

# Mašinski materijali 3

---

dr Gordana Bakić, van.prof.

# Struktura i osobine keramika

---

- Keramike imaju jonsku i kovalentnu vezu ili najčešće mešovitu.
- Kod jonske veze kristalnu rešetku grade joni - **metali** su pozitivno naelektrisani **katjoni**, a **nemetali** negativno naelektrisani **anjoni**.
- **Pošto metali daju elektrone njihov prečnik je uvek manji!**

Kristalnu strukturu keramika određuju dve osobine:

- neutralnost naelektrisanja kristala (UVEK!)
- odnos radijusa katjona i anjona -  $r_c/r_a$ , ( $r_c/r_a < 1$ ).

# Struktura i osobine keramika

---

## Za keramike važi:

- Struktura keramika može da se predvidi na osnovu poluprečnika jona koji je grade
- Greške kod keramika su tačkaste
- Na sobnoj  $T$  keramike imaju elastično ponašanje
- Lom je krt sa zanemarljivom deformacijom
- Na povišenim  $T$  osobine su im znatno bolje od osobina metala i polimera (npr. puzanje, vatrostalnost).

# Veze kod keramika

- Veze su većinom jonske, ali i kovalentne (mešane).
- % jonske veze zavisi od razlike elektronegativnosti.

- Većinski i manjinski jonska veza:

IA																											0
H																											He
2.1																											-
IIA																	IIIA		IVA	VA		VIA	VIIA				
Li	Be																B	C	N	O	F	Ne					
1.0	1.5																2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	-					
Na	Mg																Al	Si	P	S	Cl	Ar					
0.9	1.2																1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	-					
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII					IB	IIB														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	-										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	-										
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	-										
Fr	Ra	Ac-No																									
0.7	0.9	1.1-1.7																									

CaF<sub>2</sub>: većinski jonska veza

SiC: manjinski jonska veza

# Kristalna struktura keramika

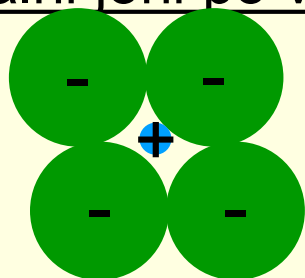
## Struktura oksida kao primer

- metalni katjoni (+joni) su mnogo manji od nemetalnih anjona (- joni), tj anjona kiseonika
- rešetke koje sadrže kiseonik uobičajeno imaju gusto pakovanje (KPC)
- katjoni metala se smeštaju u “šupljinama” rešetke anjona kiseonika

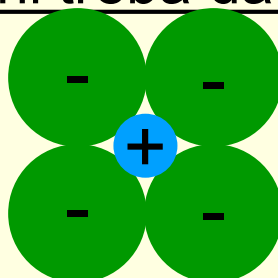
# Jonska veza & Struktura

- Stabilnost strukture određuje veličina jona**

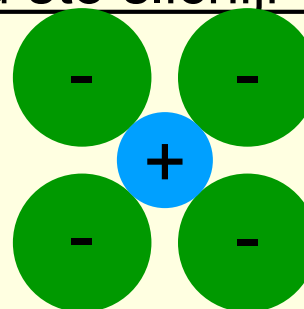
- metalni joni po veličini treba da budu što sličniji veličini šupljina



nestabilna



stabilna



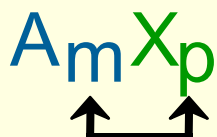
stabilna

- neutralno naelektrisanje:**

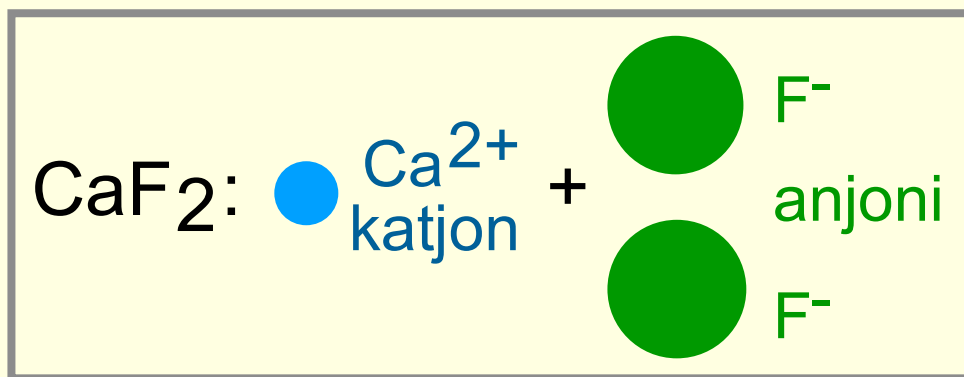
- ukupno naelektrisanje  
treba da bude **0**.

- uopštena formula:

A- metal  
X - nemetal



m, p – su određeni neutralnošću naelektrisanja



# Kovalentne veze

$$\% \text{ jonske veze} = \left( 1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right) \times (100\%)$$

$X_A$  &  $X_B$  – elektronegativnost elemenata A i B

## Hibridne veze – veliki udeo kovalentne veze

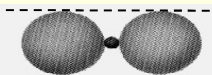
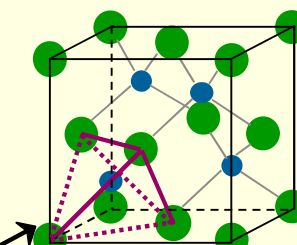
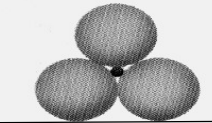

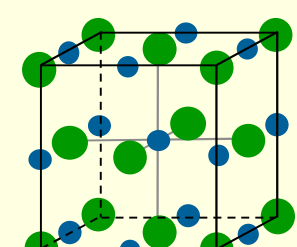
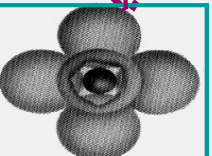
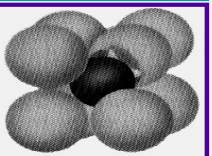
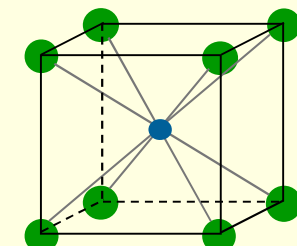
- npr SiC (ima preko 250 oblika!)
  - elektronegativnost **Si** je  $X_{Si} = 1.8$
  - elektronegativnost **C** je  $X_C = 2.5$

$$\% \text{ jonske veze} = 100 \{1 - \exp[-0.25(X_{Si} - X_C)^2]\} = 11.5\%$$

- ostatak ~ 89% je kovalentna veza
- ovakva veza je posledica strukture orbitala Si i C

# Koordinacioni broj - definiše građu

Koordinacioni broj je broj anjona oko katjona =  $\frac{r_{\text{katjon}}}{r_{\text{anjon}}}$   
 definisan je odnosom poluprečnika jona: jon nemetala jon metala

$\frac{r_{\text{katjon}}}{r_{\text{anjon}}}$	<u>koordinacioni broj</u>	<u>vrsta praznih mesta</u> <u>gde se smeštaju katjoni</u>			
< 0.155	2	linearna			ZnS (cink blenda) tj. Sfalerit ruda Zn
0.155 - 0.225	3	trigonalna			
0.225 - 0.414	4	tetraedarska			NaCl
0.414 - 0.732	6	oktaedarska			
0.732 - 1.0	8	kubna			CsCl (cezijum hlorid)

Callister 7e Tab. 12.2.

8

Callister 7e Tab. 12.2.

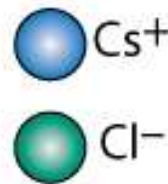
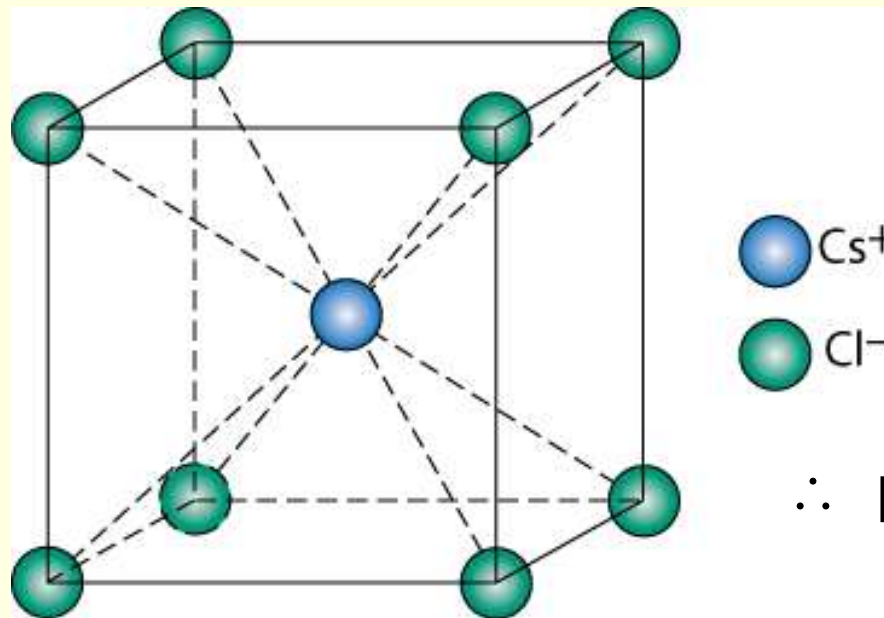
npr KPC rešetka ima 4 oktaedarska mesta i 8 tetraedarskih



# Primer: AX strukture keramika

**AX–jedan anjon, jedan katjon - NaCl, CsCl, and ZnS**

Cezijum hlorid:

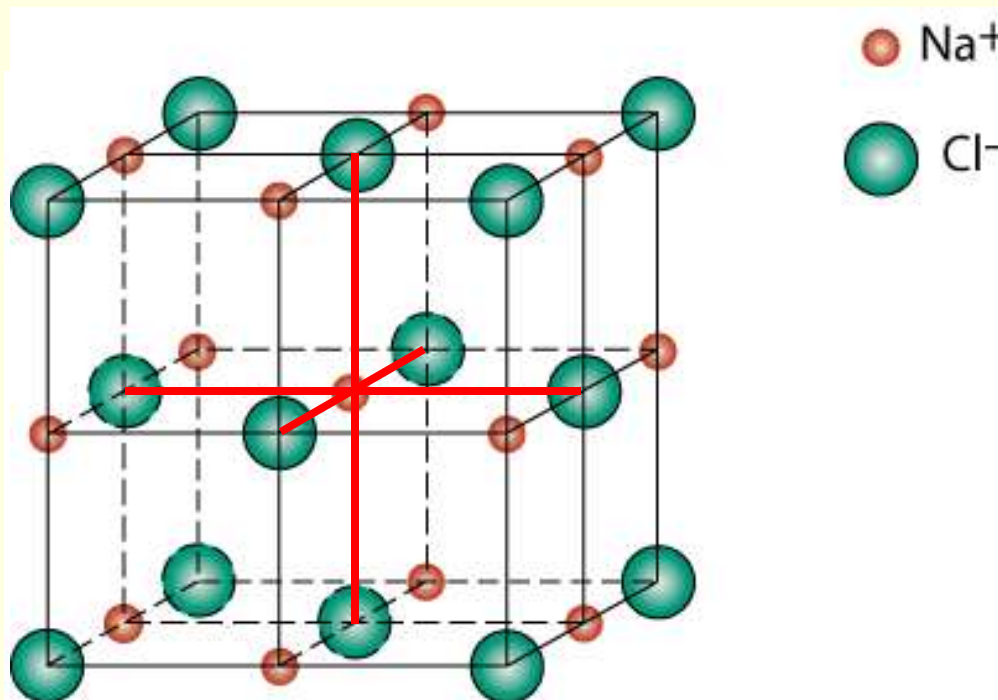


$$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0.170}{0.181} = 0.939$$

∴ prosta kubna (nije KZC!)

svaki jon Cs<sup>+</sup> ima 8 susednih jona Cl<sup>-</sup>

# AX: NaCl - struktura



$$r_{\text{Na}} = 0.102 \text{ nm}$$



$$r_{\text{Cl}} = 0.181 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.564$$

KPC rešetka  
katjoni se smestaju u  
**oktaedarska mesta**

svaki jon Cl<sup>1-</sup> ima **6** susednih jona Na<sup>1+</sup>

koordinacioni  
broj

# AX: FeO

katjon      radijus jona (nm)

Al<sup>3+</sup>      0.053

Fe<sup>2+</sup>      0.077

Fe<sup>3+</sup>      0.069

Ca<sup>2+</sup>      0.100

Anjon

O<sup>2-</sup>      0.140

Cl<sup>-</sup>      0.181

F<sup>-</sup>      0.133

$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} = \frac{0.077}{0.140} = 0.550$$

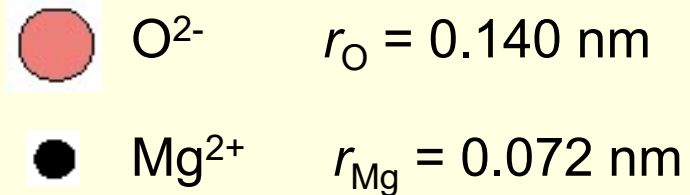
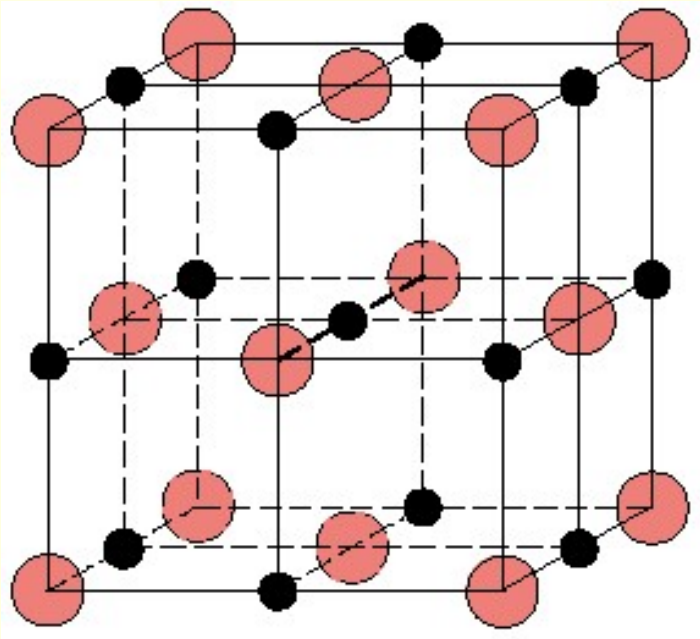
koordinacioni broj = 6

odgovara strukturi = NaCl  
rešetka?

tip praznih mesta?

# AX: MgO

## MgO takođe ima strukturu NaCl

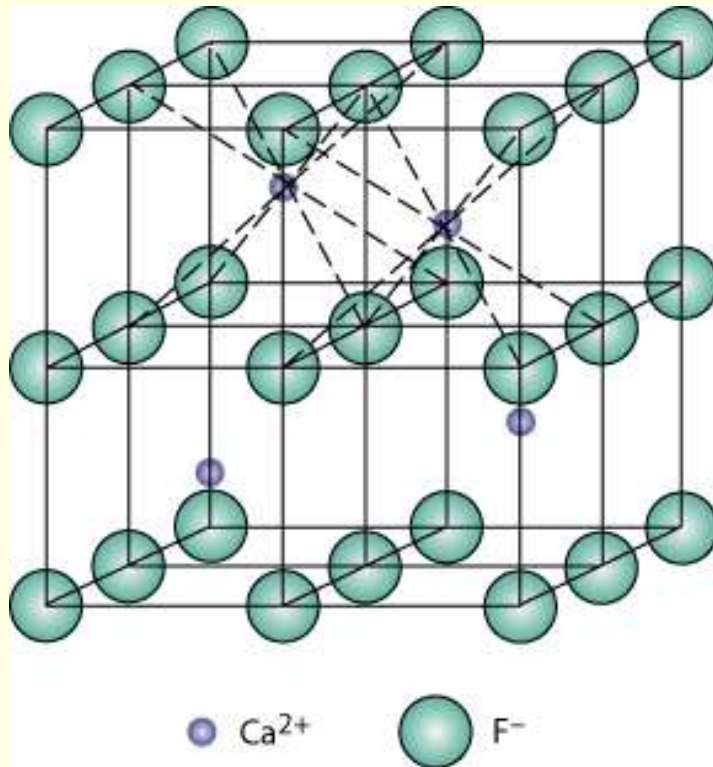


$$r_{\text{Mg}}/r_{\text{O}} = 0.514$$

katjoni se smeštaju u oktaedarska mesta

svaki jon  $\text{Mg}^{2+}$  ima 6 susednih jona  $\text{O}^{2-}$

# AX<sub>2</sub> struktura keramika



- kalcijum fluorit (CaF<sub>2</sub>)

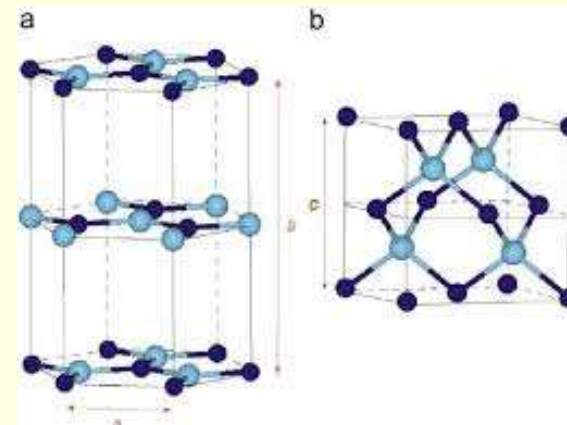
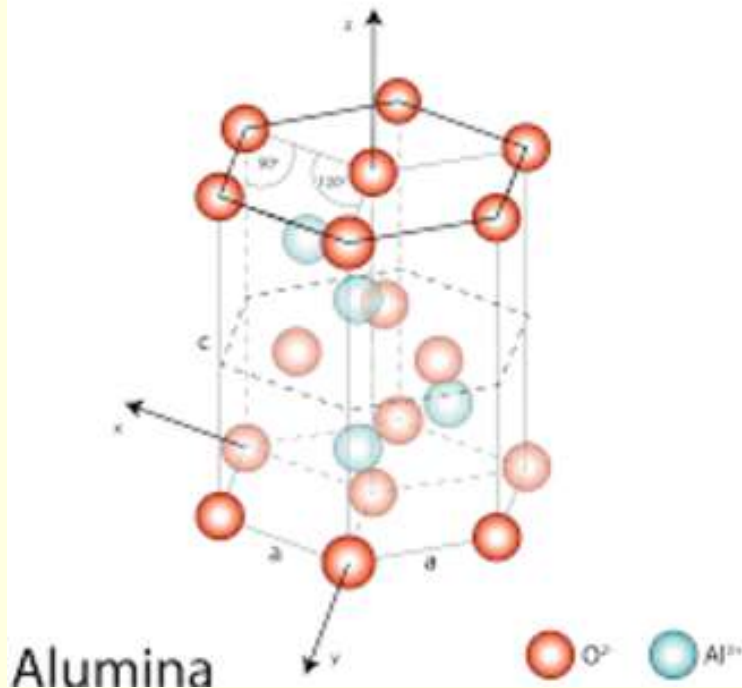
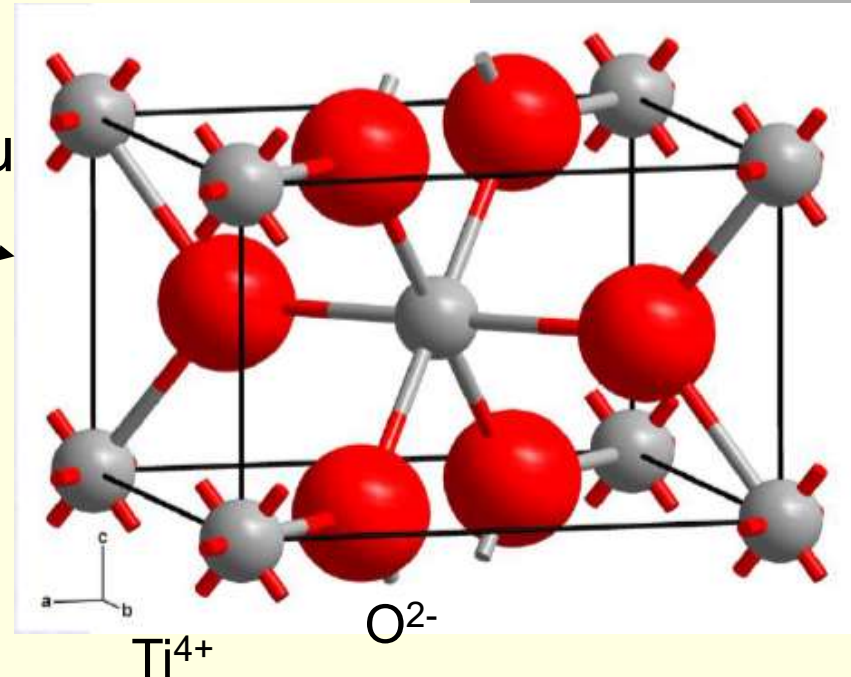
katjoni se smeštaju u  
kubnim mestima

sličnu strukturu imaju i:  
ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>

# $AX_2$ : primeri $TiO_2$ (Rutil) i oksid $Al_2O_3$

■ rutil je jedan polimorfni oblik  $TiO_2$  Ima HGP rešetku

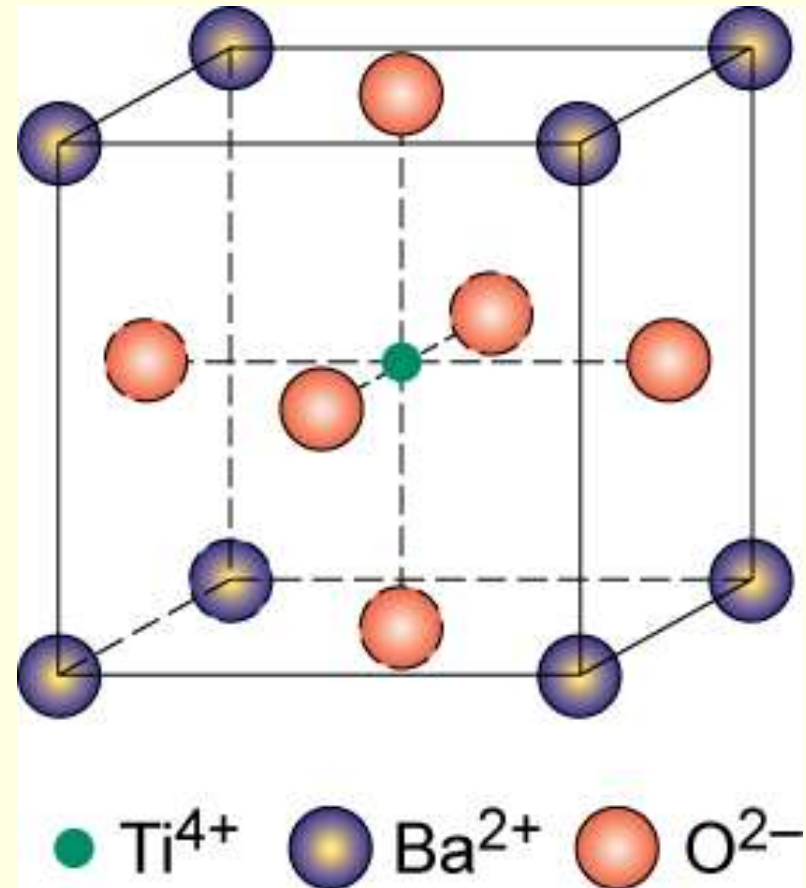
oksid aluminijuma  $Al_2O_3$



# ABX<sub>3</sub> kristalne strukture

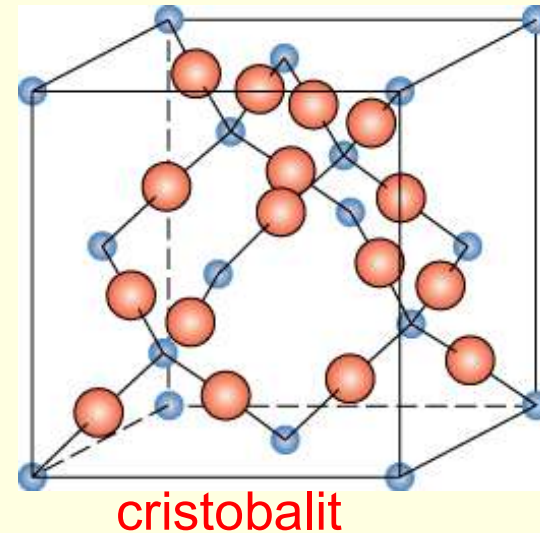
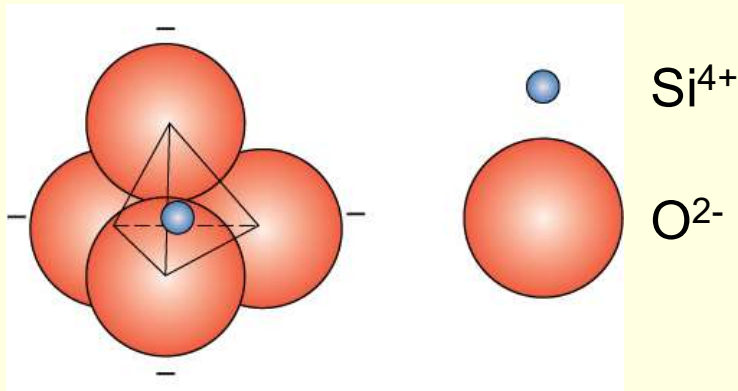
kompleksni oksid BaTiO<sub>3</sub>  
(*perovskit*)

- koristi se za *fuel cells*
  - piezoelektrična keramika  
(polarizuje se kada se deluje silom na nju)
- kubna rešetka



# Silikatne keramike

Najčešći elementi na našoj planeti su Si & O

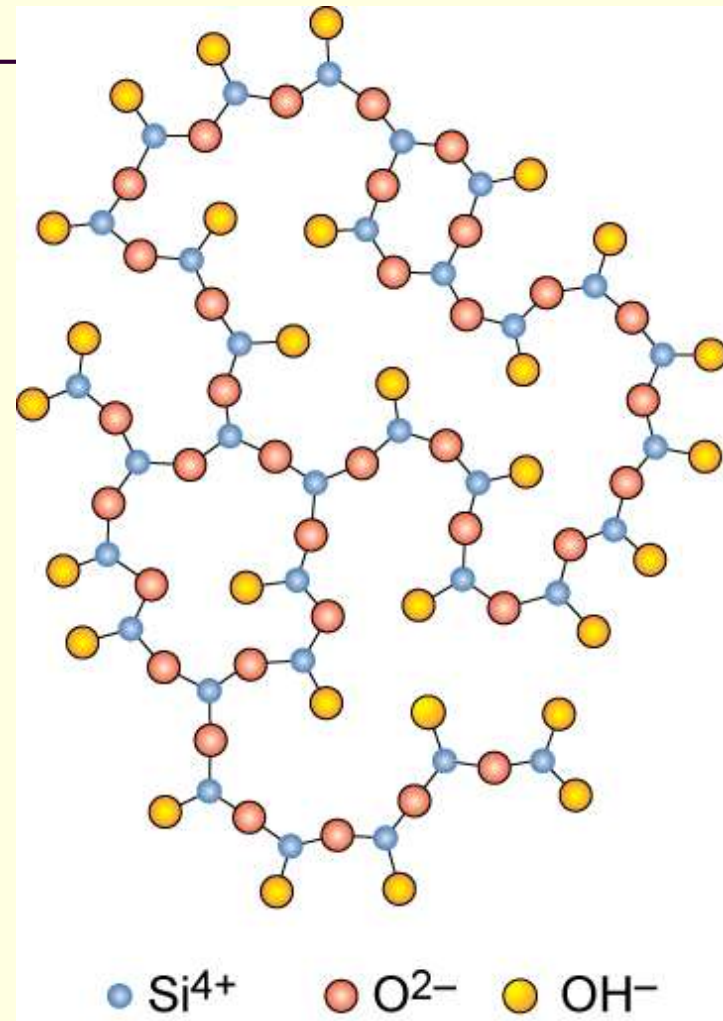


- $\text{SiO}_2$  struktura je npr. kvarc, kristobalit
- veza Si-O je jaka tako da je  $T_{\text{topljenja}}$  visoka (1710°C)



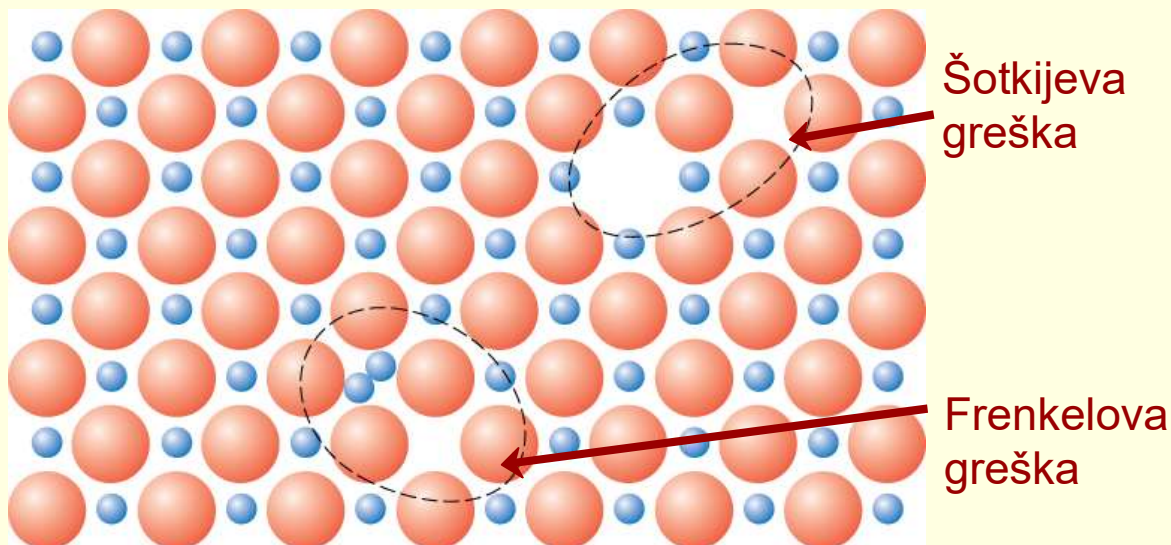
# Amorfni $\text{SiO}_2$

- Silika gelovi – amorfni  $\text{SiO}_2$ 
  - $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{O}^{2-}$  formiraju neuređene rešetke
  - *naelektrisanje* je uravnoteženo sa  $\text{H}^+$  (koji formira  $\text{OH}^-$ ) na krajevima lanaca
  - ovakav  $\text{SiO}_2$  je vrlo stabilan i nereaktivan
- Staklo - amorfni  $\text{SiO}_2$  velike gustine
  - neravnoteža u *naelektrisanju* se neutrališe katjonima tipa  $\text{Na}^+$
  - kada se dodaje **B** dobija se borosilikatno staklo ili vatrootporno staklo (**pyrex**) koje ima višu T primene i manje je krto u odnosu na na obično staklo



# Greške u rešetkama keramika

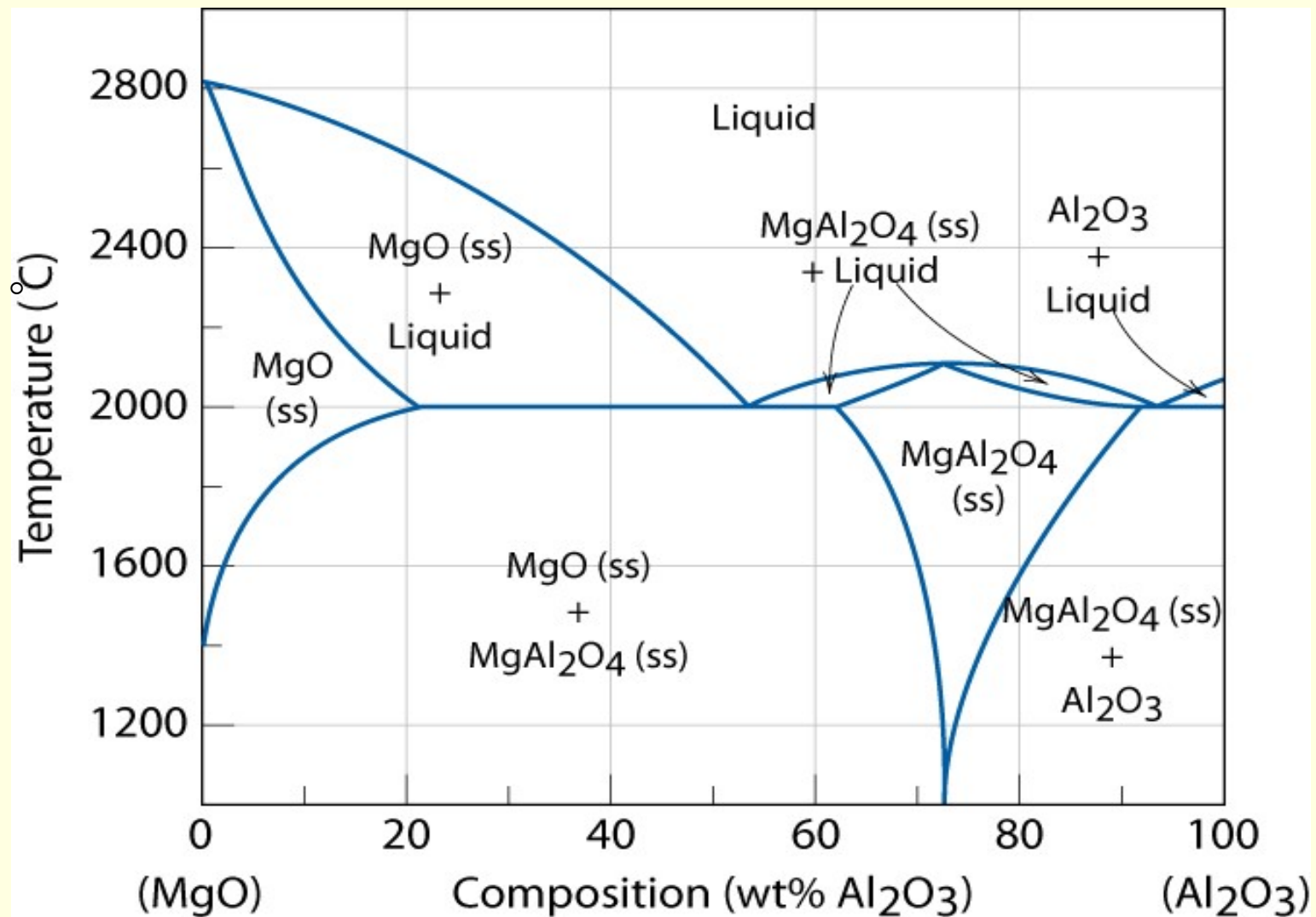
- Šotkijeve greške – nedostaje par katjon-anjon
- Frenkelove greške – pomeren katjon



- ravnotežna koncentracija grešaka zavisi od T:  $\sim e^{-Q_D / kT}$
- nečistoće – smeštaju se tako da se zadrži neutralno naelektrisanje

# Fazni dijagrami keramika

## MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dijagram:



# Mehaničke osobine keramika

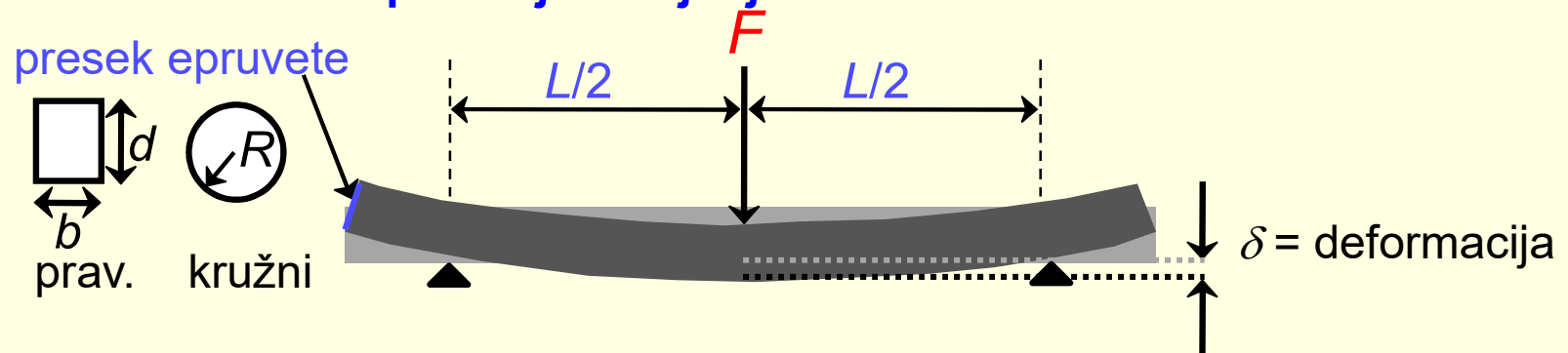
---

- Keramike su krte jer je otežan klasičan mehanizam deformacije po ravnima klizanja.
- Nemaju dislokacije (samo tačkaste greške).
  - kod jonske veze klizanje je vrlo teško ostvarljivo
  - potrebna je velika energija da se npr. jedan anjon pomeri i prođe mesto drugog anjona

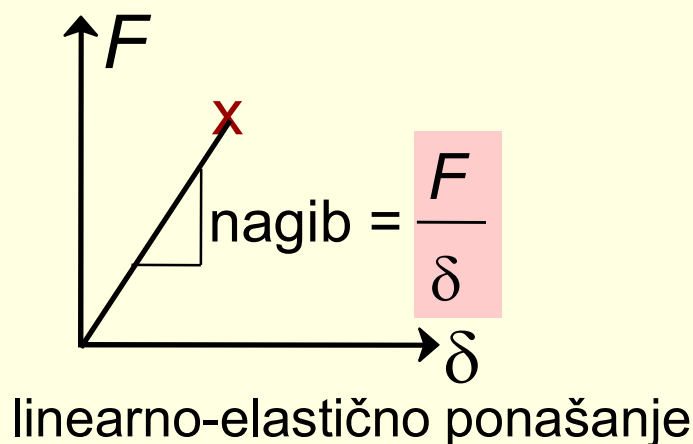
**Zbog svojih osobina keramike se drugačije ispituju.**

# Merenje modula elastičnosti

- ponašanje keramika na sobnoj  $T$  je obično elastično sa krtnim lomom
- **ispitivanje zatezanjem je vrlo teško da se izvede kod krtnih materijala**
- **najčešće se koristi ispitivanje savijanjem u 3 tačke**



- Modul elastičnosti se određuje:

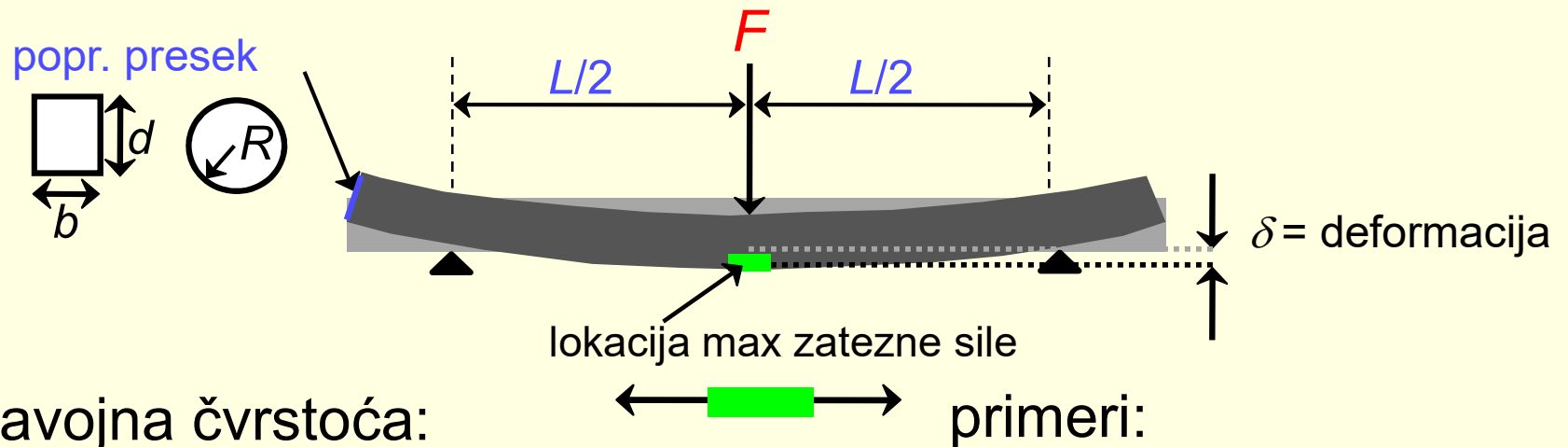


$$E = \frac{F}{\delta} \frac{L^3}{4bd^3} = \frac{F}{\delta} \frac{L^3}{12\pi R^4}$$

pravoug. presek      kružni presek

# Određivanje savojne čvrstoće

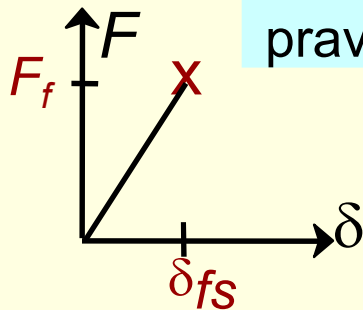
- Ispitivanje savijanjem u 3 tačke za određivanje čvrstoće na sobnoj T



- savojna čvrstoća:

$$R_{fs} = \frac{1.5F_f L}{bd^2} \quad \text{pravoug.}$$

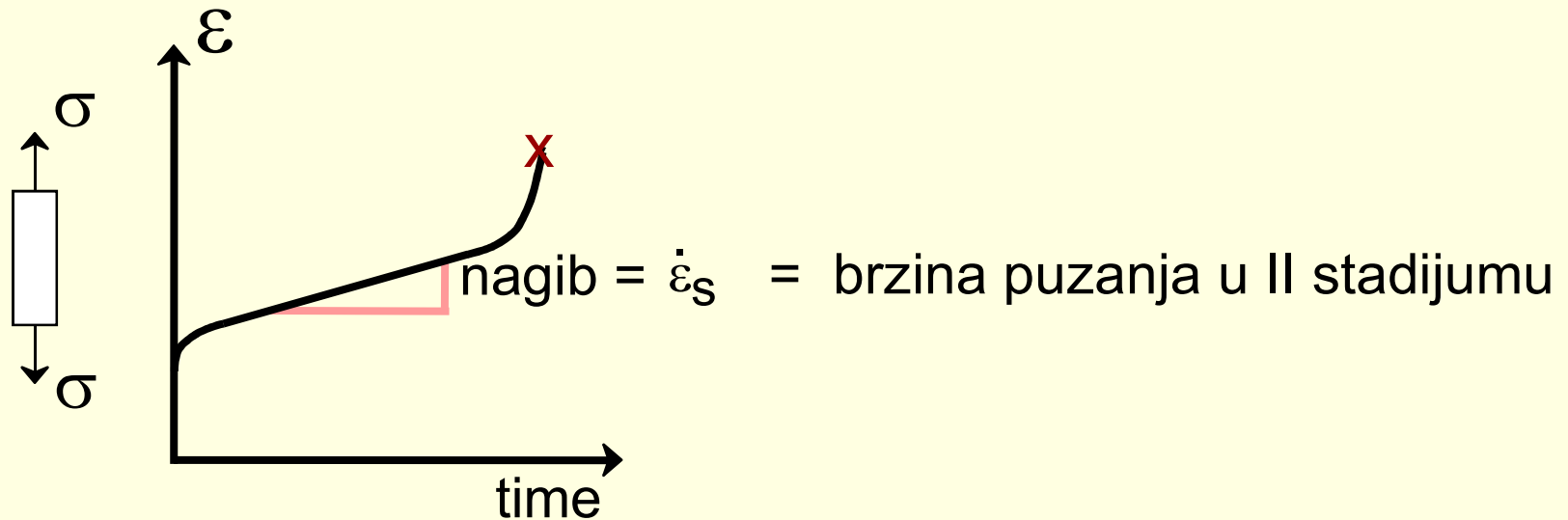
$$= \frac{F_f L}{\pi R^3} \quad \text{kružni}$$



Materijal	$R_{fs}$ (MPa)	$E$ (GPa)
Si nitrid	250-1000	304
Si karbid	100-820	345
Al oksid	275-700	393
staklo	69	69

# Ispitivanje puzanja

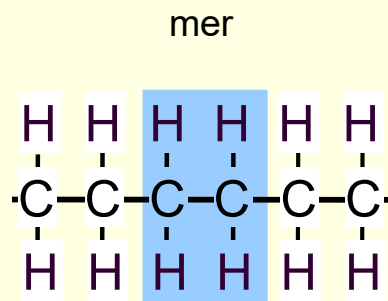
- Ispitivanje na povišenim temperaturama zatezanjem ( $T > 0.4 T_m$ ).



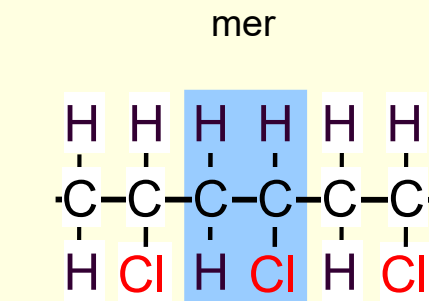
# Polimeri

## Šta su polimeri?

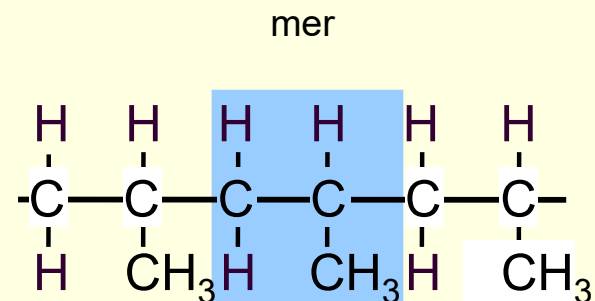
**Poli**      **mer**  
**mного**      ćelija koja se **ponavlja**



Polietilen (PE)



Polivinil hlorid (PVC)



Polipropilen (PP)



# Istorija polimera

---

## ■ prirodni polimeri

- drvo – guma
- pamuk – vuna
- koža – svila

## ■ Najstariji podaci o primeni su npr.:

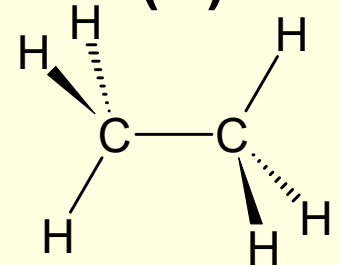
- gumene lopte Inka
- katran

# Sastav polimera

## Najveći broj polimera grade ugljenik (C) i vodonik (H)

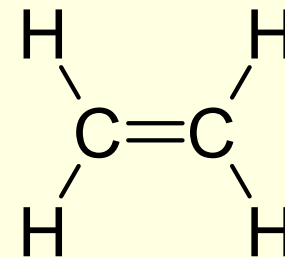
- Zasićeni ugljovodonici

etan  $C_nH_{2n+2}$

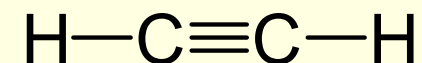


- Nezasićeni ugljovodonici – atomi **C** vezani sa dvogubim ili trogubim vezama koje mogu da se raskinu tako da su reaktivni i *mogu da grade nove veze – grade polimere*

- **Dvoguba veza** –  $C_nH_{2n}$  npr. etilen



- **Troguba veza** –  $C_nH_{2n-2}$  npr. acetilen



# Ugljovodonici

Ime	Sastav	Struktura	T ključanja, °C
metan	CH <sub>4</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	-164
etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	-88.6
propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	-42.1
butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		-0.5
pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		36.1
heksan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		69.0

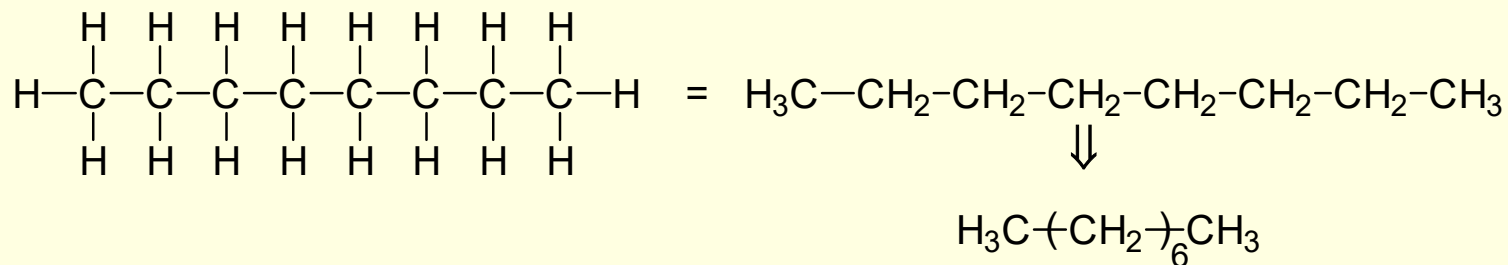
# Izomeri

## Izomeri

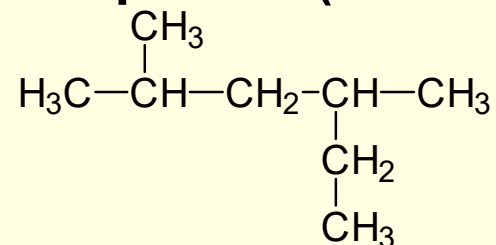
- dva jedinjenja sa istom hemijskom formulom mogu da imaju sasvim različitou strukturu

npr:  $C_8H_{18}$

### n-oktan

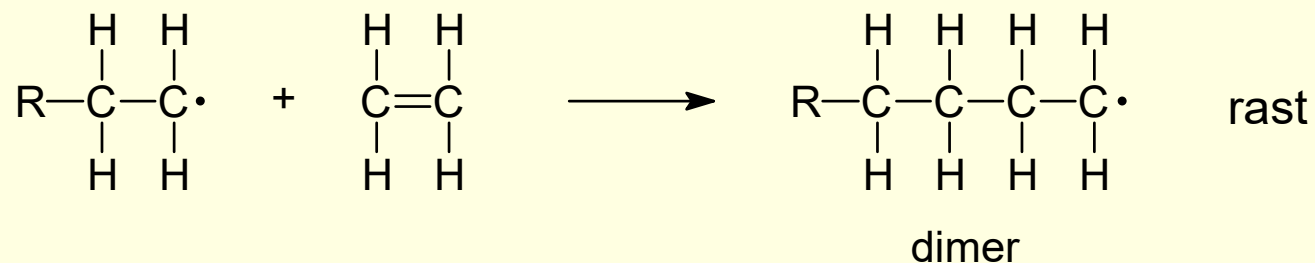
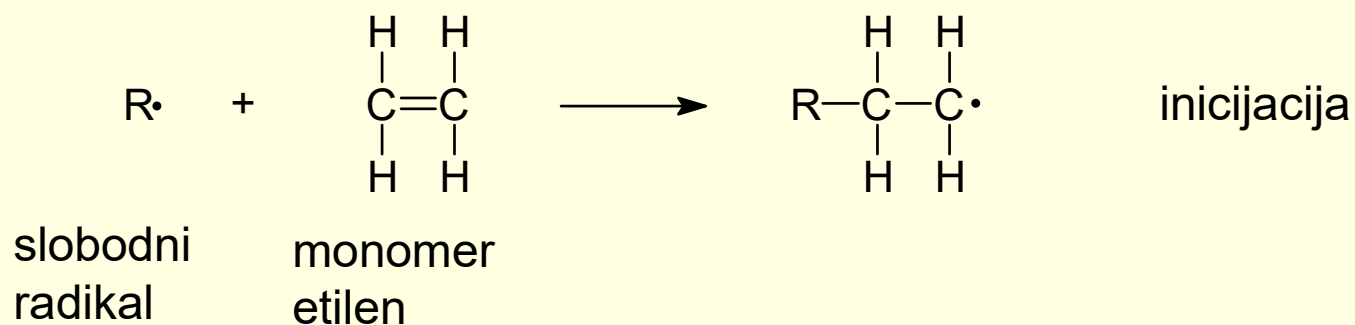


### 2-metil-4-etil pentan (izooktan)



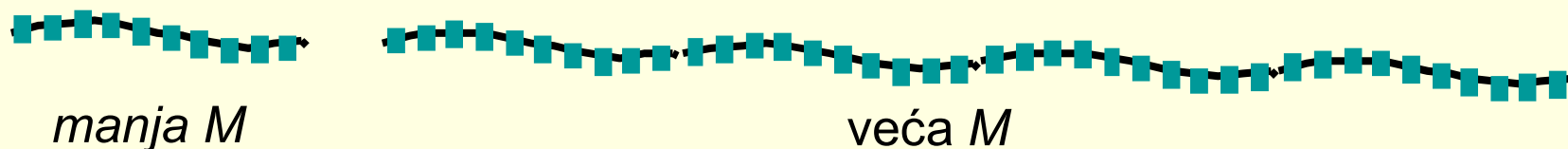
# Polimerizacija

- **slobodni radikali** – raskidaju vezu stabilnih ugljovodonika



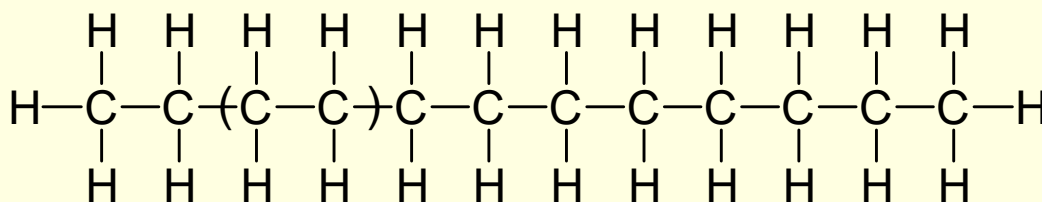
# Veličine koje opisuju polimere

## 1. Molarna masa $M_i$ : (tj. masa jednog molekula)



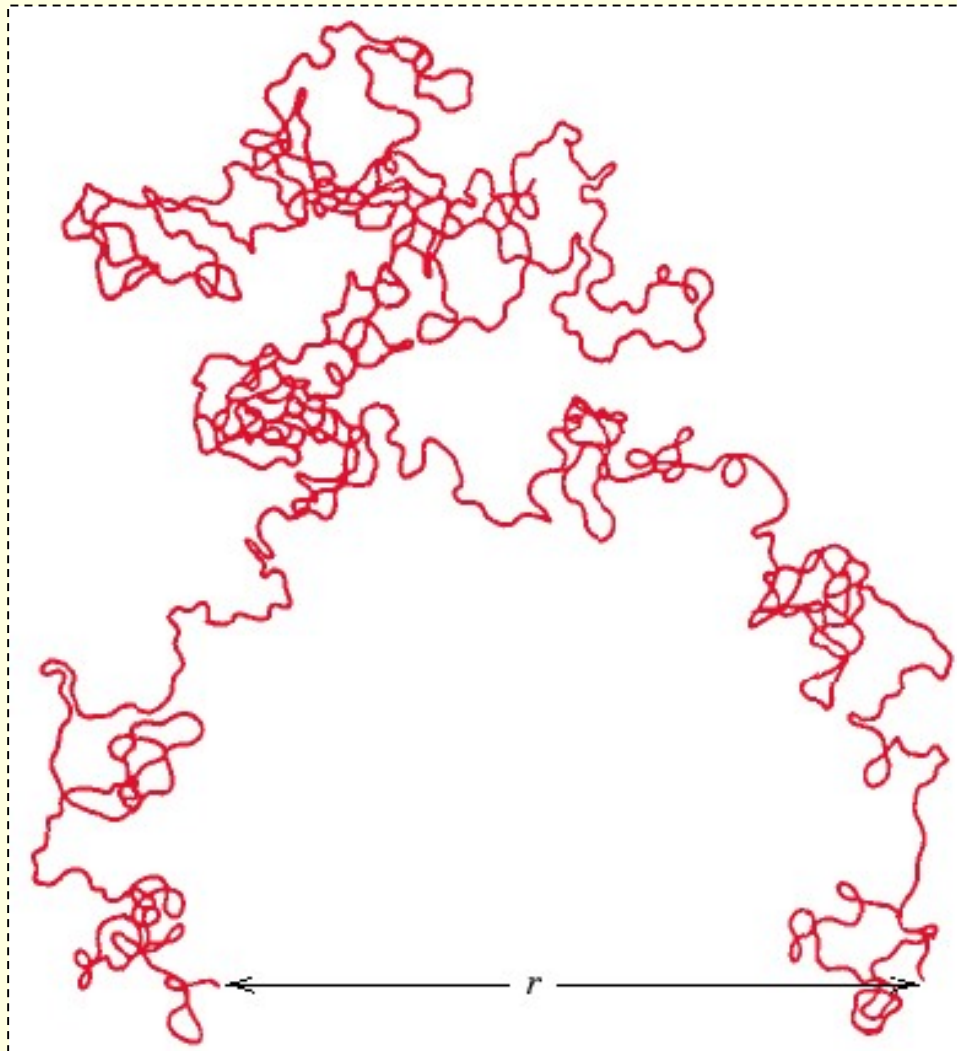
$$\overline{M}_n = \frac{\text{ukupna masa polimera}}{\text{ukupan broj molekula}}$$

## 2. Stepen polimerizacije, $n$ = br. ponovljenih mera u lancu



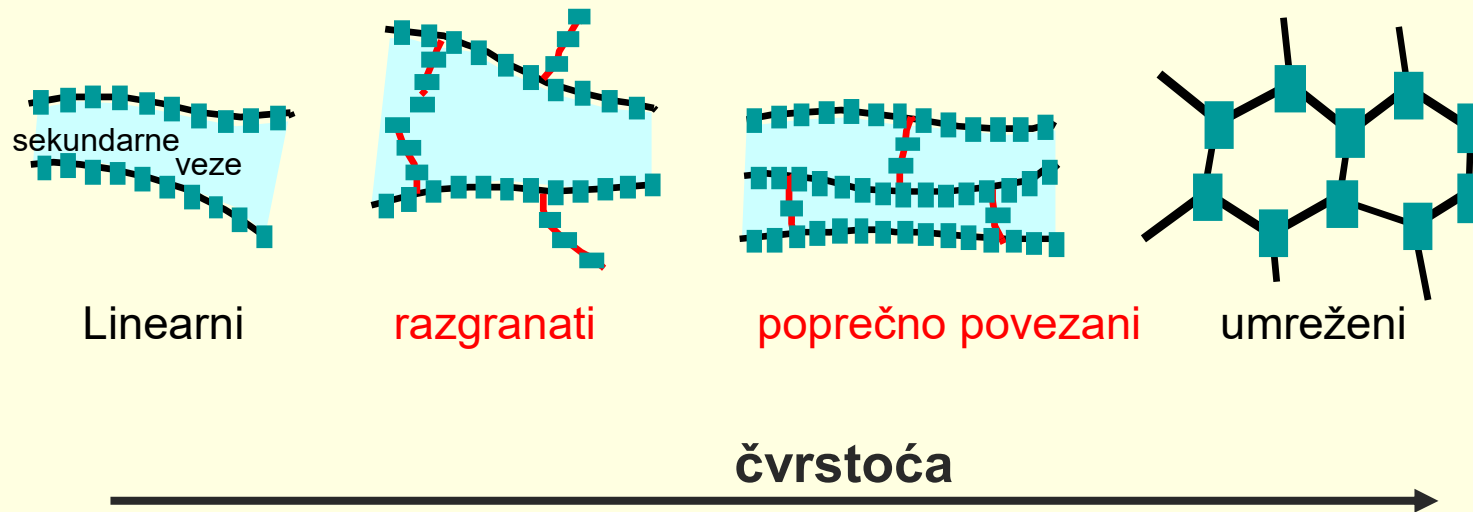
$$n_i = 6$$

### 3. Rastojanje između krajeva molekula, $r$



# Struktura i osobine molekula polimera

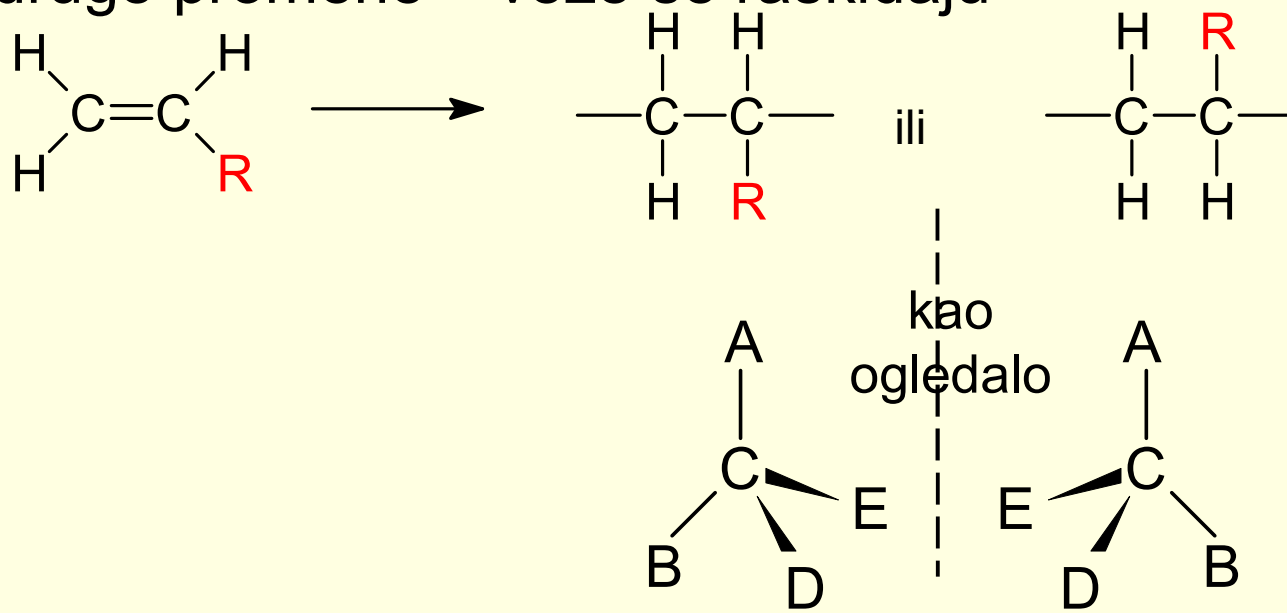
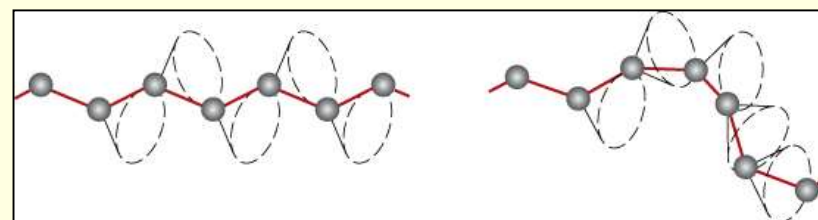
- Kovalentni lanci svojim oblikom utiču na **čvrstoću**:





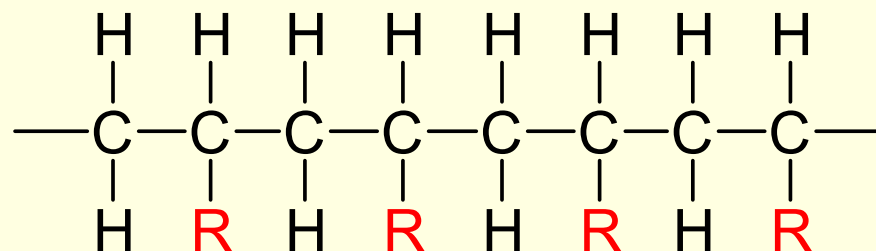
# Oblik molekula

- orijentacija molekula može da se promeni rotacijom bez raskidanja veza
- rotacija obezbeđuje elastično ponašanje
- za druge promene – veze se raskidaju

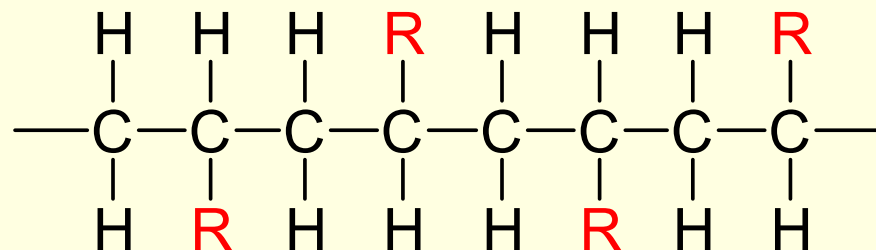


# Ponovljivost

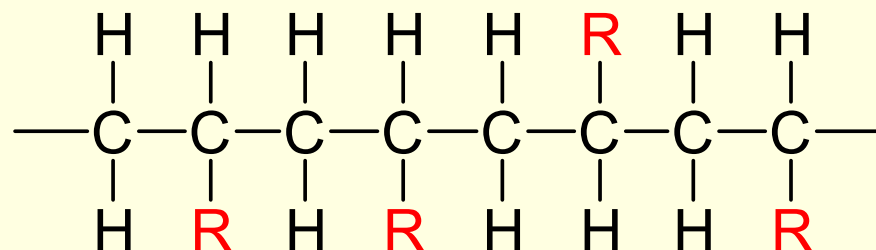
jednostrano – sve **R** grupe su na istoj strani



dvostrano – **R** grupa menja stranu



ataktični – **R** slučajni raspored



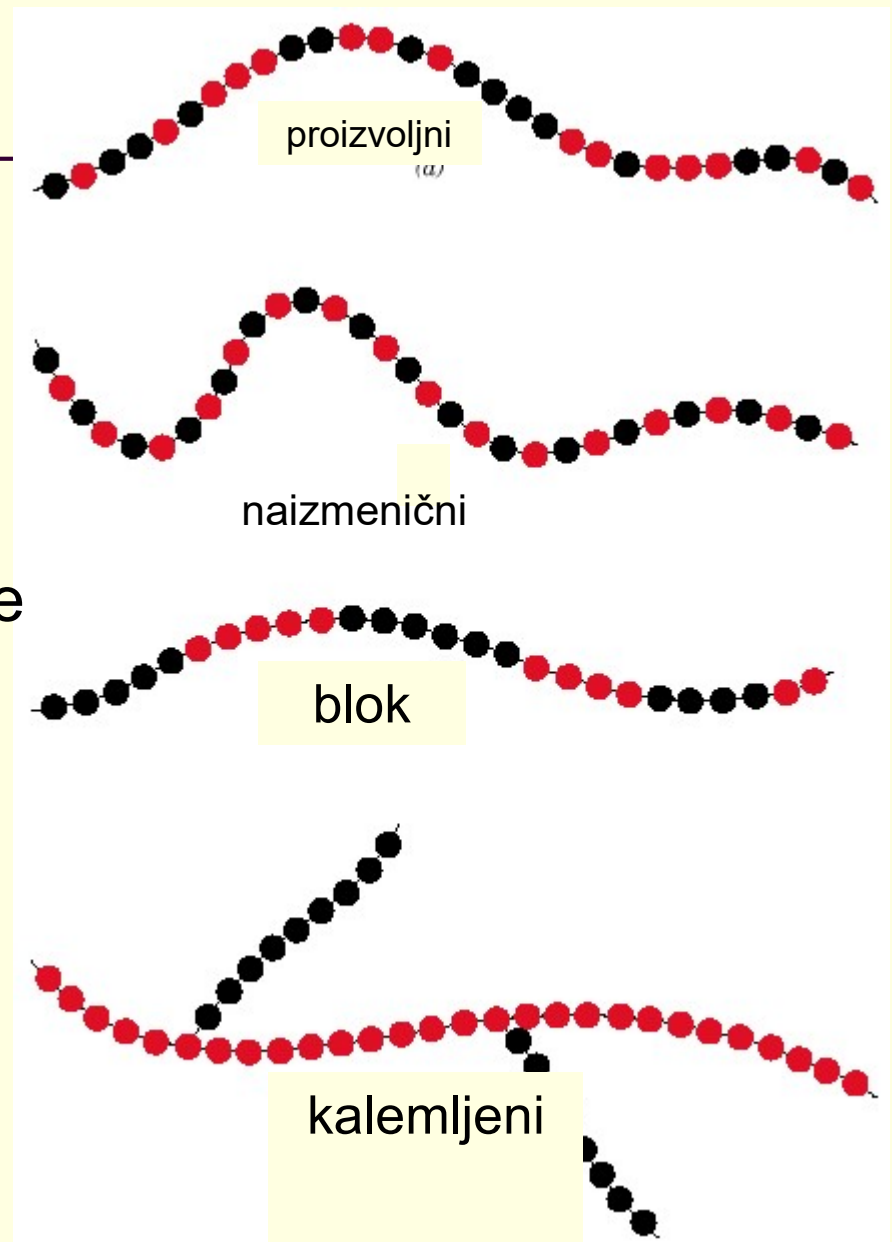
# Kopolimeri

## dva ili više monomera

- **proizvoljni** – A i B imaju slučajan raspored
- **naizmenični** – A i B se naizmenično ponavljaju
- **blok** – veliki blokovi A i B se naizmenično ponavljaju
- **kalemljeni** – lanci B se vezuju na osnovni lanac A

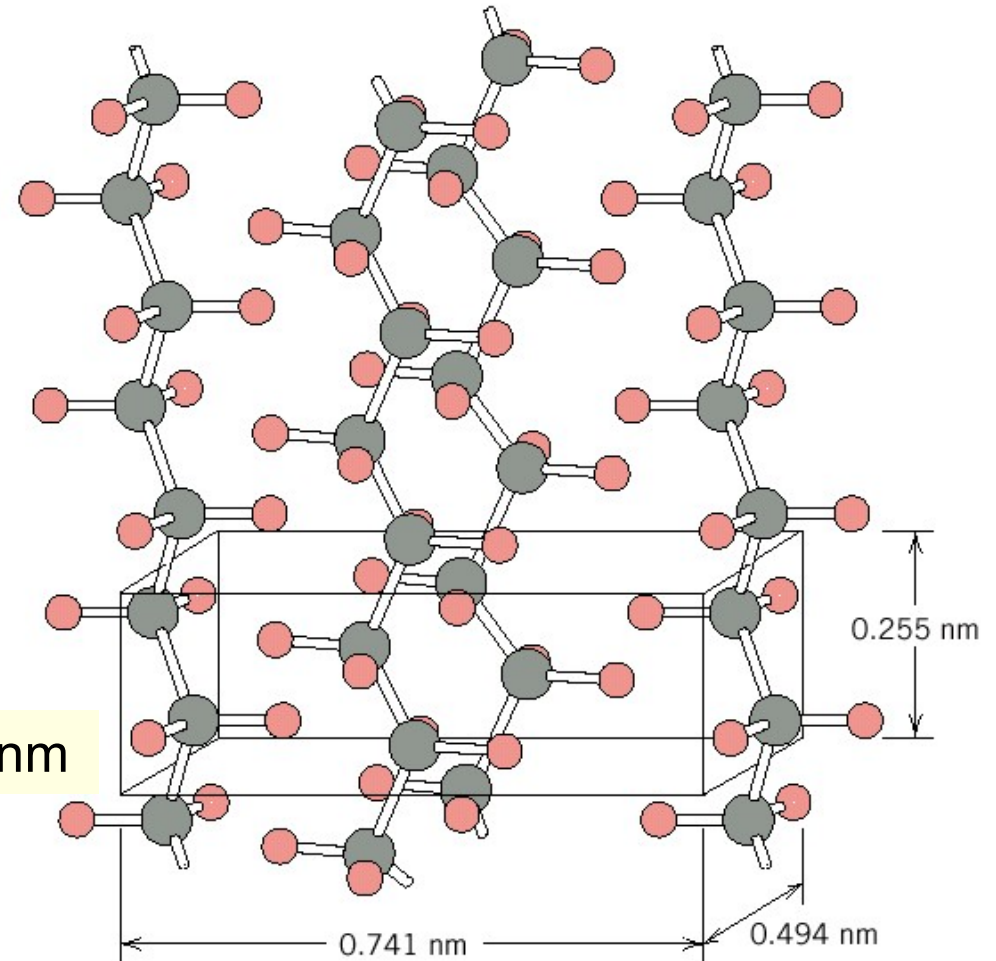
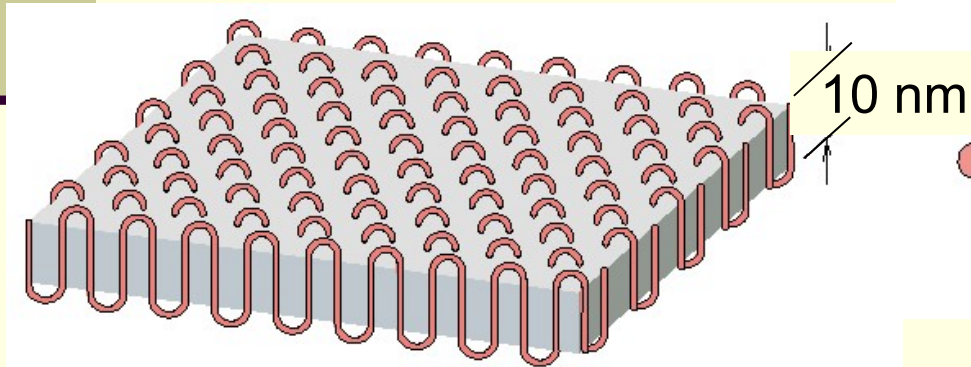
A – ●

B ●



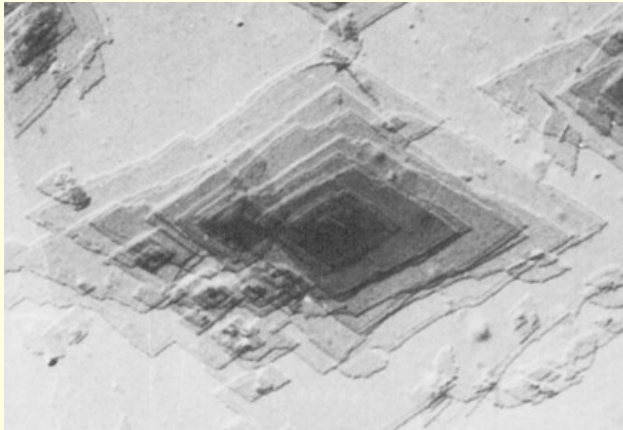
# Kristalnost polimera

- Moguće je urediti lance u neku vrstu kristalne strukture
- Spakovani lanci

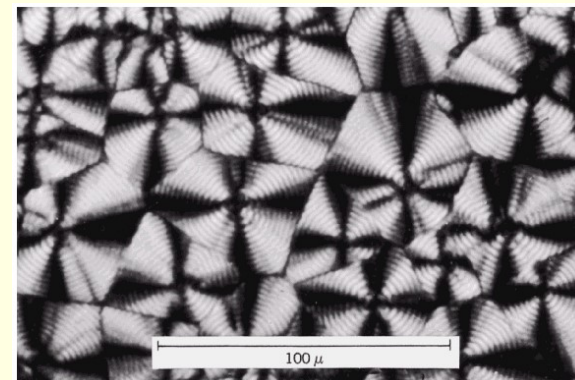
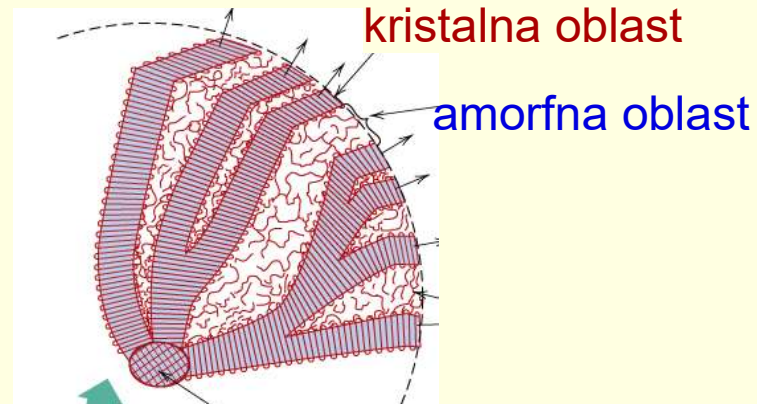


# Kristalna struktura polimera

- **spori rast**
- Monokristal



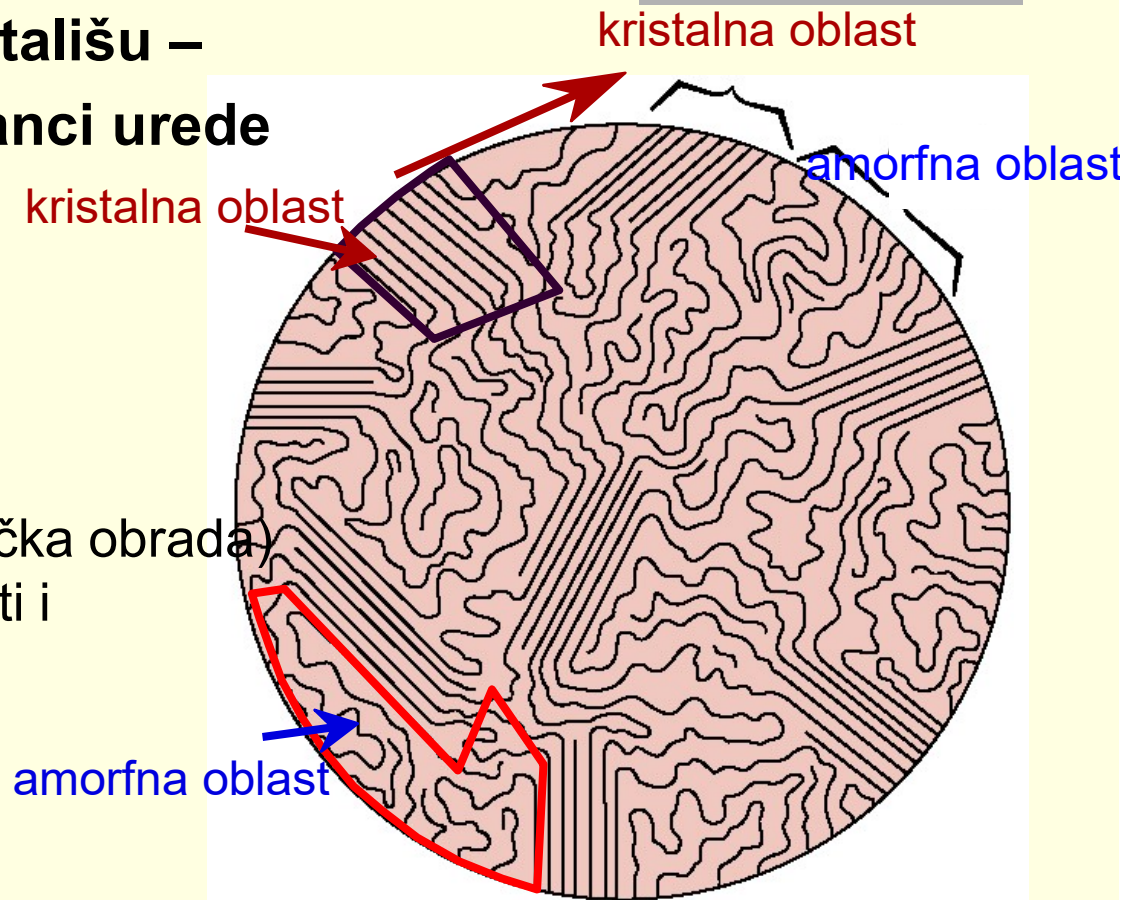
- **brzi rast (sferuliti) – lamelarna (slojevita) struktura**



# Kristalna struktura polimera

**Polimeri retko 100% kristališu –  
vrlo je teško da se svi lanci uredе**

- zbog toga se određuje  
**% kristalne strukture**
  - $R_m$  i  $E$  rastu sa  
% kristalne strukture.
  - Zagrevanje (kao termička obrada)  
izaziva rast kristalnih oblasti i  
porast % kristalnosti



**Amorfni polimeri** – po pravilu prozirni, dobra postojanost dimenzija (za preciznu izradu)

**Kristalasti polimeri** – neprozirni, žilavi, hemijski postojani



# Termoplastični polimeri

- **Termoplastični polimeri** su polimeri koji pri zagrevanju omekšavaju, a zatim se tope. Nakon hlađenja ponovo očvršćavaju zadržavajući osnovna svojstva.
- Postupak omekšavanja i stvrdnjavanja može se ponoviti više puta bez opasnosti od menjanja karakteristika.
- Mala specifična masa ( $1000\text{--}1200\text{ kg/m}^3$ ), mala toplotna provodljivost i visoka hemijska otpornost.
- **Nedostaci:** nepostojanost na povišenim temperaturama, nizak modul elastičnosti, krtost na nižim temperaturama, sklonost ka starenju itd.
- U termoplastične polimere spadaju: *polietilen, polivinilhlorid, polistirol, poliamidi, polimetilmetakrilat, polivinilacetat, poliizobutilen i dr.*

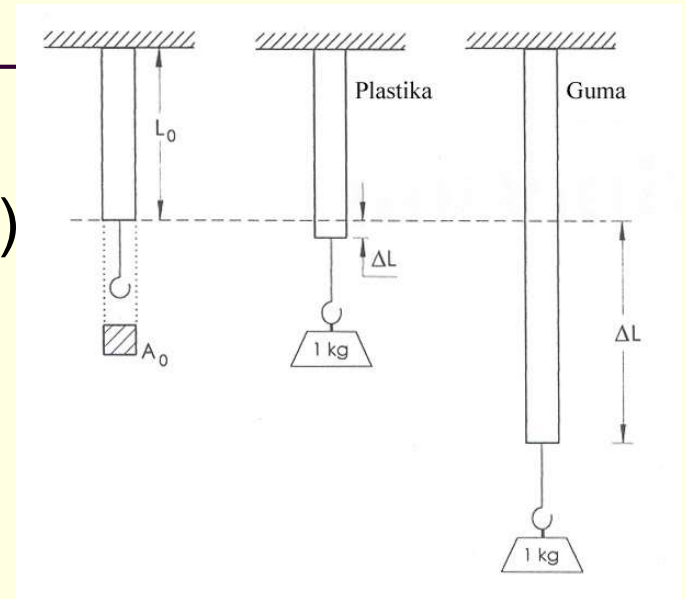
# Termostabilni polimeri

- Termostabilni polimeri pokazuju stabilnost na povišenim temperaturama, ali zagrevanjem moгу samo jednom da omekšaju i pređu u plastično stanje.
- Na povišenim temperaturama mogu da se deformišu, dok na visokim temperaturama sagorevaju.
- Termoplastični i termostabilni polimeri se ispituju na temperaturama koje odgovaraju **području staklastog (čvrstog) stanja**, a to su najčešće radne temperature u opsegu od **200 do 400°C**.
- Sa rastom temperature, po pravilu dolazi do opadanja čvrstoće ( $R_m$ ) i modula elastičnosti ( $E$ ) polimera, kao i do povećanja žilavosti.
- U termostabilne polimere spadaju: *fenolaldehidi, epoksidi, poliestri, poliuretani, silicijum-organski polimeri (silikoni) i dr.*



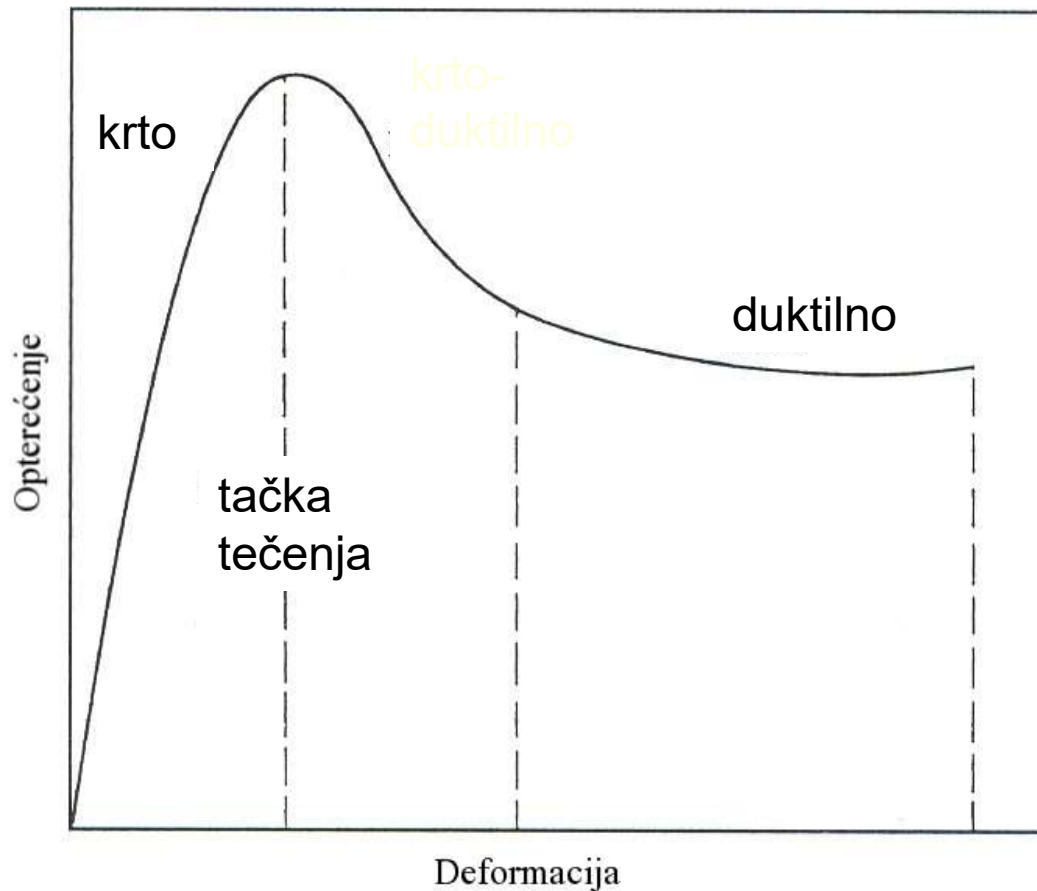
# Mehaničke osobine polimernih materijala

- čvrstoća
- modul elastičnosti (krutost)
- tvrdoća
- žilavost
- deformabilnost



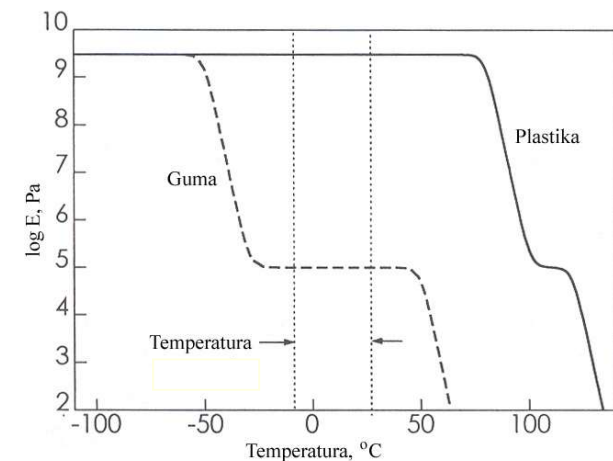
Zbog **viskoelastičnog** ponašanja (ponašaju se kao elastični i kao viskozni materijali) mehanička svojstva se bitno razlikuju od svojstava metalnih i keramičkih materijala.

# Tipična kriva zatezanja



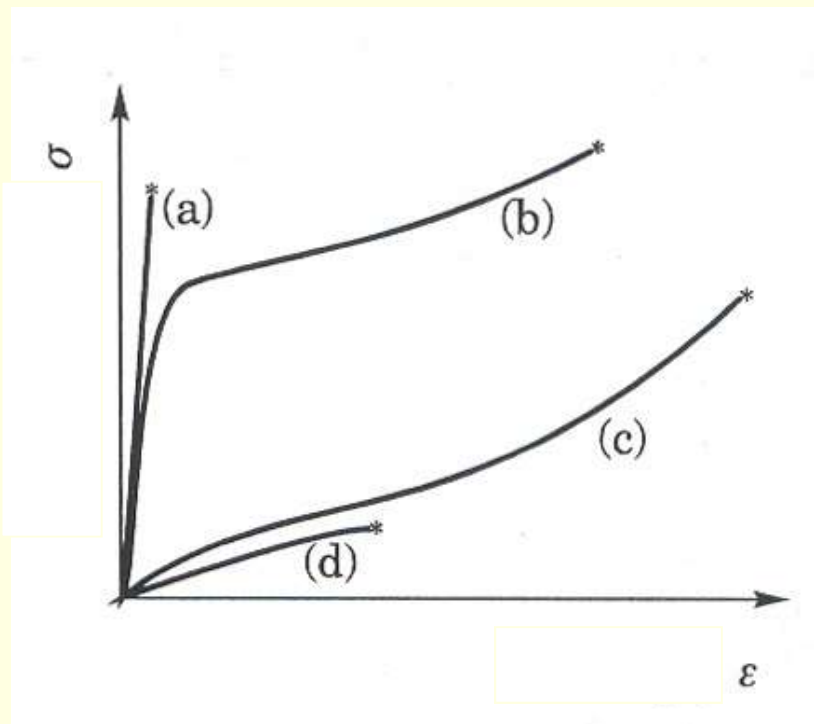
Za neke polimerne materijale nema izraženog početnog linearnog dela  $\sigma$ – $\varepsilon$  dijagrama (ili je slabo izražen) pa se  $E$  određuje kao *tangenta*.

S porastom temperature opada  $E$

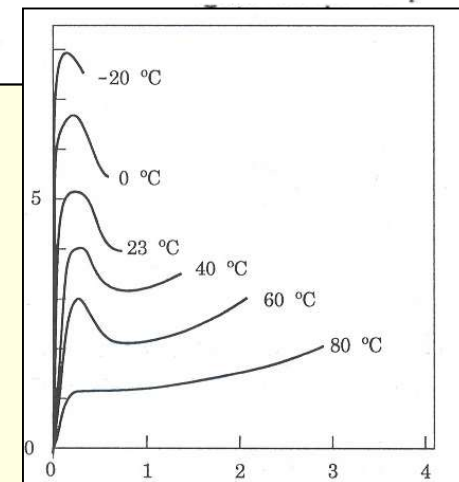
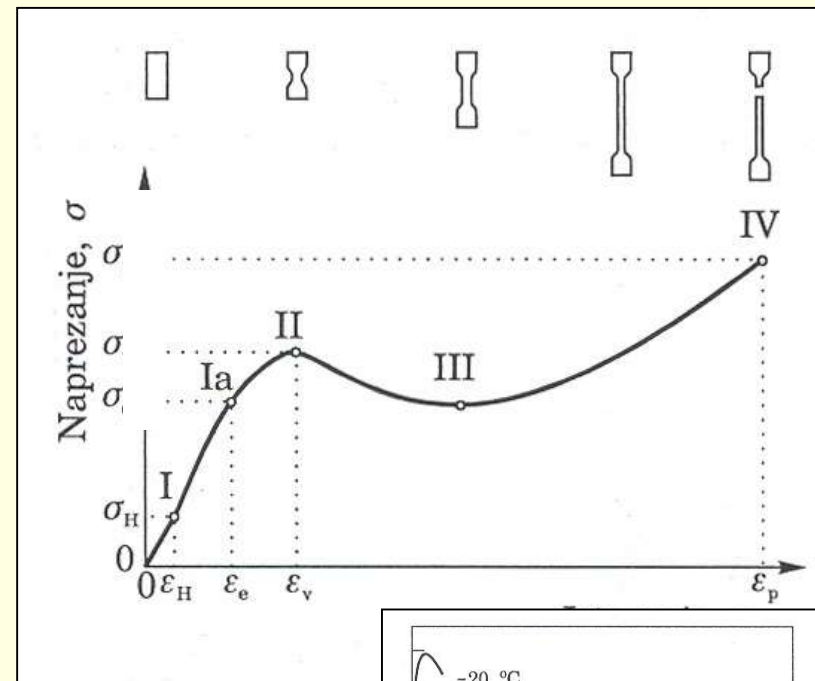


Odnos  $E/T$  za plastiku i gumu

# Zatezanje



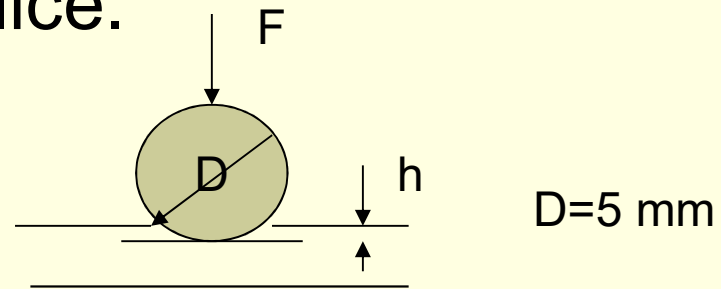
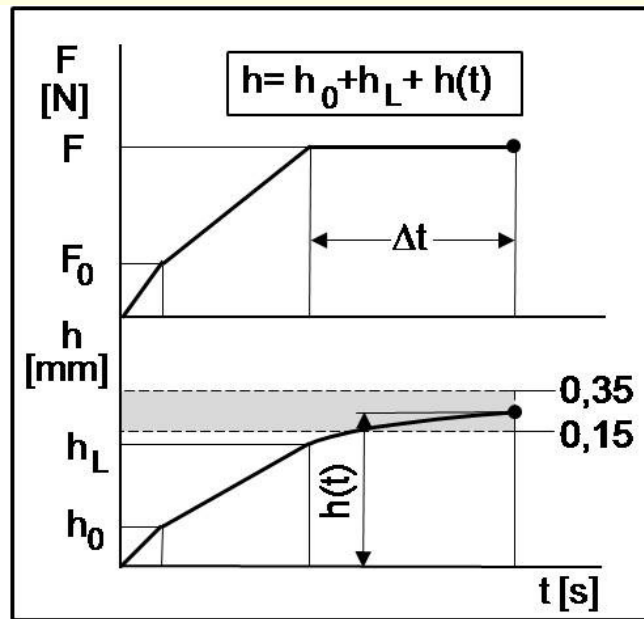
a)-kruti i krti; b)-tvrdi i žilavi;  
c)-savitljivi i žilavi; d)-savitljivi i krti



promena svojstava sa T

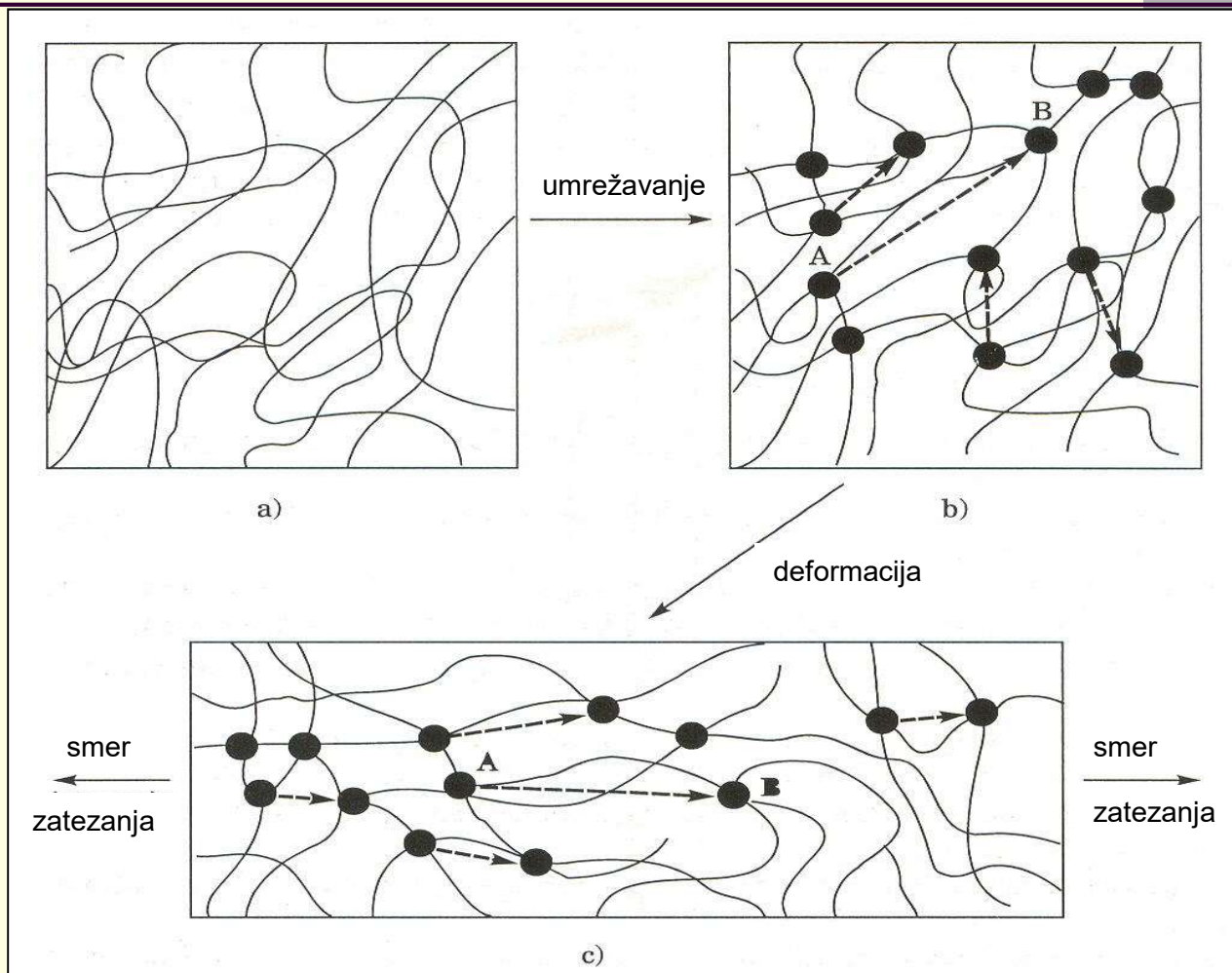
# Tvrdoća polimera

Određuje se najčešće metodom po Shore-u ili HB - utiskivanje kuglice.






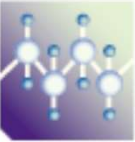
$$H = \frac{1}{\pi D} \frac{F}{h} = 0,064 \frac{F}{h} \text{ N / mm}^2$$

# Efekat umrežavanja kod guma (elastomeri)



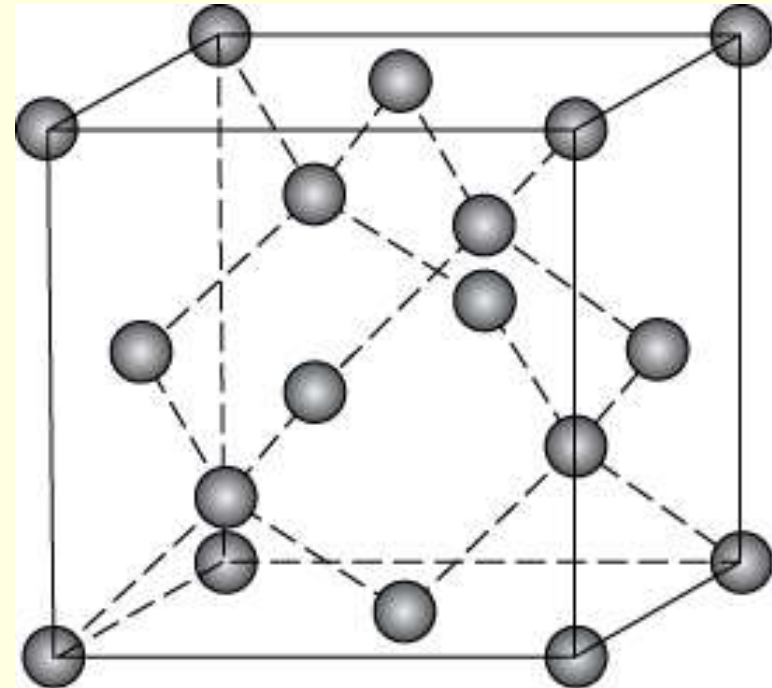
Šematski prikaz umrežavanja i deformacije elastomernih molekula  
a) linearna struktura; b) umrežavanje; c) deformacija zatezanjem

# Polimeri koji se najčešće koriste

<i>Polymer</i>		<i>Repeat Unit</i>
	Polyethylene (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
	Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
	Polypropylene (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

# Ugljenik C

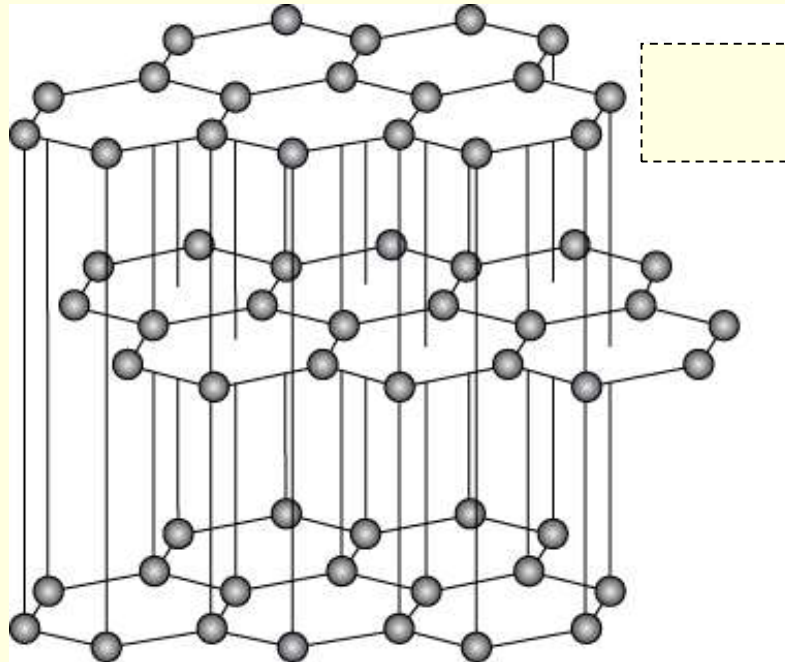
- **Ugljenik** – amorfan  
specif. površina 1000 m<sup>2</sup>/g
- **Dijamant**
  - tetraedarska rešetka C
    - tvrd – nema pogodne ravni klizanja
    - krt – može da se reže
  - veliki komadi – nakit
  - mali komadi (veštački) za rezne alate za poliranje
  - filmovi se koriste za tvrde prevlaka za alate, medicinske uređaje, itd.



Sl. 12.15, Callister 7e.

# Grafit

- slojevita struktura (heksagonalna prosta rešetka)

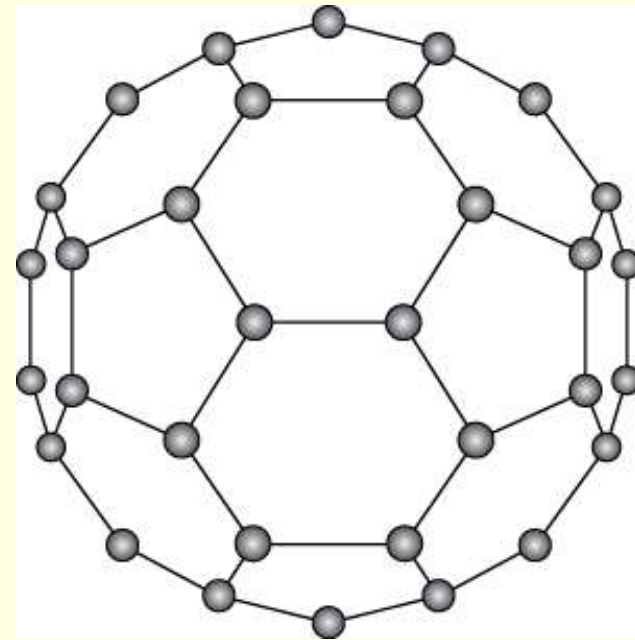
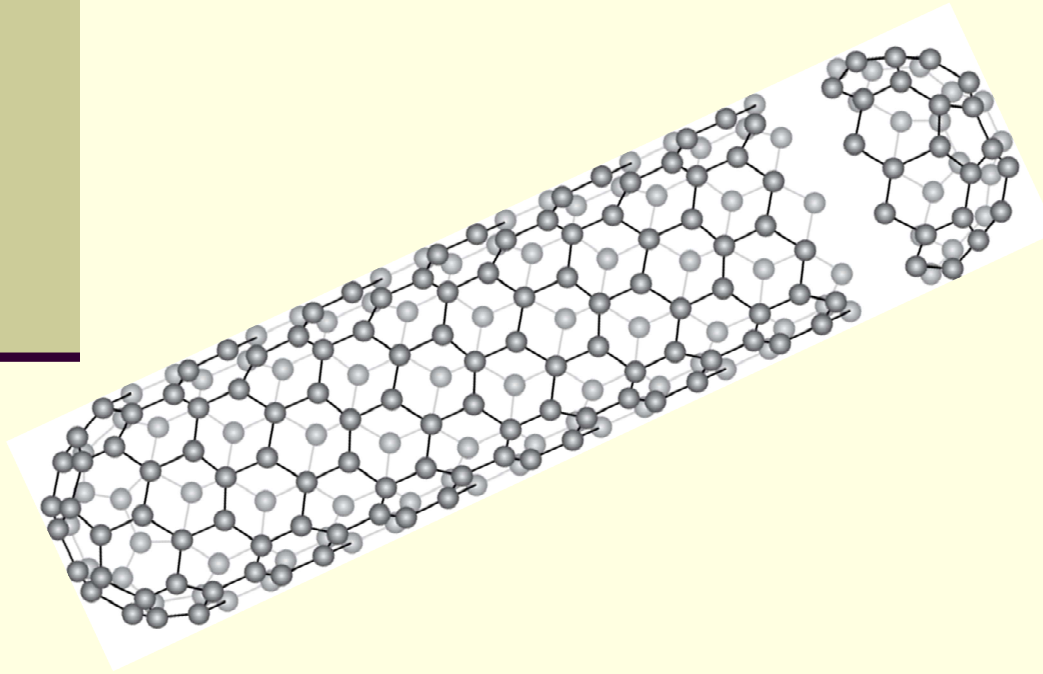


- slabe *van der Waal*-sove veze između slojeva
- ravni lako klizaju – dobar je kao sredstvo za podmazivanje



# Složene strukture

- savijanjem grafita u oblik lopte ili cevi
- fulereni – kao fudbalske lopte  $C_{60}$  - ili  $C_{70}$  + itd
- nano materijali



---

■ Hvala na pažnji😊