнати со керамички честички уште се познати како **кермети**. Керамичката фаза е количински подоминантна, дури до 96 % (волуменски). Сврзувањето на компонентите кај керметите може да се зајакне со слаба растворливост помеѓу фазите на повишени температури, при нивна обработка. Керметите може да бидат цементни карбиди и оксидни кермети.



Слика 12-4 Зависност на механичките својства на цементитните композити од содржината на Со [2]

Цементните карбиди се составени од еден или повеќе карбиди, врзани во метална матрица. Вообичаените цементни карбиди кои најчесто се користат се на волфрамкарбидот (WC), титан карбидот (TiC) и хром карбидот (Cr₃C₂). Исто така, се користи и тантал карбид, но поретко. Главните метални врзивни средства се кобалт и никел. Тие претставуваат главна состојка – матрица кај цементните карбиди. Содржината на карбидите е од 80% до 95% од вкупната маса на композитот. Кобалтот се користи како врзиво за WC, додека никелот за TiC и Cr₃C₂. Иако металната матрица е застапена со околу 5–15 %, таа значително влијае врз механичките својства на цементните композити. На пример, кај WC-Co како што расте уделот на кобалтот се намалува тврдоста, а се зголемува јакоста на кинење (слика 12-4).

Најраспространета примена на цементните карбиди базирани на WC-Co се алатките за сечење. Исто така, тие се користат за изработка на алатки за извлекување жица, машини за дупчење карпи и други рударски алатки, алатки за обработка на прашкасти метали, глави кај инструментите за испитување на тврдоста, делови со висока отпорност на абеење и др.

Титановите карбиди се користат за изработка на делови кои треба да издржат високи температури. Како врзиво се користи никел, бидејќи тој е многу поотпорен на оксидација при високи температури од кобалтот. TiC-Ni композитите се користат за изработка на лопатки на гасните турбини, заштитни цевки за термоелементи, уреди за палење, алатки за топло предење и алатки за сечење.

Во споредба со WC-Co, Cr₂C₃-Ni композити се покрти, но имаат извонредна хемиска стабилност и корозивна отпорност. Поради високата хемиска стабилност и добрата отпорност на абеење, тие се погодни за изработка на блокови изложени на висок притисок, лежишта за вентили, млазни распрскувачи и заптивни прстени.

Оксидните кермети се состојат од метална матрица и оксидни честички како зајакнувачки материјал. Најчесто се користат честички од Al₂O₃, а поретко од MgO. Најчесто како метална матрица се користи хром. Соодносот на металната и керамичката фаза доста варира, а во некои случаи металната фаза е позастапена, за разлика од претходните карбидни композити. Се користат за изработка на алатки за сечење, механички заптивки и заштитни цевки за термоелементи и др.

Композити со керамичка матрица

Керамиката поседува одредени атрактивни својства, како, на пример, висока крутост, висока тврдост и при повишени температури, висока јакост на притисок и релативно ниска густина. Меѓутоа, исто така, таа има и одредени неповолни својства, како ниска жилавост, висока затегнувачка јакост и подложноста на напукнување при високи температури. Композитите со керамичка матрица (ККМ) во принцип ги задржуваат поволните својства на керамиката, а оние неповолните се подобруваат со присуство на зајакнувачкото средство. ККМ се состојат од керамичка примарна фаза (матрица) вградена со секундарната фаза (зајакнувачко средство).

До денеска се направени голем број обиди за примена на влакна како зајакнувачко средство, но истражувањата покажале дека тоа е неосоварливо. Техничките потешкотии се резултат на термичката и хемиската компатибилност на составните делови на композитот за време на обработката. Како матрица се користат следните керамички материјали: алуминиум оксид (Al_2O_3), бор нитрид (BN), силициум карбид (SiC), силициум нитрид (Si_3N_4), титан карбид (TiC) и некои видови стакла. Зајакнувачкото средство може да биде во вид на кратки влакна, на пример, вискери или, пак, долги влакна. Композитите со кратки влакна може успешно да се добијат со користење методи за обработка на честички. Имено, влакната се третираат како честички прав. Иако користењето долги влакна како армиатура (зајакнувачко средство) овозможува добивање композити со многу добри карактеристики, методите за нивно добивање се економски неисплатливи.

Една од главните комерцијални примени на ККМ е кај алатките за сечење метали и се конкурентен материјал на цементните карбиди. Тие најчесто се состојат од вискери на SiC (зајакнувачко средство) во матрица на Al_2O_3 . Други потенцијални примени се во услови на повишени температури и агресивни (корозивни) средини.

Композити со полимерна матрица

Композитите со полимерна матрица (КПМ) се зајакнати со зајакнувачки средства во облик на влакна, честички (партикули) или лушпи. Овие композитни материјали имаат најголема комерцијална важност, споредно со претходните. Во оваа група композити спаѓаат пластични сое-

диненија за калапи, гума зајакната со активен јаглен или влакнести полимери и др.

КПМ зајакнати со влакна најчесто се состојат од матрица од термопластичен полимер, како, на пример, незаситени полиестери, епоксиди, полиамиди (најлон), поликарбонати, полистирен и поливинил хлорид. Еластомерите се зајакнуваат со влакна за добивање автомобилски гуми или транспортни ленти. Влакната во КПМ се внесуваат како дисконтинуирани (исечкани), континуирани или вмрежени како ткаенина. Од друга страна, влакната најчесто се стаклени (особено т.н. Е-стакло кое по состав е алумино-борсиликатно), јаглородни или од Кевлар 49 (полимерни синтетички влакна), а поретко од бор, SiC, Al₂O₃ или челик.

Поимот **напредни композити** уште од доцните шеесети години на минатиот век често се поврзува со КПМ зајакнати со влакна од бор, јаглород или Кевлар. Овие композити имаат висока содржина на влакна (> 50 % vol.) и поседуваат висока јакост и модул на еластичноста. Кога се користат два или повеќе влакнести материјали за зајакнување на полимерната матрица, добиениот композит се нарекува хибриден. Предностите на **хибридните композити** над конвенционалните се нивната урамнотезена јакост и крутост, подобрена жилавост и отпорност на удар, како и помала специфична маса. Напредните и хибридни композити се користат во индустријата за вселенски летала.

Најкористена форма на КПМ е онаа со ламинарна структура, која се формира со редување и сврзување тенки слоеви од влакна и полимер, сè до добивање на саканата дебелина на композитот. Со менување на ориентацијата на влакната помеѓу слоевите во ламинарниот композит може да се постигне одредено ниво на анизотропија на својствата. Оваа метода се користи за формирање делови со тенок напречен пресек, како што се крила на авионите и делови од трупот, делови за автомобили и камиони, како и за бродски трупови.

Добивање

Постојат многу различни постапки за добивање и обработка на композитните материјали. Најчесто, двете фази – полимерната матрица и зајакнувачкото средство – се припремаат одделно пред да бидат споени во соодветна геометриска форма на композитниот материјал. Полимерната матрица или, пак, зајакнувачкото средство се добиваат

во согласност со постапките за добивање на соодветниот материјал – метал, керамика или полимер, односно за нивната геометриска форма – прав (гранулирани честички), влакна, прачки, ламели итн. Постапките на добивање на композитните материјали во себе вклучуваат различни хемиски и/или физички претворби на појдовните компоненти од кои се добива конечниот композитен материјал. Постапките на добивање на композитните материјали ќе бидат повеќе изучувани во други предмети планирани за студиската програма Инженерство на материјали и нанотехнологиите.



Гејм Слејтер
(Games Slayter)
1896 —1964

Американски истражувач и иноватор во компанијата *Owens-Corning*. Во современото инженерство на материјалите е запаметен како изумител на стаклената волна (стаклени влакна), во 1932 година. Таа, пак, е забележана како прв модерен композитен материјал.

Поглавје 13: Наноматеријали

Содржина:

- ✓ Поим, структура и класификација
- ✓ Својства
- ✓ Добивање
- ✓ Примена
- ✓ Јаглеродни наноструктури

Поим, структура и класификација

Наноматеријалите и нанотехнологиите претставуваат широко и активно поле на интензивно истражување во современата наука. Тие имаат голема важност во технолошките достигнувања во последните децении, поради нивните приспособливи и исклучителни својства – механички, електрични, термички, оптички, магнетни, каталитички итн.

Нанотехнологијата е мултидисциплинарна област заснована на изучување процеси кои се одвиваат на нанометарска скала, како и на преведување, синтеза и примена на структури и материјали во нанометарски димензии. Значи, тоа е технологија која оперира и контролира со материјата на атомско, молекуларно и надмолекуларно ниво (макромолекули).

Материјали кои имаат барем една димензија изразена во нанометарска скала се нарекуваат **наноматеријали**. Со други зборови кажано, наноматеријалите се супстанции (елементи, соединенија или нивни смеси) кои се синтетизираат и се применуваат во многу мали размери,

а чија градба се движи во рамките од 1 до 100 nm барем во една димензија.

Под поимот **наноструктура** се подразбираат нискодимензионирани кристални системи, чии димензии во еден, два или три кристалографски правци се помали од средната должина на слободниот пат на нивните носители на физичките својства (електрони, фонони⁴, ексцитони⁵). Средната должина на слободниот пат е од ред величина на Де Бролиевата бранова должина⁶.

Науката која се занимава со изучување на нанотехнологијата, наноматеријалите и наноstrukturите се нарекува **нанонаука**. Таа претставува интердисциплинарно подрачје на неколку научни дисциплини, како физиката, хемијата, науката за материјали и биологијата (слика 13-1). Имено, самата наука е етаблирана од научноистражувачките активности на овие дисциплини, насочени кон проучување процеси и материјали на атомско, молекуларно и надмолекуларно ниво.

Развојот на нано науката (нанотехнологијата и наноматеријалите) започнал кога е утврдено дека намалувањето на димензиите е со цел да

⁴ Во физиката фонон е назив за вибрациите помеѓу атомите или молекулите, односно нивно „колективно“ возбудување во кристалната решетка. Тој претставува квазичестичка во кристалот, кој настанува како последица на вибрационото движење на атомите или молекулите. Статусот квазичестичка годобилпоради тоа што не може да egzистира самостојно, независно од кристалната решетка во која се одвиваат вибрациите помеѓу атомите или молекулите.

⁵ Ексцитон е електрично неутрална квазичестичка што постои кај изолаторите, полупроводниците и кај некои течности. Тој претставува врзана состојба на електрон и електронска дупка, при што се привлекуваат еден кон друг со електростатски Кулонови сили. Ексцитонот може да се формира кога материјалот апсорбира фотон со поголема енергија од неговиот забранет појас (види поглавјеб). Притоа, се возбудува електрон од валентниот појас кој преминува во спроводливиот.

⁶ Аналогно на дуалната природа на светлината (бранова и корпускуларна), во 1924 г., францускиот физичар Луј де Броли предложил дека и материјата, покрај честичната, има и бранова природа (дуална природа на материјата). Три години подоцна е докажана брановата природа на електронот. Значи, Де Бролиевата бранова должина е карактеристична за брановите кои ги емитуваат субатомските честички на материјата.

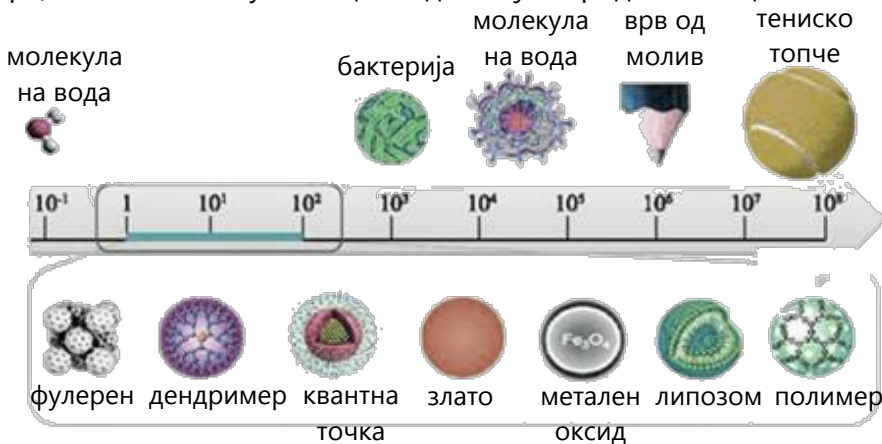
се ограничи движењето на елементарните возбудени атмосферски специи (електрони, фонони, екситони), како последица има потполна промена на физичките својства на набљудуваниот материјал (на подобро) во споредба со истиот во макроскопски димензии.



Слика 13-1 Нанонаука – поврзаност со останатите природни науки

Првите навестувања, или поточно, концептуалните почетоци на нанонауката датираат уште од 1959 година, со насловот предавањето на Ричард Фејман „Има многу простор на дното: покана за влез во ново поле на физиката“. Во него ја изложил идејата за градење објекти со манипулација на атом по атом, по т.н. пристап **„од дното кон врвот“** (англ. **bottom-up**). Притоа, истакнал: „принципите на физиката ... не се спротивставуваат на можноста за придвижување атом по атом. Тоа не е обид за кршење на физичките закони, тоа е нешто, во принципизводливо, сепак, во пракса, сè уште не е направено затоа што сме премногу големи“. Тој го разработил и концептот за работа со друг пропорционално поголем систем (на пример, микродимензиониран материјал), кој со пакет на прецизни алатки може да се манипулира системот до одредена димензиска скала, на пример, нанометарска. Тоа е принципот на т.н. пристап **„од врвот кон дното“** (англ. **top-down**). Понатаму, во 1974 г. Норико Танагучи дал дефиниција за нанотехнологијата: „Нанотехнологијата се состои од обработка, раздвојување, собирање и деформација на материјата со еден атом или молекула“. Во осумдесеттите години на минатиот век Ерик Дрекслер многу подлабоко

ја истражил оваа дефиниција во книгата „Мотори на креативноста“, каде што ја предвидел молекуларната нанотехнологија, која би овозможила синтеза на нанопроизводи од дното кон горе, со помош на прецизна молекуларна контрола. По развојот на новите микроскопски техники, како скенинг тунелирачка микроскопија (англ. *sanning tunneling microscopy*) и микроскопијата на атомски сили (англ. *atomic force microscopy*) во 1984 г., веќе во наредната година Харолд Крото со неговите соработници успеале да го синтетизираат првиот нанодимензиониран материјал – фулеренот (јаглеродна наноструктура), а во 1991 г., Сумио Иџима добил јаглеродни наноцевки.



Слика 13-2 Споредба на големината на различни структури на нанометарска скала [16]

Нано е префикс кој означува фактор 10^{-9} за кој е намалена секоја основна мерна единица. Значи, нанометар претставува милијардти делод метарот. На слика 13-2 е прикажана сликовита споредба на големината на различни материи (живи и неживи) со големината на наноматеријалите, на нанометарска скала. Сината линија на скалата симболично го означува подрачјето на наноструктурите и наноматеријалите.

Класификацијата на наноматеријалите може да се направи според нивните димензии и хемискиот состав.

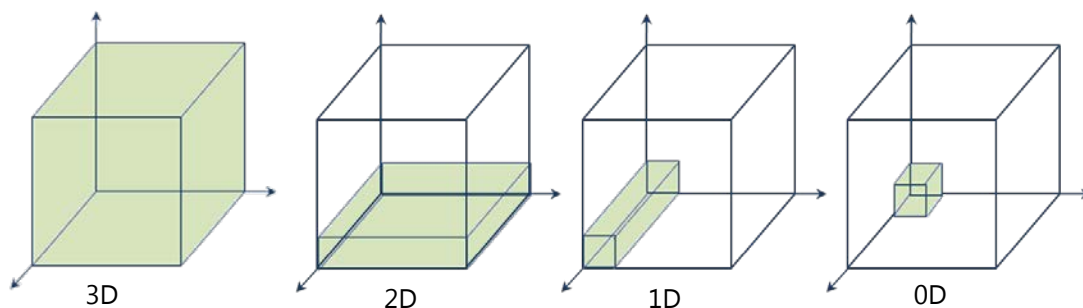
Класификацијата според димензиите на наноматеријалите ја направил Ричард Сигел. Тој наноматеријалите ги поделил според бројот на просторните димензии низ кои движењето на елементарните возбудени

атмоски специи (електрони, фонони, екситони) е ограничено. Според оваа класификација, наноматеријалите се делат на:

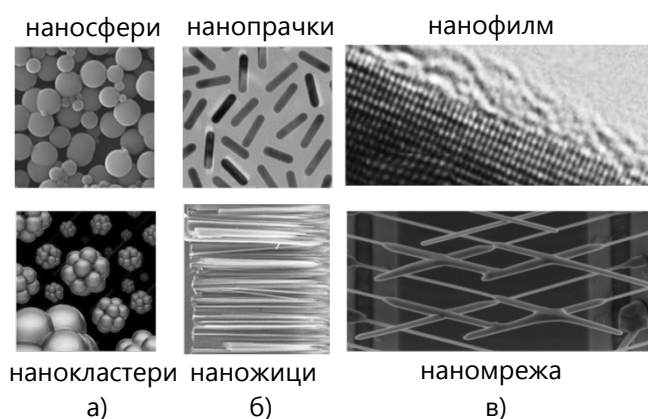
➤ 0D – **нултидимензионални наноматеријали**, кај кои сите три димензии се помали од 100 nm (наносфери, кластери, нанокапсули, нанопрстени, квантни точки);

➤ 1D – **еднодимензионални наноматеријали**, кај кои барем две димензии се помали од 100 nm (напоцевки, нанопрачки, наножици, нановлакна) и

➤ 2D – **двудимензионални наноматеријали**, кај кои барем една димензија е помала од 100 nm (нанофилмови, нанослоеве, нанопревлеки).



Слика 13-3 Редуција на димензиите на кристалната структура [17]



Слика 13-4 Различни облици на а) 0D; б) 1D и в) 2D наноматеријали

На слика 13-3 е прикажана постепена еволуција на намалување на димензионалноста на тродимензионалните (3D) неограничени **макроскопски материјали** (англ. *bulk materials*), до нултидимензионирана кристална структура (0D).

На слика 13-4 се илустрирани различни облици на нанодимензионираните материјали.

Според хемискиот состав, наноматеријалите може да се поделат на:

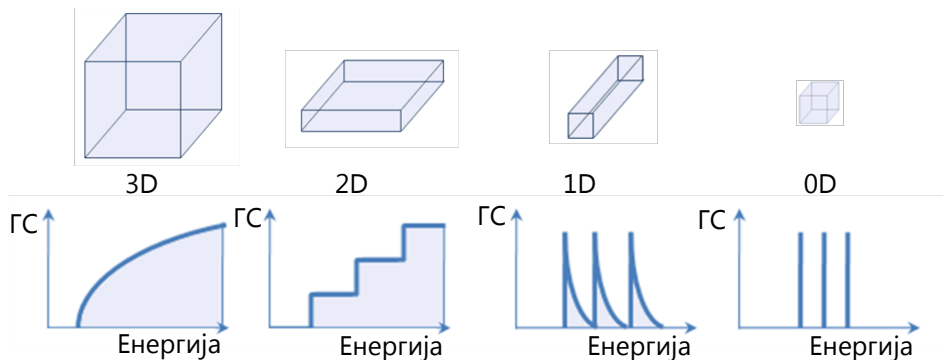
- јаглеродни наноматеријали;
- керамички наноматеријали,
- нанометали и
- органски (полимерни) нанокомпозити, зајакнати со кој било од претходните.

Својства

Веќе рековме дека наноматеријалите имаат барем една димензија намалена во нанометарска скала, како резултат на ограничување на слободниот пат (конфинирање, англ. *confinement*) на нивните носители на физичките својства (електрони, фонони, екситони). Во ваквите системи се изразени квантни ефекти, при што движењето на носителите се опишува со принципите на квантната механика и тоа не само на ниво на кристалната решетка, туку на ниво на цела структура. Со самото намалување на димензиите до нанометарски ред на величина, доаѓа до промена на физичките својства на наноматеријалите во однос на соодветните материјали во макроскопски димензии. Овие промени на својствата се последица на неколку феномени (појави):

- **Квантно конфинирање.** Видовме дека ограничувањето на движењето на возбудените атомски специи (електрони, фонони, екситони) води кон намалување на димензиите до ред величина на меѓуатомски растојанија. Како последица на ова доаѓа до квантизација на

енергијата⁷, како и намалување на густината на нејзината состојба. На слика 13-5 е прикажана густината на состојба на енергијата за различно димензионирани наноматеријали. Таа е најголема за макроскопските 3D материјали, и како се зголемува бројот на димензиите во нанометарската скала, таа опаѓа, покажувајќи најмала вредност кај 0D наноматеријалите.



Слика 13-5 Густина на состојбата (ГС) на енергијата за различно димензионирани материјали

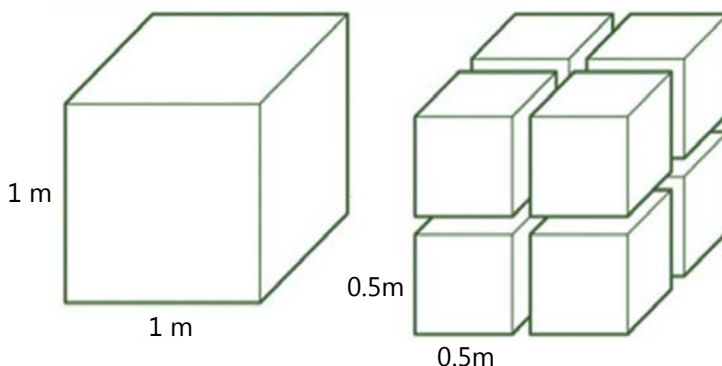
➤ **Фазна кохеренција**, т.е. фазна разлика на брановите функции на електроните и фононите кои се движат во внатрешната структура. Имено, во наноструктурите квантната кохеренција не се одржува целосно, туку во помала или поголема мера е нарушена поради структурните дефекти. Затоа, при движењето на електроните и фононите треба да се земаат предвид и кохерентните и декохерентните дефекти, што повеќе или помалку влијаат врз промената на физичките својства на наноматеријалите.

➤ **Зголемување на уделот на површинските атоми.** Имено, наноструктурите и наноматеријалите поседуваат голем број на површински атоми по единица волумен. Ако некое тело во микроскопски димензии се подели на поголем број поситни парчиња (слика 13-6), значително се зголемува односот на површинските атоми наспроти атомите во внатрешноста на телото. На пример, кај коцка од железо со

⁷ Квантизација на енергијата значи дека системот може да има строго определени вредности на енергијата, а не во некој континуиран опсег како во класичната физика. Квантизација на енергијата припаѓа во доменот на квантната физика и се однесува на енергијата на атомско ниво.

волумен од 1 cm^3 , уделот на површинските атоми е околу $10^{-5}\%$. Кога оваа коцка ќе се раздели во помали коцки со рабови од по 10 nm , уделот на површинските атоми се зголемува дури до 10% , или за милион пати. Во коцка од железо со волумен од 1 nm^3 , секој атом би бил површински, т.е. уделот на површинските атоми се зголемува до максимални 100% . Секој атом во внатрешноста на телото е поврзан со поголем број истородни соседни атоми, додека во наноструктурите тој број е многу мал, поради што и на телото во нанодимензии ќе покаже различни својства од она во макродимензии.

Ова ќе го објасниме со промена на специфичната површина на телата (површинапо единица маса, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Да разгледаме процес на разделување (уситнување) на некој материјал со правоаголни површини, на повеќе делови, при што масата во секоја фаза на уситнување останува еднаква како на појдовниот материјал (слика 13-6). На новосоздадените површини секој атом е сместен во несиметричен простор и ќе се движи кон внатрешноста поради прекинатите врски на површината. Специфичната површина на појдовното тело (1) ќе биде еднаква на плоштината на обвивката на тетраедар, поделена со масата на телото, на пример, 1 g . По првото уситнување, таа ќе биде еднаква на збирот на површините на обвивките на осумте коцки, поделена по 1 g . Површината на појдовната коцка е $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Површината на уситнетиот материјал, т.е. осумте коцки изнесува $8 \cdot 6 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Натомошното уситнување на материјалот до нанодимензии ќе доведе до зголемување на специфичната површина со геометриска прогресија.



Слика 13-6 Шематски приказ на разделување на еден полиедар на повеќе делови [18]

Со зголемување на специфичната површина се зголемува површинската енергија. Поради ова, наноматеријалите поседуваат многу висока површинска енергија, што ги прави многу пореактивни. Ова ги прави наноматеријалите погодни за каталитичка примена. Сепак, уситнувањето на материјалите, а со тоа и зголемувањето на специфичната површина, не може да оди бесконечно. Термодинамички гледано, секое тело тежнее да заземе положба со минимална енергија. Така, многу ситните честички кои поседуваат многу висока површинска енергија, по достигнување на некоја нејзина критична вредност, се враќаат во состојба со минимална енергија, тоа го постигнуваат преку окрупнување на честичките, наречено **агломерација**. Металните наночестички имаат силна тенденција да агломерираат. Поради тоа, нивната примена во каталитички цели е овозможена со помош на т.н. носечки материјал кој поседува високоразвиена површина, а обезбедува рамномерна дисперзија на металните честички по целата површина и го спречува нивното агломерирање.

Преминот на материјалот во нанодимензии влијае и на многу физички својства. Така, на пример, златото се топи на 1063 °C, додека наночестичките од злато се топат на околу 300 °C. Или, пак, јакоста на бакарни наночестички со големина од 50 nm двојно поголема од излеаниот бакар, а наночестички од 10 nm дури шест пати. Во табела 13-1 се сумирани промените на поважните својства на материјалите, при нивен премин во нанометарски димензии.

Табела 13-1 *Промена на некои поважни физички својства на наноматеријалите кои значително се разликуваат од својствата на соодветните макроскопски материјали*

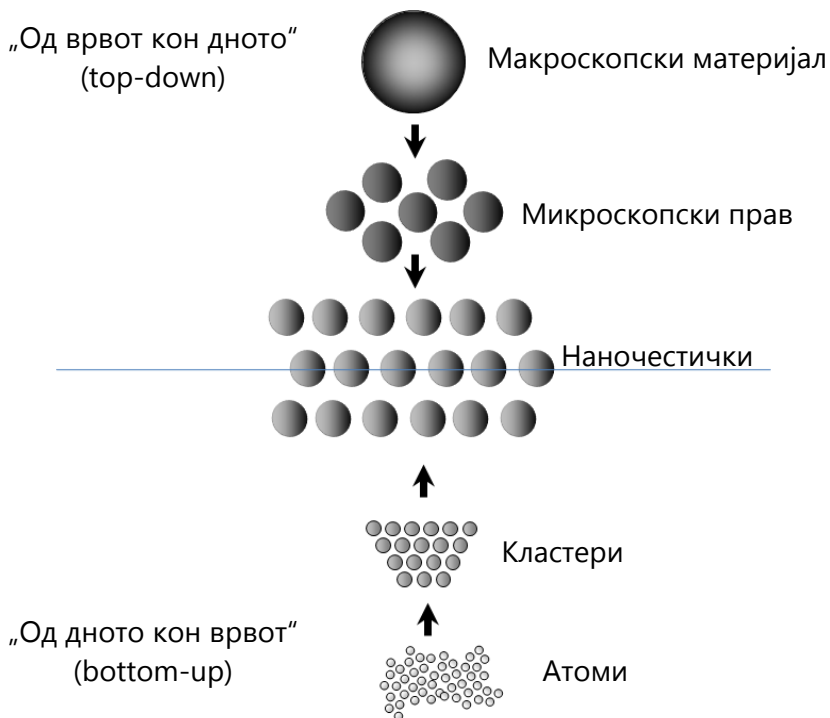
Својства	Промена
Електрични	Генерално, електричната спроводливост на наноматеријалите варира помеѓу онаа на металните спроводници и полупроводниците; Зголемување на електричната спроводливост на керамичките материјали и магнетни нанокмозити;

	<p>Благо зголемување на електричната спроводливост на јаглеродните наноструктури во однос на графитот;</p> <p>Спроводливите макроскопски материјали (металите) преминуваат во полупроводници или изолатори.</p>
Термички	<p>Температурата на топење и на фазни трансформации во цврста состојба се намалува;</p> <p>Топлотната спроводливост се зголемува до 10 пати во однос на излеаните метали, кои важеа за најдобри топлотни спроводници.</p>
Механички	<p>Зголемување на јакоста;</p> <p>Зголемување на тврдоста;</p> <p>Појава на супереластичност.</p>
Оптички	<p>Емисијата на видливата светлост се поместува кон помали бранови должини – „сино поместување“;</p> <p>Зголемување на квантната ефикасност⁸ на полупроводничките материјали.</p>
Магнетни	<p>Поместување на точките на магнетен премин;</p> <p>Зголемување на магнетизацијата;</p> <p>Појава на супермагнетизам.</p>

⁸ Вредноста на квантната ефикасност на соларна ќелија го покажува количеството електрична струја која таа може да го генерира, кога е озрачена со фотони со одредена бранова должина. Со ова може да се направи проценка колку една соларна ќелија може да произведе струја кога е изложена на сонце.

Добивање

Постојат два основни пристапа за добивање на материјалите во нанодимензии, кои веќе ги најавивме со идеите на Ричард Фејман за градење објекти во нанометарско подрачје. Тоа се пристапот „од врвот кон дното“ и пристапот „од дното кон врвот“ (bottom-up).



Слика 13-7 Шематски приказ на пристапите за добивање наноматеријали

Top-down постапките вклучуваат механичко намалување на големината на макроскопските/микроскопските честички до нанометарски димензии. Најчесто користени постапки се мелење и атриција⁹. Главен недостаток на овие постапки е создавање многу дефекти во кристалната структура за време на механичкото третирање на честичките. Исто така, третируваниот материјал може да биде загаден од страна на соод-

⁹ - англ. *attrition*, третман на микроскопски материјал (прашок) со топчиња од поцврст материјал од третируваниот, кои вршат негова механичка абразија.

ветните делови на опремата. Исто така, намалувањето на големината на честичките е термодинамички ограничено. По одредено време на третманот може да биде постигната критичната вредност на површинската енергија на материјалот и со натамошно третирање доаѓа до агрегација, односно до округнување на честичките.

Bottom-up пристапот подразбира формирање наноструктури по принципот атом по атом, молекула по молекула, јон по јон или кластер по кластер, зависно од применетата метода на синтеза. Со интензивниот развој на наноматеријалите последните децении се развиени многу вакви постапки, како:

- хемиско таложее од гасна фаза (англ. *chemical vapor deposition*);
 - физичко таложее од гасна фаза (англ. *physical vapor deposition*);
 - сол-гел постапка (англ. *sol-gel synthesis*);
 - солвотермална постапка (англ. *solvothermal synthesis*);
 - хидротермална постапка (англ. *hydrothermal synthesis*);
 - синтеза со микробранова плазма (англ. *microwave plasma processing*);
 - синтеза со распрскана плазма (англ. *sputtered plasma processing*);
 - пламена пиролиза со ултразвучно распрскување (англ. *flame assisted ultrasonic spray pyrolysis*);
 - електрохемиско таложее (англ. *electrochemical deposition*);
 - електролиза во растопени соли (англ. *molten salt electrolysis*)
- и др.

Ако направиме споредба со *top-down* пристапот, *bottom-up* постапките даваат можност за добивање постабилни наноструктури, со помалку дефекти и помали димензии. Бидејќи основна движечка сила на фор-

мирање на наноструктурите во овој случај е намалувањето на слободната Гибсова енергија, добиениот материјал е во состојба блиска до термодинамичката рамнотежа. Кај механичкото третирање имавме континуирано зголемување на површинската енергија, поради што добиениот материјал е во повисока енергетска состојба и е понестабилен. Поради различните кинетички услови кај различните *bottom-up* постапки, може да се забележат разлики во структурата, составот и својствата на еден ист материјал. Ова значи дека својствата, на пример, на јаглеродните наноцевки добиени по пат на електролизаво растопени соли ќе бидат различни со оние добиени со таложење од гасна фаза.

Примена

Поради своите исклучителни својства наноматеријалите нашле примена речиси во сите сегменти на современите технологии и секојдневниот живот на човекот. Всушност, нанотехнологијата и наноматеријалите се движечката сила на современиот технолошки развој, на полето на електрониката, информатичката технологија, алтернативната енергетика, заштитата на животната средина, медицината, безбедноста на храната, автомобилската индустрија, градежништвото, воената индустрија и многу други.



Слика 13-8 Подрачја на примена на нанотехнологиите и наноматеријалите

Со примена на нанонауката, традиционалните технологии и соодветните материјали кои тие ги вклучуваат стануваат пофункционални, материјалите се полесни, а појаки и поиздржливи, пореактивни или, пак, поседуваат посупериорни физички својства. Во понатамошниот текст накратко ќе ги споменеме поважните подрачја на примена на наноматеријалите и нанотехнологијата (слика 13-8).

Козметика за сонце. Недостаток на традиционалната козметика за заштита од ултравиолетовото зрачење е недоволната заштита и нејзиното кратковреметраење. Современите креми содржат наночестички од TiO_2 и/или ZnO и нудат компатибилна и долготрајна заштита. Тие го апсорбираат и го рефлектираат UV зрачењето, а се транспарентни за видливата светлина. Како пигмент кај некои кармини се користат наночестички од железен оксид.

Бои и премази. Со вклучување на наночестички во боите и премазите се подобруваат нивните перформанси, на пример, ги прават полесни и ја подобруваат нивната компактноста. Со тоа се подобруваат нивните заштитни својства. Полесните и потенките премази што се користат во авионската и ракетната индустрија ја намалуваат нивната маса, со што се подобрува нивната функционалност.

Електроника. Подолг период трендот во електронската индустрија е минијатуризацијата на електронските уреди. Токму овој тренд е и движечка сила за пронаоѓање и синтетизирање на различни наноматеријали за изработка на минијатурни транзистори, отпорници, кондензатори и интегрирани кола. Микропроцесорите кои содржат вакви компоненти можат да работат многу побрзо, а со тоа да овозможат пренос на електронски сигнали и информации со поголема брзина. Исто така, примената на високофосфоросцентни наночестички од ZnSe , ZnS , CdS или PbTe се користи за изработка на висококвалитетни екрани за телевизори и паметни телефони, компјутерски и други монитори, со висока резолуција и квалитет на сликата.

Сензори. Како резултат на исклучителните физички својства на наноматеријалите, како и големата осетливост на нивните промени, тие може да се користат како многу ефикасни сензори за детектирање на присуство на различни специи во сите средини: атмосфера, води и почва, како и во медицинската дијагностика. Може да се користат како индивидуални материјали (јаглеродни наноцевки, графен) или, пак,

како нанокompозити (најчесто спроводливи полимери зајакнати со јаглеродни наноструктури, или, пак, композити од TiO_2 и јаглеродни наноструктури).

Алтернативна енергетика. Наноматеријалите нашле примена во сите сегменти на алтернативните и обновливи извори на енергија, како што се соларните ќелии, водородните електролизери и горивните ќелии (водородна економија), батерии, складирање енергија и сл. Подобрените оптички и електрични својства овозможуваат кај соларните ќелии кои содржат наноматеријали да имаме степен на искористување на сончевата енергија од 40%, споредено со традиционалните, кои имаат степен на искористеност од 15 до 20 %. Слично е и со горивните ќелии и водородните електролизери. Во прилог на новите достигнувања во информатичката и телекомуникациската технологија, каде што се користат мали уреди (лаптопи, телефони, далечински управувачи и сл.), потребно е и батериите да се мали, лесни и со поголема концентрација на енергија за подолго време на користење. Тоа го овозможуваат наноматеријалите. Типичен пример е наноникел во никел-метал хидридните батерии. Јаглеродните наноструктури значително ги подобруваат перформансите на уредите за складирање на енергија – суперкондензатори (англ. *supercapacitors*).

Катализа. Со оглед на тоа дека наноматеријалите имаат многукратно поголема специфична и реална површина од макрометарските материјали, логично е да бидат многу ефикасни во каталитичките процеси, каде што се овозможува огромна површина за адсорпциско/десорпциските процеси на интермедиерните и реакциските учесници. Во фотокатализата најефикасен е нанодимензионираниот TiO_2 , во електрокатализата е платината или неплатински материјали помешани со TiO_2 , а во хемиската катализа имаме мноштво материјали зависни од природата на каталитичката реакција.

Храна. Нанотехнологијата може да се примени во производството, преработката, безбедноста и пакувањето на храната. Со обложување на амбалажата со нанокompозити и ставањеантимикробни агенси директно на површината на нанесениот филм, може значително да се продолжи свежината и рокот на употреба на храната.

Градежништво. Во градежништвото се користат различни наноматеријали за подобрување на хидрофобноста, механичките својства, топ-

лотната и звучната изолација, оптичките својства итн. На пример, нанодимензионираниот SiO_2 во бетоните ги подобрува механичките својства и ја подобрува отпорноста кон разградување (растворање на калциумот). Наночестичките од хематит (Fe_2O_3) ја зголемуваат јакоста на бетонот.

Заштита на животната средина. Наноматеријалите се користат во мониторинг на животната средина, т.е. детектирање на различни загадувачи во атмосферата, водите и почвата со помош на наносензори кои претходно беа прикажани. Исто така, тие може да се користат за прочистување на животната средина од најразлични загадувачи (ремедијација). Со помош на фотокаталитички реакции може да се разградат тешко разградливите органски (циклични) соединенија, при што најефикасен материјал е нанодимензиониран TiO_2 . Со помош на електрокатализа може да се прочистат водите и почвата, пред сè, од тешките метали. Тешките метали од водата може да се отстранат и со силни апсорбенти, како што се јаглородните наноструктури.

Медицина. Наноматеријалите и нанотехнологиите се користат во повеќе сегменти од медицината. Прво, во медицинската дијагностика се користење софистицирани наносензори. Понатаму, јаглородните наноцевки и нанокompозити зајакнати со јаглородни наноцевки може да бидат успешни носачи на лекови до заболените канцерогени клетки. За оваа цел може да се користат феромагнетни наночестички (базирани на железо), каде што лекот се насочува со помош на надворешно магнетно поле. Нанотехнологијата, исто така, може да помогне да се репродуцира или да се поправи оштетено ткиво. Со т.н. „инженерство на ткивата“ (англ. *tissue engineering*) може да се регенерира или да се поправи оштетеното ткиво, како замена на традиционалната трансплантација на органи. Наноматеријали се користат во стоматологијата и ортопедијата за вештачки заби или коски и зглобови. Наночестичките од сребро или злато поседуваат силна антибактериска активност, поради што се применуваат за дезинфекција на медицински помагала и домашни апарати, за третман на вода за пиење, кај четки за заби итн.

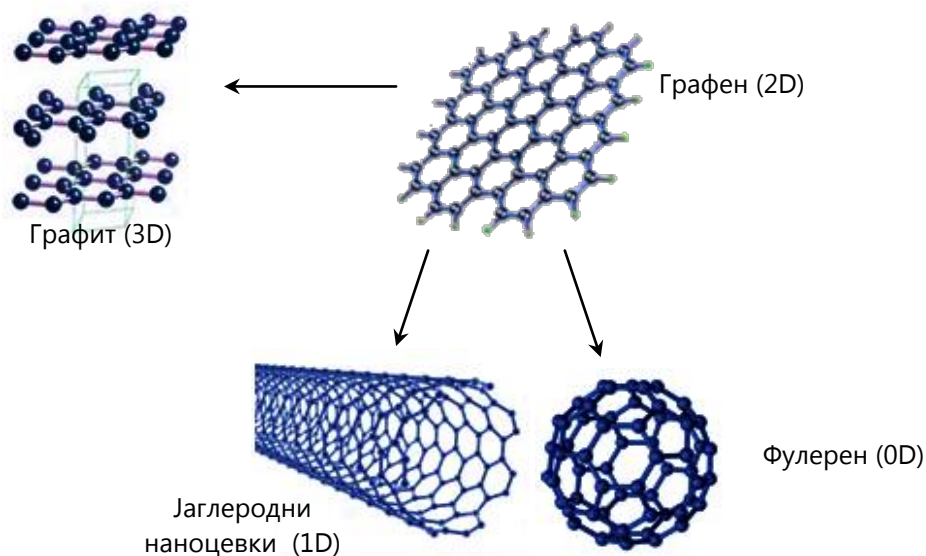
Јаглородни наноструктури

Како природен материјал, јаглородот може да егзистира во два вида на кристална решетка:

1) sp^3 хибридиизирана решетка на дијамантот, каде што секој С атом е врзан со 4 други (единечни врски) и

2) sp^2 хибридиизирана решетка на графит, рамни слоеви во кои јаглеродни атоми се врзани во шестоаголници со единечни и двојни врски.

Во ова поглавје ќе се задржиме на јаглеродните наноструктури базирани на sp^2 хибридиизираната структура. На слика 13-9 се прикажани нивните различни структурни форми.

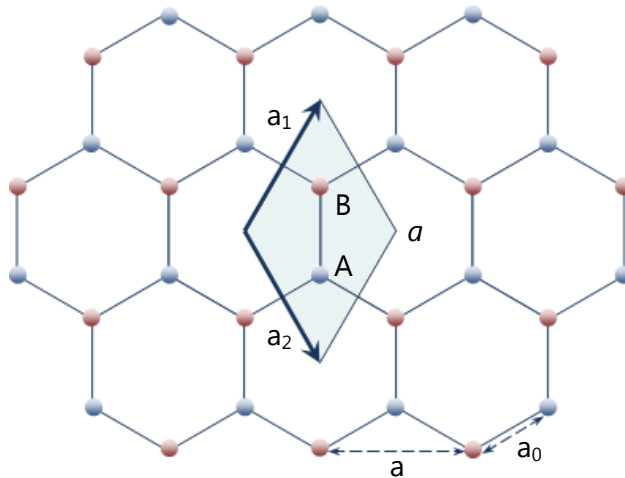


Слика 13-9 *Различни видови структурни форми на sp^2 хибридиизиран јаглерод*

Основна градбена единица за сите нив е **графенот**, кој претставува индивидуална атомска рамнина од графит, доволно одвоена од другите за да се смета за независна. Тој е, всушност, дводимензионален (2D) слој од sp^2 хибридиизирани јаглеродни атоми распоредени во хексагонална атомска конфигурација (во облик на саќе). Мноштво такви слоеви (најмалку 100) наредени еден врз друг, формираат 3D тенко парче на графит. Растојанието помеѓу двата соседни графенски слоја е 3,35 Å, додека растојанието помеѓу соседните јаглеродни атоми во рамките на шестоаголната мрежа е 1,42 Å. Со свиткување на еден слој

од графен во цилиндрична форма се добива **јаглеродна наноцевка** (1D наноструктура), додека пакувањето во сферична форма доведува до формирање на **фулерен** (0D наноструктура). Откривањето на споменатите јаглеродни наноструктури оди во спротивен редослед. Прв е откриен фулеренот (0D) во 1985 година, потоа јаглеродните наноцевки (1D) во 1991 година и конечно, основната градбена единица за сите нив – графенот (2D) во 2004 година.

Графенот беше дефиниран како една рамнина откината од графитот, во која јаглеродните атоми се распоредени во саќеста структура, т.е. во темињата на шестоаголниците од кои е составена рамнината. На слика 13-10а е прикажан дел од графенската рамнина. Со маркираниот дел е означена елементарната кристална решетка на графенот, составена од два јаглеродни атома А и В.



Слика 13-10 Елементарна кристална решетка на графенот

Ориентацијата на елементарната кристална решетка е дефинирана со векторите a_1 и a_2 . Координатите на векторите a_1 и a_2 се:

$$\vec{a}_1 \left(\frac{\sqrt{3} \cdot a}{2}, \frac{a}{2} \right) \text{ и } \vec{a}_2 \left(\frac{\sqrt{3} \cdot a}{2}, -\frac{a}{2} \right).$$

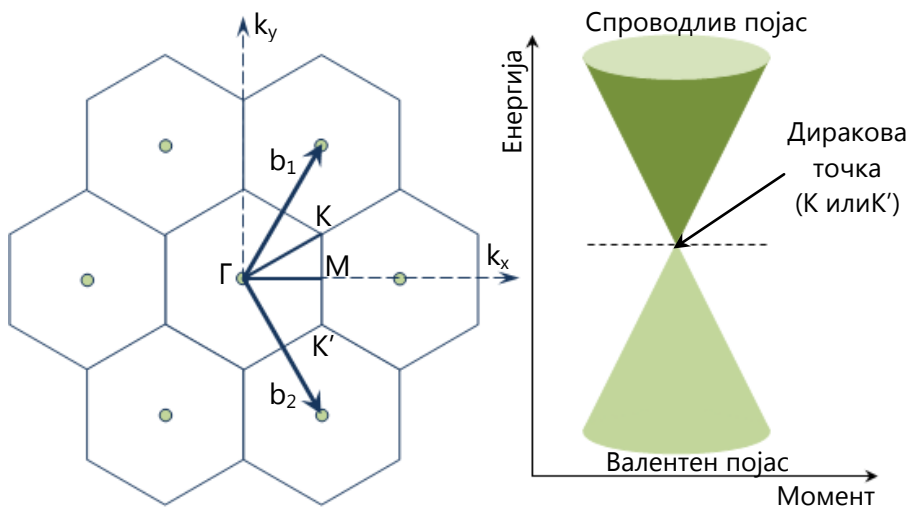
Параметарот на кристалната решетка a се пресметува со равенството:

$$a = \sqrt{3} \cdot a_0 \tag{13.1}$$

каде што a_0 е растојанието помеѓу два соседни јаглеродни атоми и изнесува 0,142 nm (1,42 Å). Според тоа, параметарот на решетката изнесува 0,246 nm (2,46 Å).

За опишување на електронската структура, од која зависи електронското и дифракционото однесување на графенот, од голема важност се т.н. Диракови точки (K и K'). Во согласност со слика 13-11, координатите на векторите со кои тие се дефинирани, се:

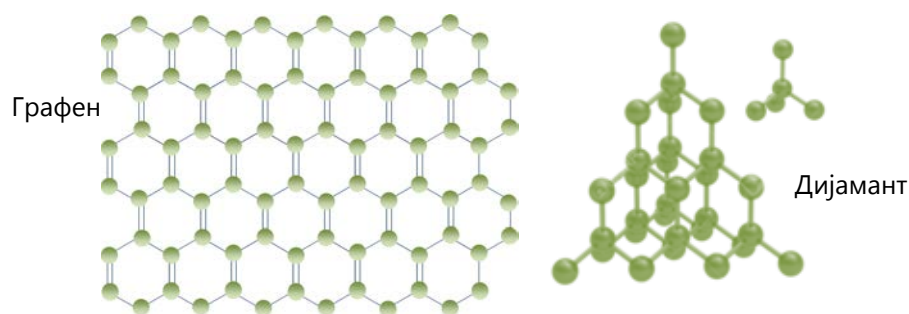
$$\vec{b}_1 \left(\frac{2 \cdot \pi}{a \cdot \sqrt{3}}, \frac{2 \cdot \pi}{a} \right) \text{ и } \vec{b}_2 \left(\frac{2 \cdot \pi}{a \cdot \sqrt{3}}, -\frac{2 \cdot \pi}{a} \right).$$



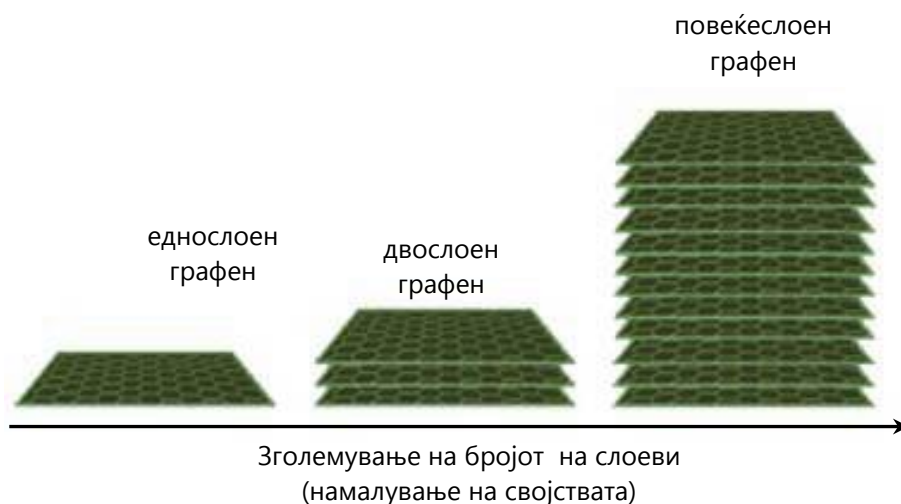
Слика 13-11 Реципрочна кристална решетка на графенот (лево) и структурата на енергетските појаси во саќестата структура (десно)

Во Дираковите точки (K и K') се соединуваат целосно исполнетиот валентен и испразнетиот спроводлив појас, како што е прикажано во десниот дел на слика 13-11. Притоа, енергијата на забранетиот појас E_g на графенот е еднаква на нула. Ова значи дека електронската густина во Дираковите точки е 0. Ваквото устројство на Дираковите точки придонесува за екстремно голема мобилност на електроните од $20000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ кај еднослојниот графен. Ова го прави графенот многу погоден материјал во електрониката.

По неговото откривање, графенот е препознат како најцврст материјал, по потврдувањето на неговата јакост на истегнување од 130 GPa и Јунговиот модул на еластичноста од 1 TPa. Пред тоа, за најјак материјал се сметал дијамантот. Оваа поголема јакост на графенот од дијамантот може да се објасни со енергијата потребна за раскинување на врските во нивната структура. Дијамантот содржи само единечни врски помеѓу јаглеродните атоми. Енергијата потребна за нивно раскинување е $345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Во графенската структура еден јаглероден атом е врзан со три соседни јаглеродни атоми со две единечни и една двојна врска (слика 13-12). Енергијата потребна за раскинување на двојната врска е $611 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Затоа, присуството на двојни врски ја зголемува вкупната енергија потребна за раскинување на врските помеѓу јаглеродните атоми, а со тоа се зголемува и механичката јакост.



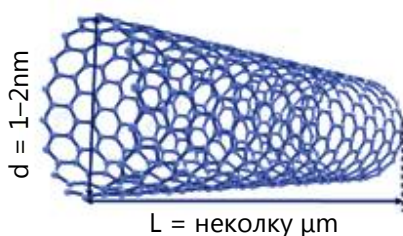
Слика 13-12 Поврзаност на јаглеродните атоми кај графенот и дијамантот



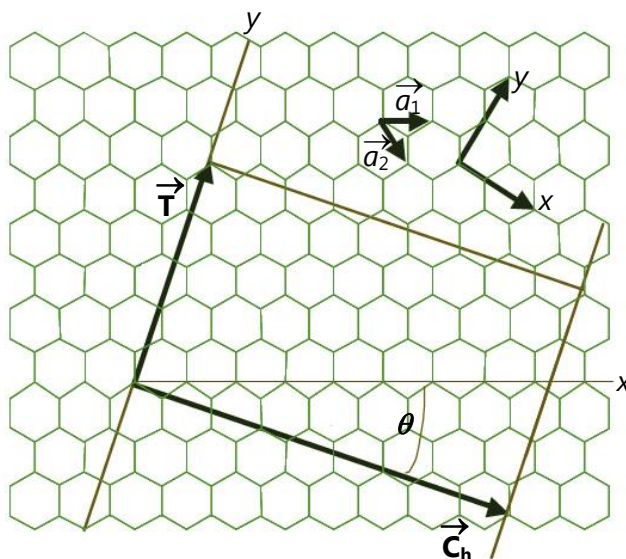
Слика 13-13 Графен со различен број графенски рамнини [19]

Графенските листови може да се состојат од само еден слој од графен (еднослоен графен), два слоја (двослоен графен) или повеќе слоеви (повеќеслоен графен). Како што се зголемува бројот на слоевите на графенот, неговите својства се намалуваат (слика 13-13).

Видовме дека кога еден слој од графен ќе се свитка во цилиндрична форма се добива наноцевка. Неа ја нарекуваме **едносидна јаглеродна наноцевка** (англ. *single-wall nanotube, SWCNTs*). Таа има дијаметар од 1 до 2 nm, а во должина може да достигне и повеќе микрометри (слика 13-14).



Слика 13-14 Едносидна јаглеродна наноцевка, SWCNTs

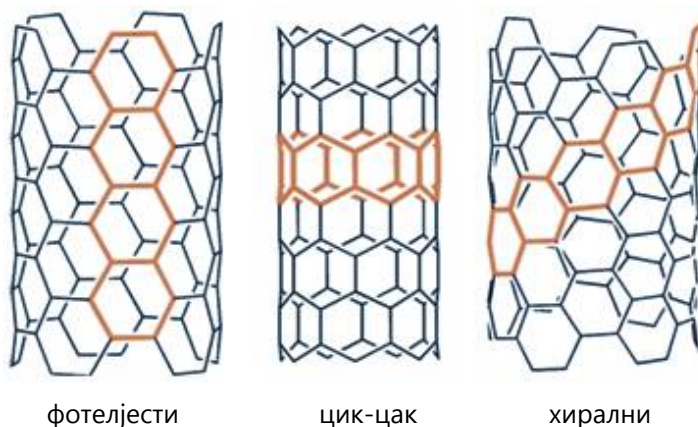


Слика 13-15 Шема за дефинирање хирален агол и хирален вектор [20]

Ако, пак, свиткаме повеќеслоен графен во облик на цилиндар, ќе добиеме **повеќесидни јаглеродни наноцевки** (англ. *multi-wall carbon nanotubes*, MWCNTs), со дијаметар во опсег од 2 до 30 nm. Свиткувањето на графенската/ите рамнина/и може да биде изведено под различен агол θ , во однос на основната нејзина ориентација во правоаголниот координатен систем (слика 13-15). Соодветно на тоа, векторот на свиткување, кој уште се нарекува хирален вектор C_h , со координати (m, n) и хиралниот агол θ , го дефинираат обликот, а со тоа и својствата на добиената јаглеродна наноцевка. Хиралниот вектор е нормален на векторот на трансляција (T) на графенската рамнина, а зафаќа агол θ со почетната ориентација X , на графенската рамнина.

Во зависност од ориентацијата на хиралниот вектор C_h , јаглеродните наноцевки можеме да ги поделиме во три групи, како што е прикажано на слика 13-16:

- 1) фотелјести (англ. *armchair*, $m = n$; $\theta = 30^\circ$),
- 2) цик-цак ($m = 0$; $\theta = 0$) и
- 3) хирални ($m \neq n$; $0 < \theta < 30^\circ$).



Слика 13-16 Различни видови јаглеродни наноцевки

Фотелјестите јаглеродни наноцевки имаат метална електроспроводливост, додека цик-ца и хиралните се полупроводници од р-тип.

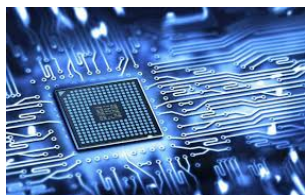
Перица Пауновиќ – Вовед во инженерство на материјалите

Јаглеродните наноструктури покажуваат исклучителни физички својства. Во табела 13-2 се наведени некои поважни физички својства.

Табела 13-2 Физички својства на јаглеродните наноструктури

Својство	Графен	SWCNTs	MWCNTs
Специфичен електричен отпор, $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	1	5–50	5–50
Топлинска спроводливост, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	~5000	400–6000	600–3000
Јакост на истегнување, GPa	130	50–500	10–60
Јунгов модул на еластичноста, Тра	1	1	0.3–1
Специфична маса, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.25	0.8	1.8
Специфична површина, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	2600	400–900	200–400

Поради нивните супериорни својства, како висока јакост, мала специфична маса, метална електроспроводливост, полупроводливост, висока топлинска спроводливост, висока специфична површина и активност итн., јаглеродните наноструктури имаат широк спектар на примена во современата технологија и скоро во сите сегменти на човековиот живот. Подолу се наведени најважните подрачја на нивна примена.



Наноелектроника:

Добивање минијатурни, ултратенки електронски уреди, како телевизори, мобилни телефони, компјутери со исклучително голема меморија и др.



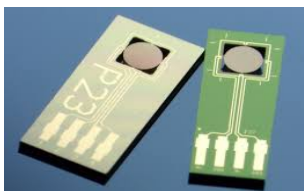
Пластична електроника:

Се користат како супстрат за наносување електроспроводливи полимери или, пак, како нивно зајакнувачко средство за добивање минијатурни електронски уреди.



Нанороботика:

Се користат за изработка на програмабилни нано-електронско-механички уреди (роботи), наменети најчесто во медицината, фармацијата или, пак, во различни инженерски технологии.



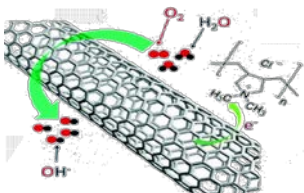
Сензори:

Како основен сензорски материјал или, пак, како зајакнувачко средство на нанокмпозитни сензорски материјали наменети за детектирање специи во сите средини (почва, вода и атмосфера).



Алтернативни извори на енергија:

Инкорпорирани се во електродните материјали за горивни ќелии, водородни електролизери, хидридни батерии, соларни панели, фотоволтаични материјали и др.



Катализа:

Поради исклучителната развиеност на површината се користат во сите области на хемиската, електро и фотокатализата, во индустриските технологии и заштита на животната средина.



Медицина: Во медицинска дијагностика, како наносензори, како носачи на лекови за третман на заболени ткива, како носач при регенерација на коски и др.

Јаглеродните наноструктури може да се формираат по принципот атом по атом, т.е. по *bottom-up* пристапот. Освен механичката ексфолијација на графенот (техника со која за прв пат е синтетизиран графенот),

непостои никаква друга *top-down* постапка за добивање јаглеродни наноструктури.

Постојат различни техники за синтеза на јаглеродните наноструктури:

- хемиска ексфолијација (интеракција на алкални метали, пре-тежно калиум, во графитот),
- ексфолијација од редуциран графен оксид (GO),
- хемиско таложење од гасна фаза,
- електролачно празнење,
- ласерска аблација
- епитаксичен раст врз подлога од SiC,
- хидротермална синтеза,
- електролиза во растопени соли(интеракција на алкални метали во графитна електрода) и др.



Андре Геим

(Андрéй Константинович Геим)

1958

Константин Новоселов

(Константи́н Серге́евич Новосёлов)

1974

Англиски физичари со руско потекло. Тие се носители на Нобеловата награда за физика во 2010 година, за откривањето на графенот. Ова е најголемото откритие на XXI век, воопшто во науката. Со него се заокружува откривањето на сите јаглеродни наноструктури. Последната деценија имаме експлозивен развој (со геометриска прогресија) на научната работа на полето на фундаменталната карактеризација на графенот, развивањето огромен број постапки за негово добивање и негово имплементирање речисивосите области од нашиот живот.

Литература

1. W. D. Callister, Jr., D. G. Rethwisch, Materials science and engineering, an introduction, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
2. M. P. Groover, Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
3. <https://quizlet.com/264762739/electron-orbitals-diagram/>
4. D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, The science and engineering of Materials, Cengage Learning, 2011.
5. G. Tetrault, Review: Three periodic table programs, ATPM 8.08, August 2002; <http://www.atpm.com/8.08/periodic-table.shtml>
6. Viktor Šunde, Zvonko Benčić, Tomislav Filetin, Materijali u elektrotehničkim proizvodima, Graphis, Zagreb, 2012.
7. J. B. Wachtman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson, Mechanical properties of ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
8. V. Iacovacci, G. Lucarini, L. Ricotti, A. Menciassi, Magnetic Field-Based Technologies for Lab-on-a-Chip Applications, Chapter3, InTech, 2016.
9. С. Хаџи Јорданов, Корозија и заштита на металите, Нова Македонија, Скопје, 1993.
10. R. M. Vasić, Z. M. Radojević, M. R. Vasić, Korozija građevinskih konstrukcionih keramičkih materijala, Zaštita materijala, 48(3) (2007) 21-27.
11. H. Schuman, Metallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1967.

12. M. Maalekian, The Effects of Alloying Elements on Steels (I), Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation, Institut für Werkstoffkunde, Schweißtechnik und Spanlose Formgebungsverfahren, TU Graz, 2007.
13. M. H. F. Sluiter, First principles in modelling phase transformations in steels, in Phase Transformations in Steels: Diffusionless Transformations High Strength Steels Modelling and Advanced Analytical Techniques, E. Pereloma and D. V. Edmonds Eds, Woodhead Publishing, 2012, p. 365-404.
14. PACE Technologies Company, <https://www.metallographic.com/Metallographic-Etchants/Metallography-Copper-alloy-etchants.htm>
15. A. Wang, C. Chen, L. Liao, J. Qian, F. G. Yuan, N. Zhang, Enhanced β -Phase in Direct Ink Writing PVDF Thin Films by Intercalation of Graphene, J. Inorg. Organomet. Polym Mater., 30 (2020) 1497-1502.
16. S. Saallah, W. Lenggoro, Nanoparticles Carrying Biological Molecules: Recent Advances and Applications, KONA Powder and Particle Journal, 2017, 23 pages, DOI:10.14356/kona.2018015.
17. M. Oruč, R. Sunulahpašić, Savremeni metalni materijali, Univerzitet u Zenici, 2005.
18. R. Augustine, A. R. Abraham, N. Kalarikkal, S. Thomas, Monitoring and separation of food-borne pathogens using magnetic nanoparticles, in Novel Approaches of Nanotechnology in Food, A. M. Grumezescu Ed., Academic Press, 2016, p. 271-312.
19. M. Goh, M. Pumera, Multilayer graphene nanoribbons exhibit larger capacitance than their few-layer and single-layer graphene counterparts, Electrochem. Commun., 12 (2010) 1375-1377.
20. M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, Adhesion Energy of Single Wall Carbon Nanotube-Polyethylene Composite: Effect of Magnetic Field, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 3(2) (2006) 1-7.
21. R. J. Forbes, Metallurgy in antiquity, Tuta Sub Aegide Pallsa, Leiden, 1950.

22. Leszek A. Dobrzański, Significance of materials science for the future development of societies, *Journal of Materials Processing Technology* 175 (2006) 133–148.
23. R. W. Cahn, P. Haasen (eds.), *Physical metallurgy, Volume I*, Elsevier Science B.V., 1996.
24. W. Soboyejo, *Mechanical properties of engineered materials*, Marcel Dekker, Inc., 2002.
25. D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*, Cambridge University Press, 1998.
26. L. E. Nielsen, R. F. Landel, *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker, Inc., 1994.
27. R. J. D. Tilley, *Colour and the optical properties of materials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2011.
28. S. Hadži Jordanov, P. Paunović, *Korozija i koroziono ponašanje metala, KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA*, monografija, urednici Zvonko Gulšija i Časlav Lačnjevac, ITNMS Beograd, Inženjersko društvo za koroziju, Beograd, 2012, p. 1-49.
29. M. Roylance, D. Roylance, *Forms of Polymer Degradation: Overview*, in L. H. Hihara, R. P. I. Adler, R. M. Latanision eds., *Environmental Degradation of Advanced and Traditional Engineering Materials*, CRC Press, 2013, p.337-347.
30. M. Kutz (ed.), *Handbook of environmental degradation of materials* William Andrew, Inc., 2005.
31. R. W. Cahn, P. Haasen (eds.), *Physical metallurgy, Volume II*, Elsevier Science B.V., 1996.
32. F. Cardarelli, *Materials handbook*, Springer-Verlag, 2008.
33. V. John, *Introduction to engineering materials*, Macmillan Publishers Limited, 1992.

34. C. A. Harper, Handbook of ceramics, glasses, and diamonds, McGraw-Hill Companies, Inc., 2001.
35. S. Somiya, Handbook of advanced ceramics, Academic Press, 2013.
36. H. F. Brinson, L.C Brinson, Polymer engineering science and viscoelasticity, Springer, Boston, MA, 2008.
37. S. Fakirov, Fundamentals of Polymer Science for Engineers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
38. M. Klárová, Composite materials, coursebook/textbook, VSB - Technical University of Ostrava, 2015.
39. D. Gay, V. Hoa, S. W. Tsai, Composite materials: design and applications, CRC Press LLC, 2013.
40. G. Cao, Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications, Imperial College Press, 2004.
41. K. T. Ramesh, Nanomaterials: mechanics and mechanisms, Springer Science+Business Media, 2009.
42. D. Vollath, Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties, and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
43. J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, Beilstein Journal of Nanotechnology, 9 (2018) 1050-1074.
44. A. Bratovicic, Different applications of nanomaterials and their impact on the environment, SSRG International Journal of Material Science and Engineering (IJMSE), 5(1) (2019) 1-7.
45. P. Paunović, Enhancing the Activity of Electrode Materials in Hydrogen Economy, Lambert Academic Publishing, 2018.
46. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Physics of carbon nanotubes, 33 (1995) 883-891.

47. J. H. Warner, F. Schäffel, M. Hermann Rümmeli, A. Bachmatiuk, Graphene: fundamentals and emergent applications, Elsevier Inc., 2013.
48. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes, Imperial College Press, 1998.
49. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, Applied Catalysis A, 253 (2003) 337-358.
50. P. Paunović, A. Grozdanov, P. Makreski, G. Gentile, A. T. Dimitrov, Chapter 2: Application of Ionizing Irradiation for Structure Modification of Nanomaterials, in P. Petkov et al. (eds.), Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats, Springer Science+Business Media B.V., (2020).



Перица Пауновиќ е редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје. Негово поле на научен интерес е: примената на наноматеријалите во водородната економија; добивање, карактеризација и примена на јаглеродни наноструктури; синтеза и примена на наночестички од TiO_2 ; наносензори. Наставни предмети: Вовед во инженерство на материјали, Теорија на металуршки процеси и Корозија и заштита на металите.