

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Kompozitni materijali

Interna skripta za studente
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, veljače 2020.

Ova skripta namijenjena su studentima kolegija Kompozitni materijali diplomskog studija Kemija i inženjerstvo materijala Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Sadržajem se stoga oslanjaju na izvedbeni program kolegija. Savjeti i ispravke recenzenta prof. Marka Rogošića kao i moje obitelji znatno su doprinijeli poboljšanju ovih skripata, na čemu im zahvaljujem. No pogreške su uvijek moguće. Stoga molim čitatelje da sve primjedbe, nejasnoće i pogreške jave na jmacan@fkit.hr ili osobno autorici. Najljepše zahvaljujem!

Sadržaj

0. Uvod	1
1. Osnove kompozitnih materijala	4
2. Građa i svojstva polimernih materijala	17
3. Duromerne i plastomerne matice kompozita	23
<i>Duromerne matice</i>	23
<i>Plastomerne matice</i>	30
4. Ojačavala i punila u polimernim maticama	36
5. Očvršćivanje i skrutnjivanje polimernih matica	53
6. Granična površina polimer/punilo	65
7. Proizvodnja polimernih kompozita	72
<i>Postupci proizvodnje kompozita</i>	74
8. Polimerni nanokompoziti	88
9. Perspektive kompozita s polimernom maticom	104
10. Struktura i svojstva metala i keramike	109
<i>Nepravilnosti kristalne rešetke</i>	113
<i>Ravnotežni fazni dijagrami</i>	120
11. Kompoziti s metalnom i s keramičkom maticom	128
<i>Kompoziti s metalnom maticom</i>	128
<i>Kompoziti s keramičkom maticom</i>	136
12. Proizvodnja kompozita s metalnom i keramičkom maticom	147
13. Keramički nanokompoziti, slojeviti i hibridni materijali	165
14. Pjene i aerogelovi	171
15. Novi smjerovi u proizvodnji kompozitnih materijala	177
Tumač oznaka i kratica	183
Hrvatsko-engleski glosarij	188
Literatura	193

0. Uvod

Kompozitni materijali, kako im ime kaže (lat. *compositus* sastavljen), sastoje se od dvaju ili više „jednostavnih“ materijala. Iako taj pojam ponajprije asocira na sofisticirane materijale za moderna vozila i letjelice, kompozitni materijali su svuda oko nas, a primjena im seže duboko u povijest. U nastojanju da iz dostupnih materijala izvuku što više, ljudi su ih kombinirali da bi dobili novi materijal koji bi sjedinio poželjna svojstva svojih sastavnica (komponenata) ili ih čak nadilazio svojim novim svojstvima. Tako su mezopotamski graditelji glinu za suncem sušene opeke miješali sa slamom, koja je prvo poznato ojačavalo za kompozitne materijale. Čamci pleteni od trstike premazivani su katranom radi vodonepropusnosti, a stoljećima kasnije tkanina je impregnirana lanenim uljem za kabanice i jedrilje (voštano platno). No sam naziv „kompozitni materijali“ mnogo je novijega datuma i u početku se rabio samo za određenu vrstu kompozitnih materijala – sintetske duromerne smole punjene česticama i ojačane (staklenim) vlaknima ili tkaninom. Dapače, razvoj sintetskih smola tekao je usporedo s razvojem kompozitnih materijala, pošto su smole svoju najveću uporabu (osim kao adhezivi) imale upravo u proizvodnji takvih materijala, lakših od metala a izdržljivijih od drva. S vremenom se raspon kompozitnih materijala proširio i danas obuhvaća materijale svih vrsta, od polimernih preko metalnih do keramičkih, koji primjenu nalaze od kućanskih potrepština, preko osobne elektronike, vozila i sportske opreme do vrhunske vojne, zračne i svemirske tehnike ili pak medicine i protetike.

Nisu ljudi jedini koji proizvode kompozitne materijale, priroda ih je „izumila“ davno prije čovječanstva. Tako je vuna kompozit sastavljen od snopova paralelnih vlakana u amorfnoj matici, dok je drvo sofisticirani kompozitni materijal u kojemu su amorfne umrežene molekule lignina ojačane celuloznim vlaknima u smjeru rasta. Zbog svoje ćelijaste strukture drvo također može imati nisku gustoću (do 0,5 kg/L), zato i pluta na vodi dok se ta ćelijasta struktura ne „napije“ vode i potone. Konačno, ljuštore mekušaca i rakova sastoje se od bjelančevina i polisaharida hitina ojačanih kristalima CaCO_3 . Usprkos tomu rijetko će tko za prirodne materijale reći da su kompozitni materijali – iako se u novije vrijeme razvoj umjetnih kompozitnih materijala inspirira prirodnim rješenjima (*biomimetika*).

Prema definiciji, kompozitni materijali (kraće kompoziti) sastoje se od jedne kontinuirane faze,¹ *matice*, koja obuhvaća jednu ili više diskontinuiranih faza, *punila*. U većini kompozitnih materijala matica služi da bi razdijelila i prenosila opterećenja na punila, te da zaštiti punilo od vanjskih utjecaja. Matica i punilo ne moraju pripadati različitim vrstama materijala – npr. polimerna matica može biti ojačana polimernim vlaknima, ili keramička matica kristalima druge alotropske modifikacije. Ako punila služe za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala (ponajprije čvrstoće), nazivaju se *ojačavalima*. U pravilu su to vlakna ili tkanine. Udio punila u kompozitnim materijalima obično se izražava kroz *volumni* udio, što je iznimka među sustavima u čvrstom stanju čiji se sastav obično izražava u masenim udjelima.

Da bi materijal bio kompozitni, granica između kontinuirane i diskontinuirane faze mora biti jasno izražena, tj. vidljiva (makroskopski ili mikroskopski). Dakle, materijali u kojima nije moguće uočiti granicu faza ne svrstavaju se u kompozitne materijale, iako se dobivaju iz različitih materijala. Takvi su materijali slitine (jednofazni materijali sastavljeni od dvaju ili više (ne)metala), homogene polimerne mješavine, organsko-anorganski hibridni materijali (bez vidljive granice između organske i anorganske faze) itd. Ipak, ne ubrajaju se svi višefazni materijali s jasnom granicom kontinuirane i diskontinuirane faze u kompozitne materijale: izričita su iznimka *pljene*, u kojima je diskontinuirana faza plin (često zrak), no u ovim skriptama ćemo ipak obraditi i njih. Neki pak materijali u potpunosti odgovaraju definiciji, ali kako su stariji od naziva kompozitni materijali rijetko se svrstavaju u njih. Izvrstan je primjer najrasprostranjeniji od svih umjetnih materijala: beton, kompozit sastavljen od cementne matice punjene pijeskom i šljunkom (tzv. agregatom). Uz bok betonu može se spomenuti i asfalt za ceste, gdje je matica bitumen punjen agregatom. U oba slučaja matica djeluje kao vezivo, a najveći volumni udio u gotovu materijalu ima punilo, tj. agregat. Tu su i prirodni materijali, kao što su već spomenuto drvo i životinjske ljuštire. Konačno, razne vrste sofisticiranih višefaznih materijala specifičnih struktura i građe, koji se proizvode za elektroničke sklopove, osjetila (senzore) i druge elektroničke naprave, rijetko kad se svrstavaju u kompozitne materijale iako mogu odgovarati definiciji

¹ Faza je homogeni dio sustava koji ima ujednačena fizikalna i kemijska svojstva. Ako u sustavu postoji više od jedne faze, svaka od njih ima različita svojstva. Na granici koja odvaja dvije faze dolazi do diskontinuirane i nagle promjene fizikalnih ili kemijskih svojstava. Faza je kontinuirana ako se kroz sve njezine dijelove može proći bez prelaženja u drugu fazu, a diskontinuirana ako su neki njezini dijelovi u potpunosti odvojeni od ostataka faze drugom fazom.

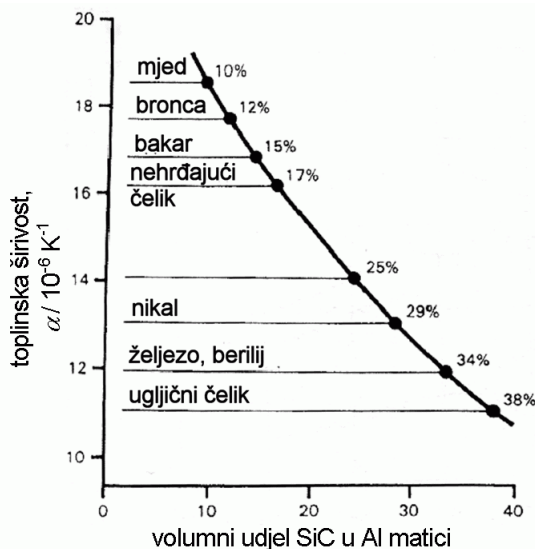
Kompozitni materijali mogu se dijeliti prema različitim kriterijima: dimenzijama pojedinih faza, vrsti matice i punila, namjeni... Kako se u literaturi najčešće rabi podjela prema materijalu matice, ona će se primijeniti i u ovom kolegiju, te će se govoriti o kompozitima s polimernom, metalnom i keramičkom maticom, kraće (ali i manje precizno) polimernim, metalnim i keramičkim kompozitima. U početku su polimerne matice bile isključivo *duromerne*, tj. očvrsnute smole (epoksidna, poliesterska), ali od polovice 1980-ih sve više se razvijaju i primjenjuju kompoziti s *plastomernim* maticama. Metalne matice najčešće su aluminijske ili titanijske, dok su keramičke korundne ili od cirkonijeva oksida. Prema vrsti punila najčešće se izdvajaju vlaknima ojačani kompoziti. Jednostavnosti radi, u tekstu će se kao istoznačnice rabiti izrazi „kompozit“ i „kompozitni materijal“, iako ima kompozita koji nisu materijali – npr. kompozitne sendvič-strukture, bez matice koja bi ih sjedinila u materijal.

Dodatna literatura:

Hans-Georg Elias, Mega Molecules, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 1985.

1. Osnove kompozitnih materijala

Kompozitni materijali, bez obzira na svoju strukturu i sastav, proizvode se da bi se poboljšala ili uskladila postojeća svojstva materijala, te da bi se postigla nova svojstva kakva pojedina sastavnica ne posjeduje. Tako se dodavanjem punila može povećati žilavost, čvrstoća ili otpornost na habanje materijala matice, ili pak smanjiti njezina propusnost za plinove ili kapljevine, što je posebno poželjno za ambalažne materijale za hranu (boce, folije). Promjenom udjela punila može se kontinuirano mijenjati određeno svojstvo kompozitnoga materijala da bi se postigla vrijednost jednaka svojstvu nekoga drugog materijala (slika 1.1). Konačno, promjenom dimenzija faza mogu se postići potpuno nova svojstva, npr. iz krutih materijala mogu se dobiti žilavi kompoziti zahvaljujući smanjenju veličine faznih područja. Matica, iako kontinuirana faza koja obuhvaća odvojene čestice ili vlakna punila, ne mora biti i osnovni materijal, tj. ne mora imati većinski volumni udio i ne mora davati osnovna svojstva kompozitnom materijalu. U kompozitima ojačanim vlaknima, npr., vlakna čine većinu volumena materijala i daju mu dobra mehanička svojstva, dok matica prvenstveno povezuje vlakna te prenosi i raspodjeljuje opterećenje među njima.



Slika 1.1. Prilagođavanje toplinske širivosti aluminija dodavanjem SiC punila da bi se izjednačila s širivosti drugih metala

Za procjenu svojstava kompozitnih materijala može se poslužiti jednostavnim pravilom miješanja, kako je ilustrirano na primjeru gustoće (oznake su iz engleskog, m = matica (*matrix*), f = punilo ili vlakno (*filler, fiber*), c = kompozit (*composite*)).

$$m_c = m_m + m_f \quad (1.1)$$

$$\rho_c V_c = \rho_m V_m + \rho_f V_f \quad (1.2)$$

$$\rho_c = \rho_m \varphi_m + \rho_f \varphi_f \quad (1.3)$$

Generalizacijom iz toga dolazimo do općenitog izraza koji može poslužiti za procjenu svojstva kompozitnog materijala:

$$X_c = X_m \varphi_m + X_f \varphi_f \quad (1.4)$$

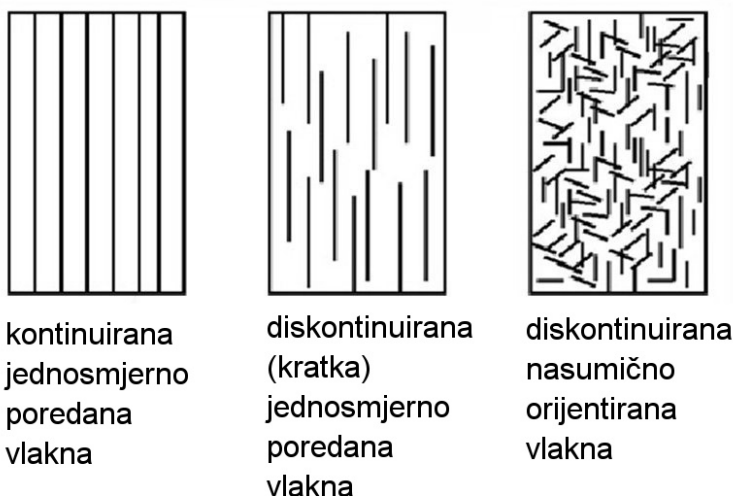
Već je spomenuto da se neka punila nazivaju i ojačavalima, a razlika između „običnih“ punila i ojačavala obično se definira preko njihovih oblika. Tako punila (čestice minerala, metala, čađe, staklene kuglice...) imaju podjednake sve tri dimenzije, dok su ojačavala izdužena oblika (najčešće vlakna). To se može iskazati omjerom duljine i promjera, L/D ; za punila taj je omjer otprilike jedan, a za ojačavala mnogo veći od jedan. Uz vlakna se kao ojačavalo javljaju i *viskeri*, igličasti monokristali, koji se ponajprije rabe u kompozitima s metalnom ili keramičkom maticom. Čestice također mogu služiti kao ojačavala, tako da treba voditi računa kad se taj naziv rabi za opisivanje dimenzija punila ($L/D \gg 1$), a kad za njegovu ulogu u materijalu.



Slika 1.2. Vlakna i tkanine

Kompoziti ojačani česticama obično se proizvode da bi se povećao modul elastičnosti (tj. čvrstoća) i smanjila rastezljivost materijala matice, te smanjila njezina propusnost za plinove i kapljevine. Primjerice, automobilska guma kompozitni je materijal elastomerne (gumene) matice punjene česticama čađe. I beton se može smatrati kompozitnim materijalom punjenim česticama pijeska i komadima šljunka. Ponekad je glavna uloga punila jednostavno sniziti konačnu cijenu materijala: tako se vrlo jeftino punilo (tzv. *ekstender*, npr. kreda ili čađa) dodaje razmjerno skupoj matici u što većem udjelu dok se njezina uporabna svojstva zadržavaju u granicama prihvatljivosti.

Tehnološki važniji su kompoziti ojačani vlaknima, u kojima matica uglavnom služi samo kao poveznica i za prenošenje naprezanja među vlaknima, dok su vlakna glavni nosivi dio materijala (nose 70 – 90 % opterećenja). Takvi materijali imaju poboljšanu čvrstoću i modul u usporedbi s materijalom matice, a često se čuje da su takvi kompozitni materijali čvršći od čelika. Ako se pogleda čista vrijednost modula ili čvrstoće, to obično nije točno, no kad se uspoređuju *specifični* modul, E / ρ ili *specifična* čvrstoća, σ / ρ , kompozitni materijali tu imaju prednost zbog svoje manje gustoće, odnosno mase potrebne da se podnese jednako opterećenje.



Slika 1.3. Razdioba i vrsta vlakana u kompozitima ojačanim vlaknima

Za ojačanje u kompozitima rabe se vlakna različitih materijala: metalna, keramička, staklena, ugljična, polietilenska (Spectra), aramidna (Kevlar) ili biljna vlakna. Dominiraju staklena i ugljična vlakna, a zbog sve

većeg prodora kompozitnih materijala u automobilsku industriju njihova proizvodnja raste godišnje od 5 % za staklena do 10 % za ugljična vlakna. Zbog potrebe orijentiranja vlakana tijekom proizvodnje, postupci proizvodnje kompozitnih materijala ojačanih vlaknima složeniji su nego kod kompozita ojačanih česticama, pa su takvi materijali i razmjerno skupi. Polimeri ojačani vlaknima stoga često dolaze u obliku *preprega*, tj. prethodno impregniranih vlakana ili tkanine, što olakšava kasniju preradbu materijala. Orijehtacija, volumni udio i razdioba (usmjerenost) vlakana imaju znatan utjecaj na svojstva kompozita. Tako vlakna mogu biti poredana jednosmjerno i pritom biti kontinuirana ili diskontinuirana (kratka), ili pak mogu biti slučajno orijentirana u matici (isključivo kratka vlakna), kako je prikazano na slici 1.3.

Utjecaj orijentacije vlakana na mehanička svojstva kompozita posljedica je anizotropije, tj. ovisnosti o smjeru mjerenja, u modulu elastičnosti vlakana. Vlakna imaju visok modul elastičnosti uzduž svoje osi, a nizak u smjeru okomitom na os. Ta se anizotropija prenosi na cijeli kompozitni materijal ako su vlakna u njemu paralelno orijentirana. Tako za modul mjeren u smjeru osi vlakana (longitudinalni modul kompozita) vrijedi (oznake jednake kao u jedn. 1.1):

$$E_c = E_m \cdot \varphi_m + E_f \cdot \varphi_f \quad (1.5)$$

a za modul mjeren poprečno na smjer osi vlakana (transverzalni modul kompozita):

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\varphi_f}{E_f} + \frac{\varphi_m}{E_m}; \quad E_c = \frac{E_m \cdot E_f}{E_f \cdot \varphi_m + E_m \cdot \varphi_f} \quad (1.6)$$

S obzirom da vrijedi:

$$\varphi_m = 1 - \varphi_f \quad (1.7)$$

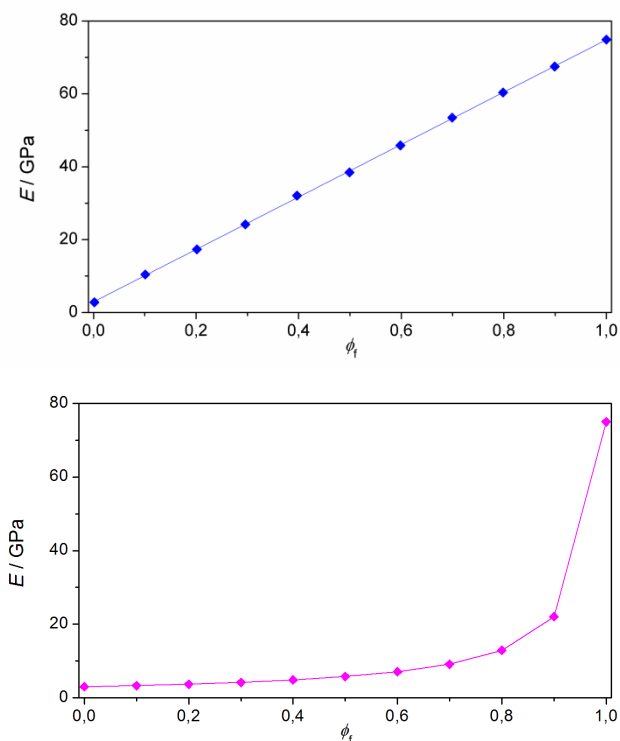
za longitudinalni modul kompozita dobiva se linearna ovisnost o udjelu vlakana:

$$E_c = E_m + (E_f - E_m) \cdot \varphi_f \quad (1.8)$$

dok se za transverzalni dobiva složenija ovisnost:

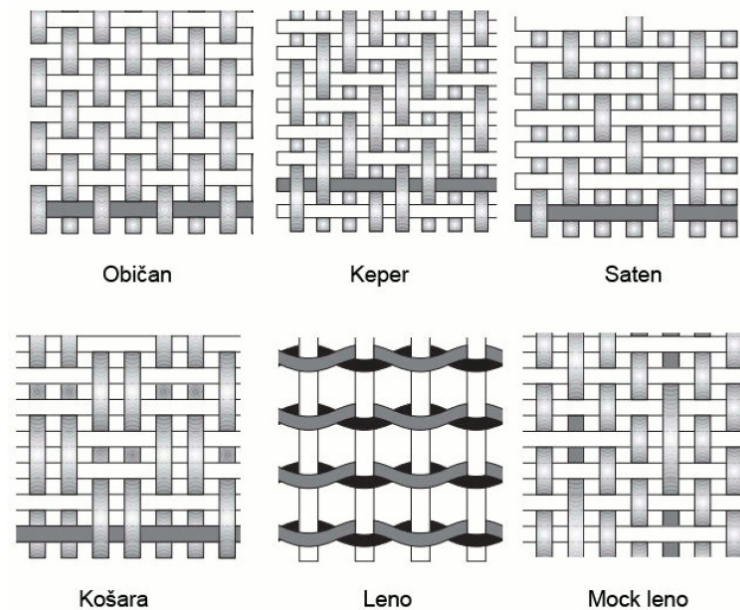
$$E_c = \frac{E_m \cdot E_f}{E_f + (E_m - E_f) \cdot \varphi_f} \quad (1.9)$$

Obje ovisnosti grafički su prikazane na slici 1.4. Takve analize obično daju gornju i donju granicu procjene modula kompozita te služe kao provjera valjanosti drugih modela procjene svojstava kompozita. Rezultati su valjani samo za male udjele punila, s obzirom na to da zanemaruju sve mehaničke interakcije susjednih čestica/vlakana, kao i fizikalno-kemijska međudjelovanja faza. Pravilom miješanja dobro se može procijeniti modul kompozita ojačanog vlaknima, ali kod čestica postoje dodatne vrste naprežanja na granicama faza što znatnije komplicira procjenu.



Slika 1.4. Ovisnost longitudinalnog (gore) i transverznog (dolje) modula čvrstoće o volumnom udjelu vlakana, za kompozitni materijal na osnovi poliestera ojačanog staklenim vlaknima

Kontinuirana vlakna također mogu biti usmjerena u više smjerova – najčešće u tkaninama (gdje su vlakna isprepletana u dva okomita smjera). U proizvodnji kompozitnih materijala primjenjuju se različita tkanja (slika 1.5). Obično tkanje im najslabija mehanička svojstva zbog izrazite savijenosti vlakana. Satensko tkanje je podatnije i prikladno za izradu zakrivljenih oblika, ali asimetričnost i manja postojanost pri rukovanju otežavaju preradu.



Slika 1.5. Ovisnost longitudinalnog (gore) i transverznog (dolje) modula čvrstoće o volumnom udjelu vlakana, za kompozitni materijal na osnovi poliestera ojačanog staklenim vlaknima

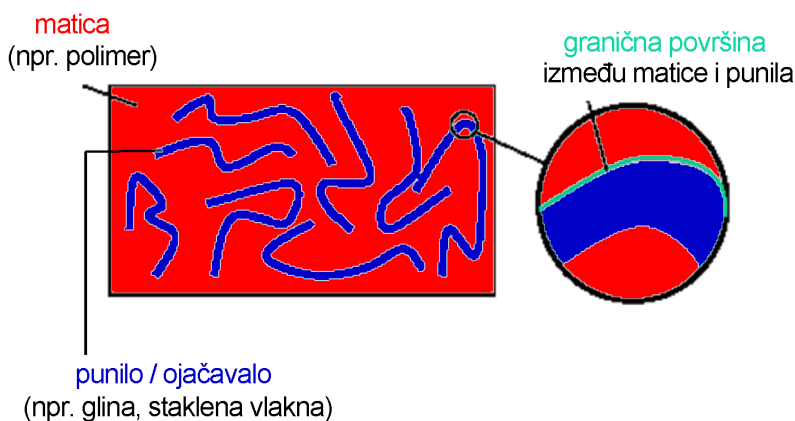
Šivane tkanine sastoje se od jednog ili više slojeva vlakana koji su međusobno povezani prošivanjem, što omogućuje kombinaciju vlakana različitih orijentacija i sastava. Takve tkanine imaju bolja mehanička svojstva zato što nema savijanja ni međusobnih ispreplitanja vlakana, pa time ni lokalnih točaka naprezanja na vlaknima. S druge strane, proizvodnja im je skuplja, složenija i sporija nego kod klasičnih tkanina.

Postoje i strukture u kojima su vlakna usmjerena u tri ili više smjerova, dajući kompozit izotropnih svojstava. Takve konstrukcije su ipak znatno tehnički zahtjevnije za proizvodnju, pa time i znatno skuplje.

Kako bi se iskoristile prednosti različitih vrsta vlakana, tkanine mogu biti i hibridne, tj. sastavljene od dviju ili više vrsta vlakana (npr. ugljična vlakna daju visoki modul i manju gustoću dok staklena daju nižu cijenu i bolju pritisnu čvrstoću). Na slici 1.2 prikazana je hibridna tkanina sastavljena od ugljičnih i aramidnih vlakana.

Oblik punila određuje maksimalni volumni udio punila, φ_{max} koji se može dodati kompozitnom materijalu (za slučajni raspored čestica punila). On je najveći za kuglasta punila i smanjuje se s porastom anizotropije čestica, tj. L/D omjera. Uz oblik punila, φ_{max} ovisi i o načinu slaganja čestica, njihovoj polidisperznosti (različiti promjeri čestica omogućuju njihovo gušće

slaganje), svojstvima granične površine, dobrom kvašenju odnosno prodiranju matice oko punila i sl. Osim udjela punila, svojstva kompozitnih materijala određena su i stupnjem dispergiranosti punila u matici, te homogenošću raspodjele punila unutar matice. Raspodjela većinom treba biti homogena, tj. da svaki dio materijala sadrži jednaki udio punila, iako ima iznimaka kod kojih je poželjno da pojedini dijelovi kompozita budu dodatno ojačani ili modificirani punilom. No punilo u svakom slučaju mora biti dobro dispergirano, tj. razdvojeno u stabilne pojedinačne čestice a ne aglomerirano.



Slika 1.6. Granična površina u kompozitnom materijalu

Osim vrste i oblika matice i punila, za kompozitni materijal važna je i granična površina između tih dviju faza. Mehanička svojstva kompozita odraz su međudjelovanja faza od kojih se sastoji, a sva međudjelovanja događaju se na graničnoj površini. Tako u kompozitima ojačanim vlaknima upravo granična površina, tj. veza između vlakna i matice omogućuje *prijenos naprezanja* (opterećenja) i dobra mehanička svojstva takvih kompozita. Fizikalna i mehanička svojstva granične površine su jedinstvena i razlikuju se od svojstava bilo matice bilo vlakana. Za graničnu površinu drži se da je *beskonačno tanka* (tj. debljina ili volumen jednaki su nuli).

Za dani volumni udio ojačavala ukupna međufazna površina raste kako se promjer vlakana ili veličina čestica smanjuje, što posebno dolazi do izražaja kod nanokompozita. Također, za dani promjer i volumni udio ojačavala, kompozit punjen česticama ima veću međufaznu površinu od kompozita ojačanoga vlaknima. To se može i matematički dokazati na primjeru kompozitne ploče dimenzija l , w , b (duljina, širina i visina) koja sadržava N kontinuiranih jednosmjerno poredanih vlakana ili N kuglastih čestica promjera d . U slučaju vlakana, njihov udio jest:

$$\varphi_f = \frac{\text{volumen vlakana}}{\text{volumen kompozita}} = \frac{N(d/2)^2 \pi \cdot l}{l \cdot w \cdot h} = \frac{N \cdot d^2 \pi}{4 \cdot w \cdot h} \quad (1.10)$$

a međufazna površina:

$$I_A = N \cdot d \cdot \pi \cdot l \quad (1.11)$$

Kombiniranjem tih dvaju izraza dobije se:

$$\frac{I_A}{\varphi_f} = \frac{N \cdot d \cdot \pi \cdot l}{\frac{N \cdot d^2 \pi}{4 \cdot w \cdot h}} = \frac{4 \cdot w \cdot h \cdot l}{d} \quad (1.12)$$

Uz pretpostavku da je volumen kompozita 1 m^3 i da je volumni udio vlakana 0,25:

$$I_A / \text{m}^2 = \frac{1}{d / \text{m}} \quad (1.13)$$

Za kompozit punjen česticama (*particle*):

$$\varphi_p = \frac{\text{volumen čestica}}{\text{volumen kompozita}} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \pi}{l \cdot w \cdot h} = \frac{N \cdot \frac{d^3}{6} \cdot \pi}{l \cdot w \cdot h} \quad (1.14)$$

$$I_A = N \cdot 4 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi = N \cdot d^2 \cdot \pi \quad (1.15)$$

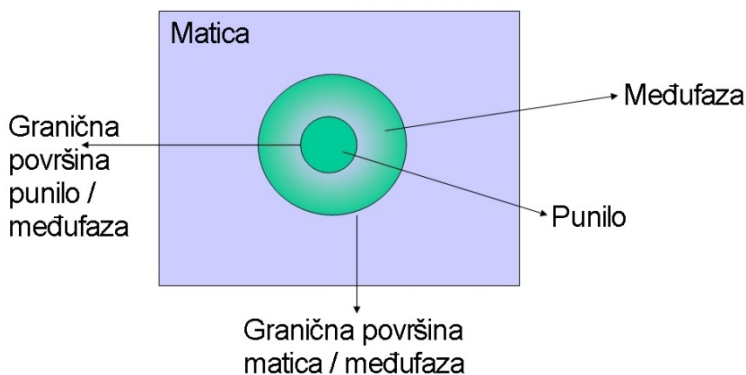
$$\frac{I_A}{\varphi_p} = \frac{N \cdot d^2 \cdot \pi}{N \cdot \frac{d^3}{6 \cdot l \cdot w \cdot h} \pi} = \frac{6 \cdot l \cdot w \cdot h}{d} \quad (1.16)$$

Uz istu pretpostavku o ukupnom volumenu kompozita i volumnom udjelu čestica od 0,25:

$$I_A / \text{m}^2 = \frac{1,5}{d / \text{m}} \quad (1.17)$$

Ako postoje međudjelovanja matrice i punila, utjecaj punila zahvaća određeni volumen matrice koji tako mijenja svojstva u usporedbi s čistom maticom. U tom slučaju ne govori se o dvodimenzijskoj graničnoj površini (engl. *interface*), već o trodimenzijском području, međufazi (engl. *interphase*).

Međufaza zahvaća volumen od mjesta na kojem se lokalna svojstva punila počinju mijenjati u odnosu na svojstva punila u masi, preko granične površine do dijela matice gdje su lokalna svojstva jednaka svojstvima u masi matice. U početku je teorijski uvedena radi lakšeg modeliranja ponašanja materijala, da bi na kraju bila i eksperimentalno potvrđena. Debljina međufaze je u rasponu 2 – 50 nm.



Slika 1.7. Shematski prikaz međufaze i graničnih površina u kompozitnom materijalu

Za razumijevanje svojstva graničnih površina bitan je pojam kvašenja punila maticom. Kvašenje opisuje stupanj kontakta kapljevine s površinom čvrste tvari, a kvantificira se preko ravnotežnoga kontaktnoga kuta. Kontaktni kut, θ , povezuje se s površinskim svojstvima *Youngovom* *jednadžbom*:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (1.18)$$

gdje je γ_{SG} površinska energija čvrste tvari, γ_{LG} površinska energija kapljevine a γ_{SL} energija na graničnoj površini čvrste tvari i kapljevine. Uglavnom je poželjno postići dobro kvašenje, tj. dobar kontakt između matice i punila, jer se time postiže najveće djelovanje punila na maticu ili obratno. No ponekad će biti poželjno imati slabo kvašenje ili slab kontakt između matice i punila.

Youngova jednadžba vrijedi za idealne, savršeno glatke površine i stanje ravnoteže između dvije faze u kontaktu. Kako u stvarnosti savršeno glatke površine ne postoje (pogotovo ne u kompozitnim materijalima), kod mjerenja kontaktnoga kuta na hrapavoj površini rabi se *Wenzelov kut*:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_Y \quad (1.19)$$

gdje je r omjer stvarno kvašene i prividno kvašene površine, koji se može odrediti jedino empirijski. Kvašenje je osjetljivo i na kemijske i strukturne nehomogenosti krutih površina: npr. zbog oksidacije na površini nastaju nehomogeno raspoređene hidroksilne skupine, pa prema tome i kontaktni kut varira ovisno o mjestu, tj. kemijskom sastavu toga dijela površine. Konačno, ne smije se zaboraviti da se kontaktni kut mjeri (najčešće) pri sobnoj temperaturi, a da međufaza većinom nastaje pri povišenoj temperaturi!

Tablica 1.1. Usporedba površinskih energija i kvašenja nekih uobičajenih matrica i ojačavača

Površinska napetost kapljevine $\gamma_{SG} / \text{mJ m}^{-2}$	Površinska energija vlakana $\gamma_{LG} / \text{mJ m}^{-2}$	Kvašenje
Epoksidna smola 43	Staklena vlakna 560	Dobro kvašenje (osim za vrlo viskozne smole)**
	Ugljična vlakna 70*	
Poliesterska smola 35	Polietilenska vlakna 31	Slabo kvašenje (osim za posebno obrađenu površinu vlakana)

* uz razmjerno nisku površinsku energiju, ugljična vlakna imaju vrlo glatku površinu što dodatno otežava dobro prijanjanje matice

** viskoznost predstavlja kinetičku smetnju dobrom prodiranju između čestica punila ili vlakana

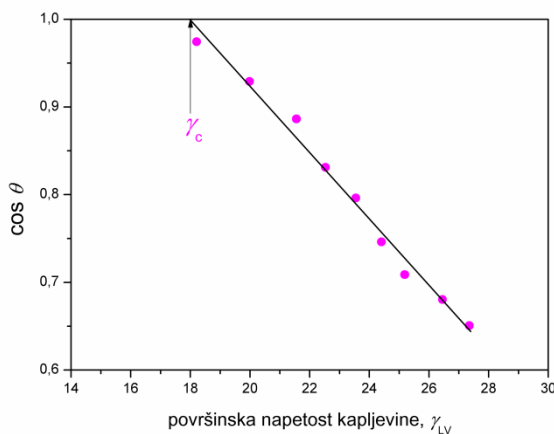
Da bi se postiglo potpuno kvašenje, tj. najbolji kontakt između faza, kontaktni kut treba biti jednak nuli (tad se kapljčina potpuno razlije po površini čvrste tvari). Iz jednadžbe (1.18):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.20)$$

dakle smanjenje kontaktnoga kuta (odnosno povećanje njegova kosinusa) postiže se povećanjem γ_{SG} odgovarajućim tretmanom površine čvrste tvari te smanjenjem γ_{SL} i γ_{LG} dodavanjem površinski aktivnih tvari kapljevine. No time se zapravo modificira materijal matrice što može negativno utjecati na ostala svojstva kompozitnoga materijala, stoga se kvašenje većinom poboljšava isključivo modifikacijom površine punila. U tablici 1.1. dani su primjeri kako površinske energije matrice i punila utječu na kvašenje. Može se vidjeti da zbog svoje male površinske napetosti polimeri dobro kvase većinu punila. Kod kompozita s metalnom maticom teško je postići dobro

kvašenje, jer metali imaju veliku površinsku napetost, pa slabo kvase većinu punila.

Kao mjerilo kvašenja punila maticom može poslužiti *kritična površinska napetost čvrste tvari*, γ_C . Pretpostavlja se da će svaka kapljevinu kojoj je površinska napetost manja od kritične površinske napetosti čvrste tvari kvasiti njezinu površinu. Kritična površinska napetost procjenjuje se mjerenjem kontaktnoga kuta homolognoga niza kapljevina (kapljevine sličnoga sastava kojima se postupno mijenja površinska napetost). Dobije se tzv. Zismanov graf, linearna ovisnost kosinusa kontaktnoga kuta o površinskoj napetosti tih kapljevina. Kritična površinska napetost dobiva se ekstrapolacijom pravca do točke za koju je $\cos\theta$ jednak jedinici (slika 1.8). Izbor ispitnih kapljevina utječe na rezultat, tako da se mogu dobiti različite vrijednosti γ_C ovisno o tome je li riječ o polarnim, nepolarnim ili kapljevina s vodikovim vezama. Usprkos tim nedostacima, kritična površinska napetost korisna je mjera površinske energije materijala.



Slika 1.8. Zismanov graf za homologni niz kapljevina

Kvašenje je uvjet za adheziju, tj. prisno prijanjanje površina dviju faza (matice i punila). Adhezija se može kvantificirati radom potrebnim za razdvajanje dviju faza na graničnoj površini, koji je maksimalan kad je kontaktni kut jednak nuli:

$$W_A = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} (1 + \cos \theta) \quad (1.21)$$

Poželjno je da rad razdvajanja bude velik kako kompozit ne bi popustio na granici faza, ali kad taj rad pređe određenu vrijednost kompozit mjesto na granici faza popušta u matici ili punilu. Stoga povećanje rada razdvajanja iznad te granice ne pridonosi mehaničkim svojstvima kompozita.

Dobro kvašenje preduvjet je i dobre *disperzije* čestica punila u matici – da bi matica mogla dobro obuhvatiti česticu, mora kvasiti njezinu površinu. Poboljšanje disperzije punila je i glavni razlog modificiranja njihove površine. Disperzija čestica je dobra ako su pojedine čestice razdvojene i u potpunosti obavijene maticom. To podrazumijeva veliku graničnu površinu između dviju faza i malu energiju na graničnoj površini (dobro kvašenje i adhezija). Loša disperzija rezultira *aglomeracijom* čestica, čime se ne samo smanjuje ukupna površina dodira između matice i punila, nego su i nastali aglomerati mehanički mnogo slabiji od pojedinih čestica punila i postaju mjesta popuštanja ili pucanja kompozitnoga materijala. Stoga je za izradbu kvalitetnih kompozita nužno postići dobru disperziju punila.

Slabo kvašenje također nepovoljno utječe na preradbu kompozita s ojačavalcima visokoga L/D omjera. Naime, vlakna prilikom umješavanja u maticu često dolaze međusobno u dodir zbog lošega kvašenja i lome se zbog trenja. To rezultira smanjenjem L/D omjera prije nego što se postigne željeni stupanj disperzije vlakana u matici, a time je i slabije ojačavajuće djelovanje vlakana na maticu.

Najjača adhezija postiže se stvaranjem kovalentnih veza na graničnoj površini između faza, što se može postići modifikacijom površine ili uporabom sredstava za spajanje. No i hrapavost ili poroznost površine može pridonijeti adheziji, pošto veća realna površina daje veću mogućnost kontakta između matice i punila. Ako kapljevita matica dobro proдре u neravnine i pukotine na površini, riječ je o *mehaničkoj* adheziji kod koje dolazi do „ispreplitanja faza“ (engl. *interlocking effect*). Ako su faze dobro isprepletene, to će kompenzirati slabi rad adhezije na granici faza. Naime, zbog isprepletenosti faze se ne mogu razdvojiti a da ne dođe do popuštanja ili pucanja *unutar* jedne od faza, čime se postiže isti učinak kao i kad je rad adhezije velik. Tako se radi postizanja mehaničke adhezije može dodatno modificirati površina punila da bi bila hrapavija. No zbog kapilarnih sila teško je utjerati kapljevitu maticu u sitne pore: metalnu talinu zbog njezine velike površinske napetosti, smolu zbog viskoznosti. To zahtijeva visoke temperature i tlakove prilikom proizvodnje, koji ne samo da poskupljuju postupak, nego mogu i štetiti materijalu punila ili matice. Ako pak utiskivanje matice u neravnine površine punila nije uspješno, na graničnoj površini faza zaostaju mjehurići zraka koji postaju mjesto konačnoga popuštanja kompozita.

Čak i naizgled vrlo glatke površine sadržavaju udubine ili pukotine reda veličine 10 – 100 nm u kojima se koncentriraju naprezanja. Radi

smanjenja koncentriranja naprezanja, pukotine se nastoji ispuniti kapljevitom maticom primjenom tlaka tijekom preradbe kompozita. Ali prema Poiseuilleovoj jednadžbi za tečenje u kapilari, da bi se ispunile mikropukotine te veličine potrebno je vrijeme mnogostruko dulje od uobičajenoga trajanja preradbe:

$$\dot{V} = \frac{r^4 \pi P}{8 \eta l} \quad (1.22)$$

gdje je \dot{V} volumna brzina tečenja, r polumjer kapilare, P tlak, η viskoznost a l duljina kapilare. Stoga je nemoguće ispuniti sve pukotine, a u zaostalima će se koncentrirati naprezanja i doći do popuštanja kompozitnoga materijala.

Dodatna literatura:

Pericles S. Theocaris, The Mesophase Concept in Mesophase, Vol. 11 Polymers – Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1987.

2. Građa i svojstva polimernih materijala

Iznimna svojstva polimernih materijala posljedica su njihove makromolekulne građe, te ne ovise samo o kemijskom sastavu ponavljajućih jedinica, već i o njihovu broju (tj. molekulskoj masi polimera) i načinu na koji su povezane u polimernoj molekuli, tj. makromolekuli² (linearne, granate, umrežene, trodimenzijske). Osnovna podjela polimera na plastomere, duromere i elastomere odražava upravo način povezivanja ponavljajućih jedinica, tj. njihovu makromolekulnu strukturu. Pritom se plastomeri redovito sastoje od pojedinačnih linearnih ili granatih makromolekula, elastomeri od makromolekula povezanih (umreženih) kovalentnim mostovima, dok se duromeri najbolje mogu okarakterizirati kao trodimenzijske kovalentno povezane mreže polimernih segmenata u kojima nije moguće izdvojiti pojedinačne makromolekule.

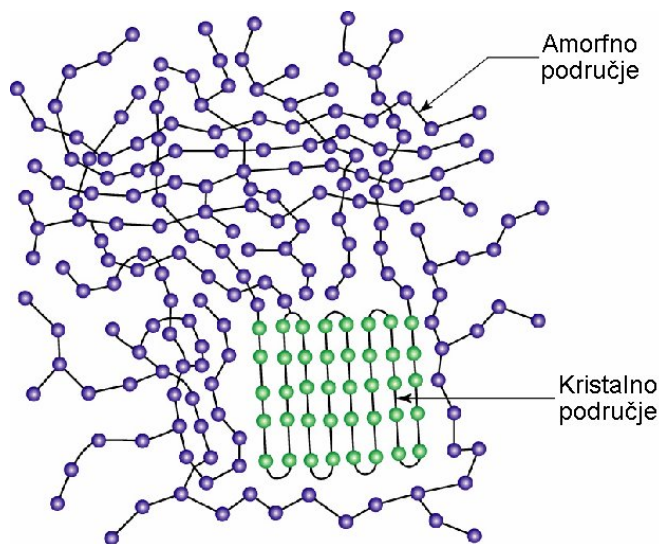
Makromolekule koji imaju dvostruke veze u lancu ili glomazne bočne skupine nefleksibilne su, pošto segmenti molekula ne mogu rotirati oko dvostruke veze, a bočne skupine izazivaju steričke (prostorne) smetnje koje također smanjuju slobodu gibanja molekule. Smanjena pokretljivost molekula za posljedicu ima veću krutost (tj. modul) čvrstoga polimera ali i veću viskoznost polimerne taline, što znači da bolje ponašanje materijala pri uporabi znači i njegovu težu preradbu.

Svojstva polimera također uvelike ovise o molekulskoj masi i njezinoj razdiobi. Dulji lanci polimera viših molekulskih masa jače se međusobno isprepliću (jednostavno iz statističkih razloga, jednako kao što se dulji konci više zapletu od kratkih). Veća isprepletenost ograničava pokretljivost makromolekula, što ponovo za posljedicu ima veću krutost polimera u čvrstom stanju i veću viskoznost taline. S porastom duljine makromolekulnoga lanca rastu i međumolekulne sile, koje su posljedica brojnih sekundarnih veza (van der Waalsovih, vodikovih, polarnih) između susjednih lanaca. Zbog tih sekundarnih međumolekulnih veza plastomerni materijali se u čvrstom stanju ponašaju kao da su umreženi i imaju dobra mehanička svojstva, ali se za razliku od stvarno umreženih duromera mogu prerađivati taljenjem. Naime, sekundarne veze su u pravilu za red veličine slabije od kovalentnih veza u lancu i lakše se kidaju. Tako zagrijavanjem veze popuštaju i plastomeri se tale, a hlađenjem se veze ponovo

² Prema definiciji IUPAC-a, polimer je materijal, makromolekula je molekula od kakvih je polimer građen.

uspostavljaju i talina se skrućuje. Jačina veza ne ovisi samo o energiji potrebnoj za kidanje veze (oko 300 kJ/mol za kovalentnu vezu, a oko 4 kJ/mol za fizikalnu), nego i o broju veza. Zato brojna slaba fizikalna međudjelovanja uzduž dugog polimernog lanca svojom brojnošću mogu i nadjačati kovalentnu vezu samog polimernog lanca, te stoga čvrsti plastomeri imaju dobra mehanička svojstva, katkad usporediva s onima umreženih duromera u kojima su polimerni segmenti međusobno povezani kovalentnim vezama.

Dok su makromolekule u talini pokretljive i stalno se međusobno izmjenjuju, kad se talina počne hladiti, njihova pokretljivost se smanjuje. Ako je hlađenje sporo, polimerni lanci i segmenti „imaju vremena“ zauzeti položaje minimalne energije, slažući se u pravilne strukture – kristalite. Polimerni lanci u pravilu ne mogu postići potpuno kristalnu strukturu, već polimerne kristalite okružuju amorfna područja. Stoga se polimeri koji kristaliziraju zovu *kristalasti* (engl. *semicrystalline*) polimeri. Veći udio kristalne faze u polimeru povećava njegovu gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost. Polimerni lanci kristalnu strukturu uglavnom tvore savijanjem u lamele, koje zatim tvore sferolite. Čak i ako cijeli volumen polimera kristalizira u sferolite, oni uvijek sadržavaju amorfnu fazu te polimer nije 100 % kristaliziran.



Slika 2.1. Kristalasti polimer

Tablica 2.1 Ovisnost gustoće polietilena o stupnju kristalnosti

	Gustoća (g/cm ³)	% kristalnosti
Polietilen niske gustoće (PE-LD)	0,910...0,925	45 – 65
Polietilen srednje gustoće (PE-MD)	0,926...0,940	65 – 75
Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	0,941...0,960	75 – 90

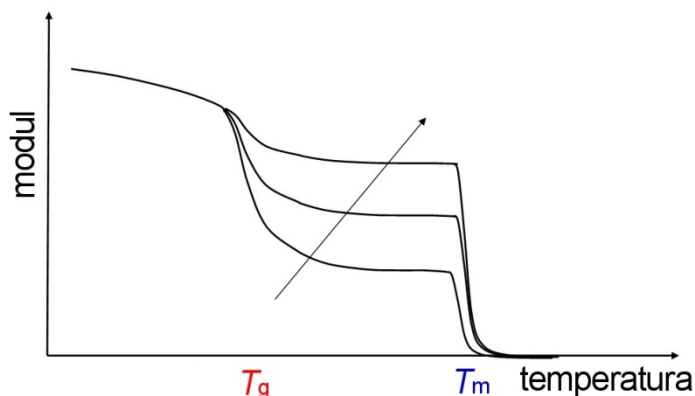
Ako se talina kristalastoga polimera naglo ohladi (engl. *quenching*), slučajni raspored molekula se „zamrzava“ i nastaje čvrsti amorfni polimer. Takva struktura zna se nazivati i pothlađenom kapljevinom zbog sličnosti strukture s talinom,³ a paralela se može povući i s anorganskim staklom. U amorfnim strukturama ne postoji pravilni prostorni raspored segmenata polimernog lanca. S obzirom da nema prostornog rasporeda reda veličine valne duljine svjetlosti, amorfni polimeri imaju stalan indeks loma u cijelome volumenu, te su stoga prozirni. Kristalasti polimeri, zbog različitog indeksa loma, difuzno raspršuju svjetlost. Specifični volumen⁴ amornog polimera obično je viši nego što bi bio u slučaju polaganog hlađenja, tako da je moguće veće naknadno stezanje materijala tijekom uporabe, pogotovo ako je izložen promjenama temperature.

Pri dovoljno niskim temperaturama amorfni polimer je u staklastom stanju: makromolekule su „zamrznute“ i one ili njihovi segmenti ne mogu se gibati. Zagrijavanjem raste energija makromolekula, segmenti se počinju koordinirano gibati i polimeri prelaze iz staklastoga u gumasto stanje. Temperatura pri kojoj dolazi do tog prijelaza naziva se *staklište*, T_g , tj. temperatura staklastoga prijelaza. Polimer u gumastom stanju je podatan, pa ga se može i obrađivati. Daljnjim zagrijavanjem pri određenoj temperaturi dolazi do gibanja čitavih molekula i prijelaza iz (čvrstog) gumastoga u viskofluidno stanje. S obzirom da polimeri pokazuju i elastično ponašanje (povrativa deformacija proporcionalna naprezanju) i viskozno ponašanje (nepovrativa deformacija, tj. *tečenje* materijala), nazivaju se *viskoelastičnim* materijalima.⁵ Kristalasti polimeri uza staklište imaju i talište (T_m), a omjer intenziteta promjena pri jednoj i drugoj temperaturi pokazatelj je omjera amorfne (staklište) i kristalne (talište) faze u polimeru (slika 2.2).

³ Još uvijek traju rasprave stručnjaka o opravdanosti takve usporedbe.

⁴ Specifični volumen jest volumen određene mase tvari, dakle obratno proporcionalan gustoći. Proporcionalan je množinskom volumenu, no kako polimeri često nemaju jedinstvenu množinsku masu, specifične veličine su jednostavnije za odrediti od množinskih.

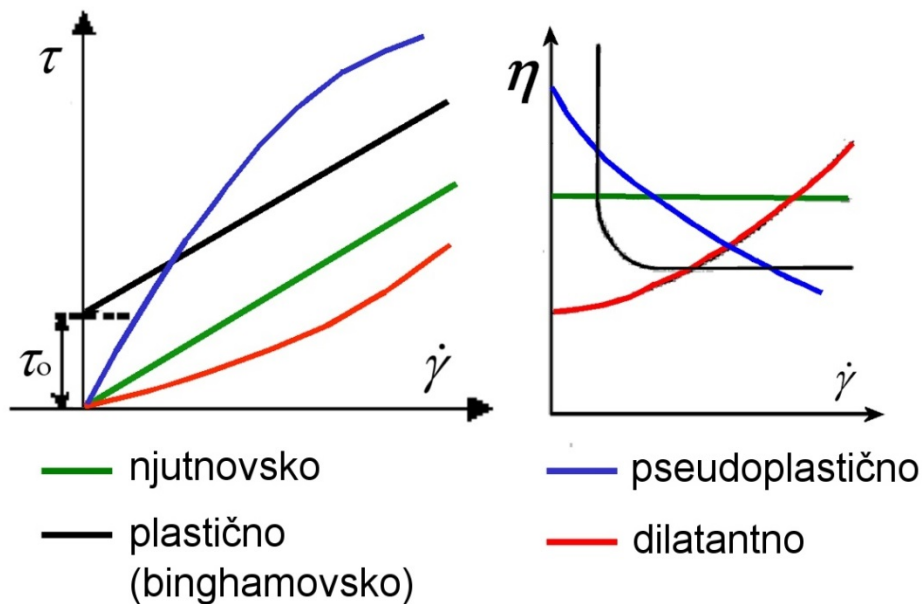
⁵ Česta je pogreška nazivati takve materijale *visoko* elastičnim, no naziv dolazi od istodobno viskoznoga i elastičnoga ponašanja materijala.



Slika 2.2. Ovisnost intenziteta staklišta i tališta o stupnju kristalnosti polimera

Staklište je važno primjensko svojstvo polimera, a prema tome i kompozita s polimernom maticom. S obzirom na to da se mehanička svojstva materijala naglo pogoršavaju u staklištu, uporabna temperatura materijala je u pravilu ispod njegovog staklišta. Pri tom trebati ima na umu da prodiranje malih molekula, poput organskih otapala, vode ili čak nekih plinova, može sniziti staklište materijala – takve tvari ponašaju se kao *plastifikatori*.

Zbog veličine molekula polimerne taline uglavnom se ne ponašaju idealno (njutnovski), već im viskoznost ovisi o smičnoj brzini. Na slici 2.3 prikazane su ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini za njutnovske i nenjutnovske kapljevine. Dilatantnim kapljevina viskoznost raste s porastom smične brzine, tj. izloženosti većem naprezanju. Primjer su vodene suspenzije kukuruznoga škroba ili pijeska, koje se „skrućuju“ kad se brzo miješaju. Dilatantni materijali interesantni su za primjenu u oklopima koji bi bili fleksibilni u normalnim uvjetima primjene, a naglo bi se „skrutnuli“ u slučaju udarca i tako zaštitili tijelo. Suprotno se ponašaju plastične i pseudoplastične kapljevine (kakve su i polimerne taline) koje treba izložiti povećanom naprezanju da počnu teći. Nakon što „poteku“ viskoznost im pada, jer se polimerni lanci raspleću tečenjem, pa se tako smanjuje „trenje“ među njima. Neke kapljevine čak pokazuju promjenu viskoznosti ovisno o vremenu djelovanja smičnoga naprezanja: reopeksne kapljevine postaju viskoznije što su dulje izložene smičnom naprezanju (npr. gipsana pasta), dok tiksotropne počinju teći duljim izlaganjem smičnom naprezanju (npr. kečap). Zbog sličnosti u ponašanju, nije rijetko brkanje dilatantnih kapljevina s reopeksnima ili pseudoplastičnih s tiksotropnima.



Slika 2.3. Reološko ponašanje kapljevine

Uz smičnu brzinu, na viskoznost utječu i različiti drugi čimbenici, a za preradbu polimernih materijala važna su tri: temperatura, udio punila i doseg reakcije umreživanja. Viskoznost svih tekućina slijedi Arrheniusov zakon i eksponencijalno se smanjuje s temperaturom. Stoga se u proizvodnji kompozitnih materijala polimerne taline ili duromerne smole nerijetko zagrijavaju radi boljega prodiranja između čestica punila. Kod pripreve kompozitnih materijala na viskoznost taline ili smole također bitno utječe udio i oblik punila. Viskoznost raste s udjelom punila, što je posebice izraženo za ojačavala velikoga L/D omjera. Ako se radi sa smolama, viskoznost je također ovisna o napredovanju reakcije polimerizacije/umreživanja. Porastom molekularne mase viskoznost raste sve dok za određeni doseg reakcije ne ode prema beskonačnosti. Taj doseg reakcije, u kojem nastaje beskonačna polimerna mreža, naziva se točkom geliranja (tzv. *gelište*).

Prema načinu preradbe i primjenskim svojstvima polimeri se često dijele na plastiku i gumu. Dok gumu tvore elastomeri, „plastični“ materijali mogu se podijeliti na plastomere i duromere. Plastomere mogu biti amorfni ili kristalasti, mogu se preoblikovati taljenjem uz neznatnu degradaciju, a pogodni su i za uporabu. Stoga su sinteza i preradba plastomera u pravilu dvije odvojene operacije: prvo se pripreve prah, granule ili filmovi koji se zatim tale i oblikuju. Duromerni polimeri nastaju iz smjese monomera, oligomera ili polimera (tzv. *smola*), uz dodatak inicijatora, katalizatora ili

umreživala⁶, pod djelovanjem topline ili ultraljubičastoga zračenja. Polimerizacijom duromera nastaje trodimenzijska mreža u kojoj su svi polimerni lanci čvrsto povezani kovalentnim vezama. Nastali materijal stoga je posebno čvrst, zbog čega se reakcija polimerizacije duromera često naziva i *očvršćivanjem*⁷ (engl. *curing*), i uvijek je amorfan. Očvršnuti duromeri ne mogu se rastaliti, a pri dovoljno visokim temperaturama dolazi do pucanja kovalentnih veza i degradacije cijeloga materijala. To znači da se jednom očvršnuti duromeri **ne mogu preoblikovati** (osim mehaničkim sredstvima – bušenje, turpijanje). Stoga se reakcija očvršćivanja odvija u kalupima koji imaju oblik konačnoga proizvoda. Pritom je važno osigurati potpunu reakciju očvršćivanja, jer smola zbog geliranja prestaje teći prije potpune konverzije u polimer. Potpunije očvršćivanje rezultira većom gustoćom umreženja, a time i većom krutosti i čvrstoćom polimera.

Duromeri uglavnom imaju bolja primjenska svojstva od plastomera. Zbog svoje umrežene strukture imaju veću čvrstoću i krutost, veću otpornost na zamor, postojanost na puzanje i toplinsku postojanost, manje toplinsko širenje i volumno stezanje. Plastomeri su pak žilaviji (žilavost i čvrstoća često su suprotstavljena svojstva) i imaju bolju kemijsku postojanost, jer za razliku od duromera nemaju funkcionalne skupine koje služe kao poveznice u lancu. Što se preradbe tiče, duromeri su lakši za preradbu zbog manje viskoznosti smole u usporedbi s polimernom talinom, što za sobom povlači manje zahtjevne kalupe, nižu temperaturu i tlakove preradbe. Plastomeri pak imaju kraće vrijeme preradbe (zato što ne treba čekati da reakcija dođe do kraja) i moguće ih je uporabiti. Zbog manje zahtjevne preradbe, prvi kompozitni materijali bili su upravo s duromernom maticom, ali u novije vrijeme težnja za skraćanjem proizvodnoga ciklusa i pritisak za što potpunijom uporabljivošću proizvoda izazvala je širenje primjene kompozita s plastomernom maticom.

⁶ Inicijator pokreće reakciju polimerizacije, u kojoj se i troši u manjim količinama. Katalizator ubrzava ili omogućuje odvijanje reakcije, ali se ne troši u njoj. Umreživalo reagira s monomerima/oligomerima, najčešće u molnom omjeru 1:1.

⁷ Kako reakcijom očvršćivanja nastaje umrežena trodimenzijska struktura, ova reakcija može se nazvati i reakcijom *umreživanja*. No pojam umreživanje može se primijeniti na svako nastajanje mreže, dok je očvršćivanje isključivo reakcija umreživanja ili polimerizacije *smole*.

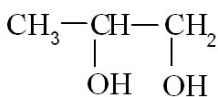
3. Duomerne i plastomerne matice kompozita

U ovom poglavlju dat će se pregled najčešćih duromernih i plastomernih matice kompozita. Kad se govori o duromernim materijalima, često se rabi izraz smole: poliesterske smole, epoksidne smole i sl. Treba voditi računa o tome da je smola *isključivo* polazna viskozna kapljevina, smjesa monomera ili oligomera koja (najčešće) u reakciji s umreživalom (tzv. dvokomponentne smole) daje umreženi, tj. očvrsnuti polimer.

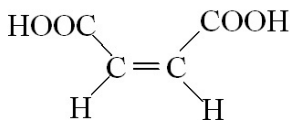
Duomerne matice

Nezasićeni poliesteri

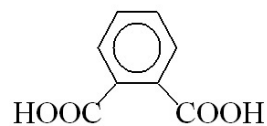
Nezasićeni poliesteri su najčešće duomerne matice zbog svoje niske cijene, prilično dobrih uporabnih svojstava i jednostavnoga postupka preradbe. Kao ojačavala poliesterske matice najčešće se rabe staklena vlakna, koja su i sama među jeftinijim ojačavalima. Riječ je, dakle, o kompozitnim materijalima za široku uporabu. Primjenjuju se u proizvodnji čamaca (fiberglas), cisterna, kupaoničke opreme, bazena...



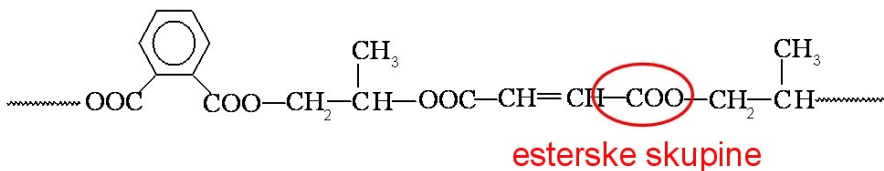
propilen-glikol



maleinska kiselina



ftalna kiselina



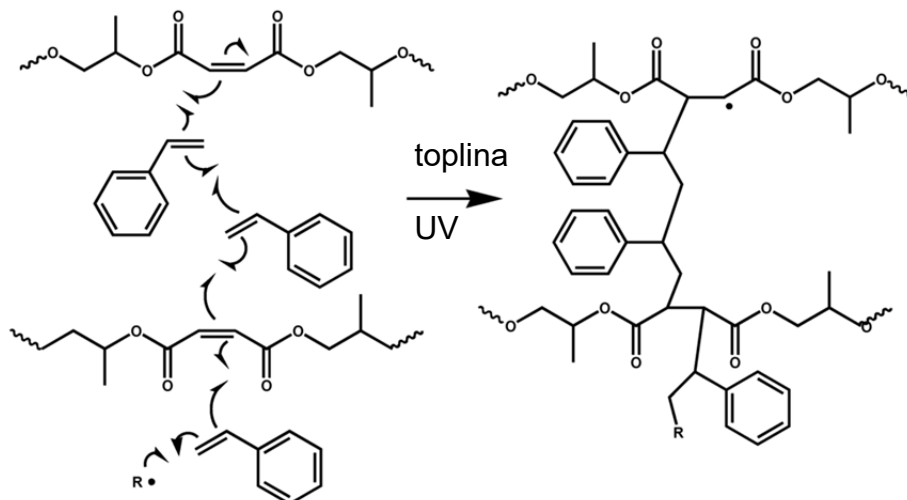
Slika 3.1. Polazni monomeri i nastali poliester

Nezasićeni poliesteri (poliesterske smole) polimeri su niske molekulske mase (1000 – 2000 Da), koji se dobivaju iz diola (propilenglikol) i smjese dviju bifunkcionalnih kiselina ili njihovih anhidrida: nezasićene (maleinske ili fumarne kiseline) i zasićene (ftalne kiseline). Reakcijom diola i bifunkcionalne kiseline nastaju poliesteri, polimeri koji u glavnom lancu sadržavaju esterske skupine. Ftalna kiselina u poliesterski lanac uvodi benzenske jezgre, koje povećavaju krutost i toplinsku otpornost gotovoga polimernog materijala. Dodatak nezasićenih kiselina polimerizacijom daje molekule koje u glavnom lancu sadržavaju i nezasićene dvostruke veze, otkud i dolazi naziv *nezasićeni poliesteri*. Nezasićenja u lancu omogućuju umreživanje poliestera radikalnom kopolimerizacijom s vinilnim monomerom, tj. monomerom koji u sebi sadrži nezasićenu (dvostruku) vezu. Kao vinilni monomer najčešće se rabi **stiren**, ali i vinil-toluen, metil-akrilat, metil-metakrilat, dialil-ftalat i slični spojevi. U novije se vrijeme stiren nastoji izbjegavati zbog moguće kancerogenosti, no alternativni vinilni monomeri su elektronegativniji od stirena, pa daju dulje homopolimerne lance kao poveznice između poliesterskih lanaca. Tako nastaje fleksibilniji i mekši materijal nego kod umreživanja stirenom. Polistirenske poveznice su zbog benzenskih jezgri ne samo kruće od zamjenskih, već i toplinski otpornije, pa se zamjenom stirena i to dobro svojstvo gubi.

Radi lakše primjene nezasićeni poliesteri dolaze kao otopine u stirenu, koji tako osim kao umreživalo služi i sniženju viskoznosti smole i lakšem impregniranju ojačavala. To je još problem kod zamjene stirena, jer zahtijeva korištenje dodatnoga nereaktivnog otapala koje zatim treba istjerati iz smole kod očvršćivanja (zagrijavanjem, možda i vakuumom) te rekuperirati.

Nezasićeni poliesteri očvršćuju pri sobnoj temperaturi uz dodatak inicijatora i katalizatora. Kao inicijatori rabe se peroksidi (cikloheksanperoksid, metil-etil-eton-peroksid) i perbenzoati, koji se pod utjecajem topline i ultraljubičastoga zračenja raspadaju na parove radikala. Dodaju se u količini 0,5 – 2,0 %, ali kod prevelikih koncentracija može doći do nekontrolirane polimerizacije i degradacije poliesterske smole. Ta pojava, da ubrzavanje reakcije može dovesti do degradacije mjesto većega stupnja umreženja, javlja se i pri polikondenzacijskom očvršćivanju, ponajprije jer je riječ o egzotermnim reakcijama. Da bi se reakcija mogla voditi pri niskoj (tj. sobnoj) temperaturi, rabe se metalni ioni (npr. Co^{2+}) kao katalizatori, a nazivaju se još i *ubrzavala*, jer služe ubrzavanju reakcije bez povišenja temperature. Umreživanjem pri sobnoj temperaturi izbjegava se uporaba peći, što je posebice praktično kod izradbe većih proizvoda, kao što su

trupovi brodica i sl. Kao alternativa sustavu inicijator-ubrzanalo kod očvršćivanja pri sobnim temperaturama mogu se rabiti azo-spojevi koji se raspadaju pod utjecajem ultraljubičastoga zračenja (npr. azo-bis-izobutironitril se raspada pri svjetlosti valne duljine ~370 nm).



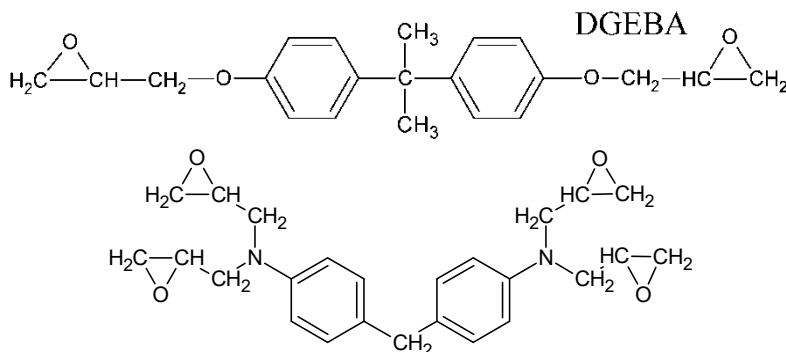
Slika 3.2. Umreživanje nezasićene poliesterske smole (preuzeto iz *Polymers* **2015**, 7(2), 298-315)

Epoksidne smole i duromeri

Umreženi epoksidni duromeri imaju znatno bolja mehanička svojstva i znatno su postojaniji pri višim temperaturama u usporedbi s umreženim poliesterima. No epoksidne smole također su skuplje, a i kompoziti se izrađuju iz skupljih i sofisticiranijih ojačavala: ugljičnih ili aramidnih (kevlarskih) vlakna. Lagana i čvrsta vlakna daju kompozite s dobrim mehaničkim svojstva uz mali ili nikakav porast mase. Kad se mehanička svojstva takvih materijala (primjerice modul elastičnosti) izraze preko omjera s gustoćom, veća su čak od metala, koji su i do 5 puta gušći od polimera. Taj izvrstan omjer čvrstoće i mase posebice je zanimljiv tamo gdje je svaka ušteda mase dragocjena, kao u zrakoplovima za dugačke relacije. Glavna i najzastupljenija vrsta epoksidne smole je diglicidileter bisfenola A⁸

⁸ Bisfenol A (BPA) došao je na zao glas kao endokrino aktivna tvar (u tijelu se ponaša kao hormon), pa je npr. u EU zabranjena proizvodnja dječjih bočica od polikarbonata koji ga sadržava. Iako je bisfenol A i u polikarbonatu i u epoksidnoj smoli vezan u polimerne molekule, za očekivati je nadzor i moguće zabrane primjene tih materijala tamo gdje dolaze u doticaj s hranom i pićem.

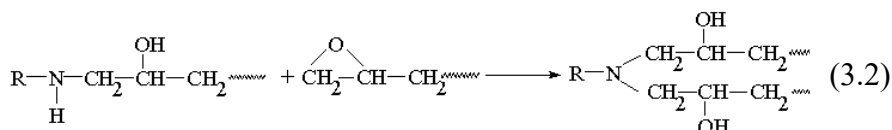
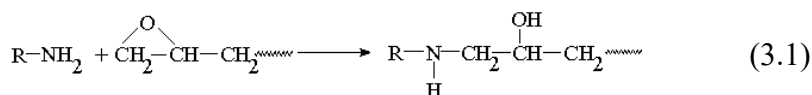
(DGEBA) s dvije reaktivne epoksidne skupine, a u posebno čvrstim kompozitima za posebne namjene najčešće se koristi epoksidna smola na temelju tetraglicidiletera diaminodifenil-metana (TGDDM), koji ima četiri epoksidne skupine te stoga daje polimerne materijale većega stupnja umreženja, a time i veće čvrstoće.



Slika 3.3. Formule DGEBA i TGDDM

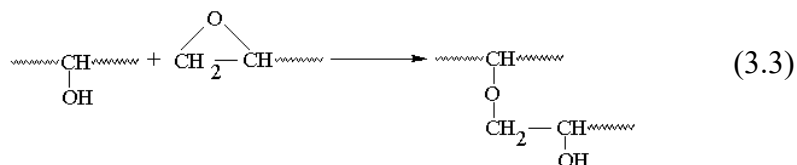
Epoksidna (glicidilna) skupina napeti je prsten dvaju ugljikovih i jednoga kisikova atoma. Stoga je lako reaktivna, jer napeti prsten teži otvoriti se, a reakcija je prilično egzotermna jer je epoksidni prsten energijski bogat. Kao umreživala epoksidnih smola rabe se primarni ili sekundarni polifunkcionalni amini (npr. diamin $H_2N-R-NH_2$) ili amidi te organske dikiseline ($HOOC-R-COOH$) ili njihovi anhidridi. Anhidridi se rabe češće od kiselina, jer tada prilikom polikondenzacije ne nastaju male molekule kao što je voda, koje bi poslije trebalo istjerati sušenjem pri višoj temperaturi ili pod vakuumom. Amini pretežno reagiraju pri sobnoj temperaturi, a kiselinski anhidridi pri povišenim temperaturama. I tu vrijedi da teža preradba daje materijale boljih svojstava: smole umreživane anhidridima postojanije su pri višim temperaturama.

Ako je umreživalo primarni amin, svaka amino-skupina može reagirati s dvije epoksidne skupine, jer su oba vodikova atoma reaktivna:



U slučaju suviška amina, dominirat će reakcija primarnog amina (3.1), jer je reaktivnost sekundarnog amina (3.2) obično nešto manja. Nastale hidroksilne skupine kataliziraju reakciju otvaranja epoksidnoga prstena, pa je riječ o *autokatalitičkoj* reakciji.

U slučaju manjka amina može doći do tzv. homopolimerizacije epoksidnih smola, reakcijom epoksidnih s hidroksilnim skupinama nastalim otvaranjem epoksidnoga prstena:



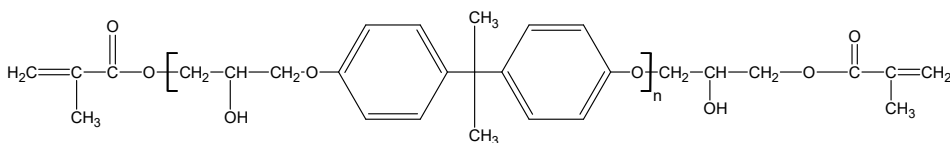
Kako homopolimerizacijom dolazi do nastajanja eterske C-O-C veze, ta se reakcija naziva i eterifikacijom. Reakcija (3.3) se odvija pri višim temperaturama od reakcija (3.1) i (3.2). Ta pojava može biti korisna, jer pri višim temperaturama mjesto do degradacije dolazi do dodatnog umreživanja materijala.

Pri sobnoj temperaturi epoksidne smole su viskozne kapljevine ($M < 400$) ili čvrste tvari s talištem između 40 i 150 °C ($M > 450$). Primjenjuju se u izradbi zrakoplova, trkaćih vozila, tlačnih posuda, dakle za proizvode kojima su nužna izvrsna uporabna svojstva kompozita. Pri tom je bitno da odabrana matica bude postojana i na goriva, hidrauličke fluide te različite kemikalije koje se koriste pri održavanju vozila.

Vinil-esterske smole i duromeri

Vinil-esterske smole kombiniraju prednosti epoksidnih i nezasićenih poliesterskih smola: umrežene imaju bolja mehanička svojstva od umreženih poliesterska, a jeftinije su i jednostavnije se prerađuju u usporedbi s epoksidnim smolama. Naime, jednostavnije se umrežuju (nalik nezasićenim poliesterskim smolama), a struktura im je slična onoj epoksidne smole, te stoga imaju svojstva sličnija njoj. Dobivaju se reakcijom monofunkcionalne nezasićene kiseline (akrilna, metakrilna) ili anhidrida s bisfenolnim diepoksidom (DGEBA). Nastala smola (slika 3.4) sadržava nezasićene dvostruke (tzv. *vinilne*) veze koje omogućuju umreživanje polimernih lanaca radikalskom kopolimerizacijom, najčešće sa stirenom, analogno umreživanju nezasićenih poliesterskih smola. Kako su C=C veze *terminalne* (nalaze se na kraju lanca), očvršćivanje vinil-esterskih smola brže je u usporedbi s

nezasićenim poliesterima pod istim uvjetima. Pakiraju se slično nezasićenim poliesterskim smolama, kao otopina u monomeru koji služi kao umreživalo.



Slika 3.4. Formula vinil-esterske smole

Vinil-esterske smole primjenjuju se ponajprije u korozivnom okolišu na koji su epoksidne smole inače slabije postojeane (jer su podložne hidrolizi), npr. za oplata čamaca.

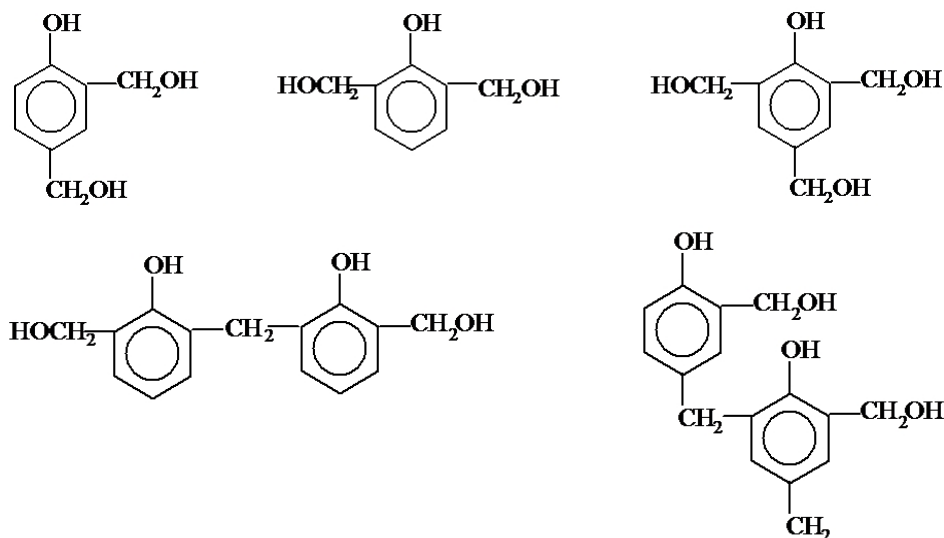
Treba napomenuti da radikalske reakcije polimerizacije dovode do izraženijeg stezanja prilikom polimerizacije (6 – 8 %) u usporedbi s polikondenzacijom epoksidne smole (1 – 5 %)

Fenol-formaldehidne smole i duromeri

Fenol-formaldehidne smole bile su osnova prvoga uistinu uspješnog umjetnog polimernog materijala, bakelita (1909.), koji se sastojao od smole obično punjene drvnim brašnom. Može se reći da je razvoj umjetnih smola tj. duromera išao usporedno s razvojem kompozitnih materijala, jer bi smole bez primjene za izradu kompozita ostale od rubnog interesa kao adhezivi i premazi. Nakon široke primjene tijekom prve polovice 20. stoljeća, bakelit je zamijenjen drugim, novijim smolama. Ipak, fenol-formaldehidne smole ponovo su postale zanimljive kao matice za kompozitne materijale zahvaljujući dobroj postojanosti duromera pri visokim temperaturama, kao i manjoj zapaljivosti u usporedbi s umreženim poliesterima i epoksidnim duromerima. Naime, sintetski polimeri razmjerno su lako zapaljivi i gorenjem oslobađaju mnogo energije.⁹ Stoga im se dodaju usporivala gorenja, koji su većim dijelom organobromni i organofosforni spojevi. Ti spojevi mogu biti štetni po zdravlje, a naći im prikladnu i neškodljivu zamjenu nije jednostavno. Stoga je uporaba materijala koji su sami po sebi slabije zapaljivi posebice privlačna, ponajprije za unutarnje uređenje (namještaj, podovi), ali i za fasade u građevinarstvu, te općenito u zatvorenim prostorima kao što su tuneli podzemne željeznice ili podmornice. Fenol-formaldehidne smole također gore s vrlo malo dima, što je vrlo bitno jer većina žrtava požara strada ponajprije zbog gušenja, a tek

⁹ Poliolefini (polietilen, polipropilen) imaju podjednaku entalpiju izgaranja kao benzin ili dizel.

zatim od vreline. Ne smije se zanemariti ni njihova razmjerno povoljna cijena.



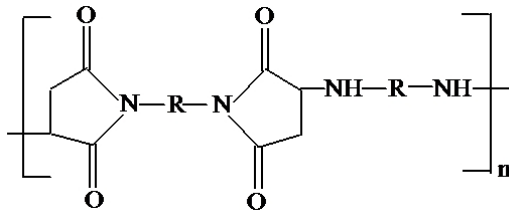
Slika 3.5. Formaldehidom modificirani fenoli i produkti njihove kondenzacije – rezoli

Fenol-formaldehidne smole dobivaju se reakcijom fenola ili modificiranoga fenola sa suviškom formaldehida, u alkalnim uvjetima. Pritom nastaje smjesa različitih modificiranih fenola koji odmah međusobno kondenziraju tvoreći smjesu spojeva koji u prosjeku sadržavaju dva benzenska prstena i nazivaju se *rezoli*. Fenol-formaldehidne smole očvršćuju pri povišenoj temperaturi (iznad 130 °C) u kondenzacijskoj reakciji uz izdvajanje vode, koju se mora uklanjati tijekom preradbe smole. Sušenje se može odvijati pod vakuumom i nižim temperaturama ako je potrebno izbjegavati više temperature. Nedostatak je što proizvodnja zahtijeva povišene tlakove, dok uklanjanje vode dovodi do šupljikave strukture, a time i slabijih mehaničkih svojstava.

Srodni materijali fenol-formaldehidnim smolama su aminoplasti, duromeri na osnovi ureje ili melamina i formaldehida. Primjenjuju se slično kao fenol-formaldehidne smole, pogotovo tamo gdje je boja važna (fenol-formaldehidni duromeri su većinom smeđi, aminoplasti mogu biti prozirni ili svijetli). Melamin-formaldehidni duromeri otporni su na vodu te se rabe u pokrovnim laminatima koji su izloženi atmosferilijama.

Poliimidi

Poliimidi (PI) imaju izvrsna mehanička i toplinska svojstva, kao i otpornost na organska otapala. Zbog razmjerne skupoće rabe se uglavnom tamo gdje je potrebna izuzetna toplinska postojanost materijala, npr. u vojnim avionima. Dolaze uglavnom u obliku preprega ojačanih bilo ugljičnim bilo staklenim vlaknima. Najčešći su poliimidi na osnovi bis-maleimida koji se umrežuje diaminima, kojima je temperatura primjene do 150 °C.



Slika 3.6. Poliimid na osnovi bis-maleimida

Poliuretani

Poliuretani (PUR) nastaju reakcijom izocijanata (-NCO) i alkohola (poliola) pri čemu nastaju uretanske skupine, -NHCOO-. Ako su alkoholi polimerni dioli, oni tvore meke segmente, dok su uretanske skupine povezane vodikovim vezama tvrdi segmenti koji djeluju kao dodatno umreženje ili ojačanje u poliuretanima.

Plastomerne matice

Plastomerni polimeri razmjerno se odnedavno rabe kao matice kompozitnih materijala. Prepreka ranijoj primjeni bila je velika viskoznost polimernih talina, zbog čega se takve kompozite nije moglo proizvoditi na postojećoj opremi za kompozite s duromernom maticom. Kako nije poželjno mijenjati cijelu proizvodnu liniju zbog promjene materijala s kojim se radi, problem se rješava predgrijavanjima, primjenom viših temperatura i tlakova (što poskupljuje proizvodnju) i sl.

Usprkos tim zaprekama, sve češće se odabiru upravo plastomerne matice, ponajprije jer omogućuju postizanje željenih primjenskih svojstava. Prednosti plastomera u usporedbi s duromerima su njihova veća žilavost ili duktilnost (razvlačivost), zatim mogućnost ponovnog oblikovanja i uporabe, te kraće vrijeme preradbe. Preradba kraće traje jer ne treba čekati da reakcija

Tablica 3.1. Glavne plastomerne matice

<p>Polipropilen, PP</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Poliamidi, PA</p> $\left[\text{C}(=\text{O}) - \text{R} - \text{C}(=\text{O}) - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \text{R}' - \underset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$
<p>Plastomerni poliesteri: PET</p> $\left[\text{O} - \underset{\text{H}}{\text{C}} - \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	<p>Poli(fenilen-sulfid), PPS</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right]_n$
<p>Polieterketoni: poli(eter-ke-ton), PEK poli(eter-eter-ke-ton), PEEK</p> $\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ $\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	
<p>Polisulfoni: polisulfon, PSU</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 \right]_n$	<p>poli(eter-sulfon), PES</p> $\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
<p>Poli(eter-imid), PEI</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{N} \right]_n$	

očvršćivanja dođe do kraja već samo da se talina ohladi, što u dobro projektiranom kalupu traje nekoliko minuta. To snizuje cijenu proizvodnje, čime se kompenzira njezina veća složenost. Ponovno oblikovanje i uporaba kompozita s plastomernom maticom složenije je nego za čiste plastomere: kod ponovnog oblikovanja treba voditi računa o zadržavanju homogene razdiobe punila, a kod uporabe punilo često treba odvojiti od matice. Iako je upravo oporabljivost (i time manji utjecaj na okoliš) jedan od bitnih razloga

širenja primjene plastomernih kompozita, treba imati na umu da njihova preradba troši više energije (zbog visokih temperatura i tlakova), a da im oporabljivost nije potpuna. Također, duromerni kompoziti su krući, čvršći i nisu toliko skloni puzanju kao plastomerni.

Plastomerni kompoziti posebno su zastupljeni u europskoj automobilskoj industriji, s dvostruko većom brzinom rasta unutar automobilskega sektora u usporedbi s duromernim kompozitima. Razlog je dijelom što zakonski propisi traže da sve veći dio automobila bude oporabljiv. Većina plastomernih matrica ojačava se staklenim i ugljičnim vlaknima. Glavne plastomerne matrice koje će se obraditi u ovom poglavlju prikazane su u tablici 3.1.

Polipropilen

Polipropilen (PP) je jedan od najjeftinijih i najraširenijih plastomera, pa je i među najjeftinijim i kemijski najjednostavnijim kompozitnim maticama. Stoga je najviše zastupljen u kompozitima namijenjenima masovnoj uporabi, a ima posve zadovoljavajuća mehanička i kemijska svojstva (inertnost).

Polipropilen je kristalasti polimer, a u usporedbi s drugim plastomerima ima malu viskoznost zbog lako gibljivih segmenata lanca. Ta gibljivost posljedica je i nepostojanja aromatskih skupina u lancu, koje inače pridonose mehaničkim i toplinskim svojstvima polimera, ali povećavaju viskoznost taline i time otežavaju preradbu. Zbog gibljivosti svoga lanca propilen se jedini od svih plastomernih matrica nalazi u gumastom stanju pri temperaturi uporabe, dok su ostale u staklastom. No usprkos tome PP je (kao i PE) čvrst pri sobnoj temperaturi, zato što kristalne domene djeluju kao fizikalna *mrežista*, tj. mjesta koja međusobno povezuju više polimernih lanaca u fizikalnu mrežu.¹⁰ S obzirom da samo taktički PP može kristalizirati, ataktički PP se ne koristi kao matrica kompozita.

Poliamidi

Poliamidi (PA) su poznatiji pod nazivom najloni. Označuju se brojkama (PA 6, PA 66, PA 12) koje govore o vrsti monomera iz kojih nastaju. Naime poliamidi se mogu pripremiti polikondenzacijom diamina i dikarboksilnih kiselina, homopolimerizacijom aminokiselina ili polimerizacijom laktama otvaranjem prstena. U slučaju poliamida

¹⁰ Za razliku od kemijskih mreža (umreženih duromera), fizikalne mreže su povratne, jer se fizikalna međudjelovanja u kristalima kidaju zagrijavanjem, tj. taljenjem.

dobivenoga polikondenzacijom, prva brojka označuje broj ugljikovih atoma u diaminu, a druga u dikarboksilnoj kiselini (npr. PA 66, tj. PA 6-6 pripravlja se iz heksan-1,6-diamina i adipinske kiseline, koji oba imaju po 6 ugljikovih atoma). Poliamidi dobiveni homopolimerizacijom označuju se samo jednom brojkom, koja također odgovara broju ugljikovih atoma u monomeru (npr. PA 6 se pripravlja iz kaprolaktama koji ima 6 ugljikovih atoma).

Poliamidi su kristalasti polimeri, jeftini su i masovno se proizvode. Različiti poliamidi razlikuju se i po svojim svojstvima,¹¹ a u usporedbi s polipropilenom podnose više temperature i imaju bolja mehanička svojstva. Kao svi polikondenzacijski polimeri (pa tako i epoksidni duromeri), i poliamidi su higroskopni, tj. navlače vlagu. Tako PA-6 i PA-66 mogu navući do 4 % vlage u prosječno vlažnom zraku, te do 10 % kad su uronjeni u vodu. S porastom broja C atoma po funkcijskoj skupini, taj se postotak smanjuje. Kako voda djeluje kao plastifikator, porast udjela vlage višestruko može smanjiti savojni modul poliamida, npr. za PA-66 „suhi“ modul se s 3100 MPa u atmosferi 100 % vlažnosti može sniziti na 600 MPa. NO s druge strane, povećava im se žilavost. Zbog svega toga nezgodni su za oblikovanje, ali trud se isplati.

Plastomerni poliesteri

Plastomerni poliesteri po svojstvima su slični poliamidima. Najpoznatiji predstavnik im je poli(etilen-tereftalat) (PET), kojemu je proizvodnja iznimno narasla otkad su se od njega počele proizvoditi „plastične“ boce za piće. Zahvaljujući tome postao je polimer široke potrošnje, pa je stoga i među zastupljenijim maticama, usprkos teške preradbe (i on je higroskopan).

Poli(fenilen-sulfid)

Poli(fenilen-sulfid) (PPS) sastoji se od benzenskih prstenova povezanih sulfidnim mostovima. Ima vrlo dobra mehanička svojstva, zahvaljujući među ostalim i visokom stupnju kristalnosti (85 %). Otporan je na kemikalije i postojan na temperaturu, zahvaljujući benzenskim jezgrama i ne-ugljikovim atomima u lancu. Fleksibilan je materijal usprkos visokom talištu od 285 °C.

¹¹ PA 66 i PA 6 imaju vrlo slična svojstva (i strukturu), jer je PA 6 razvijen da bi se zaobišla patentna zaštita PA 66.

Poliketoni

Lanac poliketona sastoji se od benzenskih jezgara povezanih eterskim i ketonskim skupinama. Po redoslijedu u kojem se te skupine javljaju, nazivaju se poli(eter-keton) (PEK) i poli(eter-eter-keton) (PEEK). Poliketoni zahvaljujući aromatskim jezgrama i stupnju kristalnosti (PEEK ima stupanj kristalnosti do 40 %) imaju dobra mehanička svojstva, mogu izdržati visoke temperature (talište PEEK-a je pri 335 °C), a postojani su i na otapala. Zbog toga i zbog svoje žilavosti PEEK je konkurent krtim¹² i higroskopskim epoksidnim duromerima. Dobra svojstva imaju svoju cijenu, pa su poliketoni razmjerno skupi plastomeri.

Polisulfoni i poli(eter-sulfoni)

Polisulfon (PSU) ima strukturu sličnu poli(fenilen-sulfidu), samo mjesto sumporova atoma između benzenskih prstenova ima sulfonsku (-SO₂-) skupinu. Srodan mu je poli(eter-sulfon) (PES), amorfni polimer u čijem se lancu izmjenjuju eterske i sulfonske skupine. Polisulfoni su skupi polimeri, vrlo viskoznih talina, tako da se primjenjuju isključivo tamo gdje potrebna postojanost pri visokim temperaturama. Otporni su na vlagu i korozivne uvjete, no zbog polarnih skupina osjetljivi su na polarna organska otapala. Samogasivi su i gore s malo dima.

Plastomerni poliimidi

Plastomerni poliimidi tako se nazivaju da bi ih se razlikovalo od duromernih poliimida, a dodatno se dijele prema funkcionalnim skupinama u lancu. Poznati su predstavnici poli(eter-imid) (PEI), poliimid (PI) i poli(amid-imid) (PAI). Plastomerni poliimidi su od svih plastomernih matica najpostojaniji pri visokim temperaturama, mogu se upotrebljavati do 200 °C. Postojani su i prema otapalima i atmosferilijama, te imaju dobra mehanička svojstva. Slično polisulfonima, taline su im vrlo viskozne i skupi su.

U tablici 3.2 usporedo su prikazana mehanička i toplinska svojstva opisanih plastomernih matica.

¹² Treba razlikovati krtost (eng. *brittleness*) koja označava svojstvo materijala da se lomi bez plastične deformacije i koja je suprotna žilavosti (eng. *toughness*); krutost (eng. *stiffness*) koja označava otpor promjenama dimenzije uslijed naprezanja i mjeri se modulom – što je viši modul, veća je krutost materijala; i krhkost (eng. *fragility*) koja označava svojstvo materijala da se lomi već djelovanjem male sile. Krti materijali su u pravilu i kruti, ali ne moraju biti krhki, dok su krhki često također i krti.

Tablica 3.2. Usporedba svojstava različitih plastomera s aluminijem i ugljičnim čelikom pri sobnoj temperaturi: gustoća, ρ , modul elastičnosti, E , rastezna čvrstoća, σ , prekidno istezanje, ε , staklište, T_g , talište, T_m , toplinska provodnost, λ , specifični toplinski kapacitet, c_p , toplinska širivost, α

	Cijena, USD/kg	ρ , kg/m ³	E , GPa	σ , MPa	ε , %	T_g , °C	T_m , °C	λ , W/m K	c_p , J/g K	α , 10 ⁻⁶ K ⁻¹
PP	0,62	900	1,1-1,6	31-42	100-600	-20 - -5	165-175	0,11-0,17	1,8-2,4	80-100
PA	2,87-7,38	1100	2,0	70-84	150-300	50-80	180-265	0,21-0,31	1,3-1,7	61-100
PPS	9,70	1360	3,3	84	40	85	285	0,29	1,09	49
PEEK	72,73	1260-1320	3,2	93	50	145	345	0,25	1,34	40-47
PEI	14,13	1270	3,0	105	60	215	-	0,07	-	47-56
PES	9,70	1370	3,2	84	40-80	225	-	0,26	1,0	55
PAI	57,52	1400	3,7-4,8	93-147	12-17	245-275	-	-	-	-
Al		2800	72	> 540				130	0,96	23,6
čelik		7790	205	640				54	0,46	11

Dodatna literatura:

A. Rogić, I. Čatić, D. Godec, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb 2008.

4. Ojačavala i punila u polimernim maticama

U uvodnim poglavljima ojačavala su definirana kao punila velikoga L/D omjera, koja služe ponajprije poboljšanju mehaničkih svojstava kompozitnih materijala. Ojačavala se mogu nazvati *aktivnim punilima*, jer imaju određenu ulogu u kompozitnim materijalima. Glavna su vlaknasta ojačavala, koja kompozitnim materijalima daju visoku čvrstoću i tvrdoću, a pogotovo su pogodna zbog mogućnosti polaganja u smjeru opterećenja.

Staklena vlakna

Staklena vlakna su najčešća i najjeftinija vlaknasta ojačavala, jer ih je najjednostavnije proizvesti. Njihova primjena pokrenula je široku proizvodnju kompozitnih materijala kao zamjene za metale, jer su staklenim vlaknima ojačani kompoziti čvrsti i elastični. Primjerice, kad su sredinom 1960-ih drvene ili bambusove motke za skok s motkom zamijenjene kompozitima, počela je znatno rasti visina koju su atletičari mogli preskočiti jer je motka počela služiti i kao opruga koja daje dodatnu energiju skakaču. Danas se motke rade od staklenih i ugljičnih vlakna. Staklena vlakna i dalje čine 99 % proizvodnje vlakana za kompozite, podjednako raspodijeljeno na kompozite s duromernom i s plastomernom maticom.

Staklena vlakna proizvode se iz uobičajenih jeftinih sirovina za staklo: kremenoga pijeska ($\alpha\text{-SiO}_2$), vapnenca (CaCO_3), borne kiseline (H_3BO_3) i različitih minornih dodataka kao što su gline i feldspati (izvori aluminijskih i alkalijskih metala). Te sirovine se miješaju „na suho“ i tale pri visokim temperaturama, što zahtijeva visok utrošak energije i poskupljuje proizvodnju. Nastala staklena talina ispušta se kroz mlaznicu i izvlači u vlakno, koje se hladi na zraku i namata na rotirajući valjak – kalem. Iako je staklo u masi krto, u obliku vlakana maloga promjera dovoljno je fleksibilno da se može namatati na kalem bez pucanja. Promjer izvučenoga staklenog vlakna ovisi o veličini otvora mlaznice, temperaturi, brzini izvlačenja, viskoznosti taline i brzini hlađenja. Veća temperatura i s time povezana niža viskoznost taline dat će tanja vlakna, dok će bržim izvlačenjem nastajati

deblja vlakna.¹³ Osim o temperaturi, viskoznost taline ovisi i o udjelu lakših elemenata u staklu: što ih je više, viskoznost je manja.

Tablica 4.1. Sastav različitih vrsta stakla za izvlačenje staklenih vlakana

Staklo	SiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	CaO/MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
E	52,4	14,4	21,8	10,6	0,8
C	63,6	4,0	16,6	6,7	9,1
S	64,0	26,0	10,0	0,0	0,0

Uporabom odabranih količina različitih metalnih oksida može se dobiti niz stakala različitih svojstava (tablica 4.1). E-staklo (od engl. *electrical glass*) najprije se rabilo za izolaciju električnih žica, otkud mu i ime. Poslije se pokazalo da ima izvrsnu sposobnost formiranja vlakana, pa je postalo glavno staklo za proizvodnju ojačavala. Najzastupljenije je staklo kod proizvodnje punila za kompozite, a i najjeftinije je. Vlakna od E-stakla proizvode se postupkom pređenja iz taline. S-staklo (od engl. *high strength glass*) veće je čvrstoće i toplinske postojanosti od E-stakla: bolje zadržava svojstava pri visokim temperaturama. To je posljedica većeg udjela SiO₂ u staklu – time se povećava viskoznost staklene taline, ali i poboljšavaju mehanička i toplinska svojstva konačnoga materijala, analogno polimernim talinama. S-staklo se zbog svojih svojstava i cijene najčešće rabi za proizvodnju prestižnih kompozita, primjerice u industriji zrakoplova. C-staklo (od engl. *chemically resistant glass*) tako se naziva zbog svoje dobre kemijske postojanosti. Stoga se primjenjuje u korozivnom okolišu.

Površina staklenih vlakana redovito se obrađuje, uglavnom da bi se smanjila njihova iznimna krhkost, koja je posebno izražena pri izradbi tkanina. Na vlakna se nanosi prevlaka (*apretura*¹⁴), koja štiti i povezuje individualna vlakna. Apretura smanjuje lomljivost vlakana popunjavanjem površinskih pukotina u kojima se koncentrira naprezanje i koje inače izazivaju pucanje pod naprezanjem, ali također olakšava kvašenje vlakana maticom. Apreture su u pravilu smjesa raznih organskih spojeva čiji je točni sastav industrijska tajna, a ovisi o namjeni staklenih vlakana. Osnovna komponenta obično je oligomer ili polimer kemijski sličan matici u koju će se vlakna ugraditi, koji stvara zaštitni sloj na površini vlakana. Radi dodatne funkcionalnosti apreтура može sadržavati agense za spajanje, antistatike i maziva ili lubrikante. Maziva su dodatci za poboljšanje klizavosti vlakana, dok antistatici povećavaju površinsku vodljivost vlakana i time sprečavaju nakupljanje statičkoga naboja. Agensi za spajanje su u pravilu kratkolančane

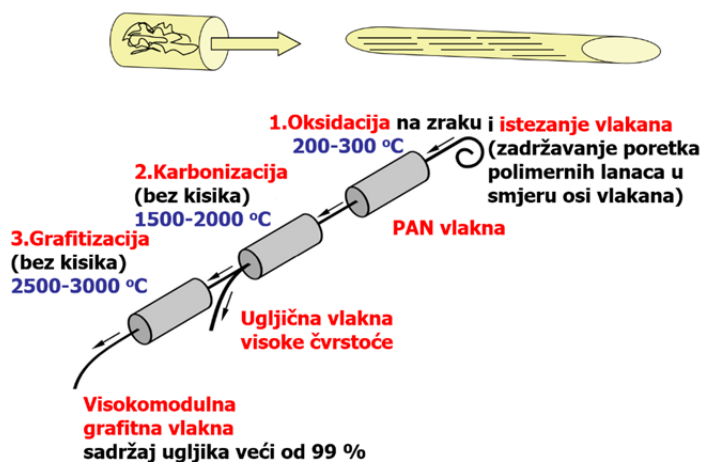
¹³ Slična ovisnost debljine o viskoznosti i brzini izvlačenja javlja se kod nanošenja prevlaka uranjanjem, i posljedica je reološkoga ponašanja kapljevine.

¹⁴ Naziv dolazi iz francuske riječi *apprêter* = pripremiti, pripremiti

molekule ugljikovodika kojima je jedan kraj mješljiv ili reagira s polimernom maticom, dok drugi kraj reagira s površinom punila ili ojačavala. Za staklena vlakna obično se rabe silanski agensi za spajanje. Ponekad se aperture uklanjaju prije ugradnje vlakana u kompozite, da bi se zamijenile odgovarajućim agensima za spajanje.

Staklena vlakna mogu biti kontinuirana (neprekidna) i diskontinuirana. Diskontinuirana vlakna za ojačavanje plastomera koji se injekcijski prešaju (PP i PA) dalje se dijele po svojim dimenzijama na kratka ($L \leq 3$ mm) i dugačka vlakna ($L \geq 6$ mm). Diskontinuirana vlakna koja služe kao ojačavalo za duromerne i plastomerne smjese što se izravno prešaju (tzv. SMC i BMC smjese¹⁵, za izradbu dijelova automobilskih karoserija) zovu se sječena vlakna, i duljine su 12 – 15 mm, jer se dulja vlakna mogu bolje rasporediti po kalupu. Kontinuirana vlakna najčešće dolaze u različitim vrstama tkanina i predoblika za industriju motornih vozila i zrakoplova (npr. *prepreži* za avionska krila i trup). Posljednjih desetljeća iznimno raste primjena duromernih, a u novije vrijeme i plastomernih kompozita ojačanih staklenim vlaknima kao zamjene za čelik u automobilskoj industriji. Uporaba kompozitnih materijala počela je od prestižnijih modela i proširila se na ostale automobile kako je proizvodnja postajala jeftinija.

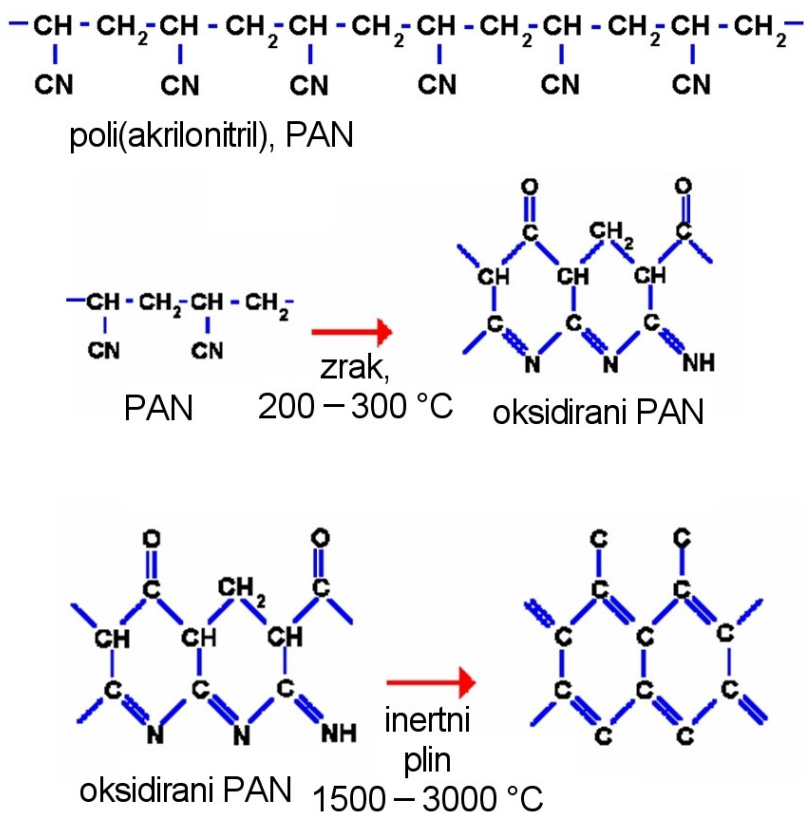
Ugljična i grafitna vlakna



Slika 4.1. Shema pripreve ugljičnih i grafitnih vlakana

¹⁵ O tim smjesama bit će više riječi u kasnijem poglavlju.

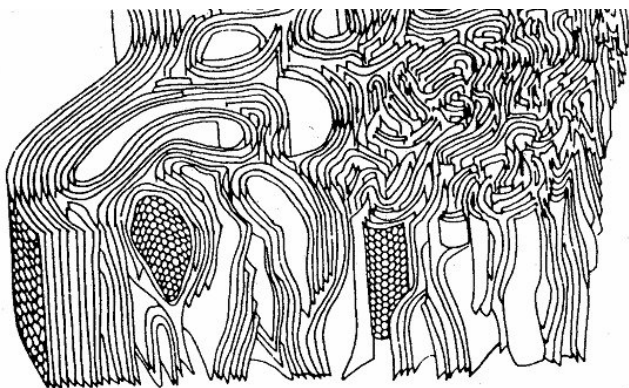
PAN se prvo isteže da bi se molekule orijentirale paralelno unutar vlakana. Zatim počinje oksidacija PAN-a, čime nastaju šesterokutne prstenaste strukture, koje zatim u inertoj atmosferi (bez kisika) pri prilično visokim temperaturama prelaze u grafitne prstenove čime nastaju ugljična vlakna, kako je prikazano na slici 4.2. Daljnjom obradom pri još višim temperaturama raste udio ugljika (tj. gube se sve sporedne skupine) i raste stupanj kristalnosti, tj. udio grafita u vlaknu. Struktura nastalih grafitnih vlakana sastoji se od golemih lisnatih molekula grafita međusobno povezanih van der Waalovim silama (slika 4.3), zbog čega dolazi do klizanja susjednih slojeva pod djelovanjem naprezanja.



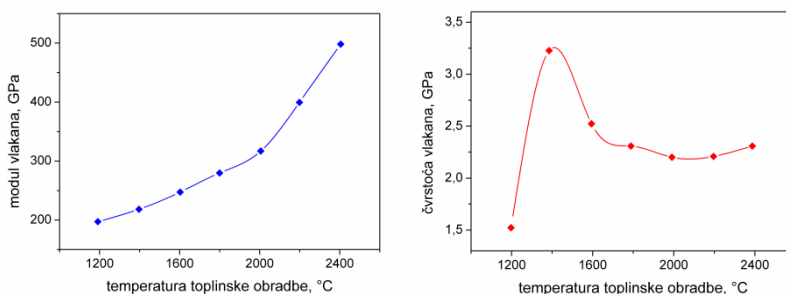
Slika 4.2. Shema karbonizacije PAN-a

Ovisno o temperaturi karbonizacije i grafitizacije mogu se dobiti vlakna različitih modula i čvrstoće (slika 4.4). Tako modul ugljičnih vlakana na temelju PAN-a raste s temperaturom konačne toplinske obradbe, što je posebno istaknuto u temperaturnom području grafitizacije, ali može doći do gubitka čvrstoće. Poboľšanja u modulu elastičnosti do kojih dolazi

visokotemperaturnom obradom vlakana prati smanjenje međulaminarne čvrstoće kalanja (zbog proklizavanja između grafitnih slojeva), što pak uzrokuje slabo vezanje između ugljičnih vlakana i matice.



Slika 4.3. Struktura ugljičnih vlakana



Slika 4.4. Utjecaj toplinske obradbe na svojstva ugljičnih vlakana na temelju PAN-a

Glatka površina grafitnih vlakana također je problem za vezanje matice na vlakna, jer i tu dolazi do proklizavanja (između matice i vlakana). Problem povećava slabo kvašenje grafitnih vlakana smolom ili polimernom talinom, jer je njihova površinska energija razmjerno niska. Stoga je potrebna obradba površine vlakana radi poboljšanja veze između vlakna i matice, a time i povećanja međulaminarne čvrstoće kalanja. Česte su oksidacijske obradbe površine čime na njoj nastaju karbonilne skupine. Ugljična vlakna mogu se oksidirati provlačenjem kroz kupelj s oksidacijskim sredstvom (dušična kiselina, kalijev permanganat, natrijev hipoklorit) ili kroz elektrolitičku kupelj. Pritom treba biti pažljiv, jer agresivna oksidacija može naštetiti svojstvima vlakana.

Bila prethodno obrađivana ili ne, ugljična vlakna se mogu prevući organskim prevlakama (apretirati) radi poboljšanja veze na graničnoj površini između vlakna i matice, odnosno radi zaštite vlakana od oksidacije

tijekom preradbe. Apretiranje nije tako ključno kao kod staklenih vlakana zbog bolje postojanosti ugljičnih vlakana na vlagu. Najčešće se rabe epoksidne apreture. Tako se, primjerice, epoksidni duromeri ojačani ugljičnim vlaknima rabe u vodo-podmazivim ležajevima (u brodovima i drugim strojevima koji su u dodiru s vodom), gdje je osim mehaničkih svojstava i „podmazivog“ djelovanja ugljičnih vlakana bitna i toplinska provodnost, jer je potrebno odvoditi toplinu koja se razvija trenjem.

Ugljična vlakna dobri su vodiči elektriciteta. Imaju vrlo malu *negativnu* toplinsku širivost (tj. stežu se zbog dovođenja topline). Tako se kombinirajući ugljična vlakna s polimernom maticom (koja ima pozitivnu toplinsku širivost) može dobiti kompozit s toplinskom širivosti jednakom nuli. No to ne znači da se u takvom kompozitu ne javljaju naprezanja između matice i vlakana prilikom promjene temperature. Mehanička svojstva ugljičnih vlakana također su vrlo dobra, tako da u kombinaciji s polimernom maticom daju materijale koji se približavaju idealnom konstrukcijskom materijalu, koji bi imao visoku čvrstoću, krutost i žilavost, a malu masu. Ali kompozitni materijali ojačani ugljičnim vlaknima osjetljivi su na udarna oštećenja.

Ugljična vlakna imaju i svojih nedostataka: niske su savojne žilavosti i pritisne čvrstoće, a i skupa su u usporedbi sa staklenim vlaknima. Usprkos tome, njihov udio na tržištu vlakana pouzdano raste, tako da postaju standard u automobilskoj i avio-industriji, primjerice u najnovijim Boeingovim i Airbusovim modelima dugoga doleta, te u sportskim i luksuznim brodicama.

Borna vlakna

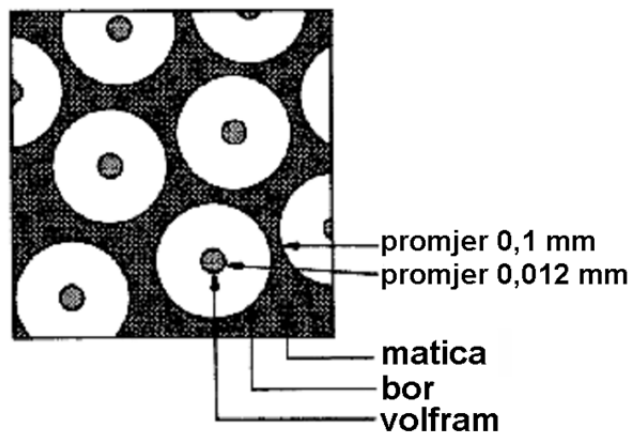


Slika 4.5. Priprava bornih vlakana

Kako bor nije materijal iz kojeg bi se mogla izvlačiti vlakna, borna vlakna pripremaju se kemijskim napanjanjem bora na volframsku žicu koja služi kao jezgra:



Borna vlakna imaju vrlo visok modul elastičnosti, ali su i vrlo skupa, pa se uglavnom koriste kao ojačavala za epoksidne smole, i to u obliku preprega ili hibridnih vlakana, gdje se borna vlakna kombiniraju s nekim drugim kvalitetnim, ali jeftinijim vlaknima. Specifična primjena bornih vlakana je u nuklearnim reaktorima, jer bor dobro apsorbira neutrone. Borna vlakna rabila su se u konstrukciji ranih zrakoplova s kompozitnim materijalima (lovački avioni F-14 i F-15 1970-ih), a rabe se i danas za neke specifične komponente vojnih zrakoplova te za elise helikoptera.



Slika 4.6. Presjek kompozita punjenoga bornim vlaknima

Organska vlakna

Sva organska vlakna (polimerna i ona biljnoga podrijetla) imaju malu pritisnu čvrstoću, pa stoga nisu pogodna za nosive konstrukcije. Od sintetskih vlakana najbolja mehanička svojstva imaju aramidna i polietilenska vlakna.

Aramidna vlakna (aromatski amid, poli(*p*-fenilen-tereftalamid)) poznatija su pod prvim trgovačkim nazivom Kevlar (DuPont, danas se proizvode i pod drugim trgovačkim imenima), a u komercijalnoj uporabi su od 1971. Izumila ih je Stephanie Kwolek koja je radila za DuPont. Proizvodnja im je dosta zahtjevna, jer se dobivaju otapanjem polimera u

koncentriranoj sumpornoj kiselini (20 %-tna otopina). Iako su u kapljevitoj fazi, u nastaloj otopini polimerne molekule pokazuju strukturnu središnost i ponašaju se kao polimerni kapljeviti kristali. Polimerna otopina se ekstrudira kroz višekanalnu mlaznicu, tzv. predilicu (engl. *spinneret*), pa se taj postupak naziva pređenje iz otopine. Pritom dolazi do daljnje orijentacije polimernih molekula unutar vlakana čime se povećava čvrstoća nastalih vlakana. Naime, ako su lanci poli(*p*-fenilen-tereftalamida) orijentirani uzduž vlakna, kovalentne veze lanca, koje su vrlo jake, na sebe preuzimaju najveći dio naprezanja. Polimerni lanci su pak međusobno povezani vodikovim vezama što dodatno doprinosi čvrstoći vlakna, koje je gotovo potpuno kristalno. Zbog takve strukture vlakna su također postojana na toplinu i djelovanje kemikalija. Ispređena vlakna se peru da se ukloni višak kiseline, suše i namataju na kalem.

Postoji nekoliko vrsta Kevlara različitih svojstava: Kevlar 29 (visoke žilavosti), Kevlar 49 (visokoga modula), Kevlar 149 (ultra-visokoga modula). Razlika u svojstvima posljedica je razlika u postupku dobivanja: kod Kevlara 49 i 149 potaknuta je dodatna kristalizacija. Rastezna čvrstoća i modul aramidnih vlakana puno su viši od onih za ostala organska vlakna, međutim nisu tako visoki kao kod ugljičnih vlakana. Aramidna vlakna su pak manje krhka od ugljičnih i staklenih vlakana, vatrootporna su i imaju dobru postojanost na otapala (osim jakih kiselina i baza). Visoka toplinska otpornost aramidnih vlakna izuzetna je među organskim vlaknima (iako je manja od ugljičnih vlakana): ne gube svoja mehanička svojstva nakon 7 dana pri 150 °C, a za 50 %-tno smanjenje svojstava trebaju provesti 7 dana pri 250 °C. S druge strane podložna su razgradnji pod djelovanjem UV svjetlosti: nakon 12 mjeseci izlaganja suncu svojstva im se smanjuju za 50 %. Sve vrste kevlarskih vlakana pokazuju negativni koeficijent toplinskog stezanja.

Tablica 4.2. Vrste i svojstva kevlara

Kevlar	29	49	149
Modul elastičnosti, MPa	83	131	186
Rastezna čvrstoća, MPa	3,6	3,6	3,4
Istezanje, %	4,0	2,8	2,0
Gustoća, g/cm ³	1,44	1,44	1,47

Aramidna vlakna su također higroskopna i osjetljiva na vlagu. Radi zaštite i poboljšanja vezivanja s maticom na njih se nanosi u pravilu epoksidna apretura. Ipak, aramidna vlakna ne vežu se tako dobro s maticama kao staklena ili ugljična vlakna, tako da kod udarnog oštećenja dolazi do *delaminacije* (razdvajanja matice i vlakana). To je svojstvo razlog

uporabe aramidnih vlakana u kompozitnim materijalima za štitove i oklope (tzv. prsluci otporni na metke), jer se energija udarca metka troši na delaminaciju mjesto na prodiranje kroz materijal oklopa. Osim za štitove i neprobojnu odjeću, aramidna vlakna rabe se u kompozitima iz kojih se izrađuju oklopi brodova i vojnih vozila u obliku laminatnih ploča (jednostavno ih je i naknadno ugraditi, a teže samo 30 – 40 % mase klasičnog čeličnog oklopa), te za tlačne posude.

Polietilenska vlakna ultravisoke orijentacije, poznata pod trgovačkim nazivom Spectra (Allied Corp.), imaju čvrstoću i modul elastičnosti usporediv s aramidnim vlaknima. Kako imaju manju gustoću od aramidnih vlakana, imaju viši specifični modul i čvrstoću, kao i bolju postojanost na otapala, jer nemaju funkcionalne skupine. S druge strane, imaju slabiju toplinsku postojanost od aramidnih vlakana, dijelom zato što u lancu nemaju benzenske jezgre.

Drvena vlakna se uglavnom rabe kao ojačavala u plastomernim kompozitima (matice: PE, PP i PVC) da bi se dobili „zeleniji“ oporabljivi kompoziti. Glavna im je primjena u graditeljstvu, gdje se rabe za krovove, ograde, klupe, okvire za prozore i vrata – svuda gdje je estetski izgled kompozitnoga materijala bitan. Kompozitni materijali ojačani velikim udjelom drvenih vlakana (i uz dodatak drvnoga brašna) mogu izgledati kao drvo i imati odgovarajuća svojstva, pa stoga zamjenjuju pravo drvo u različitim primjenama. Prednost takvih kompozita pred pravim drvom je u jednostavnosti oblikovanja, mogućnosti iskorišćivanja drvnih otpadaka ili nekvalitetnijega drva te u zaštitnom djelovanju matice koja sprečava prodor vlage i mikrobiološku razgradnju materijala. Na valu ekološke svijesti uporaba „drvenih“ kompozita raste, a najveći proizvođač su SAD.

Druga biljna vlakna (lan, konoplja, juta), koja su se odavno rabila za proizvodnju tkanina i konopa, danas se također rabe za ojačavanje plastomernih kompozita. Kao i drvena vlakna, općenito imaju manji utjecaj na okoliš od staklenih i ugljičnih vlakna jer je potrebno manje energije da ih se proizvede, no ne smije se zanemariti utrošak vode, gnojiva i poljoprivrednog zemljišta potrebnih za njihovu proizvodnju. Zbog direktiva o oporabljivosti¹⁶ i obnovljivosti materijala sve se više primjenjuju u europskoj automobilskoj industriji kao zamjena za staklena vlakna. Imaju dobra mehanička svojstva, manje su abrazivna od staklenih vlakana (što je povoljno za preradu) i dobro se miješaju s materijalima matica, ali se po

¹⁶ Čak i kad se ugrađuju u maticu koja nije biorazgradiva, kompoziti ojačani biljnim vlaknima mogu se, za razliku od negorivih staklenih ili preskupih ugljičnih vlakana, u potpunosti oporabiti spaljivanjem (tzv. energijska oporaba).

svojstvima ne mogu mjeriti s „umjetnim“ vlaknima. Bitni nedostaci su njihova higroskopnost te podložnost rastu plijesni na kompozitima ojačanim biljnim vlaknima. Stoga će zamjena staklenih vlakana biljnim dobrim dijelom ovisiti o zakonskim propisima. Jedna od mogućnosti je kombiniranje biljnih sa sintetskim vlaknima, kao što je npr. kombinacija pamučne tkanine i ojačanja od staklenih vlakana u kompozitnoj oplati kojima su se renovirale cijevi za pitku vodu u Amsterdamu. S obzirom da vodovodne cijevi prenose vodu pod tlakom, nova oplata morala je moći izdržati veća naprezanja nego što bi to bio slučaj npr. kod kanalizacijskih cijevi.

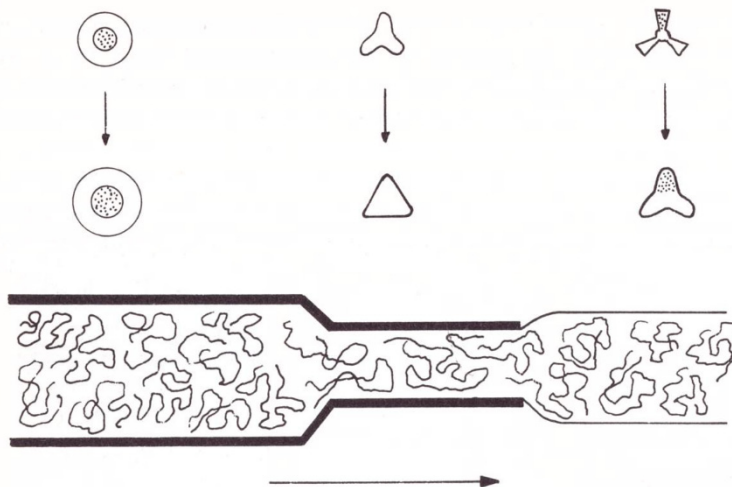
Od biljnih vlakana koja se mogu proizvoditi u Hrvatskoj, lan je posebno pogodno ojačavalo. Iako je malo manje čvrst a skuplji od staklenih vlakana, nema veliki utjecaj na okoliš: ne utječe na uzgoj hrane jer se sadi kad je oranicama potreban „odmor“ od žitarica, te nije potrebno koristiti vodu za izolaciju vlakana kao kod nekih drugih biljaka. Također, laneno vlakno puno bolje prigušuje vibracije od staklenih ili ugljičnih vlakana, pa se stoga znaju dodavati kompozitima ojačanim ugljičnim vlaknima.

Punila u polimernim maticama

Punila se dodaju polimernoj matici da bi se povećala njezina gustoća, modul elastičnosti, pritisna i savojna čvrstoća kompozita. Iako punila nisu aktivna ojačavala, ipak mogu pridonijeti poboljšanju mehaničkih svojstava zbog smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca koji su u dodiru s punilom. Posebice je zanimljiva mogućnost poboljšanja tlačne čvrstoće kompozita, što se obično ne postiže ojačavanjem vlaknima! Uz navedena svojstva, punila također mogu povećati tvrdoću i toplinsku postojanost materijala, te smanjiti toplinsku širivost i puzanje materijala samim smanjenjem udjela polimera u materijalu.

Jedna od češćih aktivnih uloga punila mijenjanje je toplinske i električne vodljivosti matice (npr. dodatkom čađe) te poboljšanje površinskih svojstava kao što su hrapavost, klizavost ili opip (bitno npr. za ručke i drške alata). Za poboljšanje toplinske vodljivosti glavna prepreka je raspršenje fonona (kvanta vibracije u materijalu) na granici faza, što općenito smanjuje toplinsku provodnost u kompozitnim materijalima, a znatan utjecaj ima veličina i raspodjela veličina čestica. Važan utjecaj dodatka punila je i promjena svojstva tečenja: povećanje viskoznosti (koje može otežati preradbu) te smanjenje bubrenja ekstrudata čime se smanjuje

deformacija istisnutoga profila jednom kad nestane pritisak na njega izlaskom iz mlaznice.



Slika 4.7. Bubrenje ekstrudata (preuzeto iz H.-G. Elias, Mega Molecules, Springer Verlag, 1985.)

Punila mogu djelovati i kao antioksidansi, lubrikanti, pigmenti, toplinski, foto- i bio-stabilizatori, usporivala gorenja, antistatici, nukleatori kristala itd. Često se za pojačanje učinka obojenosti rabe bijeli pigmenti (kreda, TiO_2) koji služe kao „podloga“ drugim dodanim bojama. Punila kao usporivala gorenja slabe jačinu plamena tijekom izgaranja materijala, jer smanjuju udio zapaljivog polimera u materijalu, a povećanjem viskoznosti taline smanjuju pojavu kapanja gorućih kapljica, što je inače vrlo opasan mehanizam širenja vatre kod gorenja polimernih materijala. Kontrola nukleacije pak omogućuje reguliranje gustoće i pravilnosti nastalih kristalita.

Umješavanje punila u maticu poskupljuje proizvodnju, jer je potrebna dodatna energija za miješanje dviju faza, kao i za dodatno zagrijavanje taline ili smole radi smanjenja viskoznosti. Smetnja je i abrazivno djelovanje punila na strojeve za proizvodnju i preradbu kompozitnih materijala.

Postoje različite vrste punila, a najstarija, najjeftinija i najraširenija su mineralna punila. Njihovim dodatkom općenito se poboljšava tvrdoća kompozita i njegova dimenzijska stabilnost, otpornost na trošenje te kemijska i toplinska postojanost. Mijenjaju se električna svojstva te smanjuje apsorpcija vlage.

CaCO₃ je najčešće upotrebljavano punilo zbog široke dostupnosti i male cijene. Rabi se prirodni materijal (kreda) i sintetski pripravljen (istaloženi) CaCO₃. Kao punilo-ekstender dodaje se elastomerima, PVC-u, poliuretanim, poliolefinima, duromerima. Smanjuje zapaljivost i poboljšava mogućnost bojenja plastike jer se boje bolje vežu i postaju izražajnije na bijeloj pozadini. Da bi se poboljšalo međudjelovanje s polimerima, površina se CaCO₃ modificira najčešće stearatima i siloksanima – agensima za vezanje.

Talk, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, slojevit je silikat, i iza CaCO₃ drugi po zastupljenosti u plastomernim maticama: dodaje se poliolefinima, polistirenu, PVC-u. Poboljšava električna svojstva kompozitnih materijala, njihovu kemijsku i toplinsku postojanost te postojanost na vlagu. Kompoziti punjeni talkom stoga se koriste u npr. perlicama i sličnim napravama gdje su u stalnom dodiru s vodom i sredstvima za čišćenje.

Kaolin, Al₂Si₂O₅(OH)₄, glavno je punilo iz porodice glina i zbog svoje svijetle boje koristi se kao ekstender uz npr. TiO₂. Kao kalcinirani kaolin (Al₂Si₂O₇) dodaje se u konstrukcijske polimere, npr. poliamide (do 40 % udjela). Poboljšava tvrdoću, kemijsku postojanost, električna svojstva te otpornost površine kompozita na trošenje, a smanjuje apsorpciju vlage. Kompoziti punjeni kaolinom primjenjuju se u električnoj izolaciji kabela te za izradu pokretnih mehaničkih dijelova.

Tinjci su alumosilikati slojevite kristalne strukture. Sadržavaju 2,5 – 4,5 % vode što otežava međudjelovanje s plastomernim maticama, pa im se zato površina obrađuje silanima, kloriranim ugljikovodicima ili polimernim voskovima. Tinjci imaju dobra mehanička, električna i toplinska svojstva, pa povećavaju tvrdoću i dimenzijsku stabilnost kompozitnih materijala. Dodaju se poliolefinima (PE), plastomernim poliesterima, poliamidima i duromerima (epoksidi, poliesteri, poliuretani). Primjenjuju se kao zvučna i vibracijska izolacija u automobilima, te za smanjivanje ljepljivosti površine kompozita.

SiO₂ se najviše rabi u najraširenijem obliku: kao kremeni pijesak, tj. α-kvarc. Kako je abrazivan, kad se kompozitima dodaje u obliku pijeska, često se melje u brašno. Kompoziti punjeni SiO₂ otporniji su na toplinu i kemikalije, pokazuju dobru toplinsku vodljivost i dobra električna svojstva. SiO₂ je također prozirno punilo, ali da bi se dobio proziran kompozitni materijal treba voditi računa o razlikama u indeksu loma polimera i SiO₂, koje mogu dovesti do prevelikoga raspršenja svjetlosti na prijelazu granične

površine. Koristi se u kompozitima koji oponašaju kamen, npr. za unutrašnje uređenje.

TiO₂ i jeftiniji ZnO služe kao kvalitetniji bijeli pigment u bojama, te za apsorpciju ultraljubičastoga zračenja, čime povećavaju fotokemijsku postojanost kompozitnih materijala.

Staklena punila dolaze u obliku staklenoga praha, kuglica i mikrobaloona. Stakleni prah je po sastavu A-staklo (alkalijsko, s malim udjelom bora), kojemu visoki udio alkalija daje dobru otpornost na kemikalije ali slabija električna svojstva. Veličina čestica praha je od 25 μm do 1 mm, ali kako je stakleni prah vrlo abrazivan, zamjenjuje se staklenim kuglicama. Staklene kuglice, promjera 4 μm – 5 mm, dodatno se obrađuju agensima za spajanje. Dodatak staklenih kuglica poboljšava modul i dimenzijsku postojanost kompozitnih materijala. Često se kombiniraju sa sječenim staklenim vlaknima (u polistirenu, polikarbonatima, ABS-u, SAN-u). Tzv. mikrobalooni su šuplje kuglice promjera 5 – 250 μm i debljine stijenke 0,3 – 2,0 μm, izrađene od A-, D- ili E-stakla. Borosilikatno D-staklo ima nisku dielektričnu konstantu i sjajna električna svojstva, ali slabijih je mehaničkih svojstava. Kako su mikrobalooni manje gustoće od ostalih staklenih punila, uglavnom se rabe u proizvodnji neporoznih pjena (npr. za primjenu u podmorju).

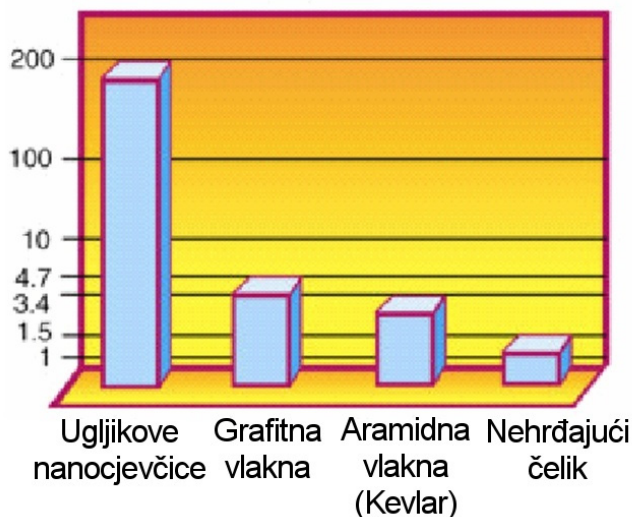
Drvno brašno jedino je organsko punilo u širokoj uporabi i često se dobiva iz otpada kao nusproizvod drvne industrije. Rabi se kao jeftinija alternativa mineralnim punilima u plastomerima masovne proizvodnje (PE i PP), te zajedno s kratkim drvnim vlaknima u drvno-plastičnim kompozitima. Kompozitni materijali punjeni drvnim brašnom imaju akustična svojstva slična drvu, pa se iz njih izrađuju rezonantne kutije zvučnika i akustični instrumenti.

Kao metalna punila rabe se aluminij, krom, bakar, željezo, nikal, srebro, olovo, cink, volfram te njihove slitine. Mogu biti u obliku praha, pločica ili viskera (monokristala). Dodatkom metalnih punila polimernim maticama dobivaju se električki i toplinski vodljivi kompoziti, koji ne nakupljaju statički elektricitet, mogu služiti kao zaštita od zračenja (ako se pune olovom i sličnim teškim metalima) ili apsorbirati mikrovalove, tj. služe kao zamjena za metale uz prednost manje mase, veće otpornosti na koroziju te širokog raspona vodljivosti. Metalnim prahom punjeni kompoziti primjenjuju se u izradbi magnetskih vrpca, diskova i kartica.

Čađa je nekoć bila jedino ugljično punilo. Sastoji se od čestica amorfno^g ugljika i najviše se rabi u elastomerima kao ojačavalo (automobilske gume). U plastomerima služi kao zaštita od ultraljubičastoga zračenja (apsorbira ga), kao crni pigment, za sniženje cijene materijala (vrlo jeftino punilo!) te za povećanje toplinske i električne vodljivosti kompozita. Čađa je bolje punilo od metala za proizvodnju vodljivih kompozita jer mnogo lakše tvori perkolirane strukture kroz volumen kompozita. Naime, poželjno je postići dobru vodljivost uz što manji udio punila da se ne bi narušila dobra mehanička svojstva matice, te se stoga nastoji smanjiti granica perkolacije, koja znatno ovisi o svojstvima polimerne matice (polarnost, viskoznost). S druge strane, vodljivost kompozita punjenih čađom znatnije varira s temperaturom, tako da kompoziti s metalnim punilom imaju prednost ako dolazi do promjene temperature prilikom primjene.

Grafit je slojevit i neporozan oblik ugljika. Uz povećanje toplinske i električne vodljivosti kompozita, služi i kontroliranju dimenzijske stabilnosti polimera zbog svoje male toplinske širivosti. Kako je grafit zbog svoje slojevite strukture vrlo mekan i gladak, dodaje se drugim mineralnim punilima kao čvrsto mazivo: znatno smanjuje abraziju i poboljšava preradljivost punjenih kompozitnih materijala.

Fulereni i ugljikove nanocjevčice novija su ugljična punila, primjena kojih se širi kako cijena proizvodnje pada. Grafen (otkriven 2004.) također se razmatra kao obećavajuće punilo, ali prve komercijalne primjene tek se javljaju. Nanocjevčice su privukle pozornost zbog svojih iznimnih mehaničkih svojstava (slika 4.8), ali zbog problema postizanja zadovoljavajućih međudjelovanja nanocjevčica s maticom rijetki su kompozitni materijali koji bi iskoristili ta svojstva. Naime, kao i grafitna vlakna, ugljikove nanocjevčice imaju vrlo glatku površinu niske energije, što je posljedica vrlo stabilne elektronske strukture kojoj nije „potrebno“ međudjelovanje s drugim molekulama. Isto vrijedi i za grafen, a u manjoj mjeri za fulerene kojima je struktura napeta zbog njihova kuglastog oblika. Stoga se ugljikove nanocjevčice zasad najviše primjenjuju kao vodljivo punilo u plastici i premazima (električna vodljivost povećava se više redova veličina kad se postigne perkolacija), a najviše obećava njihova primjena kao žica u nano-sklopovima, za OLED i fotonaponske ćelije.



Slika 4.8. Usporedba rastezne čvrstoće ugljikovih nanocjevčica s nekim od najčvršćih poznatih materijala (logaritamska skala u GPa)

Kad se upotrebljavaju za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita, moraju se „poravnati“, tj. usmjeriti da bi bolje podnijele opterećenje. Nanocjevčice mogu se pravilno rasporediti prije polimerizacije (*alignement ex situ*) filtriranjem suspenzije nanocjevčica u magnetskom polju, te korištenjem predložaka ili kemijskog napanjanja (CVD) da bi se sintetizirale pravilno raspoređene nanocjevčice. Nanocjevčice se također mogu usmjeriti poljem sila: tečenjem, rezanjem(!), rastezanjem ekstrudiranjem ili pak uslijed magnetskoga polja. Postignuto je povećanje modula i čvrstoće i do 100 % za udjele ugljikovih nanocjevčica do 1 %, ali obično uz odgovarajući gubitak na žilavosti. Ugljikove nanocjevčice također mogu biti nukleatori kristalizacije plastomera, tako utječući na njihova mehanička svojstva i toplinsku postojanost.

Iako se dodaju u malim udjelima, ugljikove nanocjevčice stvaraju aglomerate koje je teško razbiti. Stoga se zamješavaju u polimernu maticu uz pomoću ultrazvuka ili uz snažnu smičnu deformaciju, te uz dodatak kompatibilizatora kao što su kopolimeri ili neionske površinski aktivne tvari. Od svih načina modificiranja površinskih svojstava nanocjevčica najviše potencijala ima nekovalentno π - π međudjelovanje, jer trenutno najzastupljenija modifikacija oksidacijom (plazmom, fluoriranjem) može oštetiti ili čak uništiti nanocjevčice. Nanocjevčice je moguće modificirati i cijepljenjem polimernih lanaca *in situ* polimerizacijom, što ne ide lako. Polimerni lanac omota se oko pojedine cjevčice i time joj poboljša topljivost. Nanocjevčice primjenu nalaze u elektronici i automobilskoj

industriji. U SAD su komercijalizirane smjese na temelju poliamida, polikarbonata i ostalih konstrukcijskih plastomera punjenih nanocjevčicama. Ovisno o čistoći i vrsti (skuplje su cjevčice s jednom stijenkom) cijena ugljikovih nanocjevčica varira između 5 i 500 USD/g. Nije zanemariv problem ni pročišćavanje ugljikovih nanocjevčica od svih nusproizvoda njihove proizvodnje, ostataka katalizatora, fulerena i amorfnе čađe te grafitnih nanočestica.

Fulereni se također upotrebljavaju za poboljšanje vodljivosti vodljivih polimera, za fotonaponske ćelije i LED. Za te primjene poželjna je što veća granična površina (tj. što veće međudjelovanje) između polimera i fulerena. Stoga, da bi se izbjeglo fazno razdvajanje, fulereni se kovalentno vežu za polimere, čime nastaje bikontinuirana morfologija međusobno isprepletenih polimernih mreža (engl. *interpenetrating polymer network*, IPN). Ugradnjom fulerena u polistiren utječe se na slobodni volumen polimera, a time i na prijenos malih molekula (plina) kroz polimerni film, čime postaje primjenjiv kao membrana za razdvajanje plinskih smjesa. U polietilenu fulereni djeluju kao nukleatori, a povećana kristalnost rezultira većom čvrstoćom i mikrotvrdoćom materijala. Prisutnost fulerena također poboljšava toplinsku postojanost PS i PMMA.

Grafen se kao ojačavalo ugrađuje u prednji dio krilca repa i krila aviona, jer to je dio koji „siječe“ zrak i tako je izložen većim mehaničkim i toplinskim naprezanjima, a korištenje grafena umjesto nekog drugog punila omogućuje da se konstruira lakši i tanji dio u konstrukciji krila. Grafen se umješava izravno u polimer mljevenjem, da bi se izbjeglo dodavanje otapala koje bi utjecao na viskoznost, a time i na postupke kalupljenja smole.

Kod izbora punila ili ojačavala za pripremu materijala u obzir se mogu uzeti različiti kriteriji. Jedan od glavnih je ekonomski, pa nerijetko punilo služi zamjeni skupljega polimera s jeftinijim punjenim materijalom – ekstenderom, tad se kao punila uzimaju vrlo jeftini kreda ili čađa. Ušteda se postiže i zamjenom skupljega metala ili keramike jeftinijim polimernim kompozitom. Konačno, zbog manje mase, veće otpornosti na trošenje i drugih mogućnosti uštede, polimerni kompoziti mogu biti isplativiji od drugih materijala tokom životnog vijeka.

U današnje vrijeme ekološki razlozi vrlo su važni. Često se novi materijali uvode i plasiraju upravo zbog navodne prednosti u očuvanju i zaštiti okoliša i zdravlja ljudi. Zakonski propisi postaju sve stroži u propisivanju normi koje materijali i proizvodi moraju zadovoljiti da bi se

dopustila njihova uporaba i prodaja. No pri tom je nužno u obzir uzeti cjelokupni životni vijek materijala (engl. *Life Cycle Assessment, LCA*), od proizvodnje preko uporabe do oporabljivosti materijala. „Zeleni“ materijali ponekad imaju i gori LCA od materijala koje bi trebali zamijeniti. Kod kompozita, glavni učinak je u smanjenju emisija, kao posljedica manje mase vozila, pa time i manjeg utroška goriva.

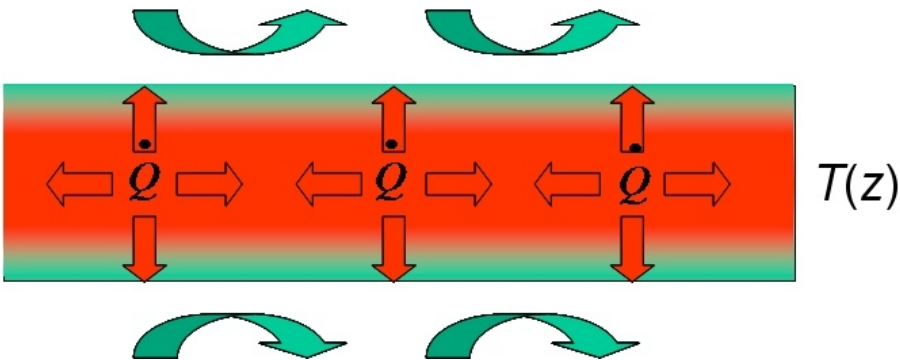
Ipak, najčešći razlog modifikacije materijala punilom ili ojačavalom je modifikacija njegovih svojstava, tako da je postizanje određenih svojstava često moguće samo s određenim vrstama punila ili ojačavala. Ako je ključno dobiti što lakši kompozitni materijal, rabe se mikrobaleoni ili organska ojačavala. Za pripravu prozirnih kompozita treba odabrati punila s odgovarajućim indeksom loma, a za električno vodljive kompozite nužna su vodljiva punila (metalna, grafitna).

5. Očvršćivanje i skrutnjivanje polimernih matica

Svojstva polimernih kompozitnih matica ne ovise samo o vrsti polimera već i o načinu njegove prerade: stupnju konverzije smole prilikom umreživanja duromera ili stupnju kristalnosti plastomerne matice. Oboje je posljedica uvjeta prerade, posebice temperature i brzine hlađenja. U ovom poglavlju dat će se općenit uvid u reakcije očvršćivanja duromera s naglaskom na fazne promjene (geliranje i prijelaz u staklasto stanje) te kratak pregled utjecaja toplinske obrade na kristalnost plastomera.

Očvršćivanje duromernih smola

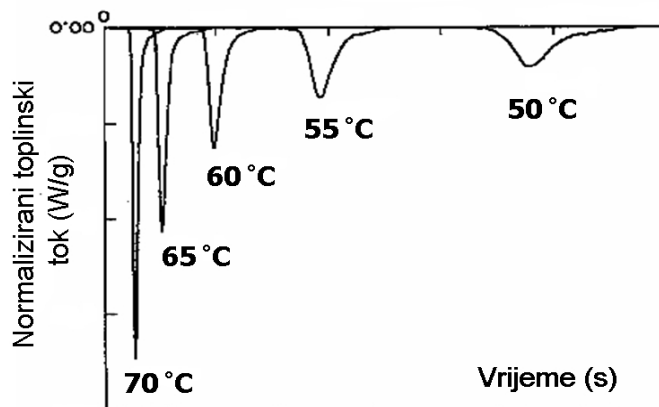
Tijek polimerizacije duromernih smola od kapljevitih niskomolekulnih monomera, oligomera ili duromernih pretpolimera do čvrstoga umreženog polimera opisuje se pojmom očvršćivanje. Reakcije očvršćivanja, tj. polimerizacije duromera vrlo su egzotermne. Stoga pri preradbi duromera treba uza samu reakciju uzeti u obzir i prijenos topline, pogotovo što brzina reakcije znatno ovisi o lokalnoj temperaturi (prema Arrheniusovom zakonu, brzina reakcije eksponencijalno raste s porastom temperature). Temperatura pak ovisi o toplini oslobođenoj reakcijom – brža reakcija oslobađa više topline. Ako se oslobođena toplina ne odvodi dovoljno brzo, lokalna temperatura nastavlja rasti, a time i brzina reakcije i količina oslobođene topline... Gradijent temperature unutar kalupa tako rezultira gradijentom dosegaja reakcije, pa time i nehomogenostima unutar materijala.



Slika 5.1. Shema prijenosa i nastajanja topline prilikom očvršćivanja duromera

Oslobađanje topline prilikom očvršćivanja bolje je pratiti u izotermnim uvjetima (pri stalnoj temperaturi peći), u kojima se i radi u industrijskoj proizvodnji. Pogodna metoda za praćenje topline očvršćivanja i određivanja brzine reakcije je razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC, od engl. *differential scanning calorimetry*). Ona bilježi snagu koja je potrebna da bi se

mjerni uzorak održao na istoj temperaturi s referentnim. U slučaju kemijske reakcije ta je snaga razmjerna toplinskom toku, tj. oslobođenoj odnosno primljenoj toplini u jedinici vremena. Izotermna DSC mjerenja očvršćivanja duromera tako daju ovisnost toplinskoga toka o vremenu pri stalnoj temperaturi (slika 5.2). Može se vidjeti da pri višoj temperaturi reakcija počinje prije (kraće vrijeme indukcije), odvija se brže (viši maksimum, tj. toplinski tok) i stoga kraće traje. No mjerenja pri nižim temperaturama mogu trajati satima. Stoga se vrlo često provode tzv. *dinamička* ispitivanja, kod kojih se mjeri ovisnost toplinskoga toka o temperaturi dok se uzorak zagrijava nekom stalnom brzinom (npr. 10 K/min). Takva mjerenja kraće traju, pokrivaju cijelo temperaturno područje u kojemu se reakcija odvija i znatno su robusnija na varijacije u rukovanju instrumentom. S druge strane, teže je razdvojiti utjecaj temperature od utjecaja vremena, tj. napredovanja reakcije.



Slika 5.2. Izotermni DSC termogrami očvršćivanja duromera

Napredovanje reakcije može se pratiti preko oslobođene topline i izraziti dosegom reakcije očvršćivanja, tj. konverzijom:

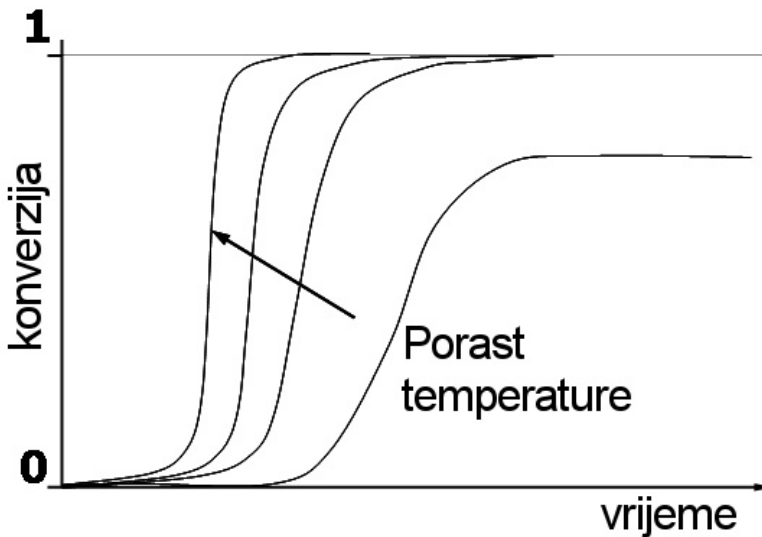
$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (5.1)$$

gdje je ΔH_t toplota oslobođena do nekoga vremena t , a ΔH_R ukupna toplota reakcije. U početku reakcije doseg je nula, a kod potpunoga umreženja α postaje 1. S obzirom na to da DSC mjeri toplinski tok, $\frac{dH}{dt}$, uz pretpostavku da je sva toplota oslobođena očvršćivanjem posljedica jedne reakcije umreživanja, brzinu te reakcije možemo računati iz toplinskog toka i ukupne topline reakcije:

$$r_A = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_R} \frac{dH}{dt} \quad (5.2)$$

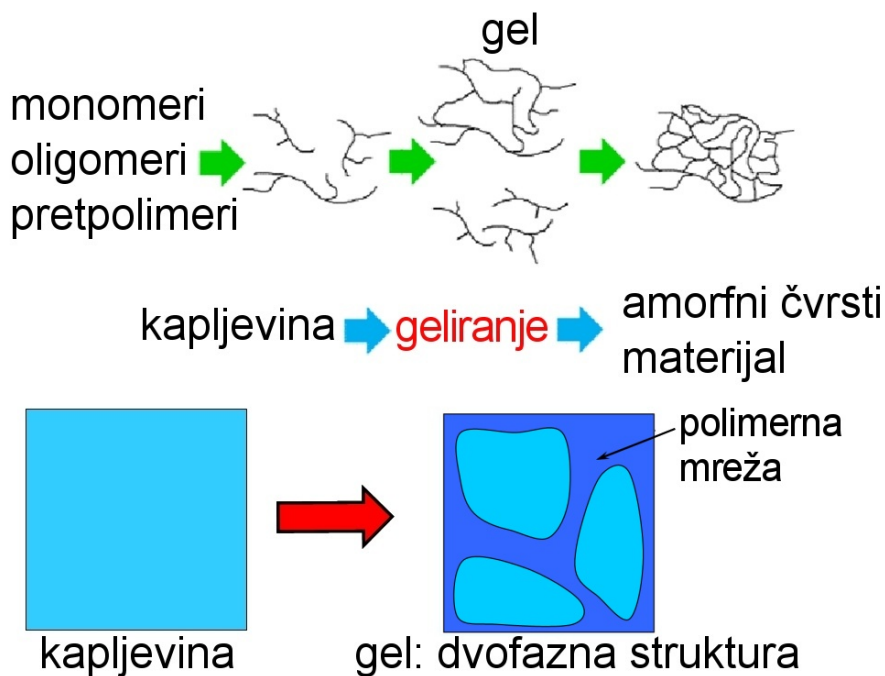
Integriranjem brzine reakcije po vremenu dobiva se stoga konverzija.

Ovisnost doseg reakcije o vremenu za izotermno očvršćivanje duromera dana je na slici 5.3. Brže odvijanje reakcije očito je iz strmijega porasta doseg reakcije, a može se vidjeti da pri nižim temperaturama ne mora uvijek doći do 100 %-tnoga dovršetka reakcije, tj. krajnji doseg manji je od 1. To je posljedica složenih fizikalnih promjena do kojih dolazi tijekom reakcije očvršćivanja.



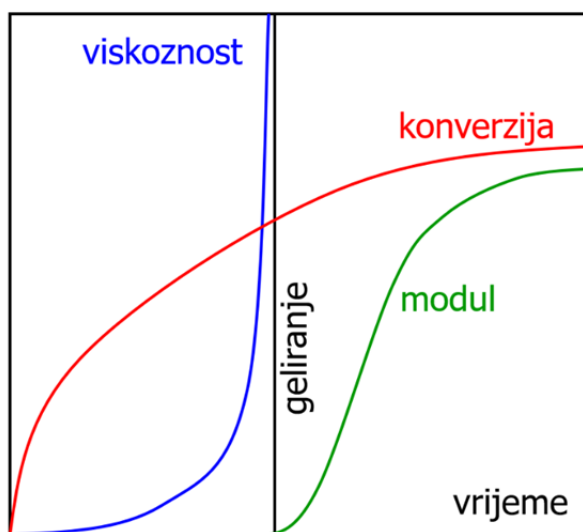
Slika 5.3. Ovisnost konverzije o vremenu kod izotermnih reakcija očvršćivanja

Izotermno očvršćivanje obično karakteriziraju dvije pojave: *geliranje* i prijelaz u *staklasto stanje*. S prijelazom u staklasto stanje već smo se susreli kod opisivanja hlađenja taline. Dok kod hlađenja taline do prijelaza dolazi zbog smanjene pokretljivosti segmenata već postojećih makromolekula sniženjem ukupne energije sustava (tj. hlađenjem), reakcijom očvršćivanja male i pokretne molekule smole spajaju se u veće, koje napokon prestaju biti pokretljive pri temperaturi izoternog očvršćivanja. Tako sustav prelazi u staklasto stanje pri određenom dosegu reakcije, koji za određeni sustav smola-umreživalo ovisi o temperaturi izoternog očvršćivanja.



Slika 5.4. Shema tijeka očvršćivanja duromernih smola

Geliranje odgovara početku stvaranja beskonačne polimerne mreže koja se proteže kroz cijeli volumen reakcijske smjese, tj. smole. Budući da mreža za razliku od malih linearnih ili razgranatih molekula posjeduje elastična svojstva, u točki geliranja dolazi do prijelaza iz kapljevitoga u gumasto stanje. Točku geliranja (tj. doseg reakcije pri kojemu sustav smola-umreživalo gelira) karakterizira beskonačna vrijednost smične viskoznosti i beskonačna vrijednost masenoga prosjeka množinskih masa. To ne znači da je cijela smola reagirala i postala dijelom mreže – gel ima dvofaznu strukturu, i unutar matice beskonačne mreže nalaze se kraći polimerni lanci, oligomeri, čak i monomeri! Kako je teško odrediti beskonačnu smičnu viskoznost, točka geliranja ovisi o metodi kojom se određuje, te ju je stoga nužno navesti. Doseg reakcije pri kojemu dolazi do geliranja značajka je određenoga sustava, tj. isti sustav gelira uvijek pri istom dosegu reakcije, što opisuje Flory-Stockmayerova teorija.

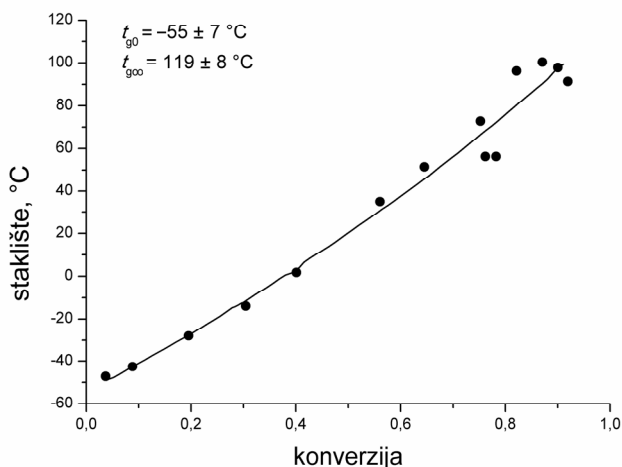


Slika 5.5. Promjene viskoznosti i modula elastičnosti tijekom geliranja

Kako u točki geliranja viskoznost raste do beskonačnosti, nakon nje duromerni sustav više ne teče i ne može se oblikovati. To je posebno ključno za postupke preradbe u kojima se vrijeme geliranja mora uskladiti s nekom drugom operacijom: npr. s konsolidacijom (prožimanjem, spajanjem) slojeva prilikom proizvodnje laminata prešanjem ili s toplinskom razgradnjom agensa za pjenjenje kod proizvodnje pjena. Također npr. smola treba gelirati odmah nakon izlaska iz mlaznice kako bi se osigurala dimenzijska stabilnost izratka te minimirala sila izvlačenja.

Kako je spomenuto, tijekom očvršćivanja raste i temperatura staklastoga prijelaza (staklište, T_g) duromernoga sustava zbog rasta molekula i posljedičnoga smanjivanja njihove pokretljivosti. Kad staklište sustava dosegne temperaturu pri kojoj se vodi reakcija očvršćivanja, dolazi do prijelaza iz kapljevitoga (ako još nije došlo do geliranja) ili gumastoga stanja u staklasto stanje. Staklište tako može biti dobra mjera dosega reakcije, pogotovo kad se reakcija bliži kraju: tad male promjene dosega reakcije uzrokuju znatni porast staklišta zbog povećanja gustoće mreže. Ovisnost staklišta o dosegu reakcije umreživanja opisuje se Di Benedettovom jednadžbom, gdje je λ podesivi parametar:

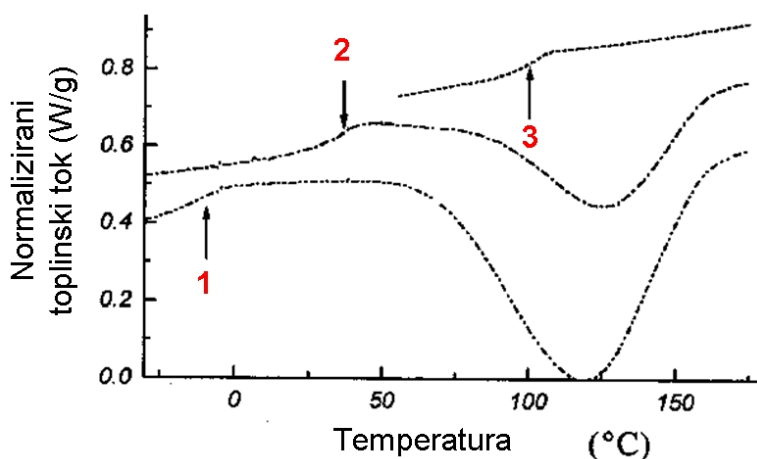
$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (5.3)$$



Slika 5.6. Staklište (temperatura staklastoga prijelaza) duromernoga sustava kao funkcija konverzije

Prijelaz u staklasto stanje može i zaustaviti reakciju očvršćivanja, jer je u staklastom stanju pokretljivost molekula toliko mala da su gotovo nepokretne. Tad je difuzija stupanj koji određuje brzinu kemijske reakcije, a konačni doseg reakcije može biti niži od 1. Zato konačni doseg ovisi o temperaturi pri kojoj teče očvršćivanje – što je temperatura viša, postiže se i više umreženje. Ipak, zbog steričkih (prostornih) smetnji, sve reaktivne skupine u očvršćujućoj smoli neće moći doći do druge reaktivne skupine s kojom bi mogle reagirati. Stoga ni pri najvišim temperaturama očvršćivanja neće biti moguće postići 100 % umreženje.

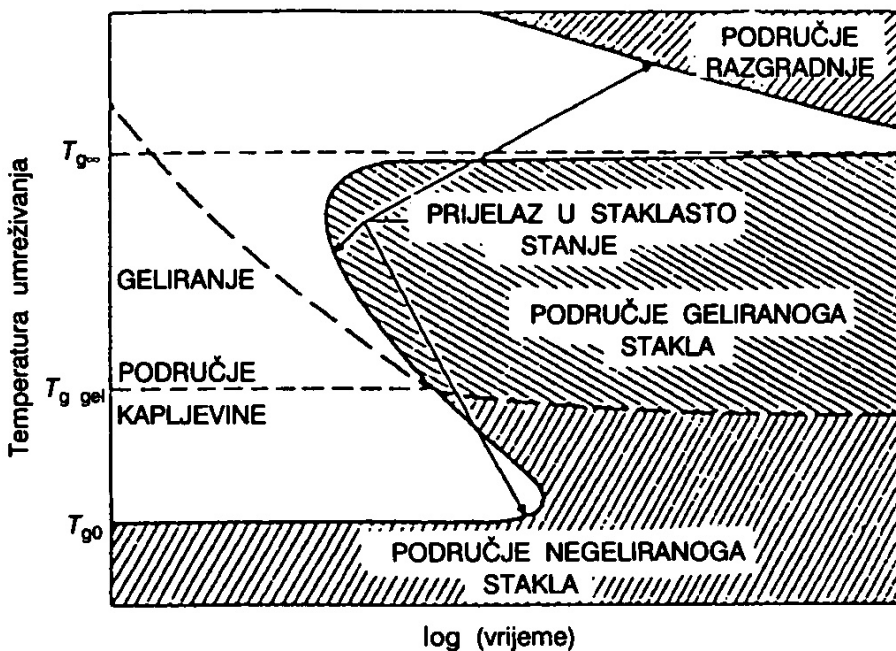
Na slici 5.7. prikazane su dinamičke DSC krivulje očvršćivanja duromernoga sustava. Na samom početku (1) staklište sustava je nisko (ispod 0 °C). Zagrijavanjem iznad staklišta sustav prelazi iz staklastoga u kapljevito stanje, pa zbog veće pokretljivosti molekula može doći do reakcije očvršćivanja. Površina ispod egzotermnoga maksimuma koji se javlja pri 50 – 175 °C odgovara ukupnoj toplini očvršćivanja. Za djelomično umreženi sustav (2) staklište je naraslo na ~50 °C. Doseg reakcije, tj. stupanj umreženja može se odrediti iz površine ispod egzotermnoga maksimuma koja odgovara zaostaloj (rezidualnoj) toplini reakcije, tj. reakciji još neumreženoga dijela smole. Što je ta površina manja, stupanj umreženja je veći. U slučaju potpuno umreženoga sustava (3) nema zaostale topline reakcije, a staklište je ~100 °C.



Slika 5.7. Staklišta „svježega“ duromernog sustava (1), djelomično umreženoga (2) i potpuno umreženoga sustava (3)

Ovisnost stanja duromernog sustava o temperaturi i vremenu izotermnog očvršćivanja može se prikazati empirijskim TTT dijagramom (iz engl. *time-temperature-transformation*), prikazanom na slici 5.8. Na dijagramu T_{g0} označuje staklišta početne neumrežene smole, $T_{g\infty}$ staklišta potpuno umreženoga polimera, a T_{gGEL} temperaturu iznad koje geliranje prethodi prijelazu u staklasto stanje.

Ispod T_{g0} početna duromerna smjesa (npr. smola s dodanim umreživalom) staklasta je čvrsta tvar. Reakcija se odvija vrlo sporo (mjeseci ili godine), te se na tim temperaturama duromerne smjese ili preprezi mogu skladištiti. Između T_{g0} i T_{gGEL} smjesa prelazi iz kapljevitoga u staklasto stanje i reakcija se prekida a da sustav prethodno ne gelira. Stoga to temperaturno područje nije prikladno za proizvodnju očvrnutih materijala. Između T_{gGEL} i $T_{g\infty}$ prvo dolazi do geliranja kapljevite smole, a reakcija se nastavlja sve do prijelaza u staklasto stanje, pa se očvršćivanje duromera najčešće odvija u tom temperaturnom području. Iznad $T_{g\infty}$ dolazi do geliranja ali ne i do prijelaza u staklasto stanje. Polimer je tijekom očvršćivanja u gumastom stanju. Pri tim temperaturama može doći i do razgradnje polimera, pa je bitno voditi reakciju očvršćivanja tako da se izbjegne razgradnja. Stoga se duromeri prvo očvršćuju pri nižim temperaturama, a onda se zagriju iznad $T_{g\infty}$ kako bi se reakcija *naknadnim očvršćivanjem* dovela do kraja.



Slika 5.8. TTT dijagram za duromerni sustav

Očvršćivanjem ispod $T_{g\infty}$ reakcija traje do prijelaza u staklasto stanje, ali pritom smola **još nije** 100 % očvršnuta. Kako je reakcija u staklastom stanju vrlo spora, naknadnim očvršćivanjem pri višoj temperaturi postiže se najpotpunije očvršćivanje (i najbolja svojstva) u razmjerno kratkom vremenu. Kad bi se odmah očvršćivalo pri temperaturama iznad $T_{g\infty}$, moglo bi doći do prebrze reakcije, nejednolike razdiobe temperature unutar materijala, a time i do degradacije materijala. Kod naknadnog očvršćivanja zaostalo je malo reaktivnih skupina, pa će se osloboditi mnogo manje topline i neće moći doći do lokalnoga pregrijavanja materijala tijekom reakcije pri višim temperaturama.

Da bi se optimirala priprava i preradba duromera i duromernih kompozita, modeliraju se reakcije umreživanja, prijenos topline, reološke promjene. Kako su svi ti parametri međuovisni, modeliranje može biti vrlo složeno, pa se često uzimaju neke pojednostavljujuće pretpostavke: zanemaruje se ovisnost nekoga parametra o temperaturi ili vremenu reakcije i sl. Neke od međusobnih ovisnosti dane su sljedećim jednadžbama:

$$\alpha = f(t, T) \quad (5.4)$$

$$\eta = f(T, \alpha) \quad (5.5)$$

$$T = f(\alpha, \lambda, C_p, \rho \dots) \quad (5.6)$$

gdje je λ toplinska provodnost, C_p toplinski kapacitet a ρ gustoća materijala, koji su i sami funkcija dosega reakcije i temperature... Brzina reakcije i promjena viskoznosti obično se matematički iskazuju kao polinomne funkcije stupnja konverzije. Ta ovisnost može biti zasnovana na poznatom ili pretpostavljenom mehanizmu reakcije ili drugim teorijskim postavkama, ali najčešće je riječ o čisto empirijskim modelima, tzv. kinetičkim modelima. Preko modela može se definirati utjecaj svojstava smole i uvjeta prerade na reakciju očvršćivanja, te pratiti utjecaj napredovanja reakcija na svojstva umreženog duromera. Tako se mogu odabrati optimalni uvjeti očvršćivanja i prerade duromernih materijala.

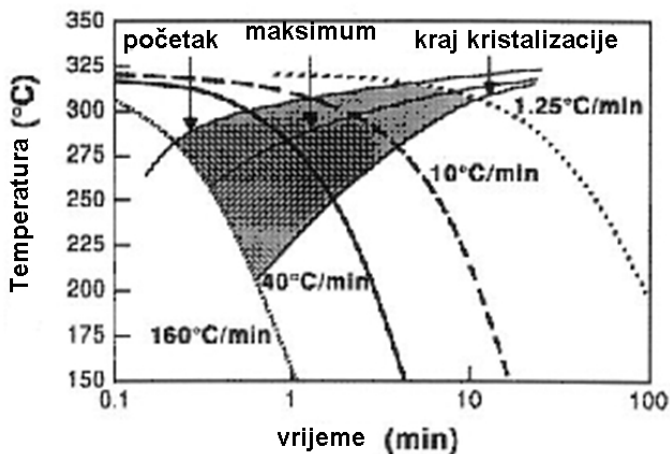
Odnos brzine oslobađanja topline i prijenosa topline određuje kakav će biti gradijent temperature, a time i gradijent dosega reakcije (konverzije) i viskoznosti kroz debljinu izratka. Razlike u temperaturi i konverziji će pak utjecati na toplinsku provodnost. Nekontrolirana polimerizacija može uzrokovati nepoželjne toplinske i reološke varijacije, a time i mikroskopske i makroskopske defekte u strukturi umreženoga materijala, kao što su različite gustoće umreženja, šupljine i sl.

Nejednoliko očvršćivanje uz površinu punila uslijed prisutnosti agensa za vezanje ili različitog afiniteta reaktanata prema površini punila utječe na različitu strukturu polimerne matice uz punilo u usporedbi s onom u masi umreženog duromera. To može biti posljedica uslijed stvaranja vodikovih veza umreživala s agensom za spajanje, čime se reaktivnost umreživala smanjuje, te je reakcija često sporija uz punilo nego u masi. Precizna mikrokolorimetrijska mjerenja pokazala su gradijent u toplinskim svojstvima koji se proteže i do nekoliko desetaka mikrometara od površine SiO_2 punila.

Preradba plastomera

Smična viskoznost plastomera funkcija je temperature i molekulske mase, za razliku od duromera gdje je glavni utjecaj imalo napredovanje reakcije očvršćivanja. Makromolekule u talini su vrlo isprepletene i odupiru se tečenju, pa je viskoznost taline velika. Kad se talina podvrgne smičnoj deformaciji, makromolekulni lanci se počinju otplitati i slagati jedni uz druge, smanjujući otpor tečenju pa time i viskoznost taline. Takvo ponašanje – smanjenje viskoznosti pod smičnim naprezanjem – znači da su taline plastomera u pravilu *pseudoplastične*. Iako isprva gotovo uopće ne teku,

kad se makromolekulni lanci otpletu viskoznost pada na svoju minimalnu vrijednost, koja odgovara talini međusobno otpletenih lanaca. Da bi se makromolekulni lanci mogli otplesti, potrebna im je određena razina energije, te zbog toga temperatura utječe na viskoznost taline. Povišenjem temperature taline snizuje se i početna viskoznost, pa je razmjerno manje smanjenje viskoznosti otplitanjem lanaca.

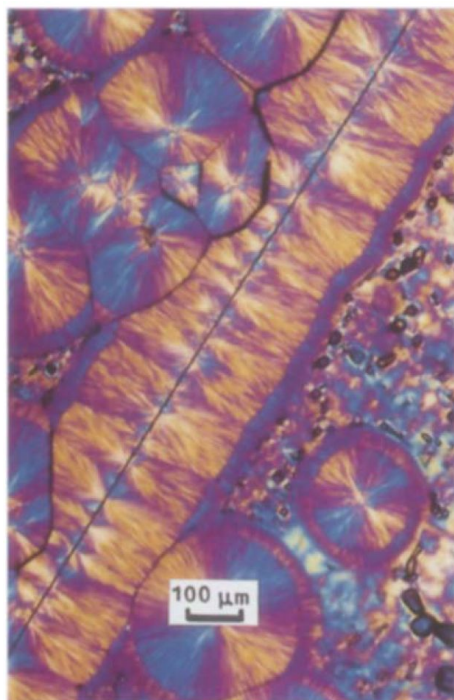


Slika 5.9. TTT dijagram za PEEK

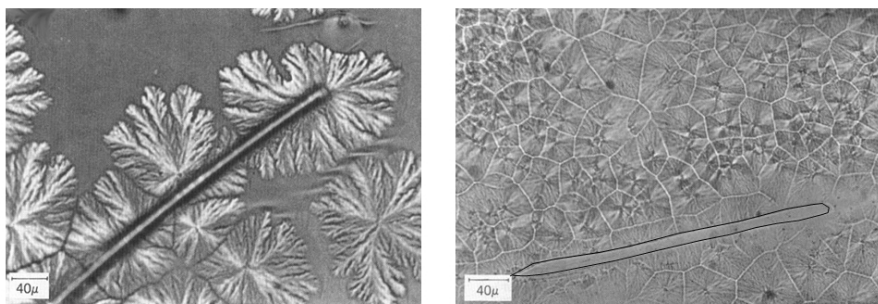
Stupanj kristalnosti, može se regulirati brzinom hlađenja. Polaganim hlađenjem polimerni lanci imaju vremena složiti se u uređene strukture (lamelle), dok bi prebrzim hlađenjem ostali bez energije potrebne za gibanje i slaganje u takve strukture. Stoga se naglim hlađenjem, slično kao kod stakla, „zamrzava“ amorfna struktura. Stupanj kristalnosti, veličina sferolita, debljina lamela i orijentacija kristalita znatno utječu na konačna svojstva plastomerne matice, a time i kompozitnog materijala. Za konstrukcijske plastomere dobrih mehaničkih svojstava (npr. PEEK) bitno je pažljivo regulirati „toplinsku povijest“ (tj. temperaturne promjene i njihovu brzinu) tijekom proizvodnje kompozita, jer o tome ovise njihova struktura i svojstva. Ta ovisnost strukture i svojstava o toplinskom režimu, kroz koji materijal prolazi tijekom proizvodnje slična je utjecaju temperature i vremena očvršćivanja na konverziju duromera. Stoga i za konstrukcijske plastomere postoji neka vrsta TTT dijagrama, koji prikazuje početak, maksimum i kraj kristalizacije pri različitim brzinama hlađenja (slika 5.9).

Nukleacija polimernih kristala može se potaknuti „stranim tijelima“ kao što su vlaknasta ojačavala, koja djeluju kao središta nukleacije. Stoga u blizini vlakana nastaje drukčija struktura polimera odnosno kristalita, pa se to područje ponaša kao *međufaza* (slika 5.10). Primjerice,

zbog velike gustoće heterogene nukleacije rast kristala ograničen je u bočnom smjeru pa nastaje stupačast sloj oko vlakana. Zbog toga poboljšanje mehaničkih svojstava kod kristalastih plastomera ojačanih vlaknima može biti za red veličine bolje nego kod jednako ojačanih amorfni plastomera. Ako je pak punilo pregusto raspoređeno unutar matice, matiča može ostati u potpunosti amorfna jer nema mjesta za rast kristalita, što pak može naškoditi mehaničkim svojstvima nastalog kompozita.



Slika 5.10. Kristalizacija polipropilena u prisutnosti grafitnog vlakna (preuzeto iz J. L. Thomason, A. A. van Rooyen, J. Mater. Sci. 27 (1992) 889-896)



Slika 5.11. Kristalizacija PEEK-a u prisutnosti ugljičnih vlakana

Ne utječu sve vrste punila jednako na kristalizaciju plastomera. Tako primjerice aramidna vlakna i grafitna vlakna induciraju kristalizaciju polipropilena i sl. kristalastih plastomera, dok ugljična vlakna visoke čvrstoće i staklena vlakna nemaju takav utjecaj. To također može biti posljedica temperature provođenja kristalizacije – pri nižim temperaturama kristaliti rastu jednako brzo oko vlakana kao i u masi plastomera, dok se pri višim temperaturama ne uspijeva inducirati kristalizacija na vlaknima već samo u matici. S obzirom na složenost međudjelovanja matice, vlakna i uvjeta prerade, vrlo je teško predvidjeti ponašanje određenih sustava i nužna je empirijska provjera. Tako nije moguće predvidjeti utjecaj određenog vlakna na neku maticu iz toga kako je utjecalo na druge matice, zbog razlika u međudjelovanjima. Konačno, valja primijetiti da s obzirom na visoke temperature plastomernih talina vjerojatnije da će doći do degradacije ili druge promjene aperture vlakna prilikom pripreve plastomernih kompozita nego što je to slučaj kod umreživanja duromernih matrica.

Dodatna literatura:

J. González-Benito, The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging, *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) 326–332

J. K. Gillham, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (1986), 2nd ed.

6. Granična površina polimer/punilo

Da bi polimerni kompozitni materijali imali dobra mehanička svojstva, poželjno je postići dobru vezu između polimerne matice i punila. Osnovni preduvjet je postizanje maloga kontaktnoga kuta između polimera i punila, tj. da polimer dobro kvasi punilo. Najbolje je kvašenje kad je površina punila u potpunosti prekrivena polimerom. Radi toga površinska napetost kapljevite matice (smole ili plastomerne taline) mora biti manja od kritične površinske napetosti punila. Kako su polimeri među tvarima s najnižim površinskim energijama (tablica 6.1), dobro kvase većinu svojih punila.

Tablica 6.1. Kritične napetosti površina polimera

	γ_c (20 °C) / mN m ⁻¹
Poli(tetrafluoretilen)	18
Polietilen	31
Polistiren	33
Poli(vinil-alkohol)	37
Poli(metil-metakrilat)	39
Poli(vinil-klorid)	40
Poli(akrilonitril)	44
Aminom umreženi epoksidi	44
Poli(etilen-tereftalat)	45
Celuloza	45
Poliamid 6,6	46
Ugljična vlakna	~70
Staklo	~560
Aluminij	~500
Bakar	~1000

Da bi se poboljšalo tečenje taline ili smole oko i unutar punila, potrebno je smanjiti njezinu viskoznost (npr. povišenjem temperature) ili kompenzirati veliku viskoznost povišenjem tlaka. No Poiseuilleov izraz (1.22) govori da, bez obzira koliki se tlak narine, uvijek ima toliko uskih mikropukotina koje neće ostati ispunjene u realnom vremenu proizvodnje kompozitnih materijala i koje će djelovati kao defekti na kojima dolazi do popuštanja. U pravilu, dodavanjem punila uvijek se dodaju i defekti. Stoga se međudjelovanje matice i punila može poboljšati smanjenjem broja pukotina i pora na površini punila (što dijelom rješavaju apreture), no time se pak smanjuje mehanička adhezija.

Nečistoće na površini punila utječu na kvašenje i pridonose zarobljavanju mjehurića zraka, koji također mogu postati točke koncentriranja naprezanja. Stoga je poželjno imati što čišću površinu punila. Npr. organske nečistoće mogu lokalno smanjiti energiju površine punila, zbog čega kvašenje postaje nejednako, pa na slabije kvašenim dijelovima površine zaostaju mjehurići zraka.

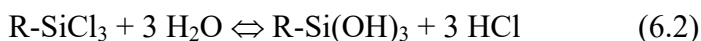
Veza polimera i punila može se poboljšati i usklađivanjem njihovih toplinskih širivosti. Naime, ako na temperaturama preradbe i ne dođe do znatnijega naprezanja unutar materijala, ako se toplinske širivosti sastavnica dovoljno razlikuju vrlo lako dolazi do naprezanja hlađenjem na sobnu temperaturu. Koncentracija takvih naprezanja poslije može biti središte popuštanja materijala. Nejednakost toplinskih širivosti najčešće se pokušava riješiti modificiranjem matice da se ne izgube dobra svojstva ojačavala. Na jakost veze između polimera i punila negativno utječu i nenamjerno izazvana nejednolika naprezanja tijekom testiranja ili primjene. Tako primjerice prilikom planiranja preradbe i proizvodnje treba voditi računa o vrsti naprezanja koja mogu nastati te kontrolirati „toplinsku prošlost“ da bi se izbjeglo nakupljanje naprezanja.

Budući da nije lako naći punilo koje bi uz dobra primjenska svojstva imalo i odgovarajuća svojstva površine, često se modificira granična površina polimera i punila. Najčešći su načini modificiranja površine agensima za spajanje ili cijepljenjem polimernih lanaca.

Agensi za spajanje u pravilu su kratkolančane molekule ugljikovodika kojima je jedan kraj mješljiv ili reagira s polimerom, a drugi kraj reagira s punilom.¹⁷ Agensi za spajanje uglavnom se dodaju punilu prije umješavanja u polimernu maticu. Kad bi se dodavali izravno u polimernu talinu ili smolu, morali bi difundirati do granične površine s punilom. Kako je difuzija spor proces (pogotovo u viskoznim kapljevinama), agens može ostati „zarobljen“ u matici, pa je potrebna veća koncentracija agensa za spajanje da se osigura njegovo povoljno djelovanje što pak može pogoršati svojstva matice. Agensi za spajanje smanjuju površinsku energiju anorganskih punila čime se sprečava prodiranje vlage i drugih onečišćenja na njihovu površinu. Vlagu je posebno potrebno izbjeći jer uzrokuje aglomeriranje čestica punila, otežavajući njihovo dispergiranje u matici.

¹⁷ Po tome su agensi za spajanje slični detergentima i drugim površinski aktivnim tvarima koje se sastoje od polarnoga i nepolarnoga dijela: polarni dio mješljiv je s vodom a nepolarni s masnoćama i sl.

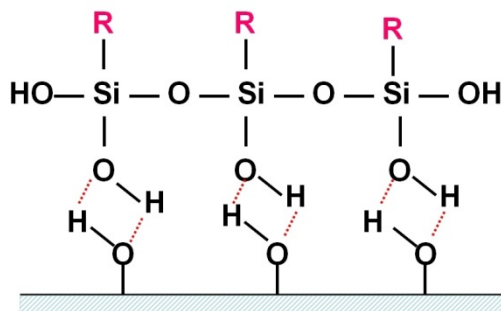
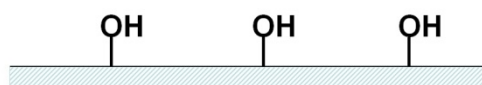
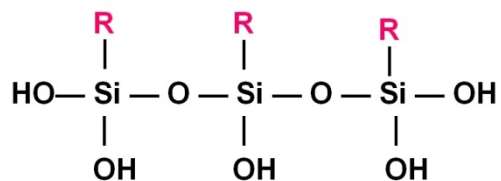
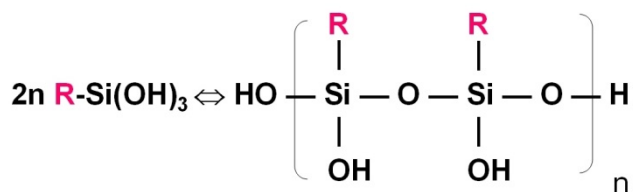
Općenita formula agensa za spajanje je $R-SiX_3$, gdje je R organski lanac s reaktivnom skupinom koja može stvoriti kovalentnu vezu s polimernom maticom (npr. amino, $-NH_2$, izocijanatna, $-NCO$), a X skupina koja (najčešće) može hidrolizirati i zatim se vezati na površinu punila. Takve skupine su halogenske (najčešće Cl) ili alkoksilne (metoksilna, $-OCH_3$, etoksilna, $-OC_2H_5$). Alkoksilne skupine su analogne hidroksilnima: može ih se zamisliti kao alkohol bez vodikova atoma ($ROH \rightarrow RO-$), jednako kao što se hidroksilne skupine mogu zamisliti kao voda bez vodikova atoma ($HOH \rightarrow -OH$). Hidrolizom silicijevih halogenida i alkoksida oslobađaju se halogenovodici odnosno alkoholi, a nastaju silantrioli, $R-Si(OH)_3$:



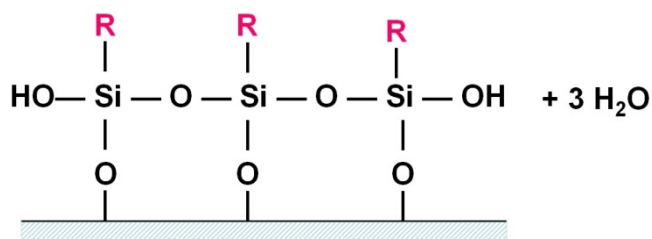
Reaktivnost skupina koje hidroliziraju pada u nizu $Cl > OCH_3 > OC_2H_5$, no kako je oslobađanje klorovodika nepoželjno zbog njegove korozivnosti, obično se kao agensi za spajanje rabe alkoksidi. Hidrolizirane molekule agensa za spajanje zatim kondenziraju s hidroksilnim skupinama na površini punila i međusobno, kako je prikazano na slici 6.1.

Organske skupine, R, ostaju slobodne da reagiraju s polimernom maticom. Pritom može biti riječ samo o povoljnijem međudjelovanju organske skupine s polimerom, ili pak može doći do nastajanja kovalentne veze ako se modificirano punilo miješa sa smolom prije umreživanja. Dobro povezivanje je potrebno za prijenos naprezanja ali prečvrsta veza nije dobra jer ne može doći do relaksacije naprezanja. U svakom slučaju organske se skupine agensa za spajanje biraju prema polimernoj matici: ako je matica nezasićena poliesterska smola, rabiće se agens s vinilnom skupinom (npr. vinil-triklorsilan, $CH_2=CH-SiCl_3$), a za epoksidnu smolu agens s aminskom skupinom (npr. $NH_2-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$).

Površinska modifikacija punila agensima za spajanje smanjuje njihovu površinsku energiju i međudjelovanje među pojedinim česticama, što rezultira snižavanjem viskoznosti smole ili taline u koju su umiješana. Međudjelovanja organskih lanaca s maticom i hidroksilnih skupina s površinom punila („klizeći sloj“ u kojem dolazi do kidanja i ponovnog formiranja vodikovih veza te stoga klizanja međusloja uz površinu punila) opuštaju naprezanja na međufazi koja su posljedica razlike u dimenzijskim promjenama matice i punila tijekom deformacija ili zagrijavanja.



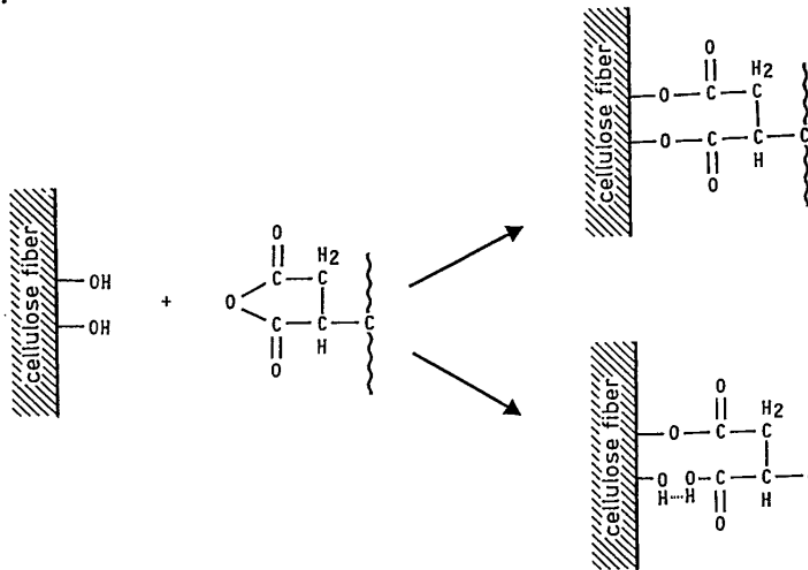
Vodikove veze



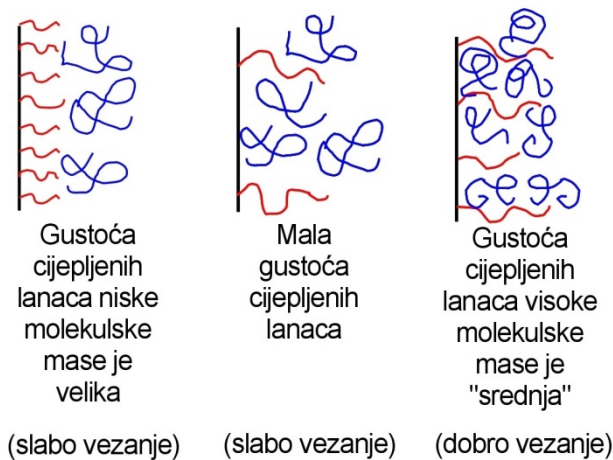
Slika 6.1. Hidroliza i vezanje agensa za spajanje na površinu punila

Agensi za spajanje ne moraju nužno biti organsko-anorganski spojevi: za spajanje organskih (celuloznih) vlakana s polimerom rabi se cijepjeni kopolimer maleinskog anhidrida i polipropilena, pri čemu se anhidridne/karboksilne skupine vežu na površinu celuloze prema slici 6.2.

2.



Slika 6.2. Modificiranje površine celuloze kopolimerom maleinskog anhidrida i polipropilena.



Slika 6.3. Utjecaj duljina cijepljenih lanaca i gustoće cijepljenja na vezanje lanaca matice na cijepljeno punilo

Cijepljenjem polimernih lanaca na površinu punila također se smanjuje njegova površinska energija i poboljšava međudjelovanje s polimerom matice. Da bi se to postiglo, lanci koji se cijepe moraju biti mješljivi s polimernom maticom i ispreplitati se s njezinim lancima. Za optimalno djelovanje te vrste modifikacije, gustoća cijepljenih lanaca treba biti dovoljno mala da ne dolazi do isključenja slobodnih polimernih lanaca

iz područja granične površine, a dovoljno velika za dobro vezanje polimerne matice na punilo (slika 6.3).¹⁸

U slučaju velike gustoće cijepljenih lanaca i velike množinske mase slobodnih lanaca, slobodni lanci ne ulaze u sloj cijepljenih lanaca (termodinamiku toga opisao je De Gennes). Naime porastom gustoće cijepljenih lanaca dolazi do njihova „istezanja“ u štapičastu konformaciju. Da bi prodrli između takvih cijepljenih lanaca, nevezani lanci moraju se prilagoditi i sami zauzeti štapičaste konformacije, što im smanjuje konformacijsku slobodu, pa time i miješanje slobodnih lanaca sa slojem cijepljenih lanaca. Tako je npr. PMMA cijepljen na staklene kuglice nemješljiv s PMMA homopolimerom, ali je mješljiv s cijepljenim lancima na susjednim kuglicama, koji su i sami morali poprimiti štapičastu konformaciju. Ta se pojava najčešće ilustrira jednostavnim međusobnim „miješanjem“ čekinja dviju četkica za zube.



Slika 6.4. Različite konformacije polimernih lanaca cijepljenih na površinu punila

Polimerni lanci mogu se na punilo cijepiti reakcijom s odgovarajućim funkcionalnim skupinama na površini punila (cijepljenje na), rastom polimernog lanca iz inicijatora na površini punila (cijepljenje sa), te isključivo fizikalnom interakcijom, tj. fizisorpcijom, bez nastajanja kovalentnih veza.

Kako je granična površina, odnosno međufaza ključan dio kompozitnih materijala, potrebno ju je nekako karakterizirati. Navest će se

¹⁸ To je tzv. Zlatokosino načelo (engl. *Goldilocks principle*), prema bajci u kojoj je Zlatokosi jedna kaša prevruća, druga prehladna, a treća „baš kako treba“. U znanosti se taj naziv najviše rabi u astrofizici za nastanjivu zonu oko Sunca u kojoj su uvjeti „baš kako treba“ za nastajanje života: ni preblizu Suncu da bude prevruće, ni predaleko da bude prehladno. No načelo se može primijeniti svugdje gdje postoji optimum između dviju nepovoljnih krajnosti.

neke instrumentalne metode koje mogu poslužiti za ocjenu uspješnosti modifikacije granične površine u kompozitnom materijalu.

Mjerenjem kontaktnoga kuta izravno se određuje površinska energija punila i matice. Pritom treba voditi računa da se radi dobivanja dovoljno velike ravne površine punilo često mora prešati ili na drugi način prilagođivati toj mjernoj metodi.

Spektroskopija u infracrvenom području može pružiti informacije o kemijskoj modifikaciji površine punila nakon obradbe, preko vrpca karakterističnih za vezane organske skupine.

Magnetna rezonancija jezgri (NMR) vrlo je pogodna metoda za praćenje reakcija hidrolize i kondenzacije agensa za vezanje.

Mikroskopske metode mogu dati informacije o površinskoj topografiji punila (oblik, širina i dubina pora). Mikroskop atomskih sila (AFM) čak može mjeriti i mapirati vrste međudjelovanja na površini, a ne samo njezinu hrapavost. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM), osim za karakterizaciju površine, može poslužiti i za određivanje morfologije kompozitnoga materijala snimajući površinu loma materijala, iz čega se može vidjeti stupanj disperzije punila te je li do popuštanja došlo u međufazi ili u matici/vlaknu. Transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR-TEM) omogućuje izravno promatranje međufaze.

Određivanje staklišta toplinskim metodama (DSC, DMA) daje sliku o utjecaju punila na ponašanje polimernih molekula matice. Toplinske metode su neizravne i nije lako interpretirati njihove rezultate, ali uz iskustvo mogu biti posve zadovoljavajuće, a prilično su jeftine. Isto vrijedi i za mehaničke metode, kod kojih se mehanička svojstva kompozita (čvrstoća, žilavost, modul elastičnosti i sl.) povezuju sa svojstvima granične površine.

7. Proizvodnja polimernih kompozita

Zbog složene strukture kompozitnih materijala i potrebe postizanja dobroga međudjelovanja na graničnoj površini, postupci njihove proizvodnje moraju biti prilagođeni materijalima matice i punila te omogućiti dobivanje željenih oblika izratka. To uključuje arhitekturu ojačavala (koja odražava konačan oblik izratka, kao armatura u betonskoj građevini) i geometriju samog izratka (uključujući složene oblike, npr. otvore za vijke koji odgovaraju standardnim tolerancijama), ali i broj izradaka i brzinu kojom ih treba proizvoditi, jer postupak proizvodnje neće biti jednak za jednokratni proizvod ili velike serije.

Proizvodnja kompozita uključuje kombinaciju nekoliko procesa: oblikovanja ojačavala (tj. njihove arhitekture), infuzije matice oko vlakana ili čestica punila (ključan korak za uspješnu izradbu kompozitnih materijala), konsolidacije kompozita, tijekom koje dolazi do povezivanja matice i punila, te prijenosa topline unutar kompozita, što za duromere uključuje reakcije očvršćivanja, a za plastomere hlađenje i moguću kristalizaciju iz taline. Prebrzo hlađenje plastomera može onemogućiti dobru kristalizaciju, dok u duromerima može doći do lokalnoga pregrijavanja ako se oslobođena toplina prospero odvodi.

Cilj svake proizvodnje je da bude što brža, jeftinija i kvalitetnija, no rijetko je moguće postići sve troje. Stoga su česti kompromisi: žrtvovanje vrhunske kvalitete radi brže i jeftinije proizvodnje da bi se prije od konkurencije „zauzelo“ tržište ili pak izradba vrhunskih proizvoda koji će opravdati svoju višu cijenu i tržište osvojiti kvalitetom. Brža proizvodnja može pridonijeti smanjenju konačne cijene velikih serija proizvoda smanjenjem udjela fiksnih troškova, koji su neovisni o količini proizvoda (npr. plaće radnika, amortizacija pogonskih strojeva, troškovi struje i grijanja), u cijeni proizvoda.

Da bi se unaprijedila i ubrzala proizvodnja, uvelike pomažu metode numeričkoga modeliranja, kojima se na računalu uz pomoć odgovarajućih programskih paketa mogu razvijati proizvodi, izabrati procesni parametri i na kraju voditi sam postupak proizvodnje. Da bi se proizvodni procesi mogli numerički modelirati i tako unaprijediti, potrebno ih je analizirati i matematički izraziti. Numeričke simulacije procesa mogu dati uvid u složene pojave tijekom proizvodnje, otkriti ključne procesne parametre i predvidjeti njihov utjecaj na proces (npr. geometrija izratka, punjenje kalupa). Iako

moćnost računalne simulacije utjecaja promjena dizajna proizvoda ili procesnih uvjeta donosi velike uštede, takvi programski paketi nisu jeftini, a potrebno je dodatno školovanje da bi se u potpunosti iskoristile njihove mogućnosti.

Čak i uza sofisticiranu programsku podršku, razvijanje novoga proizvodnog procesa ili novoga proizvoda nije jednostavno i treba mnogo truda i modeliranja da bi se riješili neki problemi. Primjerice, za homogeno popunjavanje kalupa treba modelirati viskoznost smjese i njezino tečenje, kao i izmjenu topline za vrijeme grijanja i hlađenja. Uspješno miješanje polimerne matice i ojačavala također predstavlja izazov kad se tisuće vrlo gusto pakiranih vlakana maloga promjera moraju infiltrirati kompleksnom viskoznom kapljevnom kakve su dvokomponentne smole. Iako modeliranje možda neće odmah dati optimalan rezultat, uvelike suzuje raspon parametara koji će se trebati prilagoditi eksperimentiranjem s prototipom.

No za tvrtke koje primjenjuju tehnologiju proizvodnje kompozita glavni je kriterij cijena proizvodnje, drugim riječima oprema koja je potrebna za proizvodnju. Zato prednost imaju proizvodni procesi koji ne zahtijevaju previše modificiranja postojeće opreme, a postavljanje novih proizvodnih linija i posve nove opreme opravdano je ako će proizvodi biti dovoljno isplativi da vrate znatna ulaganja. Postupci proizvodnje plastomernih kompozita stoga se oslanjaju na stariju i ustaljenu proizvodnju duromernih kompozita, jer je oprema konstruirana za takvu proizvodnju, a poželjno je što manje modificirati proizvodne linije. Na cijenu proizvodnje i opreme utječu brojni dodatni čimbenici:

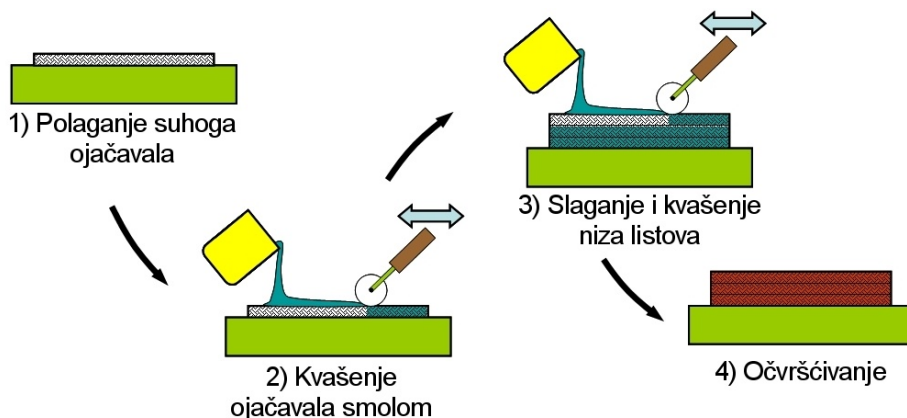
- 1) sila potrebna za zatvaranje kalupa i držanje kalupa zatvorenim tijekom infuzije polimerne matice,
- 2) konstrukcija kalupa koji će izdržati primijenjenu silu, omogućiti grijanje i hlađenje (protok rashladnih tekućina i smještaj grijača) te izdržati ponavljanje ciklusa proizvodnje,
- 3) tlak potreban za infuziju matice i brzo i učinkovito ispunjavanje kalupa,
- 4) brzina odvođenja ili dovođenja topline s kalupa i potreba njegova prethodnog zagrijavanja.

Duromerne smole mogu biti u obliku kapljevite smole za infuziju, ili u obliku preprega, koji već između vlakana sadržavaju čvrstu kataliziranu smolu. U tom se slučaju problem postizanja dobre infuzije smole prebacuje na proizvođača preprega, što je jednostavnije za proizvođača kompozitnih izradaka, ali i skuplje jer treba platiti „dodanu vrijednost“ preprega.

Pri proizvodnji plastomernih kompozita polazi se od različitih oblika: listova (folija), granula ili praha između slojeva ojačavala, ili pak prethodno impregnirane tkanine – preprega. No za razliku od duromernih kompozita, za proizvodnju plastomernih kompozita mogu se rabiti već konsolidirani pripravci koji se mogu razmjerno brzo preoblikovati. Slično kao kod proizvodnje preprega, uporaba konsolidiranih pripravaka pojeftinjuje i olakšava proizvodnju kompozitnih izradaka, ali se trošak prebacuje na nabavljanje takvih pripravaka, čija proizvodnja nije jednostavna.

Postupci proizvodnje kompozita

Mokro ručno laminiranje



Slika 7.1. Mokro ručno laminiranje

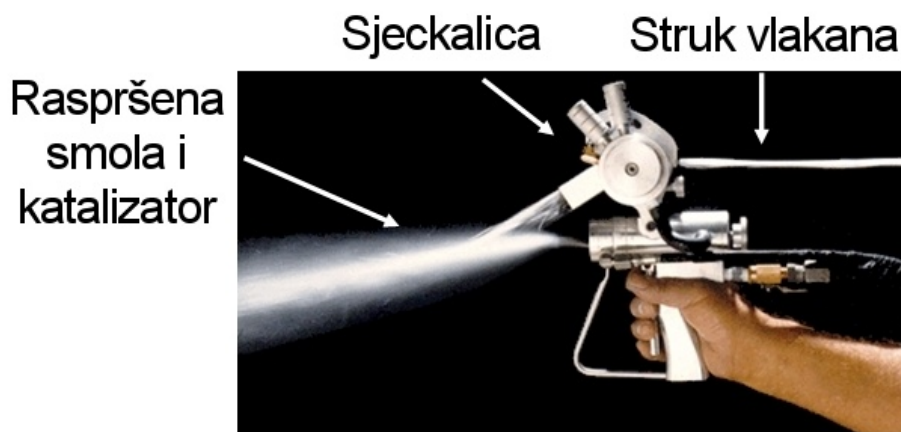
Mokro ručno laminiranje je, kako mu sam naziv kaže, ručni i jeftini postupak proizvodnje duromernih kompozitnih materijala. Suho ojačavalo (obično u obliku tkanine) postavi se na podlogu, a zatim se kvasi smolom i „prisilno“ impregnira valjkom (tj. ljudskom silom). Da bi se postigla željena debljina, niz listova može se slagati jedan iznad drugoga. Jednom kad je postignuta željena debljina i oblik izratka, inicira se očvršćivanje smole i izradak se uklanja kad postane dovoljno čvrst. Nakon toga slijedi završna obradba: rezanje, bušenje, brušenje i sl. Moguće je i podtlačno oblikovanje nakon laminiranja, tj. impregniranja ojačavala smolom.

Taj način proizvodnje rabi se za jednostavnije i krupnije oblike. Prednost mu je dobra kontrola arhitekture ojačavala, a kako je riječ o

ručnom postupku kvaliteta izratka ovisi o vještini operatera. To ostavlja malo mogućnosti za dodatno unapređenje postupka proizvodnje, no brižljivim planiranjem ciklusa očvršćivanja može se skratiti vrijeme proizvodnje. Moguće je proizvesti materijale s do 70 % ojačavala, ali kod velikih udjela ojačavala postoji mogućnost zaostajanja „suhih“ dijelova, tj. nepotpunog impregniranja smolom.

Štrcanje (raspršivanje)

Prilično raširen postupak proizvodnje duromernih kompozita ojačanih kratkim vlaknima jest štrcanje ili raspršivanje. U tom se postupku struk vlakana, smola i katalizator dovode u „pištolj za štrcanje“, koji raspršuje smolu i katalizator istodobno režući vlakna. Nastala smjesa kapljica i sječenih vlakana štrca se na kalup koji definira oblik izratka. Jednom kad je nanosena željena debljina smjese, inicira se očvršćivanje, a izradak se vadi iz kalupa kad dovoljno očvrstne.

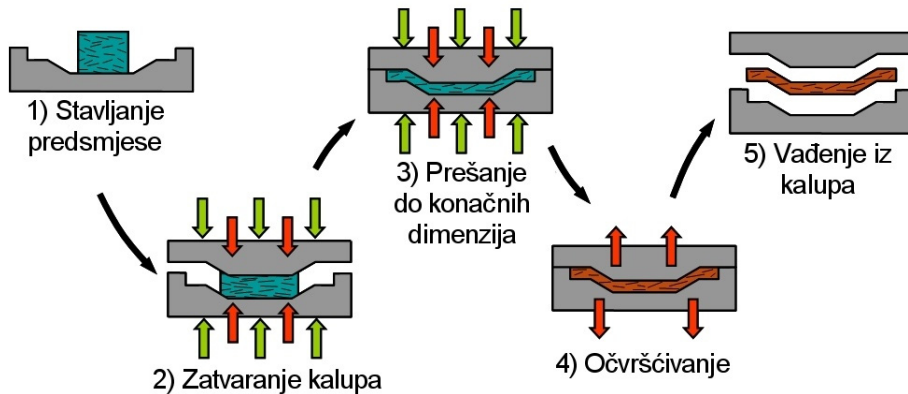


Slika 7.2. Postupak štrcanja

Štrcanje je razmjerno brz i jednostavan postupak za nanošenje ojačavala i matice na kalup u jednom koraku. Cijene opreme su umjerene, a prikladan je za izradbu velikih oblika i za primjenu kod obrtnika i u kućnoj radinosti (npr. izradba čamaca). Ograničenje toga postupka je slučajni raspored sječenih vlakana, a veliku pozornost treba posvetiti zaštiti na radu – nužna je zaštitna maska da se spriječi udisanje kapljica smole i komadića vlakana u zraku. I u tom postupku kvaliteta izratka uvelike ovisi o iskustvu i vještini operatera, pa se ušteda na sofisticiranoj opremi (kod koje vještina

operatera igra manju ulogu) plaća potrebom unajmljivanja vještih radnika. I ovdje je jedina mogućnost skraćivanja proizvodnoga ciklusa preko trajanja očvršćivanja. Maksimalno je moguće postići do 35 % udjela sjeckanih vlakana.

Izravno prešanje



Slika 7.3. Izravno prešanje duromernih materijala; kod plastomernih korak 4) je skrućivanje matice hlađenjem

Izravno prešanje jedan je od raširenijih načina proizvodnje, ne samo za kompozitne materijale nego i za polimerne proizvode u cjelini. Kod proizvodnje duromernih kompozitnih materijala u kalup se stavlja tzv. predsmjesa (smjesa smole i ojačavala, npr. sječenih staklenih vlakana). Dovođenjem topline i primjenom tlaka dolazi do tečenja predsmjese koja popunjava kalup dok ne zauzme željeni oblik. Tad se inicira očvršćivanje, a izradak se vadi iz kalupa kad dovoljno očvrstne. Izravno prešanje se kod plastomernih kompozita primjenjuje za smjese ojačane kratkim vlaknima, preprege i konsolidirane pripravke. Smjesa, prepreg ili konsolidirani pripravak stavlja se u kalup, gdje pod djelovanjem tlaka i temperature zauzimaju željeni oblik. Hlađenjem se matica skrućuje i konačno vadi iz kalupa. Kako nema reakcije očvršćivanja, mnogo je lakše predvidjeti vrijeme potrebno za izradbu.

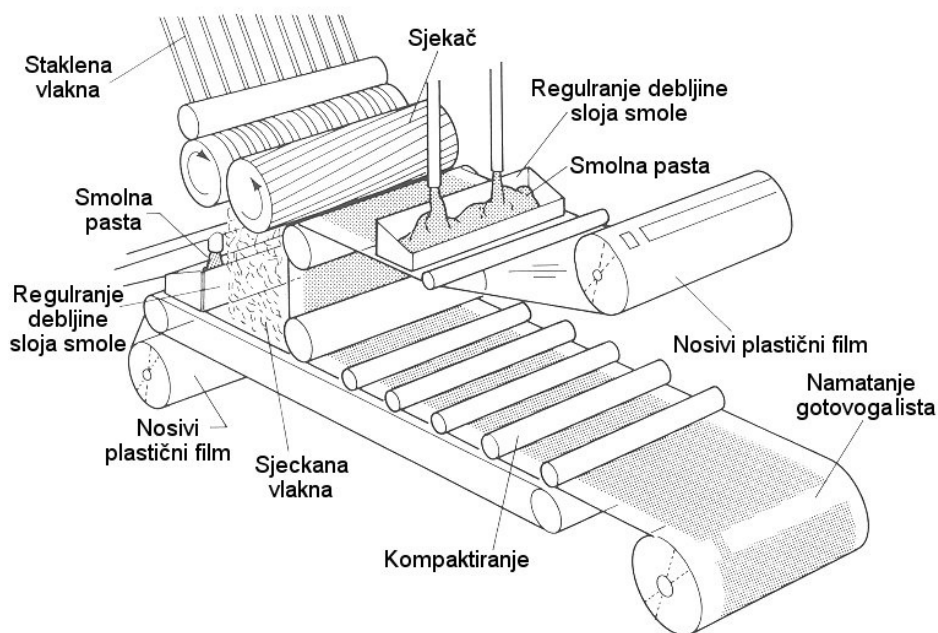
Izravno prešanje je razmjerno brz postupak, pogodan za automatizaciju. No kod njega su znatni troškovi opreme, uključujući prešu i dvostrani kalup (skuplji od jednostranoga) koji mora izdržati visoke tlakove zatvaranja kalupa te omogućiti zagrijavanje radi iniciranja očvršćivanja ili

tečenja smjese. S druge strane, uporaba dvostranoga kalupa omogućuje proizvodnju izradaka mjestimično različite debljine, što se obično ne dobiva s jednostranim kalupima. Radi automatizacije postupka analizira se tečenje punjenja, tečenje vlakana tijekom prešanja te, naravno, prijenos topline i za duromerne kompozite kinetika očvršćivanja.

Izravno prešanje smjesa ojačanih kratkim vlaknima može se automatizirati. U kalupe se slažu prethodno izrezani i predgrijani GMT listovi (iz engl. *Glass Mat Reinforced Thermoplastic*, plastomer ojačan staklenim matom). Predgrijavanjem se postiže mekšanje GMT listova prije polaganja u kalup, čime se vrijeme ciklusa u kalupu skraćuje na oko 1 minutu. Za to su potrebne dugačke peći za predgrijavanje (najmanje 10 m, s prijenosnom vrpcom), ali isplati se što više skratiti vrijeme zadržavanja smjese u kalupu.

Duromerne predsmjese za postupak izravnoga prešanja mogu biti BMC (iz engl. *Bulk Moulding Compound*) i SMC (iz engl. *Sheet Moulding Compound*). Obje uz smolu i ojačavalo sadržavaju znatan udio punila, koje može biti i dominantan sastojak po udjelu. SMC, koji se naziva i *osmoljeni list*, poliesterska je smjesa za izravno prešanje koja se proizvodi kontinuiranim postupkom (slika 7.4). Poliesterska smola, punila i ostali dodatci nanose se u obliku paste na dvije beskonačne vrpce nosivoga plastičnog filma. Staklena vlakna se kontinuirano režu i padaju na donji film sa smolnom pastom, koji se zatim spaja s gornjim filmom prolazom između valjaka. Nastaje homogena smjesa smole i slučajno razdijeljenih vlakana (SMC sadržava ~25 % staklenih vlakana duljine do 25 mm) koja se namotava. Namot se reže na željene dimenzije (maksimalna masa 450 kg), te oblaže izolacijskom navlakom (aluminijaska folija ili bilo koji druga folija otporna na monomer) radi transporta.

Radi lakšega rukovanja, SMC smjese kondicioniraju se u tzv. „sobama za dozrijevanje“ (pri 29 – 32 °C tijekom ~3 dana), gdje se reakcijom ugušćivala postiže jednolika i ponovljiva viskoznost smjese. Kao ugušćivala rabe se kalcijevi i magnezijevi oksidi i hidroksidi, koji se dodaju u poliestersku smjesu u udjelima 1 – 3 % i iniciraju reakciju (stoga se dodaju posljednji). Ugušćivanjem se povećava viskoznost inače prilično tekuće poliesterske smjese tako da ostane dovoljno niska za dobro impregniranje staklenih vlakana i lako punjenje kalupa, a dovoljno visoka da bi staklena vlakna tekla zajedno sa smolnom pastom na temperaturama preradbe. Nakon dozrijevanja sve zaštitne i nosive folije i filmovi se uklanjaju, osmoljene vrpce se režu na potrebnu veličinu i oblik te ulažu u kalup.



Slika 7.4. Proizvodnja osmoljenoga lista

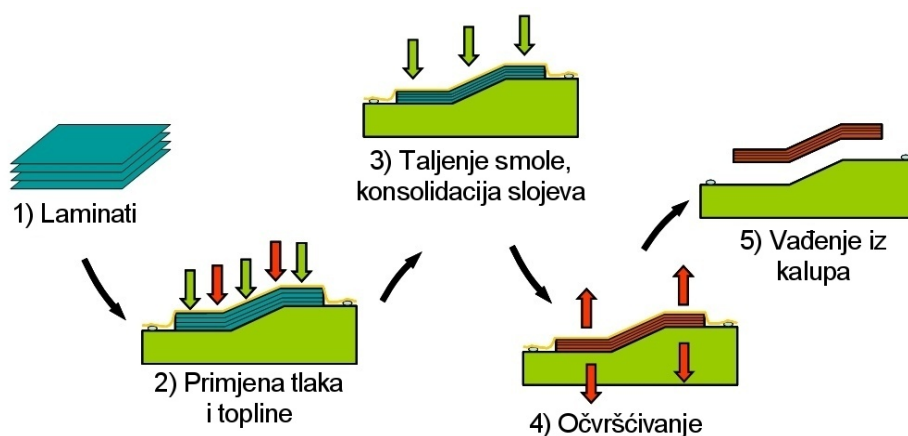
Poželjno je da SMC pokazuje i što manje stezanje prilikom očvršćivanja: tako je lakše dimenzionirati kalup, jer će dimenzije kalupa odgovarati dimenzijama proizvoda. U suprotnom treba uzeti u obzir očekivano stezanje, a za veća stezanja i konstruirati kalup da se dodatno steže tijekom proizvodnje kako bi pratio stezanje materijala. Stoga su razvijene posebne vrste SMC-a: LP-SMC (iz engl. *Low Profile SMC*), koja se steže manje od 0,05 % da bi se očuvala svojstva površine, te LS-SMC (*Low Shrink SMC*), gdje je stezanje materijala manje od 0,5 %. Za bolja mehanička svojstva razvijeni su HMC (iz engl. *High Modulus Compound*) u kojoj je maseni udio staklenih vlakana 50 – 60 %, te XMC (*Cross-wound Moulding Compound*) s masenim udjelom staklenih vlakana do 80 %.



Slika 7.5. Miješalica sa Z-miješalom

BMC smjese proizvode se umješavanjem staklenih vlakana u smolnu pastu koja već sadržava ostale sastavnice, u miješalici sa Z-miješalom (slika 7.5) iz koje se zatim ekstrudira. Smjesa je nalik na tijesto, odakle i izvorno ime smjese *Dough Moulding Compound*, DMC. BMC sadržava staklena vlakna duljine 6 – 25 mm masenog udjela 12 – 25 %. Osim izravnim prešanjem, prerađuje se i posrednim prešanjem i injekcijskim prešanjem. Prema sastavu i svojstvima, postoji više vrsta BMC smjesa: DMC je BMC bez ugušćivala, LP/LS BMC su smjese s malim stezanjem koje sadržavaju plastomere i daju neporozne gotove proizvode, ZMC je smjesa za injekcijsko prešanje s duljim vlaknima, a NMC (iz engl. *Nodular Moulding Compound*) proizvodi se u obliku granula čime je olakšano rukovanje, ali konačni materijal ima lošija svojstva zbog kraćih vlakana. TMC (iz engl. *Thick Moulding Compound*) je BMC smjesa koja se proizvodi u listovima debljine do 50 mm koji sadržavaju dugačka staklena vlakna i ugušćivalo, te se zbog sličnosti sa SMC naziva *debelopločasti osmoljeni mat*.

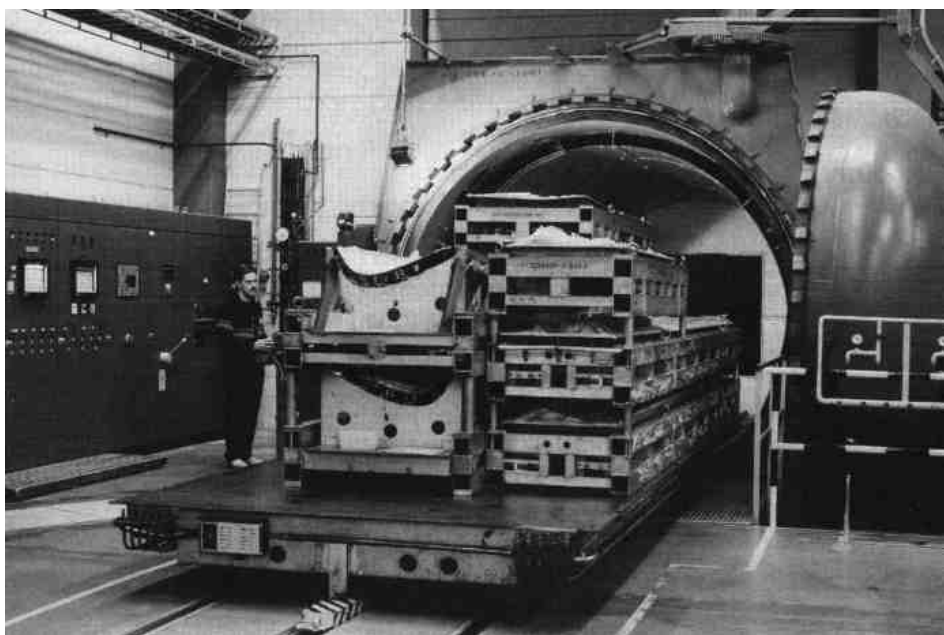
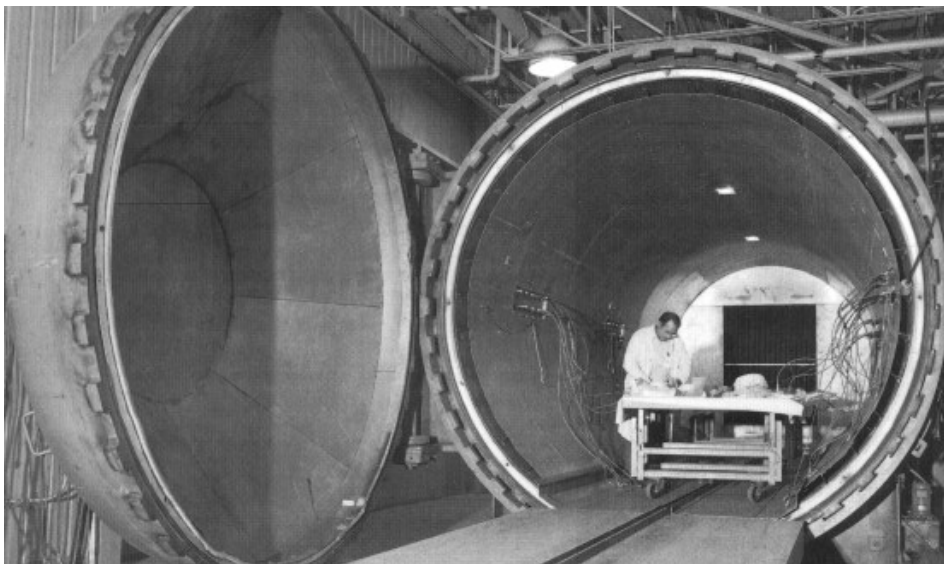
Slaganje preprega



Slika 7.6. Slaganje duromernih preprega, kod plastomernih u koraku 3) dolazi do taljenja matice i stapanja (konsolidacije) slojeva, dok se u koraku 4) odvodi toplina i skrućuje matica.

Prepreg, ili *osmoljeni mat*, tkanina je prethodno impregnirana krutom smolom. Slojevi (laminati) se režu na potreban oblik i slažu u kalup koji definira oblik izratka, te se naposljetku prekrivaju pokrovnim (zaštitnim) filmom. Primjenom tlaka i topline tali se smola i konsolidiraju složeni slojevi, a zatim se povišenjem temperature inicira očvršćivanje smole. Treba

paziti da do reakcije ne dođe prije završetka konsolidacije, inače neće nastati homogen blok materijala, nego će ostati primjetne granice između slojeva.



Slika 7.7. Autoklav za proizvodnju kompozitnih izradaka

Kao pomoć u oblikovanju može se rabiti podtlak ili nadtlak. Kod podtlačnog oblikovanja prepreg se nalazi u gumenoj vakuumskoj (podtlačnoj) vreći. Podtlačno oblikovanje najviše se rabi kod zahtjevnijih

kalupa, gdje je potrebno osigurati dobro nalijeganje preprega na kalup. Ako je pak potrebna veća razlika tlakova, radi se u autoklavu pod tlakovima 1 – 10 bara, dok je prepreg i dalje u podtlačnoj vreći i pod vakuumom. Autoklavi i peći za proizvodnju kompozitnih izradaka prilično su veliki (slika 7.7), jer u njih mora stati cijeli izradak. Naravno, postoji granica isplativosti iznad koje je bolje spajati manje komade u gotov proizvod, nego ulaziti u trošak izradbe iz jednoga komada. Kad se rade manji izradci, peći ili autoklavi napune se stalažama punima izradaka da bi se povećalo iskorištenje i uštedjelo na vremenu i energiji. Proizvodnja u autoklavima šaržni je proces i kod svakog punjenja treba vremena da se postigne ciljna temperatura i tlak. Stoga nije prikladna za velike serije i više se rabi za proizvodnju za posebne namjene.

Postupak slaganja plastomernih preprega sličan je onom za duromerne prepreg, pa se rabe slični alati i oprema. Slojevi se slažu na kalup, konsolidiraju primjenom tlaka i topline do potpune konsolidacije slojeva. Zatim se materijal hladi radi skrućivanja matice i vadi iz kalupa. Radi dobre konsolidacije slojeva, dodatno se zagrijava na mjestu dodira preprega s već postavljanim slojem, kako je prikazano na slici 7.8. Ranije zagrijavanje bi izazvalo prerano mekšanje i deformaciju preprega prije njegova postavljanja. Postupak se može automatizirati, primjerice automatskim slaganjem preprega.

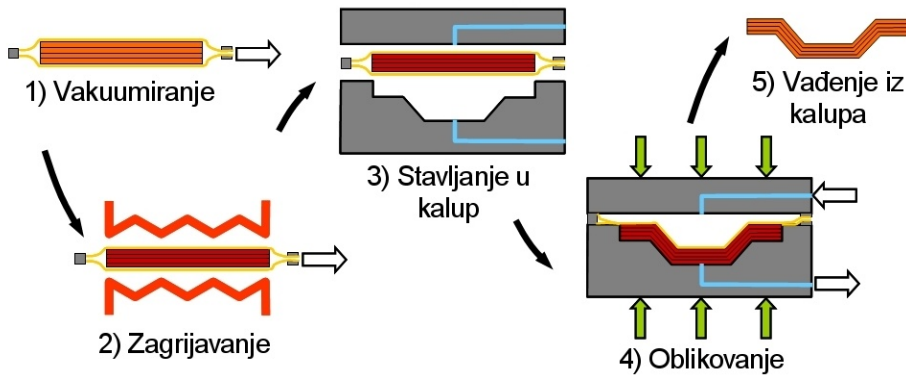


Slika 7.8. Proizvodnja plastomernih preprega

Membransko oblikovanje plastomernih pripravaka

Kod membranskog oblikovanja plastomerni pripravci se pod vakuumom stavljaju između dviju gumenih membrana. Zatim se zagrijavaju radi mekšanja polimerne matice i stavljaju u kalup, gdje se oblikuju pod vakuumom, koji pripravak usiše na dno kalupa. Konačan oblik proizvoda određen je stoga oblikom jedne polovice kalupa, što pojeftinjuje proizvodnju, ali daje samo proizvode jednolike debljine stijenke.

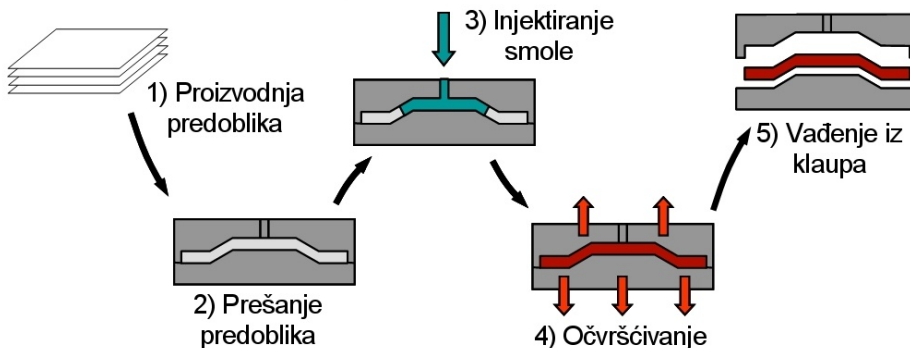
Membransko oblikovanje rabi se za proizvode ojačane ugljičnim i staklenim vlaknima, jer može sačuvati arhitekturu ojačavala u izratku.



Slika 7.9. Membransko oblikovanje plastomernih pripravaka

Prešanje kapljevina

Kod prešanja kapljevina (RTM, iz engl. *resin transfer molding*) suho ojačavalo ili predoblik stavlja se u kalup koji definira oblik izratka. Predoblici se mogu dobiti prešanjem iz ojačavala ili punila i nekoga veziva koje se zatim ukloni zagrijavanjem. Smola se pod tlakom injektira u kalup i teče kroz porozni predoblik istjerujući zrak. Jednom kad je kalup u potpunosti ispunjen smolom, inicira se očvršćivanje. Kalup se otvara kad izradak postigne dovoljnu čvrstoću.



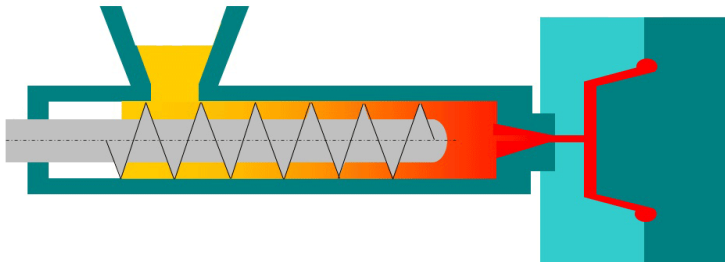
Slika 7.10 Prešanje kapljevina

Postupak omogućuje izradu kompozita s velikim udjelom punila. Radi osiguranja razmjerno čiste radne sredine rabe se zatvoreni kalupi (smanjenje emisija npr. stirena). Da bi se skratilo vrijeme ciklusa, radi se na poboljšanju konačne arhitekture ojačavala, modeliranju tečenja smole kroz

ojačavalo, prijenosa topline unutar kalupa i procesa očvršćivanja. Problem tečenja smole, tj. što bržeg i temeljitijeg impregniranja ojačavala, ne javlja se u prije navedenim proizvodnim postupcima, jer tamo smola i ojačavalo dolaze već pomiješani.

Taj postupak ograničen je veličinom dijelova koji se mogu proizvesti tj. kalupa koji se može jednolično popuniti smolom. Za proizvodnju većih dijelova, gornja strana kalupa zamjenjuje se vakuumskom vrećom, te se postupak naziva vakuumom potpomognuto prešanje kapljevine (VARTM, engl. *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding*).

Injekcijsko prešanje

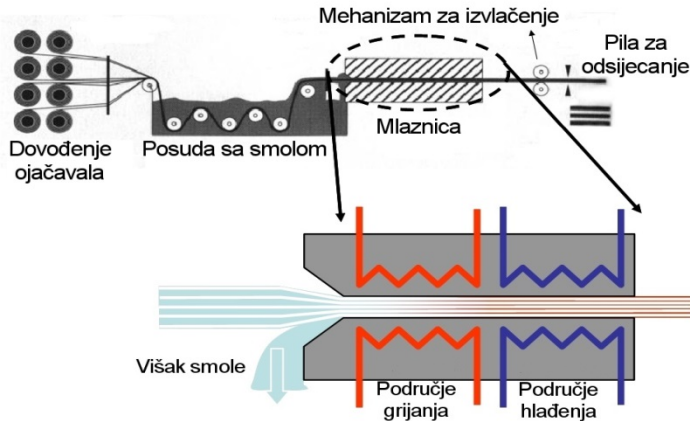


Slika 7.11. Injekcijsko prešanje

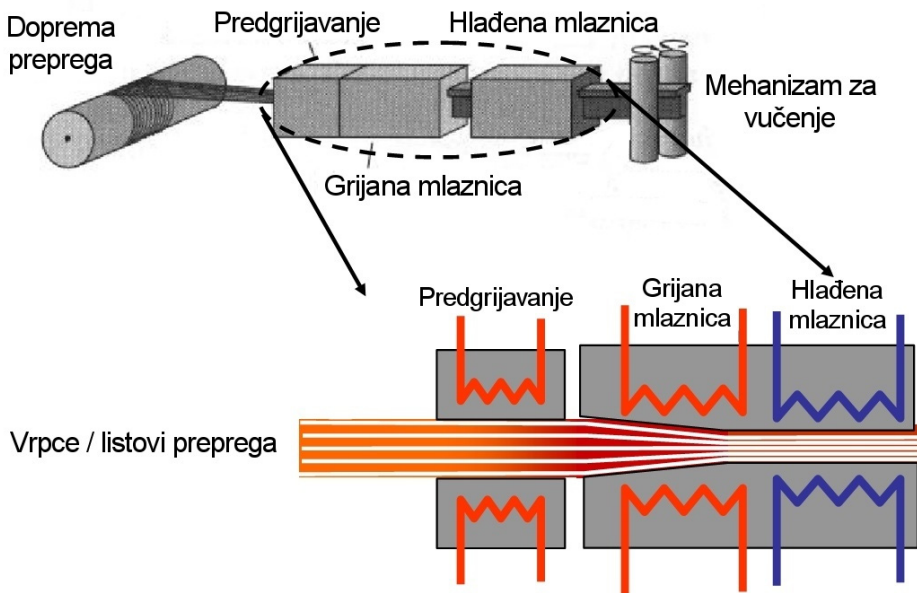
Injekcijsko prešanje zahtijeva složenu opremu, ali zato je dosta fleksibilan i dobar postupak proizvodnje plastomernih kompozitnih materijala. Plastomerna matica i vlakna mogu se dodavati odvojeno ili se pak mogu rabiti granule koje već sadržavaju vlakna (ali one svojom veličinom ograničavaju duljinu vlakana). Granule i vlakna se uvode u brizgalicu, gdje se tale, a talina ojačana kratkim vlaknima injektira se u kalup. Punjenje kalupa ključan je korak injekcijskoga prešanja, jer konačna orijentacija vlakana znatno ovisi o tečenju smjese u kalupu. Temperatura u kalupu može se lokalno regulirati čime se kontrolira tečenje taline, a time i orijentacija vlakana unutar izratka. Nakon solidifikacije (skrućivanja) izradak se vadi iz kalupa.

Injekcijsko prešanje je kontinuiran postupak. Istraživanja su usmjerena na pronalaženje učinkovitih metoda za miješanje sirovina, modeliranje tečenja i prijenosa topline tijekom punjenja kalupa te modeliranje orijentacije vlakana tijekom punjenja kalupa. Granule ojačane vlaknima proizvode se u ekstruderima.

Pultrudiranje



Slika 7.12. Pultrudiranje za proizvodnju kompozita s duromernom maticom



Slika 7.13. Pultrudiranje za izradbu kompozita s plastomernom maticom

Kod pultrudiranja duromernih kompozita, suhi struk vlakana provlači se kroz kupelj katalizirane smole radi impregniranja, a zatim prolazi kroz mlaznicu koja određuje profil izratka (ne mora biti isključivo okrugli ili četverokutni!). Pri ulazu u mlaznicu uklanja se višak smole, a u mlaznicu se dovodi toplina radi iniciranja očvršćivanja. Moguće je i hlađenje u mlaznici radi odvođenja viška topline jednom kad reakcija krene. Na izlazu iz mlaznice kompozitni predoblik se siječe na potrebnu duljinu. Osim struka

vlakana, mogu se rabiti različite tkanine. Pultrudiranje omogućuje dobru kontrolu arhitekture ojačavala: kako budu usmjerena prilikom ulaza u mlaznicu, takva će biti u konačnom proizvodu. Radi poboljšanja postupka analizira se konsolidacija u mlaznici, prijenos topline unutar mlaznice te reakcija očvršćivanja.

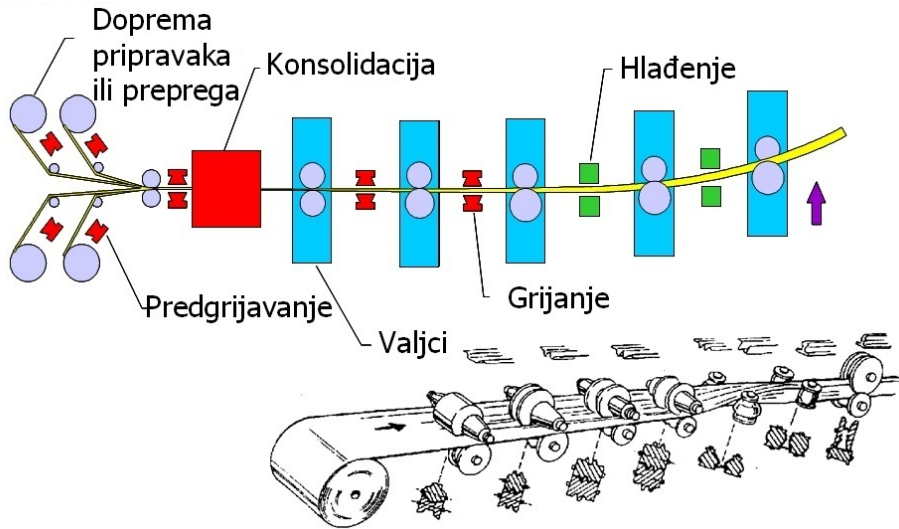
Kod pultrudiranja plastomernih kompozita u proizvodnji ne ulaze suha vlakna ili tkanina koje bi trebalo impregnirati plastomernom talinom, nego gotov prepreg, jer ga je moguće ponovo omekšati radi oblikovanja. To čini postupak mnogo jednostavnijim nego u proizvodnji duromernih kompozita. Prepreg se uvodi u područje predgrijavanja, gdje se zagrijava na temperature blizu tališta plastomerne matice. Predgrijani prepreg ulazi u grijanu mlaznicu koja se stožasto suzuje do konačnoga presjeka. Ojačani profili se hlade i izvlače iz mlaznice, čiji otvor određuje oblik gotovoga profila.

Pultrudiranje je jedini kontinuirani postupak proizvodnje kompozita koji omogućuje masovnu proizvodnju dijelova visoke kvalitete. Njime se proizvode kompozitni dijelovi konstantnog poprečnog presjeka, ali i sve složeniji profili (cijevi, grede i sl., ali i kućišta, okviri vrata i prozora i sl.). Kompoziti proizvedeni pultrudiranjem obično sadrže 40 – 70 % vlakana.

Pultrudiranje je brz, ekonomičan postupak koji daje materijal homogenih svojstava, visoke čvrstoće i dobrih mehaničkih svojstava u smjeru vlakana. Ograničenja su mogućnost izrade isključivo profila, te ograničene poprečne dimenzije, kao i visoka cijena opreme, pogotovo alata (mlaznice) za izradu profila.

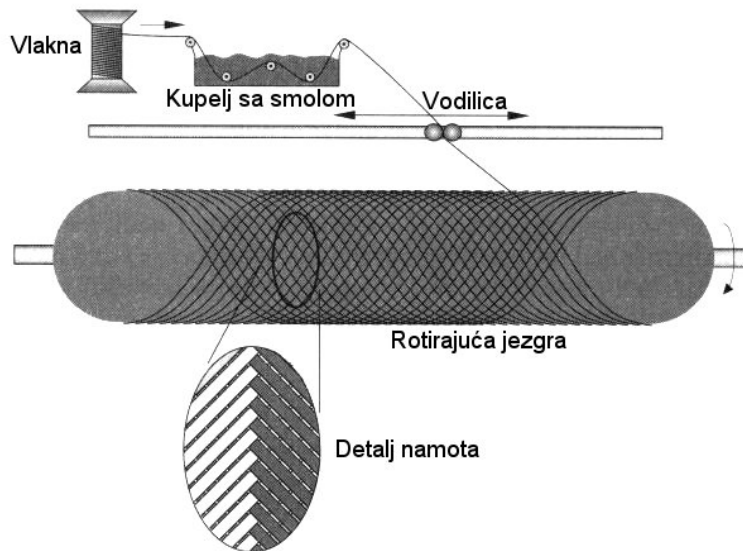
Oblikovanje valjcima

Oblikovanje valjcima postupak je specifičan za kompozite s plastomernom maticom. Potpuno konsolidirani pripravci (preprezi) provlače se kroz područje predgrijavanja, gdje se zagrijavaju do temperatura iznad tališta matice. Treba paziti da se ne zagriju do blizine tališta, inače bi prepreg postao premekan za oblikovanje valjcima. Može se raditi i s nekonsolidiranim listovima preprega, koji se prije ulaska među valjke zagrijavaju i konsolidiraju. U oba slučaja savitljiv (podatni) list prolazi između niza valjaka koji ga postupno oblikuju u složeni profil.



Slika 7.14. Oblikovanje valjcima

Namotavanje



Slika 7.15. Namotavanje, namot karakterističan za vijčano namotavanje

Kod namotavanja suhi struk vlakana provlači se kroz kupelj katalizirane smole, slično pultrudiranju. Kupelj se obično i grije da bi se regulirala viskoznost smole. Impregnirani struk se zatim vodilicom namotava na rotirajuću jezgru (trn) koja određuje oblik konačnoga

proizvoda. Alternativno može se namotavati i prepreg, a iznimno se namotava samo ojačavalo koje se naknadno impregnira smolom. Jezgre se najčešće izrađuju od čelika ili aluminija, a moraju biti konstruirane da bi ih se lakše moglo ukloniti. Radi lakšeg uklanjanja, na jezgru se može nanijeti gelni sloj. Postoje i jezgre za jednokratnu primjenu koje se uništavaju.

Namotavanje također omogućuje dobru kontrolu arhitekture ojačavala. Namotavanjem se izrađuju različiti okrugli oblici kod kojih je potrebna velika čvrstoća stijenke: cijevi, tlačne posude, dimnjaci (promjera i 8 metara), mlaznice motora i sl. Stijenka će biti to čvršća što je gušći namot vlakana, a namata se u barem dva smjera da nastane isprepletana struktura vlakana.

Namotavanje je vrlo brza i ekonomična metoda, koja ne zahtijeva preskupu opremu. Koristi pojedinačna vlakna umjesto tkanina, omogućuje reguliranje udjela matice u kompozitu te izradu kompozita s visokim udjelom vlakana (do 80 %). S dobrom ponovljivosti mogu se proizvoditi veliki dijelovi izvrsnih mehaničkih svojstava ako se vlakna postave u smjeru djelovanja opterećenja. S druge strane, način proizvodnje ograničava oblike koji se mogu tako proizvesti, a troškovi izrade jezgre za velike dijelove mogu biti skupi. Vanjska površina nije dorađena i odražava način proizvodnje, te je potrebna naknadna obrada ako je estetski izgled važan.

8. Polimerni nanokompoziti

Nanokompoziti, odnosno kompozitni materijali koji sadržavaju punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija (do 100 nm), razmjerno su nova vrsta materijala. S druge strane, neka tradicionalna punila (čadā, primjerice) su takvih dimenzija. Stoga je bitan kriterij za nanokompozite da takva nanopunila budu dobro raspršena, tj. da svaka nanočestica punila bude okružena maticom, što nije nimalo jednostavno postići. Kako se smanjenjem dimenzija punila povećava njihova specifična površina, kod nanokompozita se za isti volumni udio punila postiže puno veći dodir punila i matice i raste udio međufaze u kompozitnom materijalu. Npr. ako je kompozit punjen česticama promjera 15 nm i udio punila je 10 %, razmak između čestica je samo 10 nm. Dakle, iako je međufaza samo nekoliko nanometara debela, veći dio matice ponaša se kao međufaza, tj. pod utjecajem je punila. Stoga nanokompoziti u pravilu pokazuju bolja uporabna svojstva u usporedbi s klasičnim kompozitnim materijalima, tzv. mikrokompozitima¹⁹, a većina utjecaja postiže se već pri malim udjelima nanopunila, često ispod 1 %. Tako se pripremom nanokompozita postiže npr. povišenje krutosti, čvrstoće, nepropusnosti, kao i estetski bolji izgled nanokompozita. Naime, zbog svoje veličine (manje od valne duljine vidljive svjetlosti) nanopunila ne narušavaju prozirnost matice. Poboljšana nepropusnost također pridonosi i smanjenju gorivosti, jer otežava difuziju produkata gorenja, a svaka reakcija usporava ako se njezini produkti ne uklanjaju. Iako je razvoj nanokompozita praćen entuzijastičnim predviđanjima o potpuno novim svojstvima i vrstama materijala, zasad su rijetka revolucionarna poboljšanja svojstava kompozitnih materijala. S druge strane, ponekad je i poboljšanje od nekoliko postotaka isplativo, posebice ako se kombinira s drugim poželjnim svojstvima.

Udjeli nanopunila veći od 1 % mogu dovesti do pojave *perkolacije*, tj. spajanja čestica u kontinuiranu mrežu kroz cijeli volumen. To je granica iznad koje većinom prestaje poboljšanje svojstava nanokompozita. Dapače, povećanjem udjela nanopunila često dolazi do pogoršanja svojstava, uz neke izuzetke poput npr. električne i toplinske vodljivosti kojima perkolacija pogoduje.

¹⁹ Naziv „mikrokompoziti“, u kojem se naglašava nad-nanometarska dimenzija punila, nastao je nedavno, jer su prije svi kompoziti bili „mikro“ pa to nije bilo potrebno isticati. Slično je s izrazima „akustična gitara“ (tj. ne električna), „fiksni telefon“ (tj. ne mobilni) i sl. za koje je nekoć bilo dovoljno jednostavno reći „gitara“ i „telefon“.

Tablica 8.1. Usporedba granične površine klasičnih punila i nanopunila (izračunato za 1 m³ kompozitnog materijala)

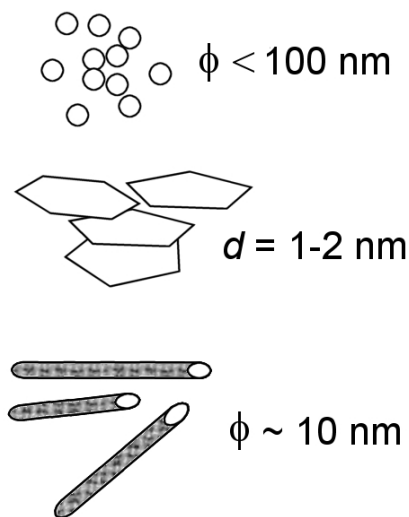
	Ugljična vlakna	Talk	Nanocjevčica
Dimenzija čestice	10 μm	1 μm	10 nm
Volumni udio	30 %	30 %	3 %
Broj čestica	10 ⁶	10 ¹⁰	10 ¹⁵
Granična površina	0,1 m ²	100 m ²	> 1000 m ²

Iz laboratorija polimerni nanokompoziti polako prodiru na tržište, iako je njihov udio još razmjerno mali i u početku je bio ograničen na nekoliko nanokompozita na temelju poliamida i organski modificirane gline. No udio nanokompozita na tržištu i raspon komercijalno dostupnih sastava sveudilj raste, potaknut masovnom proizvodnjom različitih vrsta nanopunila i prilagodbom metoda proizvodnje nanokompozita. Nanokompoziti su posebno atraktivni stoga što već mali udio punila (~ 1 %) može znatno utjecati na svojstva nanokompozita, čime se izbjegavaju negativne posljedice dodavanja velike količine punila materijalu.

Nanokompoziti se mogu pripremiti na dva načina: umješavanjem nanopunila u maticu ili monomer iz kojeg će matica nastati (ekvivalentno pripremi klasičnih polimernih kompozita) te nastajanjem punila unutar matice. Veći dio razvoja i proizvodnje nanokompozita usmjeren je na prvi način.

Nanopunila se prema obliku mogu podijeliti na nanopraške (CaCO₃, SiO₂ itd.), listićave minerale (gline ili sintetski minerali, grafen) te nanocjevčice (uglikove ili od anorganskih oksida). Vrste nanopunila shematski su prikazana na slici 8.1. Nanopraški su punila *L/D* omjera oko jedinice kojima su sve dimenzije manje od 100 nm. Nanocjevčice imaju promjer reda veličine 10 nm, a duljina im se mjeri u mikrometrima (stoga su po obliku više nanovlakna)²⁰. Listići minerala su pak debljine 1–2 nm i „beskonačne“ (u pravilu mikrometarske) duljine i širine.

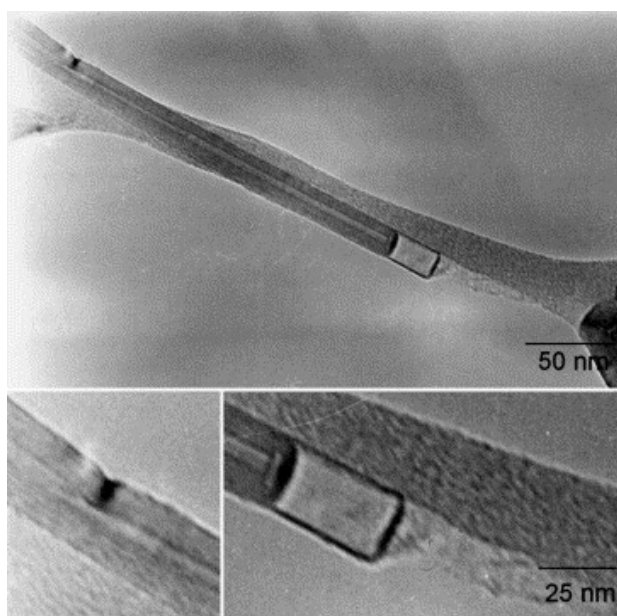
²⁰ Nanocjevčice obično dolaze u snopovima, nalik konopcu sastavljenom od mnoštva vlakana.



Slika 8.1. Vrste nanopunila

Kod pripreve nanokompozita umješavanjem nanopunila u maticu glavni je problem razdvajanje pojedinih čestica, slojeva ili vlakana unutar matice, tako da ta faza doista bude nanometarskih dimenzija. Naime, zbog svoje velike slobodne površine, sva nanopunila teže aglomeriranju radi smanjenja površinske energije. Te aglomerate teško je razbiti, te nerijetko mjesto nanokompozita nastaju mikrokompoziti punjeni nakupinama nanočestica, što im znatno pogoršava svojstva jer su nakupine mehanički slabije od konvencionalnih punila istih dimenzija. Da bi se spriječila aglomeracija i potaknulo dobro raspršenje nanopunila unutar matice, najčešće se pribjegava modificiranju njihove površine. Tako se površina nanoprašaka modificira agensima za spajanje, tj. organsko-anorganskim molekulama koje će poboljšati adheziju matice na nanočestice i spriječiti njihovu aglomeraciju (smanjenjem njihove površinske energije). Analogno porastu granične površine, ukupna količina modifikatora koja se u monomolekulnom sloju može vezati na površinu čestice naglo raste sa smanjenjem promjera čestice. Kad promjer padne ispod približno 6 nm, masa modifikatora postaje ekvivalentna masi nanočestice na koju se veže. Prilikom modifikacije treba paziti da se dobiju rahle nakupine nanočestica koje se lako mogu razbiti npr. umješavanjem u ekstruderu. Od komercijalnih nanokompozita punjenih nanočesticama vjerojatno su najzastupljenije automobilske gume, iako čađa u njima ne mora biti raspršena u pojedine nanočestice, te polimerni materijali za zubne ispune (plombe) koji se pune nanočesticama SiO_2 i ZrO_2 .

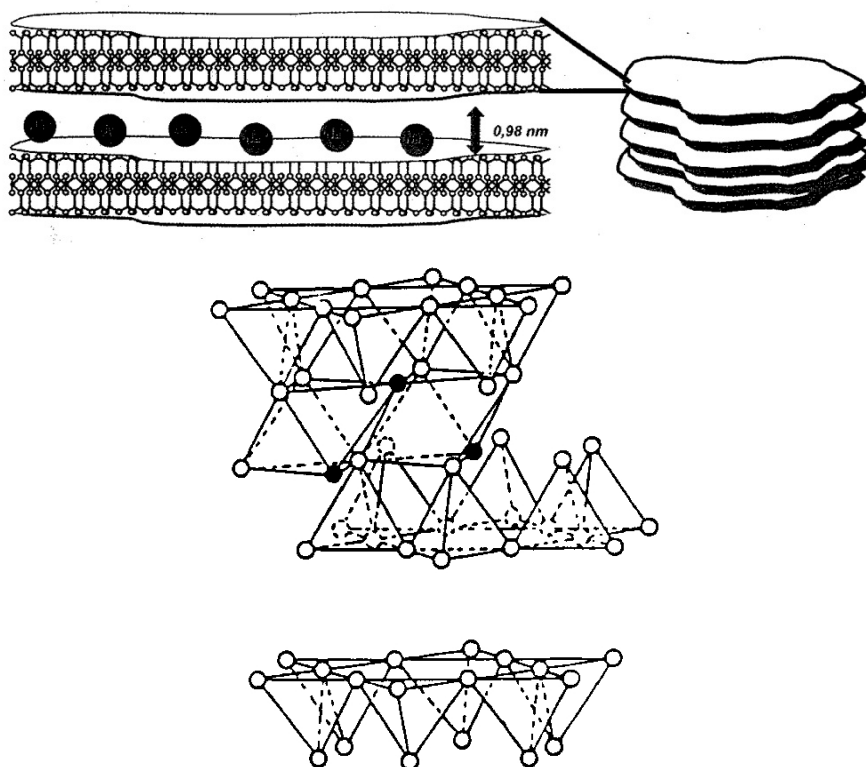
Ugljikove nanocjevčice stvaraju čvrste snopove i klupka iz kojih ih je teško raspršiti u odvojene niti, dok njihova inertna površina otežava međudjelovanje s maticom. Radi poboljšanja međudjelovanja površinski se modificiraju reaktivnom plazmom., čime na površini nastaju polarne skupine (npr. karbonilna) koje poboljšavaju kvašenje nanocjevčica, ili se pak u strukturu cjevčica ugrađuju vrlo reaktivni atomi fluora na koje se može cijepiti molekula modifikatora. No obradba plazmom također može narušiti strukturu nanocjevčica i njihova izvanredna mehanička i elektromagnetska svojstva stvaranjem defekata. To će biti manje izraženo kod višeslojnih nanocjevčica, u kojima unutarnji slojevi mogu zadržati savršenu strukturu (a time i svojstva) dok se vanjski, modificirani sloj veže za maticu. No u tom slučaju, isto kao kod grafitnih vlakana, može doći do proklizavanja između slojeva pod naprežanjem. Modificirani vanjski sloj ostaje vezan za maticu dok se unutarnji slojevi izvlače (slika 8.2), pri čemu nema prijenosa naprežanja između slojeva. Trenutno ne postoje komercijalno dostupni nanokompoziti ojačani isključivo ugljikovim nanocjevčicama.



Slika 8.2. Izvlačenje unutarnjih slojeva višeslojne ugljikove nanocjevčice

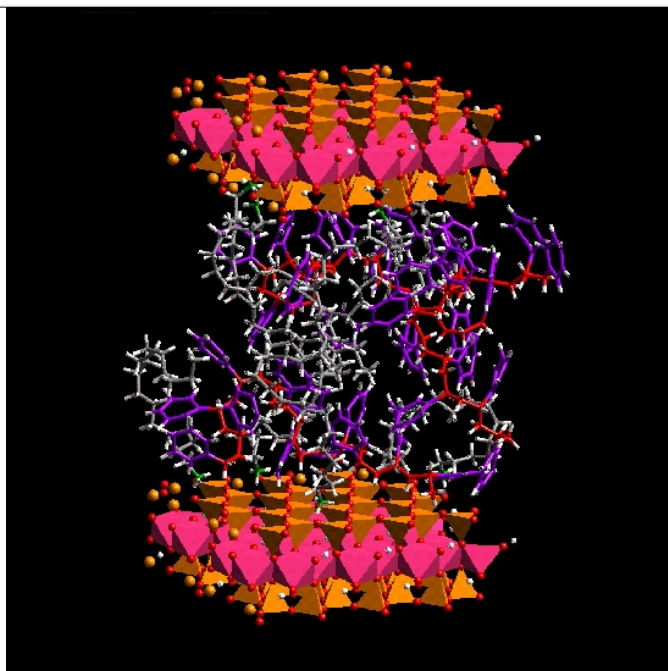
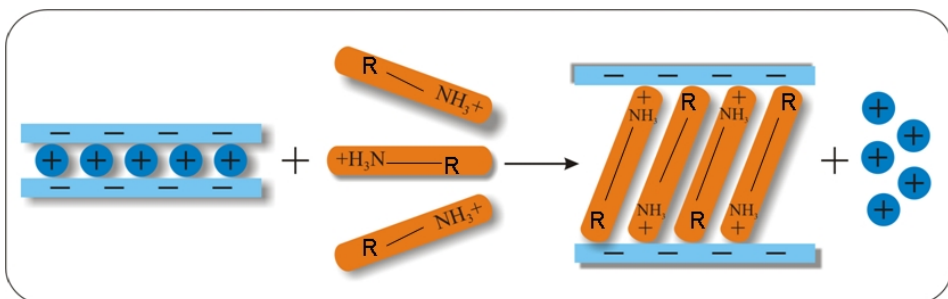
Slojeviti minerali modificiraju se ugradnjom organskih iona unutar mineralnih slojeva čime se povećava međuslojni razmak, povećava kompatibilnost minerala s polimerom i omogućuje lakši prodor polimernih lanaca među slojeve. Trenutačno su najisplativija i najzastupljenija

nanopunila slojeviti silikati, uglavnom organski modificirane gline. Stoga će o njima biti najviše riječi.



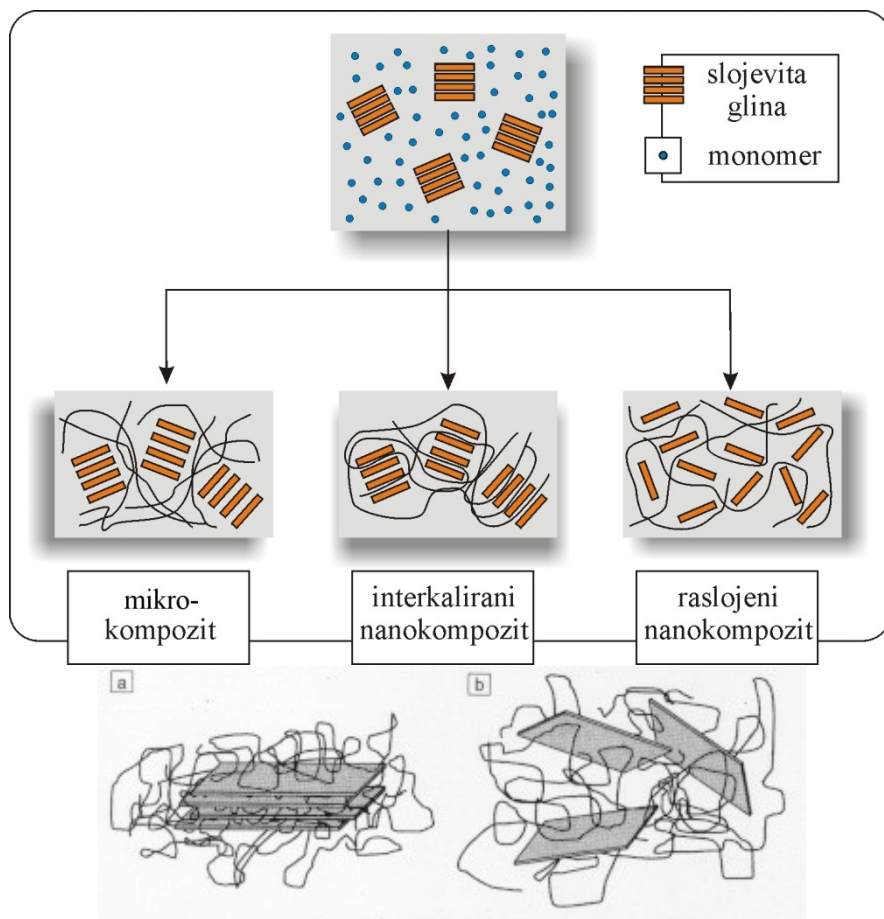
Slika 8.3. Struktura gline (mineral montmorilonit)

Minerali gline sastoje se od negativno nabijenih alumosilikatnih slojeva između kojih se nalaze izmjenjivi kationi okruženi molekulama vode (slika 8.3). Da bi se poboljšala kompatibilnost hidrofilne gline i hidrofobnoga polimera, glina se modificira izmjenom kationa s organskim kationima čime nastaju tzv. organski modificirane gline (slika 8.4). Organski kationi sastoje se od hidrofilnoga dijela, koji omogućuje njihov ulazak u strukturu gline, te organofilnoga dijela, koji će omogućiti prodor polimernih molekula između slojeva gline. Organski kationi su također u pravilu golemi (posebice u usporedbi s izvornim kationima u glini), pa njihova ugradnja povećava međuplošni razmak glina. Najpopularniji su alkilamonijevi ioni, koji se lako izmjenjuju s kationima u mineralu gline, a mogu se rabiti i reaktivni kationi koji će poslije moći reagirati s polimernom maticom. Različite organski modificirane gline (uglavnom montmorilonit s različitim vrstama organskih kationa) komercijalno su dostupne, npr. pod trgovačkim nazivima Cloisite, Nanofil (Rockwood).



Slika 8.4. Modificiranje slojevitog alumosilikata kationskom izmjenom

Ovisno o tome koliko je uspješno polimerna matica prodrla u organski modificirani slojeviti mineral, može nastati mikrokompozit, interkalirani nanokompozit ili raslojeni (eksfilirani) nanokompozit (slika 8.5). U mikrokompozitima nije došlo do prodiranja polimera između slojeva punila, pa se čestice slojevitih minerala ponašaju kao obično mikropunilo. Interkalirani nanokompozit nastaje ulaskom polimernih molekula među slojeve, pri čemu dolazi do njihova razmicanja, ali je očuvana izvorna slojevita struktura. Raslojeni nanokompoziti nastaju kad su pojedini slojevi debljine 1 – 2 nm potpuno odvojeni jedni od drugih i jednoliko razdijeljeni u polimernoj matici. Takvi nanokompoziti obično pokazuju izvrsna mehanička svojstva i nepropusnost te sniženu zapaljivost.



Slika 8.5. Shema nastajanja različitih vrsta nanokompozita na osnovi polimerne matice i slojevitoga minerala i detaljniji prikaz strukture: a) interkaliranog i b) raslojenog nanokompozita

Nanokompoziti na osnovi slojevitih minerala mogu se pripraviti na nekoliko načina. Prvi uspješno pripremljeni nanokompoziti dobiveni su interkalacijom polimera iz otopine, no taj postupak nije praktičan za industrijsku proizvodnju zbog uporabe otapala. Organski modificirani minerali bubri u organskom otapalu i dodaju se otopini polimera. Zbog veće pokretljivosti u otopini, polimerne molekule razmjerno lako ulaze između slojeva gline, nakon čega se otapalo uklanja isparivanjem. Nastaju uglavnom interkalirani nanokompoziti. Nedostatak je te metode potrošnja energije za otparivanje otapala, kao i potreba njegove rekuperiranja i vraćanja u postupak.

Interkalacija polimera iz taline zahtijevala je više rada na razvoju organski modificiranih punila da bi se mogli dobiti nanokompoziti.

Mješavina plastomera i organski modificiranoga minerala zagrijava se do tališta plastomera, pri čemu molekule polimera uspijevaju difundirati unutar slojeva minerala. Postupak se najčešće odvija u ekstruderu, pa se mogu dobiti djelomice ili čak potpuno raslojeni nanokompoziti. Komercijalizirani nanokompoziti uglavnom se proizvode tom metodom, ugradnjom listićavih nanopunila u poliamide, polipropilen i PET, čime se dobivaju materijali smanjene gorivosti i propusnosti za plinove.

Kod *in situ* polimerizacije organski modificirani mineral bubri u monomeru, a zatim se inicira reakcija polimerizacije. Prednosti te metode su dvojake: monomeri mnogo lakše prodiru među slojeve od velikih polimera, a energija oslobođena reakcijom polimerizacije potiče raslojavanje minerala i nastajanje uglavnom potpuno raslojenih nanokompozita. Nanokompoziti s duromernom maticom mogu se pripremiti isključivo tom metodom. No zbog složenosti postupka (usklađivanje bubrenja i reakcije polimerizacije) teško je postupak koji u laboratoriju daje raslojene nanokompozite prebaciti na industrijsku razinu, tj. velike volumene.

Uz glinene minerale, kao slojevito punilo koriste se i slojeviti dvostruki hidroksidi, LDH (iz engl. *layered double hydroxides*), strukture brukita, $Mg(OH)_2$, kojemu je dio Mg^{2+} iona zamijenjen Al^{3+} ionima te se između slojeva ugrađuju dodatni anioni kako bi kompenzirali razliku u naboju. Osim Mg-Al LDH postoji čitav raspon LDH-ova različitih sastava koji se daju prilično jednostavno sintetizirati. Zamjenom aniona krupnim organskim anionima, LDH postaju pogodno nanopunilo, ali primjenjuju se i bez modifikacije kao punilo koje smanjuje gorivost, te kao stabilizator PVC-a i drugih polimera s kiselim ili halogenim skupinama jer imaju neutralizacijsko djelovanje.²¹

Usprkos velikom potencijalu nanopunila, očekivanja o novim, boljim materijalima znatno drugačijih svojstava sporo se ostvaruju. Stoga se fokus sve više pomiče na miješane kompozitne materijale, koji u sebi kombiniraju nanopunila s klasičnim punilima. Primjerice, primjena ugljikovih nanocjevčica za poprečno ojačanje lamina i sprječavanje njihovog razdvajanja, dok je osnovno ojačanje i dalje tkanina ili vlakno unutar pojedinih lamina; ili bubrenje aramidnih vlakana suspenzijom ugljikovih nanocjevčica, čime im se povećava modul a izbjegava problem umješavanja nanocjevčica u maticu i s time povezanog znatnog povećanja viskoznosti.

²¹ LDH su također primjenjivani za ublaženje žgaravice, tj. kao antacidi.

Kad punilo nanometarskih dimenzija nastaje *in situ* tijekom pripreve, nastaju *organsko-anorganski hibridi*, koji u sebi sjedinjuju svojstva organske i anorganske faze. Granica među fazama često se ne može jasno odrediti. Stoga neki od tih materijala i nisu nanokompoziti, jer prema definiciji kompozitnih materijala treba postojati jasna granica među fazama. No *in situ* nastajanjem punila mogu nastati i nanokompoziti strukture vrlo slične onoj dobivenoj umješavanjem nanopunila. Budući da se kreće od malih molekula koje daju konačnu mikrostrukturu materijala, takva pripreva nanokompozita i hibridnih materijala primjer je za tzv. pristup „od dna prema vrhu“ (engl. *bottom-up approach*). Nazivlje u području organsko-anorganskih hibrida još nije precizno definirano jer je riječ o razmjerno mladom području: razvoj hibridnih materijala počeo je 1990-ih, a sam naziv „hibridni materijali“ skovan je 1994. kao opis materijala koji nije niti organski niti anorganski, već „križanac“ koji ima svojstva obje vrste materijala.

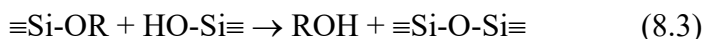
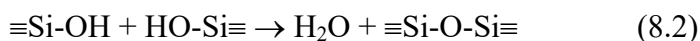
U pripravi hibridnih materijala polazi se od organskih i anorganskih spojeva, tzv. *prekursora* ili polaznih tvari, koji su mješljivi na molekularnoj, tj. nanometarskoj razini. Uspješnim vođenjem pripreve ta se nanometarska razdioba zadržava tijekom nastajanja materijala ili faza koje će tvoriti nanokompozitni materijal. To nije jednostavno postići, jer se reakcijom smanjuje mješljivost polaznih tvari. Stoga se nastoji „zamrznuti“ strukturu materijala prije no što dođe do ravnotežnoga razdvajanja faza. Ako polazne tvari nisu dobro mješljive, doći će do razdvajanja smjese u emulziju, pa će dimenzije diskontinuirane faze odgovarati veličini kapljica u emulziji. Tako npr. porast množinske mase polimera smanjuje mješljivost i pojačava fazno razdvajanje u materijalu, dok međusobna kompatibilnost faza smanjuje njihovo razdvajanje.

Najčešći postupak *in situ* pripreve hibridnih materijala ili nanokompozita jest nastajanje nanočestica anorganske faze unutar polimerne matice *sol-gel postupkom*. Sol-gel postupak sastoji se od reakcija hidrolize i kondenzacije alkoksida metala (silicij, titanij, alumini), pri čemu nastaje amorfnu trodimenzijsku metaloksidnu mrežu.²² Kako su alkoksidi drugih metala vrlo reaktivni i zahtijevaju usporavanje reakcije kompleksiranjem ili pripravu u posebnim uvjetima, najčešće se kao polazna tvar rabi silicijev alkoxid, tetraetoksisilan (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Njegovom hidrolizom i kondenzacijom nastaje SiO_2 mreža. Sol-gel postupkom

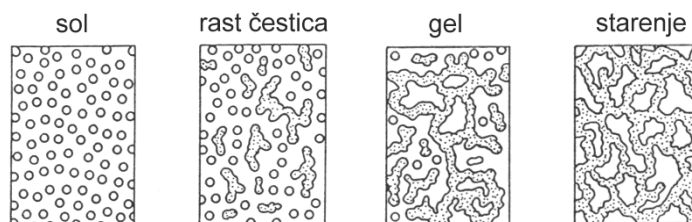
²² Sol-gel postupak u širem smislu obuhvaća svako nastajanje anorganskoga gela (beskonačne trodimenzijske mreže) iz koloidne otopine – sola, pa polazne tvari ne moraju nužno biti alkoksidi. Ovdje se zadržavamo na sol-gel postupku u užem smislu, kakav se rabi za pripravu hibridnih materijala.

anorganska faza nastaje pri niskim temperaturama (ispod 100 °C) čime se izbjegava raspad organske sastavnice hibridnoga materijala.

O reakcijama hidrolize i kondenzacije bilo je nešto riječi i u prethodnom poglavlju. Prvi korak je hidroliza Si-O-R veze (gdje je R najčešće metilna ili etilna skupina), praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode ili alkohola:

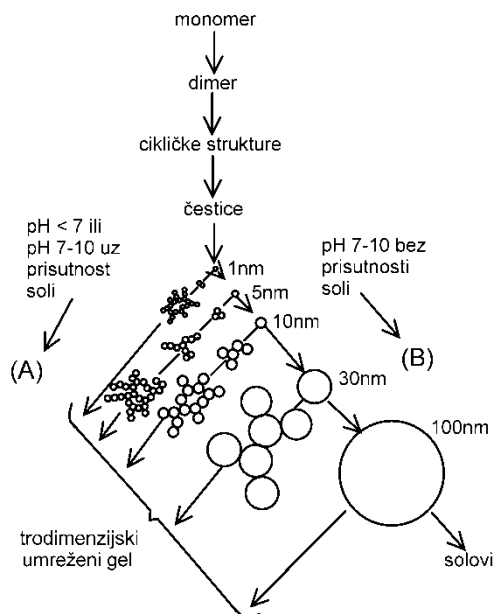


Jednom kad reakcija hidrolize započne, sve tri reakcije teku usporo do konačnoga nastanka gela, kontinuirane silicij-oksidge mreže kroz cijeli volumen otopine. Zbog analogije s geliranjem duromera ponekad se reakcije kondenzacije nazivaju polimerizacijom ili polikondenzacijom, ali stručnjaci preporučuju izbjegavanje izraza „polimerizacija“, jer silicij-oksidge mreža ne nastaje grananjem i umrežavanjem silicij-oksidge lanaca, već povezivanjem većih ili manjih SiO₂ čestica. Reakcije kondenzacije ne prekidaju se nastankom gela, jer gel nastavlja starjeti i granati se daljnjim stvaranjem Si-O-Si veza, kako je shematski prikazano na slici 8.6.



Slika 8.6. Starenje gela

Kondenzaciju Si(OH)₄ prvi je potanko proučio i protumačio Iler, prema kojemu se kondenzacija odvija u tri stupnja (slika 8.7): u prvom stupnju kondenzacijom monomera nastaju pravilne šestero- do dvanaesteročlane cikličke (poliedarske) strukture; u drugom stupnju iz njih nastaju i rastu čestice koje se u trećem povezuju u lance, čime nastaje gel. Veličina i oblik nastale anorganske faze (gela) ovisi o temperaturi i pH vrijednosti pri kojima se odvijaju reakcije hidrolize i kondenzacije. Kiseli uvjeti pogoduju reakciji hidrolize i nastajanju razgranate mreže sitnijih čestica, dok u lužnatim uvjetima prednost imaju reakcije kondenzacije i rast čestica. Pri višim temperaturama, posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice.



Slika 8.7. Ilerova shema kondenzacije Si(OH)_4

Hibridni materijali mogu se podijeliti prema svojem sastavu ili prema vrsti veza između organske i anorganske faze. Prvi hibridni materijali nastali su organskom modifikacijom anorganskih gelova (tzv. *ormogel*) da bi im se smanjila krtost i pucanje prilikom sušenja. Takvi materijali su uglavnom anorganski, s organskim skupinama koje su kovalentnim vezama vezane za anorgansku mrežu. Pripravljaju se iz organski modificiranih alkoksida, koje smo već upoznali kao agense za vezivanje. Zbog manje gustoće Si-O-Si veza u strukturi organski modificirani gelovi su fleksibilniji i teže pucaju. U slučaju modificiranja funkcionalnim organskim skupinama mogu se dobiti posebna površinska i optička svojstva. Tako su pripravljene zaštitne antistatičke prevlake (na koje se ne hvata prašina), prevlake koje odbijaju boje i sličnu „masnu“ prljavštinu, zaštitne antikorozijske prevlake, membrane i kromatografske podloge, impregnacije za fasade koje sprečavaju prodor vlage i rast bakterija i alga, obojene prevlake kojima se staklo može bojiti u širokom spektru boja i koje se prilikom uporabe stakla razgrađuju bez traga itd. Prednost je takve modifikacije materijala što organska modifikacija (boja, zaštitni sloj) ostaje vezana za anorgansku osnovu kovalentnim vezama, pa neće nestati ispiranjem ili difundiranjem iz materijala tijekom njegova starenja.

Kad se sol-gel postupak počeo primjenjivati za modifikaciju polimernih materijala, nastali su polimerni nanokompoziti i hibridni materijali kojima je glavna komponenta polimerna. Kod tih materijala

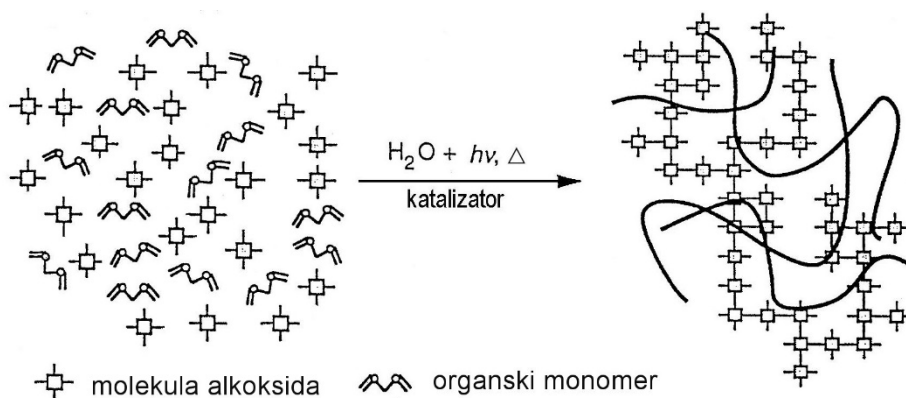
anorganska faza daje toplinsku postojanost, tvrdoću, optička i željena površinska svojstva, slično kao i u organski modificiranim gelovima. Gradacijom udjela anorganske faze kroz presjek materijala može se dobiti gradacija indeksa loma, tako da ravni komad hibridnoga materijala lomi svjetlost kao brušena leća. Osim za proizvodnju tankih i mikro leća (npr. za fotoaparate na mobilnim telefonima), takvi materijali imaju potencijalnu primjenu za polimerna optička vlakna – svjetlovode. Koncentriranjem anorganske faze uz površinu materijala može se dobiti materijal tvrde površine koji zadržava svu elastičnost polimera.

Prvi razvijeni i patentirani hibridni materijali poznati su pod nazivima ORMOSIL (organski modificirani silikat), ORMOCER® (organski modificirana keramika, registrirani zaštitni znak Fraunhofer-Gesellschaft) i CERAMER (keramički polimer, sintetiziran iz polimera sa $-\text{Si}(\text{OR})_3$ skupinama na krajevima lanaca). Kako je riječ o trgovačkim nazivima, njihova se općenita uporaba ne preporučuje.

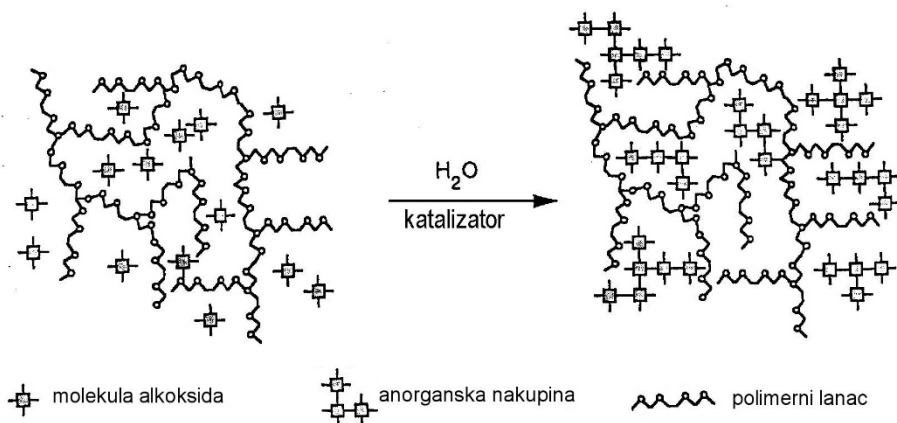
Najčešća je podjela hibrida ipak prema vrsti veza i granici među fazama. Prema toj podjeli, hibridi sa slabim vezama između organske i anorganske faze (van der Waalsove, vodikove, elektrostatske) nazivaju se *hibridnim nanokompozitima*, jer se jasno može odrediti granica između organske (polimerne) i anorganske faze. Hibridi s kovalentnom vezom između organske i anorganske faze nazivaju se *hibridni nanostrukturirani materijali*. Kod njih često nije lako jasno odrediti granicu između faza, pa se cijeli materijal ponaša kao da je jednofazan. To su istinski *hibridni* materijali, koji se nalaze između organskih (polimernih) i anorganskih (keramičkih) materijala. Takvi hibridni materijali privukli su posebnu pozornost, jer jaka međudjelovanja uzrokovana kovalentnim ili vodikovim vezama smanjuju razdvajanje faza i osiguravaju pripremu prozirnih hibrida dobrih svojstava. Treba napomenuti da je nedostatak te podjele upravo u tome što zanemaruje nemali utjecaj vodikove veze na homogenost i svojstva hibridnih materijala.

Hibridni nanokompoziti mogu se pripremiti na nekoliko načina. Kod jednostupanjske sinteze (slika 8.8) istodobno se vodi polimerizacija monomera i sol-gel reakcije anorganske polazne tvari da bi nastala simultana organsko-anorganska interpenetrirana mreža. Preduvjet je za jednostupanjsku sintezu mješljivost anorganske polazne tvari s monomerom, kao i uspješno reguliranje brzine polimerizacije i sol-gel reakcija da ne bi došlo do razdvajanja faza. To nije nimalo jednostavno, pa u većini slučajeva reakcija gotovo od samoga početka teče u matici jedne od mreža. Čak i u slučaju simultanih reakcija različite sastavnice reagiraju

različitim mehanizmima i brzinama tako da se jedna od mreža razvija prije i služi kao okolina za nastanak one druge. Taj način pripreve hibrida iznimno je rijedak. Stoga se redovito primjenjuju višestupanjske slijedne (sekvencijske) sinteze, pri čemu prvo nastaje jedna od faza (bilo polimer bilo anorganska faza), unutar koje zatim nastaje druga. Tako, primjerice, umreženi polimer bubri otopinom alkoksida, iz kojega potom sol-gel postupkom nastaje anorganska faza unutar polimera (slika 8.9). Kako je rast čestica nastale faze ograničen polimerom, nastaju manje, međusobno nepovezane čestice. Ako se prvo sol-gel postupkom pripravi anorganski gel, njegova se porozna struktura impregnira monomerom i zatim pokrene polimerizacija. Nastali polimerni lanci prožimaju strukturu hibridnoga materijala, tako da se može govoriti o interpenetriranim polimerno-anorganskim mrežama, koje izlaze iz kategorije hibridnih nanokompozita jer su obje faze kontinuirane. Takvi se materijali stoga redovito nazivaju hibridnim materijalima, usprkos nepostojanju kovalentnih veza između interpenetriranih faza. Kad nije došlo do interpenetracije, nastao je hibridni nanokompozit s organskom fazom unutar anorganske matrice. Taj je način pripreve hibridnih materijala ponajprije od povijesnog značenja, jer su neki od najranijih polimerno-anorganskih hibridnih materijala pripremljeni polimerizacijom metil-metakrilata u silikatnom gelu.

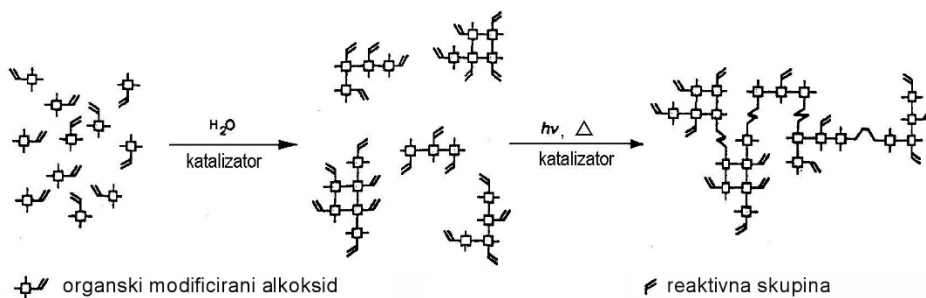


Slika 8.8. Jednostupanjska sinteza organsko-anorganskih hibrida



Slika 8.9. Slijedna sinteza organsko-anorganskih hibrida bubrenjem polimera

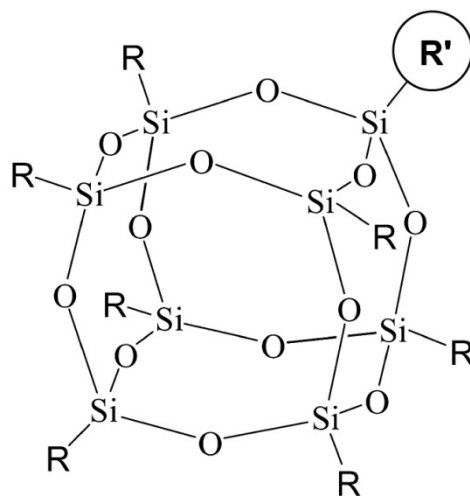
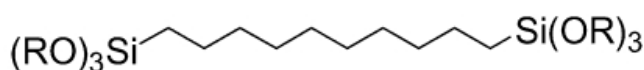
Istinski hibridni materijali pripremaju se iz silicijevih alkoksida, $R'-Si(OR)_3$, koji sadržavaju reaktivnu organsku skupinu, R' , koja polymerizira ili može reagirati s monomerom ili polimerom koji tvori maticu. Si-C veza je zbog svoje niske polarnosti otporna na hidrolizu, pa stoga ostaje očuvana u konačnom materijalu. Omjer faza lako je prilagoditi dodavanjem organskoga ili anorganskoga monomera (TEOS). U polaznu smjesu mogu se dodavati i alkoksidi drugih metala, silicijevi alkoksidi modificirani drugim supstituentima te različiti organski monomeri, čime se može postići iznimna raznolikost svojstava konačnoga materijala. Kod pripreve prvo se može pokrenuti hidroliza i kondenzacija silicijeva alkoksida, a zatim reakcija organskih skupina (slika 8.10), no može i obratno: prvo reakcija organskih skupina pa sol-gel postupak. Komercijalni hibridni materijali uglavnom se ne proizvode kao materijali u masi, nego kao prevlake za modificiranje površina stakla ili za izradbu tankih predmeta kao što su kontaktne leće.



Slika 8.10. Sinteza organsko-anorganskih hibridnih materijala iz organski modificiranog alkoksida

Kemijske reakcije hidrolize i kondenzacije mnogo su složenije nego što se u prvi mah čini, tako da je građa nastaloga materijala vrlo osjetljiva na

uvjete pripreve. Uz postojanje kovalentnih veza među fazama, na svojstva organsko-anorganskih hibridnih materijala utječe vrsta katalizatora, koncentracija reaktanata, vrsta alkoksilnih skupina i organskoga supstituenta, otapalo, temperatura, pa čak i način miješanja smjese. Da bi postupak pripreve hibridnih materijala bio ponovljiv, sve te parametre (uključujući čistoću kemikalija) treba držati strogo nepromijenjenima, a predviđanje svojstava iz poznatih parametara pripreve bez prethodnih pokusa praktički je nemoguće. Stoga je prevođenje toga postupka na industrijsku razinu dodatan izazov. Alkoksidi su također vrlo osjetljivi na vlagu, pa treba voditi računa o njihovu pravilnom skladištenju, pošto djelomična hidroliza vlagom iz zraka može utjecati na sol-gel postupak.



R = nereaktivni alkilni supstituent
R' = reaktivna skupina

Slika 8.11. Polazne tvari za hibridne materijale II. skupine: polimer s krajnjim alkoxisilanskim skupinama i POSS s reaktivnom skupinom

Kako je hidrolizom i kondenzacijom inače teško pripraviti materijale kontrolirane strukture, za pripremu hibridnih materijala rabe se prekursori kojima je bilo polimerna bilo anorganska faza unaprijed definirana (slika 8.11). Polimeri kojima su na krajevima lanca vezane $-\text{Si}(\text{OR})_3$ skupine kondenzacijom s TEOS-om daju hibridne materijale kojima je organska faza unaprijed definirana. Sve se više kao polazne tvari rabe i poliedarski

oligomerni silseskvioksani²³ (POSS), koji se sastoje od dobro definiranoga Si-O „kaveza“ (tj. poliedra) koji na svojim vrhovima ima organske supstituente. Neki od tih supstituenata (ako ne i svi) su reaktivni, što omogućuje stvaranje kovalentnih veza s polimernom maticom. Ako imaju jedan reaktivni supstituent, POSS-i „vise“ na polimernim lancima kao kuglice na boru, a ako ih ima više, POSS-i djeluju kao čvorište u hibridnom materijalu. POSS-i se nazivaju i najmanjim nanočesticama, jer su najmanja teorijski zamisliva čestica silikata. Komercijalno su dostupni.

Iako fleksibilnost sol-gel postupka omogućuje pripremu cijelog raspona hibridnih materijala različitih svojstava, zbog poteškoća povezanih s njihovom masovnom proizvodnjom i razmjerno visoke cijene polaznih tvari primjena im ostaje ograničena na proizvode za posebne namjene.

²³ Naziv silseskvioksan dolazi od njihove formule, $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, jer na latinskom *sesqui* znači „jedan i pol“: silseskvioksan = silicij s kisikom i pol.

9. Perspektive kompozita s polimernom maticom

Proizvodnja polimernih kompozita pripada među naprednije industrije, i podjednako je raspodijeljena između Zapadne Europe, Sjeverne Amerike i Dalekog istoka (ponajprije Japana, ali kineska proizvodnja sveudilj raste). Potrošnja kompozitnih materijala također je dobro mjerilo industrijske razvijenosti zemalja: razvijenije zemlje imaju veću potrošnju kompozitnih materijala po stanovniku.

Zapadna Europa je odmah iza SAD-a po veličini kao tržište za plastične kompozite, a dobar dio proizvodnje kompozitnih materijala otpada na automobilsku industriju. Istočna Europa pak ne samo da nije jako tržište, nego zaostaje i s proizvodnjom. Zbog nedostataka investicija, prevladavaju stariji i manje produktivni načini proizvodnje, koji i slabije odgovaraju normama zaštite okoliša i zaštite na radnom mjestu: ručni dodirni postupci i štrcanje u otvorenim kalupima. Takvo zaostajanje za Zapadom traje od 1970-ih, a problem povećava iskustveni jaz: umirovljenjem se gube ljudi koji su još imali iskustva u razvijanju i vođenju proizvodnje, a zbog zanemarivanja razvoja tehnologije nema ih tko zamijeniti. Iznimka je Rusija, koja je razvijala znanja i tehnologije potrebne za proizvodnju visoko zahtjevnih kompozita za zrakoplovstvo i vojne potrebe, još od vremena ubrzanoga razvoja vojne i svemirske tehnologije za hladnoga rata. No rusko tržište nije dovoljno jako da podupre jaku vlastitu proizvodnju sofisticiranih proizvoda.

Sjeverna Amerika je po inovacijama i napretku u proizvodnji plastičnih materijala nekoliko godina ispred Europe. Američko tržište ima nekih specifičnosti, kao što je trend proizvodnje malih zrakoplova za poslovna putovanja. Najveći rast uporabe plastičnih kompozita u SAD je u mostogradnji i pri popravku te ojačavanju betonskih struktura. Graditeljstvo je i inače jedan od većih potrošača plastičnih i kompozitnih materijala.

Zemlje Južne Amerike sve više razvijaju vlastitu industriju kompozitnih materijala. Kompozitni materijali tamo se najviše rabe u industriji vozila (posebice punjeni biljnim vlaknima, jer nastoje dati dodatnu vrijednost svojim poljodjelskim proizvodima), telekomunikaciji, drugoj infrastrukturi, graditeljstvu, a naročito u području zrakoplovstva (Čile, Brazil). Ponajprije se proizvodi za vlastitu potrošnju ali sve više i za izvoz.

Srednji istok se prebacuje s isključivoga proizvođača sirovine (nafte) na prerađivača i proizvođača petrokemikalija i polimera radi proizvodnje

dotatne vrijednosti i osiguranja budućnosti „bez nafte“. Raste broj kvalitetnih proizvođača i izvoznika na svjetsko tržište.

Kakve su perspektive polimernih kompozita? Kao i svi drugi materijali, polimerni kompoziti imaju svoje jake i slabe strane. Veliko područje primjene polimernih kompozita jest u građevinskoj industriji, gdje se od kompozita rade fasade, podne obloge, stolarija, što troši velike volumene manje sofisticiranih i jeftinijih kompozitnih materijala. Nešto skuplji su kompozitni materijali od kojih se proizvodni namještaj i oprema za unutarnje uređenje, no i ti materijali daleko su od vrhunskih (i skupih) koji se primjenjuju u automobilskoj i avio-industriji i koji gone razvoj industrije kompozitnih materijala.

Automobilska industrija danas ne može bez kompozitnih materijala, proširili su se u sve razine vozila ponajviše zbog potrebe praćenja sve strožih zakonskih propisa o dozvoljenim emisijama ispušnih plinova, zbog kojih je smanjenje mase vozila uporabom laganih materijala nužnost. Iz istog razloga plastični kompoziti ključni su za razvoj električnih automobila kojima je još uvijek osnovno ograničenje razmjerno mala kilometraža po punjenju i znatna masa baterije.

Zanimljiva kategorija kompozitnih materijala su oni razvijeni kao način zbrinjavanja otpada, prvenstveno prehrambene industrije. Otpad poput koštica, komine i ljuštura usitnjava se, suši i zatim ugrađuje u polimere kao ekstender, tj. punilo koje ne doprinosi svojstvima materijala ali je jeftino. Tako se otpad umjesto odlaganja ili spaljivanja materijalno oporabljuje, što također postaje zakonska nužnost u zemljama EU.

Ekološka osviještenost vodi do veće primjene bioplastike, pa tako i kompozita na osnovi bioplastike, tj. biopolimera. Tu bi trebalo razlikovati polimere na bioosnovi (tj. koji su proizvod djelovanja živih bića) od biorazgradivih polimera (tj. koje mogu razgraditi živa bića). Iako se te dvije kategorije dijelom preklapaju, polimeri na bioosnovi ne moraju nužno biti biorazgradivi, niti obratno. Također, biorazgradivi polimeri često su isključivo kompostabilni, tj. razgradivi samo u određenim kontroliranim uvjetima, a ne u bilo kakvom okolišu. Pri tom treba voditi računa da nepotpunom razgradnjom plastike nastaje mikroplastika, koja se danas pokazuje većim problemom za okoliš od jasno vidljivih komada krupne plastike. Razvijeno je nekoliko vrsta u potpunosti biorazgradivih kompozitnih materijala koji su djelomice ili u cijelosti na bioosnovi. Smjesa ARBOFORM® sastoji se od lignina iz drveta i drugih prirodnih vlakana (konoplja, lan) povezanih voskom i sličnim prirodnim smolama. Takve

smjese mogu se prerađivati kao plastomeri, injekcijskim prešanjem. Kompoziti na osnovi poli(vinil-alkohola), PVA i pluta u omjeru 1:4 koriste se za dobivanje „plastičnog pluta“ za izradu čepova – ono izgleda kao pluto, a obrađuje se kao polimer i ima bolju savojnu čvrstoću tako da ti čepovi rjeđe pucaju prilikom otvaranja boca.

No velika prepreka široj primjeni kompozita jest u tome da je teško predvidjeti kako će im se mijenjati svojstva tijekom životnoga vijeka ili pod naprezanjem i udarom. Naime, za razliku od metala, za kompozitne materijale još ne postoje baze podataka o njihovom ponašanju. Također, mehanizam popuštanja i loma kompozitnih materijala znatno je složeniji od onoga kod metala, te stoga strojari imaju manje povjerenja u njihovo uporabno ponašanje. Naravno, s vremenom se baze podataka popunjavaju, ali potreba da se novi materijal detaljno karakterizira i modelira prije šire uporabe treba se držati na umu prilikom razvoja novih konstrukcijskih (kompozitnih) materijala.

Nužan preduvjet široke proizvodnje i prihvaćenosti kompozitnih materijala su dobro definirani i isplativi postupci njihove uporabe. Zakonski se zabranjuje odlaganje otpada i uvjetuje ponovna uporaba polimernih kompozita na kraju njihova životnog ciklusa. Dok se čista plastika može uporabiti mehanički, kemijski ili energijski (pretaljivanjem, depolimerizacijom ili spaljivanjem), kod kompozita dodatak punila čini većinu tih postupaka neekonomičnim. Čak je i energijska uporaba upitna – kompozitnim materijalima smanjena je gorivost u usporedbi s čistom plastikom, a spaljivanjem daju više pepela kojeg također treba zbrinuti. Biorazgradivi kompoziti mogu se kompostirati, oni s biljnim i drugim organskim punilima često i potpuno energijski uporabiti, iako se i takav način uporabe plastičnih materijala počinje zakonski ograničavati.

Materijalna uporaba već je razvijena za one kompozitne materijale i ojačavala za koje je to komercijalno isplativo, prvenstveno za ugljična vlakna. Cijena novoprodučenih ugljičnih vlakana jest od 55 USD/kg vlakana za primjenu u građevinskoj industriji do skoro 2000 USD/kg za visoko-performativna vlakna za aviosvemirsku industriju. Procjenjuje se da se ugljična vlakna mogu uporabiti iz otpadnih polimernih kompozita postupkom u fluidiziranom sloju za samo 5 USD/kg i uz više nego 90 %-tnu uštedu energije u usporedbi s visokotemperaturnim postupkom proizvodnje novih vlakana. S obzirom na to da je danas u svijetu šest do osam tisuća aviona građenih od kompozita s ugljičnim vlaknima koje će trebati nekako zbrinuti po kraju njihovog životnog vijeka, 2030-ih, postojanje isplativog postupka uporabe tih kompozita posebno je

atraktivno. Oporaba ugljičnih vlakana fluidiziranom sloju ne narušava previše njihova mehanička svojstva – modul ostaje praktički isti dok čvrstoća pada za 20 – 50 %, što je u redu za primjene gdje su potrebni lagani i kruti kompozitni materijali.

Plastomerni kompoziti mogu se preoblikovati, no to se većinom koristi kod oporabe škarta nastalog u proizvodnji plastomernih kompozita, ne toliko za konačnu oporabu materijala na kraju životnoga vijeka. Oporaba duromernih kompozita uglavnom je fizička, tj. kompozitni materijal se usitnjava i rabi kao punilo za nove kompozitne materijale, primjerice umjesto drvnog brašna ili talka u polimernim kompozitima, te kao punilo u asfaltu i lakim betonima. Alternativno, granule duromernog kompozitnog materijala mogu se spajati nekim vezivom u nove kompozitne materijale, većinom za podloge (npr. elastične podloge na igralištima) ili podne obloge.

Kemijskom oporabom matice mogu ponovno nastajati neki od monomera u zamjetnom postotku, a kondenzacijski polimeri (smole) mogu se depolimerizirati koristeći otapala kao što su voda ili metanol u nadkritičnom stanju kako bi se hidrolizirale kemijske veze. Za cijepanje polimernog lanca može se rabiti i vodik (hidrogenoliza), a često se maticu na monomere ili druge korisne produkte razgrađuje djelovanjem topline, tj. pirolizom. Pri tom treba paziti nastaju li opasni bromirani i klorirani spojevi. Pirolizom se često proizvodi gorivi (sintetski) plin, smjesa CO i vodika, te ulja.

Još jedna od prepreka širenju primjene kompozitnih materijala njihov je utjecaj na zdravlje. Zdravstvene organizacije mogle bi klasificirati stiren, glavno reaktivno otapalo u duromernim smolama, kancerogenim. Sličnu klasifikaciju mogu doživjeti i vlaknasta ojačavala koja se lome tijekom proizvodnje ili oporabe.²⁴ Naravno, takve su zabrane rijetko globalne, pa će najvjerojatnije ponovo doći do seljenja proizvodnje u zemlje koje se slabije brinu o zaštiti ljudi i okoliša. DGEBA i drugi moguće endokrino aktivni spojevi već su zabranjeni u materijalima koji dolaze u dodir s hranom, a raste i zabrinutost oko utjecaja nanočestica na zdravlje i okoliš. Sve to može učiniti proizvodnju i primjenu nekih kompozitnih materijala prezahtjevnom ili preskupom, tj. neisplativom.

²⁴ Treba napomenuti da su takva vlakna stoga opasna za radnike koji rade u proizvodnji ili oporabi materijala, ali ne i za korisnike vlaknima ojačanih kompozita tijekom njihova vijeka uporabe. Slično je i s dokazano kancerogenim azbestom: azbestne izolacijske ili pregradne ploče nisu nikakva opasnost po zdravlje sve dok ih se ne počne uklanjati, kad nastala prašina može biti štetna.

Isplativost ostaje glavni uvjet prihvaćanja i opstanka nekoga materijala na tržištu, ali će se zbog zakonskih propisa tipa „zagađivač plaća“ isplativost gledati kroz cijeli životni vijek proizvoda, uključujući zbrinjavanje i uporabu, ne samo odbačenih proizvoda već i proizvodnog otpada. Stoga se očekuje sve veći porast udjela plastomernih kompozita te prijelaz na održive postupke proizvodnje (zatvoreni kalupi). Zbog globalizacije proizvodnje i paralelnoga razvoja drugih vrsta materijala, polimerni kompoziti neće lako osvajati nova tržišta, a možda će biti i poteškoća u zadržavanju postojećih. Konačno, gospodarska recesija izaziva negativne posljedice u industriji kompozita, posebno u onoj vezanoj za industriju vozila, sportsku i rekreacijsku opremu te graditeljstvo. Proizvođači kompozitnih materijala morat će se nositi s tim kratkoročnim i dugoročnijim izazovima da bi se uspješno održali na tržištu.

10. Struktura i svojstva metala i keramike

Uz polimere, kao matice za kompozitne materijale rabe se keramika i metali, kristalne anorganske tvari u kojima su atomi pravilno raspoređeni u određenoj *prostornoj rešetki*. Za svojstva kompozita s metalnom i s keramičkom maticom važno je poznavati njihovu kristalnu strukturu te kako se ona mijenja tijekom preradbe.

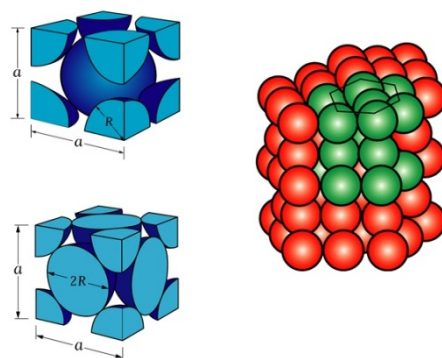
Metali su poznati kao dobri električni i toplinski vodiči. To je posljedica njihove specifične građe – sastoje se od pozitivnih metalnih iona (kationa) okruženih delokaliziranim elektronima koji ne pripadaju nekom određenom metalnom kationu, nego slobodno putuju od jednoga do drugoga, kao tzv. *elektronski plin*. Ti elektroni povezuju metalne atome tzv. *metalnom vezom* koja zbog svoje neusmjerenosti daje metalima kovkost i žilavost u usporedbi s keramikom. Da bi se postigla dobra čvrstoća i tvrdoća metala često ih je potrebno legirati, jer strani atomi djeluju kao defekti u rešetki i time sprečavaju slobodno gibanje metalnih atoma.

Keramika je u pravilu spoj metalnih i nemetalnih elemenata, povezanih djelomično ili potpuno ionskom vezom. Uglavnom je riječ o „miješanim vezama“ djelomično ionskoga i djelomično kovalentnoga karaktera. U njima stupanj ionskoga karaktera ovisi o razlici elektronegativnosti atoma: što je veća razlika, veći je stupanj ionskog karaktera (tablica 10.1). U praksi se keramikom obično nazivaju oksidi, nitridi, karbidi i slični spojevi metala koji zadržavaju svoju visoku čvrstoću i tvrdoću i pri povišenim temperaturama i koji su otporni na otapala, za razliku od soli. Keramika je krt materijal (niske žilavosti) i u pravilu je električni i toplinski izolator.

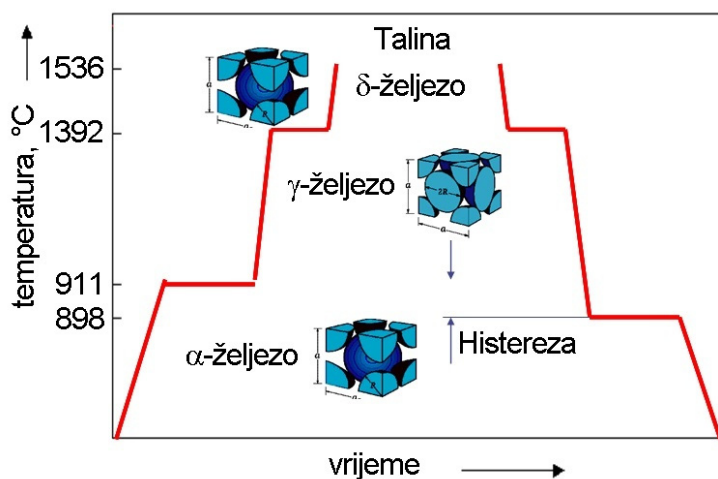
Tablica 10.1. Udio ionskoga karaktera veze za različitu keramiku

	Udio ionskoga karaktera veze
CaF ₂	89 %
MgO	73 %
NaCl	67 %
Al ₂ O ₃	63 %
SiO ₂	51 %
Si ₃ N ₄	30 %
ZnS	18 %
SiC	12 %

Tradicionalna keramika poznata je tisućljećima, ali se u novije vrijeme dubljim razumijevanjem utjecaja strukture kristalnih spojeva na njihova svojstva razvija i „nova keramika“ za posebne namjene, točno ciljanih sastava i svojstava (npr. supravodljivost). Keramika se može šire definirati kao kristalni nemetalni materijal – stoga se i grafit, također kristalan i postojan pri višim temperaturama (iako samo u neoksidirajućoj atmosferi), ponekad ubraja u keramiku. S druge strane, zbog sličnosti u sastavu i amorfno staklo zna se ubrojiti u „keramiku“ u širem smislu. Tako su kompoziti sa staklenom maticom važna podskupina kompozita s keramičkom maticom.



Slika 10.1 Prostorno centrirana kubična, plošno centrirana kubična i heksagonska kompaktna rešetka



Slika 10.2 Promjene alotropskih modifikacija željeza pri zagrijavanju odnosno hlađenju

Kristalna rešetka sastoji se od jednakih osnovnih (*jediničnih*) ćelija koje se beskonačno ponavljaju u sva tri prostorna smjera. Metali kristaliziraju pretežno u kubičnom i heksagonskom sustavu: u prostorno centriranoj (BCC, iz engl. *Body Centered Cubic*) i plošno centriranoj kubičnoj rešetki (FCC, iz engl. *Face Centered Cubic*) te u heksagonskoj kompaktnoj rešetki (slika 10.1). Plošno centrirana kubična rešetka zove se još i kubična gusta slagalina, a heksagonska rešetka heksagonska gusta slagalina, jer obje daju najgušći mogući smještaj jednakih kuglastih atoma u prostoru, a razlikuju se samo u načinu slaganja. U kojoj će rešetki kristalizirati ne ovisi samo o vrsti metala nego i o vanjskim uvjetima. Mnogi metali imaju različite kristalne strukture, tj. *alotropске modifikacije*, pri različitim temperaturama i tlakovima. Prijelazi između modifikacija odvijaju se pri određenoj temperaturi, ali mogu ovisiti o „smjeru“. Tako npr. α -željezo prelazi u γ -željezo²⁵ pri 911 °C, ali γ -željezo hlađenjem prelazi natrag u α -željezo tek pri 898 °C (slika 10.2). Ta razlika naziva se histerezom.

Kristalna struktura keramike ovisit će o prevladavajućoj vrsti veze. Kristalna rešetka keramike u kojoj prevladava ionska veza određena je veličinom električnoga naboja iona (ukupno mora biti sačuvana neutralnost, npr. za CaF_2 : dva F^- iona na jedan Ca^{2+}) i relativnom veličinom kationa i aniona. Naime u ionskoj kristalnoj rešetki anioni i kationi se smještaju što bliže jedan drugome, jer su privlačne sile tad najveće, no zbog odbojnih električnih sila moraju se smjestiti tako da se međusobno ne dodiruju ioni iste vrste naboja. U stabilnim kristalnim strukturama svi anioni koji okružuju katione u dodiru su s kationom, a da ne dođe do dodira istovrsnih iona koji su smješteni (koordinirani) oko iona suprotnoga naboja, mora postojati određen najmanji omjer polumjera kationa i aniona koji izgrađuju kristalnu rešetku (kritični omjer, r_+/r_-).²⁶ Što je veći kation i što je manji anion, to se više aniona može koordinirati oko kationa. Kritični omjer polumjera dobiva se jednostavnom geometrijskom analizom (tablica 10.2).

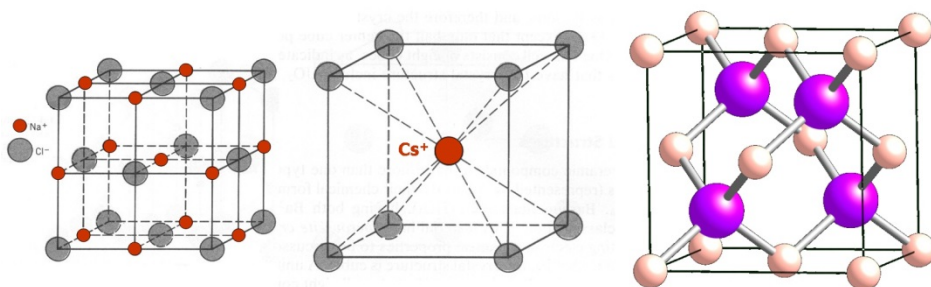
²⁵ Kristalne faze, tj. alotropske modifikacije označavaju se slovima grčkoga alfabeta, prema temperaturama pri kojima su postojane. One postojane pri sobnoj temperaturi označuju se s α , pri višim temperaturama prelaze u β , zatim u γ itd. Kod željeza je oznaka β bila dodijeljena paramagnetskom obliku α -željeza, kristalografski jednakom α -željezu. Ta se oznaka stoga više ne rabi, ali zadržane su ostale oznake za visokotemperaturne alotropske modifikacije željeza.

²⁶ Kationi su u pravilu manji od aniona, jer gube svoju vanjsku elektronsku ljusku. Anioni su također češće građeni od više atoma (sulfatni, karbonatni).

Tablica 10.2. Koordinacija i kritični omjer polumjera kationa i aniona u strukturi keramike

Koordinacija	r_+/r_-	Geometrija
2	$< 0,155$	linearno
3	$0,155 - 0,225$	trokut
4	$0,225 - 0,414$	tetraedar
6	$0,414 - 0,732$	oktaedar
8	$0,732 - 1,000$	kocka

Slika 10.3. pokazuje glavne kristalne strukture u keramici. Kamena sol (NaCl) ima katione otprilike upola manje od aniona ($r_+/r_- = 0,52$), stoga im je koordinacijski broj 6. Drugim riječima, 6 iona Cl^- oktaedarski je koordinirano oko svakog iona Na^+ , odnosno 6 iona Na^+ oktaedarski je koordinirano oko svakog iona Cl^- . Zapravo je riječ o dvije interpenetrirane FCC rešetke. Strukturu kamene soli imaju mnogi drugi ionski spojevi općenite formule AX: MgO, LiF, FeO. Cezijev klorid, CsCl, pak ima omjer iona blizu jedinici: $r_+/r_- = 0,93$, što mu daje koordinacijski broj 8. Tako je svaki kation Cs^+ koordiniran sa 8 aniona Cl^- u vrhovima kocke i obratno, pa struktura odgovara dvjema međusobno interpenetriranim jednostavnim kubičnim rešetkama (SCC, iz engl. *Simple Cubic Crystal*). Sfalerit (ZnS) tipičan je predstavnik keramičkih spojeva u kojima dominira usmjerena kovalentna veza, za koju je stoga važan i kut između veza. I tu je koordinacija određena omjerom ionskih polumjera: za $r_+/r_- = 0,40$ ioni su u tetraedarskoj koordinaciji (koordinacijski broj 4). Od tehnički važnije keramike u strukturi sfalerita kristalizira silicijev karbid, SiC.

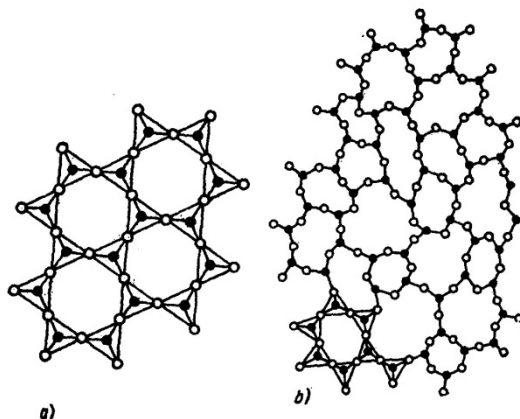


Slika 10.3. Glavne kristalne strukture keramike: struktura kamene soli, struktura cezijevog klorida i struktura sfalerita

Tehnički vrlo bitna silikatna keramika zasniva se na strukturi silicijevog oksida.²⁷ Osnovni je građevni blok silikatne strukture SiO_4^{4-}

²⁷ Silicijev oksid, posebice amorfni, ponekad se naziva i *silika*, prema engleskom *silica*. U engleskom jeziku se i drugi oksidi zastupljeni u keramici nazivaju na sličan način: *alumina*

tetraedar, u kojem je svaki silicijev atom tetraedarski okružen s četiri kisikova atoma a svaki kisikov atom vezan za dva silicijeva atoma. SiO_4^{4-} tetraedri mogu biti različito poredani i time davati različite strukture. Tako SiO_2 može biti kristalan ili amorfna (staklo), kako je prikazano na slici 10.4.



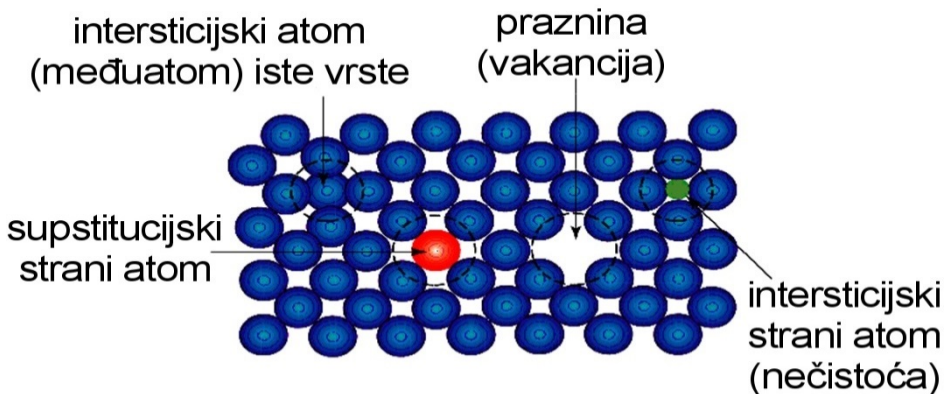
Slika 10.4. Kristalna (a) i amorfna (b) struktura SiO_2

Proizvodnja metala i keramike zahtijeva visoke temperature. Stoga će to utjecati na mogućnost proizvodnje kompozita s metalnom i keramičkom maticom, moguće vrste punila koje se ugrađuju u te matice, te na potencijalne primjene tih kompozita.

Nepravilnosti kristalne rešetke

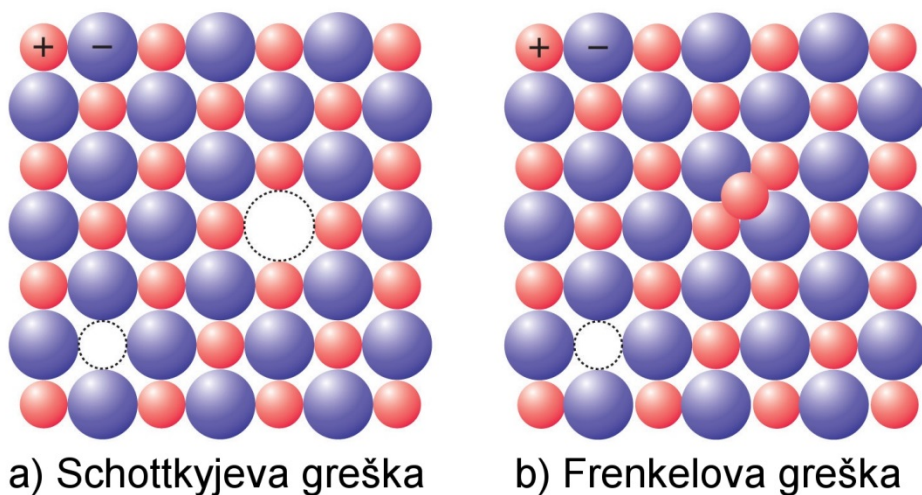
Iako se idealne kristalne rešetke sastoje od savršeno pravilnog ponavljanja istih motiva, sve realne kristalne rešetke imaju neke nepravilnosti. Ovisno o tome koliko se protežu kroz rešetku, dijele se na *točkaste*, jednodimenzijske ili *linijske* i dvodimenzijske ili *površinske* nepravilnosti. Točkaste nepravilnosti ili greške su najčešće (slika 10.5). Mogu biti praznine, tj. *vakancije* na mjestu gdje bi se u rešetki trebao nalaziti atom, *intersticijski* atomi koji se nalaze tamo gdje u rešetki atoma ne bi trebalo biti te strani atomi koji mogu biti bilo intersticijski, bilo *supstitucijski* ako se nalaze na mjestu nekog atoma iz rešetke.

(Al_2O_3), *titania* (TiO_2), *zirconia* (ZrO_2), i treba paziti da ih se ne zamijeni s elementima: *silicon* (Si), *alumin(i)um* (Al), *titanium* (Ti), *zirconium* (Zr).

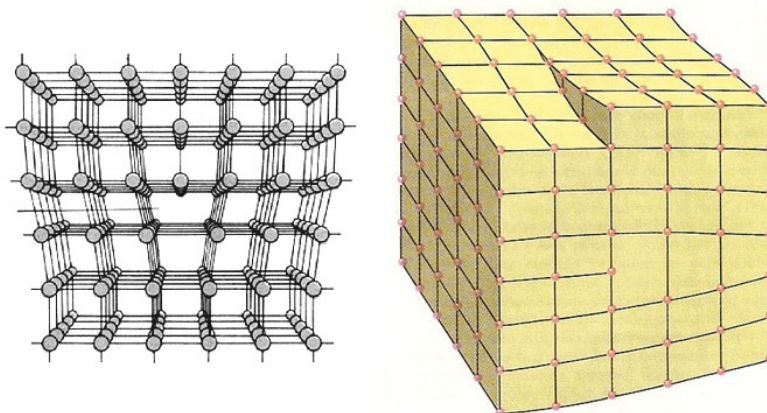


Slika 10.5. Točkaste nepravilnosti u kristalnoj rešetki metala

Kad se točkaste nepravilnosti (praznine i intersticijski ioni) javljaju u strukturi keramike, električna neutralnost mora biti zadržana, tj. broj pozitivnih i negativnih naboja mora ostati jednak (slika 10.6). Tako su Frenkelove greške kombinacija kationske praznine i intersticijskoga kationa, dok je obratna kombinacija (anionske praznine i intersticijskog aniona) manje vjerojatna jer su anioni veći od kationa. Schottkyjeve greške su pak kombinacija kationske i anionske praznine.



Slika 10.6. Točkaste nepravilnosti u kristalnoj rešetki keramike

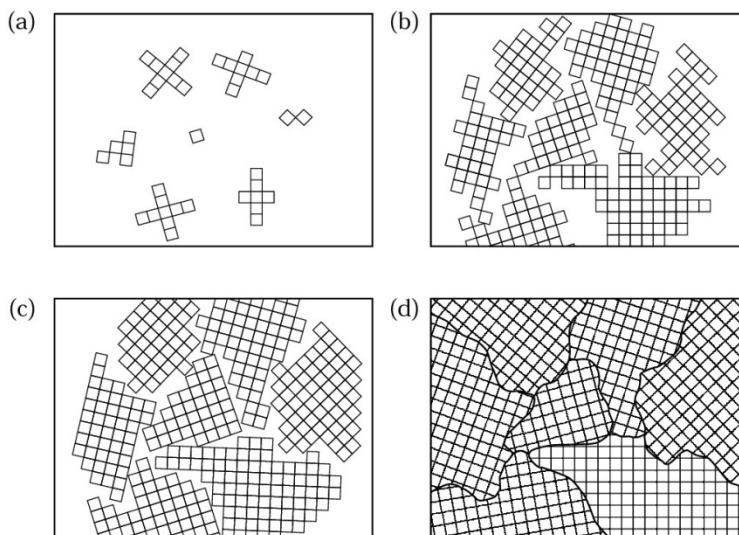


Slika 10.7. Linijske nepravilnosti: rubna (lijevo) i vijčana (desno) dislokacija

Linijske nepravilnosti zahvaćaju cijelu duljinu rešetke i dolaze u dva oblika. *Rubna dislokacija* je rub kristalne ravnine koja ne prolazi kroz cijeli kristal, pa je u okolini dislokacije rešetka deformirana da kompenzira prestanak takve ravnine. *Vijčana dislokacija* nastaje pomicanjem dijela rešetke za jednu jediničnu ćeliju, što uzrokuje deformaciju od mjesta početka pomaka dok pomak nije potpun. Linijske nepravilnosti nisu termodinamički uvjetovane, za razliku od točkastih, nego većinom nastaju u procesima preradbe materijala uslijed djelovanja mehaničkih sila ili naprezanja. Do linijskih defekata može doći i uslijed nepreklapanja kristalnih rešetki dviju srodnih faza u dodiru koje imaju blisku ali ne dovoljno sličnu veličinu kristalne rešetke. Dislokacije znatno utječu na mehanička i druga svojstva metala i keramike, no mogu se ukloniti zagrijavanjem materijala, ili jednostavno duljim stajanjem bez izlaganja naprezanju, tzv. opuštanjem materijala. Naime, dislokacije mogu „putovati“ kroz kristalit kao posljedica difuzije atoma sve dok ne dođu do ruba kristalita i tako nestanu. Mehanička svojstva metala određena su prvenstveno prirodom i gustoćom dislokacija, te njihovom sposobnosti da se pomiču. Prisutnost dislokacija smanjuje čvrstoću a povećava duktilnost.

Najčešća od svih plošnih nepravilnosti jest *granica zrna*. Naime, kristali rastu neometanim nadograđivanjem rešetke. Ako se ono nastavi do završetka kristalizacije, nastaje tzv. jedinični kristal ili *monokristal*, u kojem je cijeli volumen jedan jedinstveni kristal. No kod realne kristalizacije istodobno počinju nastajati brojni kristali koji jedni drugima ometaju slobodni rast. Tijekom rasta počinju se međusobno sudarati čime im se rast zaustavlja. Tako nastaje *polikristalični* materijal, koji se sastoji od brojnih *kristalita* ili *kristalnih zrna* koja su različito orijentirana i međusobno odijeljena graničnim ploham: granicama zrna. Granice zrna su prijelazna područja u

kojima je narušena struktura kristalne rešetke, a općenito je riječ o neravnim ploham.



Slika 10.8. Shematski prikaz skrućivanja rastaljena metala: a) nukleacija u talini metala, b) i c) rast kristala, d) kraj skrućivanja uz nastajanje individualnih zrna

Kristalizacija se sastoji od dvaju procesa: nastanka klica nove faze (*nukleacija*) i rasta kristala (slika 10.8). Nukleacijom nastaju vrlo sitne čestice koje već posjeduju određenu kristalnu rešetku. Ta rešetka zatim raste u veće kristale nalijeganjem atoma na odgovarajuća mjesta. Kristali ne rastu jednoliko u svim smjerovima – rast im je djelomično uvjetovan kristalnom strukturom a djelomično odvođenjem topline. Kristali postaju sve veći dok se ne sudare, što im ometa daljnji rast tako da ne mogu razviti pravilne granične plohe. Ovisno o brzini nukleacije i rasta nastaju različite morfologije: ako je nukleacija razmjerno spora, nastaju malobrojni ali krupni kristaliti, što može dati prekrtnu strukturu. Brza nukleacija pak daje velik broj sitnih kristalita (kristalnih zrna), a isti učinak može se postići dodavanjem stranih centara nukleacije u talinu.

Baš kao dislokacije, i granice zrna utječu na mehanička svojstva materijala. Čvrstoća materijala pri lomu može se povezati s veličinom kristalnog zrna, prema Hall-Petchovoj jednadžbi:

$$\sigma = \sigma_0 + K/\sqrt{d} \quad (10.1)$$

u kojoj je σ_0 konstanta materijala koja odgovara naprežanju potrebnom da dođe do kretanja dislokacije u kristalnoj rešetki, K je Hall-Petchova

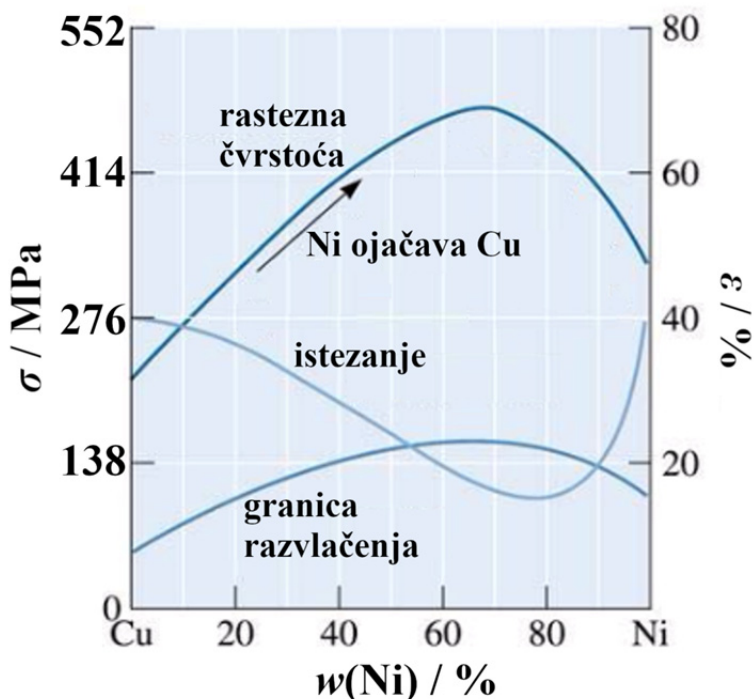
konstanta, također specifična za pojedini materijal, a d je prosječni promjer kristalnog zrna. Kod smanjenja promjera ispod ~ 30 nm prestaje vrijediti ova zakonitost, te čvrstoća pada daljim smanjenjem promjera zrna. I za tvrdoću postoji optimalni promjer kristalnog zrna ispod kojeg tvrdoća počinje padati. Još uvijek se istražuju razlozi takvog ponašanja materijala. Znatan utjecaj vjerojatno ima porast broja atoma koji se nalaze na granici zrna sa smanjenjem promjera zrna. Stoga nanokristalni materijali pokazuju svojstva znatno različita i često bolja od mikrokristalnih. Kod kristala sraslaca, mehanička svojstva su bolja što su slojevi tanji, ekvivalentno ojačanju materijala smanjenjem promjera kristalita, tj. povećanju udjela granica kristalnih zrna.

Smanjenjem promjera kristalnih zrna uz čvrstoću također se povećava i duktilnost materijala, što je možda jedini mehanizam istovremenog poboljšanja tih, većinom suprotstavljenih svojstava. No kod nanometarskih promjera zrna duktilnost nestaje, vjerojatno zbog nemogućnosti deformacije materijala uobičajenim mehanizmom, tj. formiranjem dislokacija, zbog vrlo malih dimenzija zrna – dislokacije doslovno ne stanu u nanometarsko zrno.

Metali i keramika su u pravilu polikristalični, a u svoju kristalnu strukturu mogu prihvatiti atome drugih metala ili nemetala. Tako nastaju *slitine* ili legure metala, koje se definiraju kao smjese dvaju ili više elemenata od kojih je barem jedan metal. Mogu se promatrati i kao namjerno uvođenje stranih atoma (koji bi inače bili nečistoće) da bi se dobila specifična svojstva metala. Legiranjem se obično smanjuje vodljivost, povećava čvrstoća i smanjuje kovkost metala (slika 10.9), pošto strani atomi narušavaju kristalnu strukturu i stvaraju točkaste ili druge defekte koji kočće gibanje elektrona (vodljivost) i atoma (čvrstoća, kovkost).

Kad je nastala smjesa homogena, naziva se *čvrstom otopinom* ili *kristalima mješancima* i ima jednofaznu strukturu. U čvrstim otopinama zadržava se kristalna struktura „domaćina“, jer se strani atomi ugrađuju bilo na mjesto atoma domaćina kao supstitucijski atomi bilo u slobodne prostore u rešetki kao intersticijski atomi. U prvom slučaju riječ je o supstitucijskim čvrstim otopinama (supstitucijski mješanci), i one mogu nastati u slučaju kad su atomi dvaju metala u slitini slične veličine. Hume-Rotheryjeva pravila definiraju uvjete za stvaranje supstitucijske čvrste otopine u širokom području sastava: razlika u atomskom polumjeru atoma osnovnoga metala i primjese ne smije biti veća od 15 %, moraju imati istu valenciju i kristalnu

strukturu a i elektronegativnost im mora biti približno ista. Ako pak atomi primjese imaju manji atomski polumjer od atoma osnovnoga metala, „otapaju“ se u kristalnoj rešetki ulazeći tamo gdje izvorno nije bilo atoma i tvoreći intersticijske čvrste otopine.

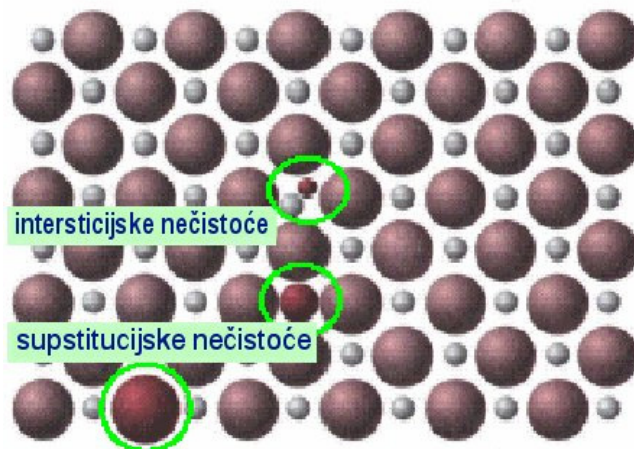


Slika 10.9. Ovisnost mehaničkih svojstava slitine Cu-Ni o sastavu

Strani atomi mogu ulaziti i u kristalnu strukturu keramike, bilo kao intersticijske bilo kao supstitucijske nečistoće, i tvoriti čvrste otopine (slika 10.10). Kod supstitucijskih nečistoća „topljivost“ je bolja ako su ionski polumjeri i naboji atoma vrlo slični onima koje zamjenjuju (npr. zamjena hidroksidnih iona fluoridnim). Kako je kod keramike potrebno zadržati električnu neutralnost, do promjene sastava i nepravilnosti u kristalnoj rešetki može doći i zbog promjene valentnoga stanja jednog od iona u rešetki. Npr. u FeO željezo je dvovalentno, Fe^{2+} . Ako dva iona željeza pređu u trovalentno stanje, potrebna je Fe^{2+} praznina radi zadržavanja neutralnosti naboja. Time se smanjuje broj iona željeza i nastaje keramika nestehiometrijskog sastava, $Fe_{1-x}O$, gdje je x udio Fe^{3+} iona u kristalnoj rešetki FeO.

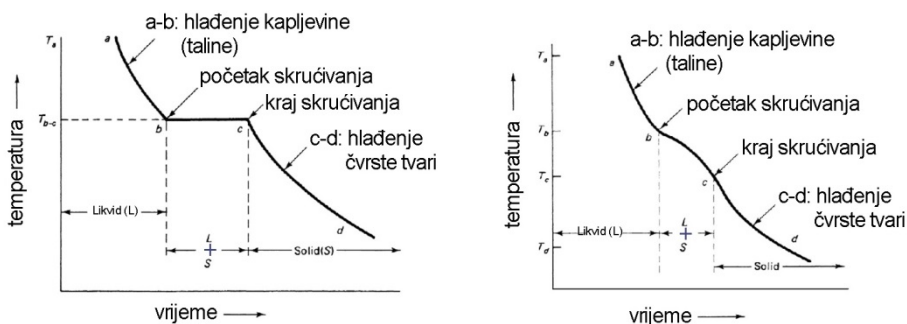
U slučaju da atomi primjese ne zadovoljavaju uvjete za stvaranje čvrste otopine, dodavanjem stranih atoma metalu ili keramici nastaju i neke

novu, drukčiju fazu. Za mnoge sustave postoji maksimalna koncentracija atoma koji se pri određenoj temperaturi mogu otopiti u metalu domaćinu da bi nastala jednofazna čvrsta otopina, tzv. *granica topljivosti*. Kad udio primjese prijeđe granicu topljivosti, dolazi do izlučivanja nove faze.



Slika 10.10. Intersticijske i supstitucijske keramičke čvrste otopine

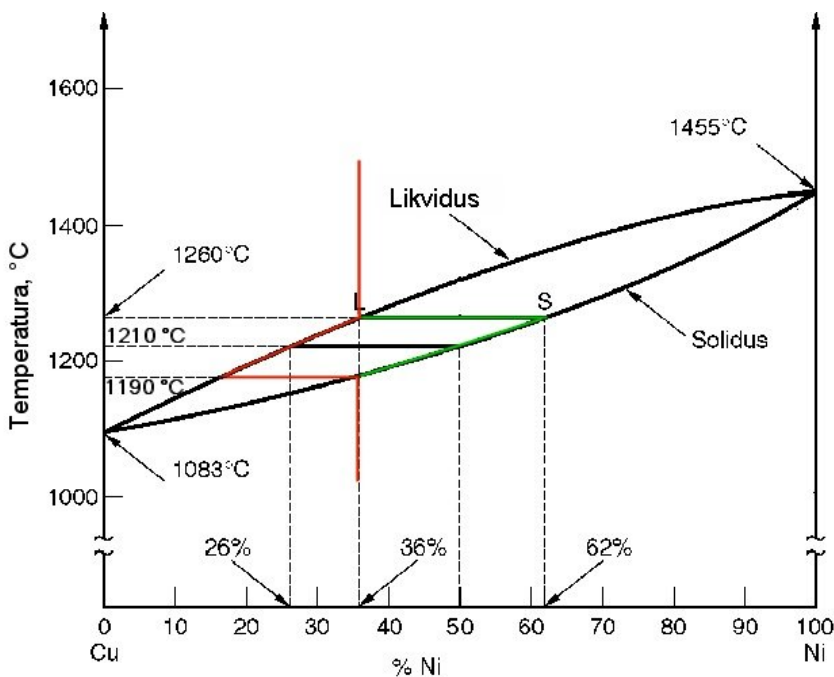
Nečistoće odnosno legirajući metali u slitinama utječu i na talište metala. Čisti metali se tale ili kristaliziraju pri stalnoj temperaturi (talištu). Ako se krene iz taline, ona ostaje kapljevit dok se ne dostigne talište. Tad počinje skrućivanje taline, odnosno kristalizacija metala, koja traje dok se cijela kapljevita faza ne pretvori u čvrstu. Cijelo to vrijeme temperatura se ne mijenja (slika 10.11). Naprotiv, kad je riječ o slitini, temperatura nastavlja padati nakon što je skrućivanje odnosno kristalizacija započela. Ta razlika je temelj klasične metode određivanja nečistoća u tvarima mjerenjem tališta.



Slika 10.11. Krivulje hlađenja čistoga metala i slitine

Ravnotežni fazni dijagrami

Ravnotežni dijagrami stanja, ili *fazni dijagrami*, povezuju sastav i temperaturu slitine ili keramičke smjese s njezinom kristalnom strukturom (odnosno nastalim fazama). Zbog jednostavnosti, fazni dijagrami bit će detaljnije protumačeni na primjeru metala. U slučaju potpune topljivosti dviju komponenata (metala) u cijelom rasponu sastava dobiva se binarni fazni dijagram, u kojemu linija *solidusa* povezuje temperature pri kojima tijekom hlađenja završava nastajanje homogene čvrste faze, a linija *likvidusa* temperature pri kojima tijekom zagrijavanja završava nastajanje homogene taline. U području između dviju linija kapljevita i čvrsta faza nalaze se u ravnoteži (dvofazno područje), a njihov udio određuje se *pravilom poluge*. To se može protumačiti na primjeru sustava bakar-nikal sa slike 10.12. Drugi primjeri potpuno mješljivih binarnih sustava su Cu-Pt, Cu-Au, Au-Ag, Bi-Sn i Bi-Sb.



Slika 10.12. Fazni dijagram sustava bakar-nikal

Ako se krene s talinom koja sadržava 36 % nikla i 64 % bakra, ona će ostati kapljevita sve do temperature likvidusa pri tom sastavu. Kad postigne temperaturu od 1260 °C, početak će se izlučivati prvi kristali mješanci, koji će imati ravnotežni sastav koji odgovara liniji solidusa pri toj istoj temperaturi, tj. 62 % Ni. Kako se nikal, kao teže taljiva sastavnica,

preferirano izlučuje u čvrstoj fazi, kapljevita faza postaje siromašnija na niklu, i sastav joj se i temperatura spuštaju po liniji likvidusa (crvena linija). Istodobno se i sastav čvrste faze pomiče po liniji solidusa (zeleno linija), također postajući siromašniji niklom. Snižanjem temperature također se, kako izlučivanje kristala napreduje, smanjuje udio kapljevite i raste udio čvrste faze. Obje faze ostat će u ravnoteži sve dok se temperatura ne spusti na 1190 °C, koja odgovara sastavu od 36 % nikla na liniji solidusa. Pri toj temperaturi čvrsta faza konačno ima jednak sastav kao početna talina, a kapljevite faze više nema.

Između 1260 °C i 1190 °C kapljevita i čvrsta faza su u ravnoteži. Pri bilo kojoj temperaturi (primjerice 1210 °C) sastav im se može odrediti iz presjecišta tzv. *spojne linije* (paralelne s apscisom) s linijama likvidusa i solidusa: talina pri 1210 °C sadržava 26 % nikla, a kristali mješanci točno 50 % nikla. Omjer udjela kapljevite i čvrste faze određuje se pravilom poluge: duljina spojne linije od početnoga sastava smjese do krivulje solidusa odgovara udjelu kapljevite faze, a duljina spojne linije od početnoga sastava do krivulje likvidusa odgovara udjelu čvrste faze. Za primjer pri 1210 °C:

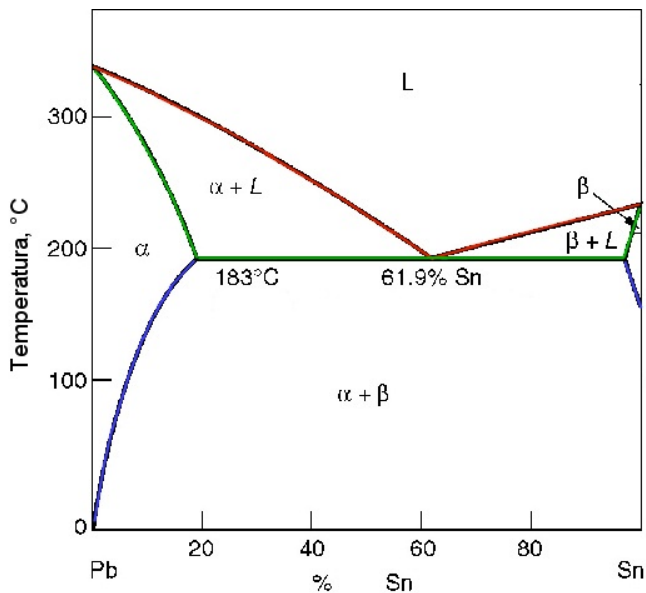
$$w(s) = \frac{36\% - 26\%}{50\% - 26\%} = 41,7\% \quad (10.2)$$

$$w(l) = \frac{50\% - 36\%}{50\% - 26\%} = 58,3\% \quad (10.3)$$

Sve to vrijedi za *ravnotežno*, tj. vrlo sporo hlađenje taline, koje daje vremena kapljevitoj i čvrstoj fazi da postignu ravnotežne sastave za danu temperaturu. Ravnotežni sastavi postižu se difuzijskim procesima u čvrstoj i kapljevitoj fazi, kao i na granici faza čvrsto/kapljevito gdje dolazi do izmjene atoma između faza. No difuzija je vremenski ovisan proces: potrebno je određeno vrijeme da tvari difundiraju kroz cijeli volumen taline ili čvrste faze, a brzina difuzije se smanjuje sa sniženjem temperature. Difuzija je posebice spora u čvrstoj fazi, gdje su atomi manje pokretni. Stoga je u realnim uvjetima brzina hlađenja prevelika da bi osigurala održavanje ravnoteže – riječ je o *neravnotežnom* hlađenju. Tako stvarni sastavi i temperature kapljevite i čvrste faze prilikom hlađenja taline odstupaju od ravnotežnoga faznog dijagrama. Pritom može doći do nastajanja *koncentracijskoga gradijenta* kroz čvrstu fazu: središnje područje, koje nastaje prvo, bogato je teže taljivim elementom, a koncentracija tog elementa smanjuje se prema granici zrna, koja je pak bogata lakše taljivim elementom. Tako nastala struktura naziva se *ljuskasta struktura*. U našem primjeru, neravnotežnim hlađenjem nastaju kristali koji u središtu imaju 62 % nikla, a

na granici zrna samo 20 % nikla, dok je prosječni sastav kristala jednak sastavu taline: 36 % nikla.

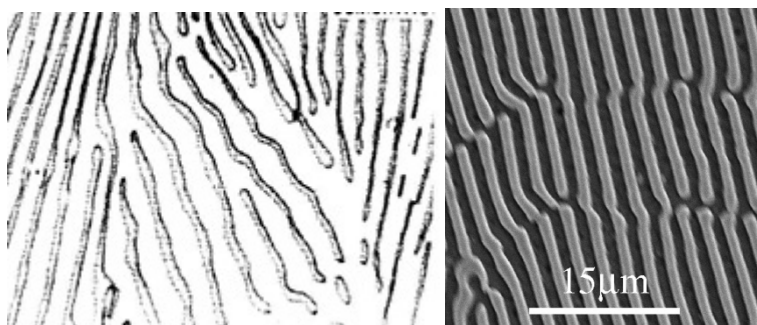
Ako su dvije sastavnice međusobno potpuno topljive u kapljevitom stanju dok su u čvrstom stanju topljive samo u ograničenom rasponu sastava, riječ je o dvokomponentnom eutektičkom sustavu (slika 10.13). Kapljevita faza (L) u potpunosti je homogena, ali postoji nekoliko čvrstih faza. Slovom α označena je čvrsta otopina sastavnice B (u ovom slučaju kositra) u sastavnici A (olovu). Slovom β označena je čvrsta otopina sastavnice A (olova) u sastavnici B (kositru). Na lijevoj polovici dijagrama kapljevita je faza u ravnoteži s kristalima faze α , a na desnoj s kristalima faze β . Dvofazna područja ($\alpha + L$, $\beta + L$) omeđena su krivuljom likvidusa (crveno) i solidusa (zeleno). Linije likvidusa sijeku se u *eutektičkoj točki*. No ispod temperature eutektičke točke, T_E , (za sustav kositar-olovo to je 183 °C) postoji treće dvofazno područje, $\alpha + \beta$, gdje su u ravnoteži dvije čvrste faze. Ono je od područja čistih faza α i β odijeljeno linijama *solvusa* (plavo), tj. međusobne topljivosti u čvrstom stanju: kad udio sastavnice B u kristalima sastavnice A (koji tvore čvrstu fazu α) prijeđe granicu topljivosti, počinju se izlučivati kristali sastavnice B koji u sebi sadržavaju ravnotežno topljivi udio sastavnice A, tj. faza β . Snižanjem temperature, topljivost sastavnice primjese u oba kristala mješanca se smanjuje.



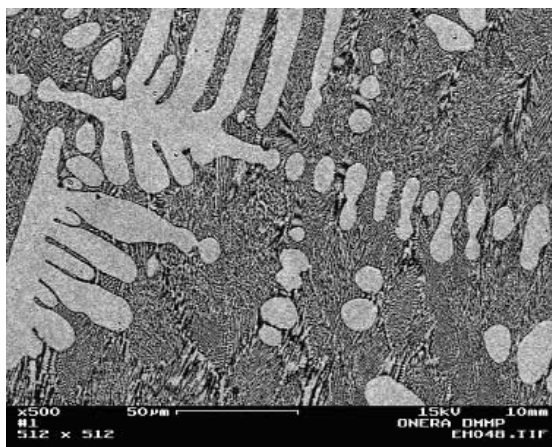
Slika 10.13. Eutektički fazni dijagram sustava olovo-kositar

Eutektička točka jedino je trofazno područje u eutektičkom dijagramu. U njoj se u ravnoteži nalaze kapljevita faza i obje čvrste faze: α i

β . Kristalizacija slitine eutektičkoga sastava (u ovom slučaju 61,9 % Sn) započet će istodobnim izlučivanjem kristala mješanaca α i β . Mogu nastati različite mikrostrukture, ali za *normalne eutektike* karakterističan je orijentirani uzajamni rast obje faza sa stalnom debljinom lamela i gotovo jednakom količinom faza. Primjer lamelarne strukture kakva nastaje kristalizacijom eutektičkih smjesa prikazana je na slici 10.14. Udio kristala obje faze također se može odrediti pravilom poluge. Kristali mješanci faze α kristaliziraju u istoj rešetki i daju istu strukturu kao čista sastavnica A, dok oni faze β kristaliziraju jednako kao čista sastavnica B. U slučaju kad je sastav taline bogatiji na sastavnici A, hlađenjem će se prvo početi izlučivati kristali faze α , a pri T_E će kristalizirati obje faze, dajući lamelarnu strukturu s „otocima“ faze α (slika 10.15). U obratnom slučaju prvo kristalizira faza β , koja će naposljetku tvoriti „otoke“ u lamelarnoj strukturi.



Slika 10.14. Eutektička lamelarna struktura

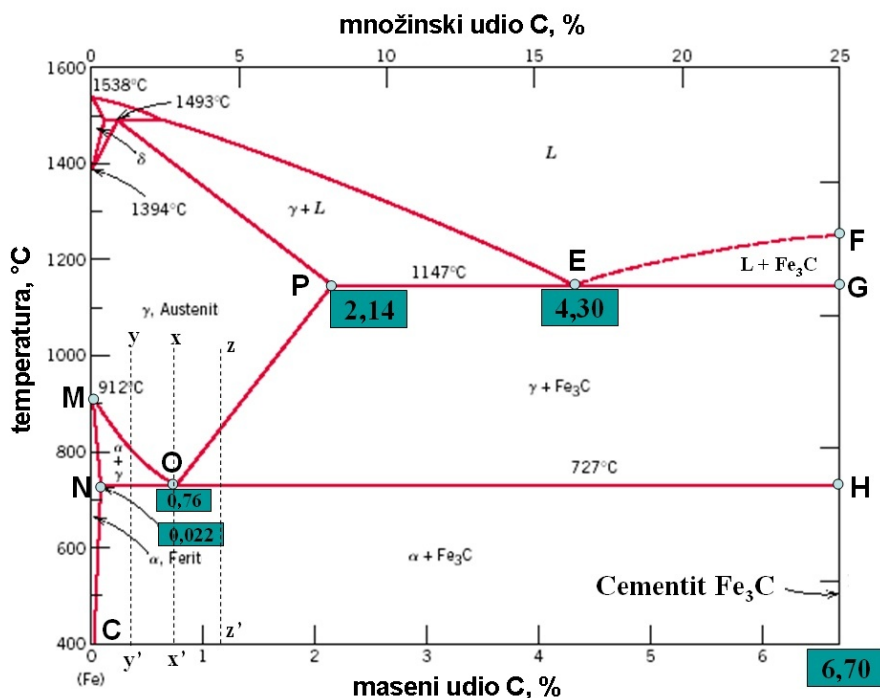


Slika 10.15. Lamelarna struktura s izdvojenim „otocima“ zastupljenije faze

Eutektička struktura može djelovati kao usmjereno slojevito ili vlaknasto ojačanje unutar metalne ili keramičke matice. Rast eutektičkih oksidnih faza jedan je od načina dobivanja keramičkih kompozita za vrlo

visoke temperature primjene. Skrućivanjem talina eutektičnih sastava nastaje periodička i usmjerena mikrostruktura s dobrom kohezijom između faza i prema tome dobrim mehaničkim svojstvima. Stoga se vatrostalni eutektički kompoziti mogu upotrijebiti za komponente motora ili za visokotemperaturne gorivne ćelije (SOFC, iz engl. *solid oxide fuel cell*).

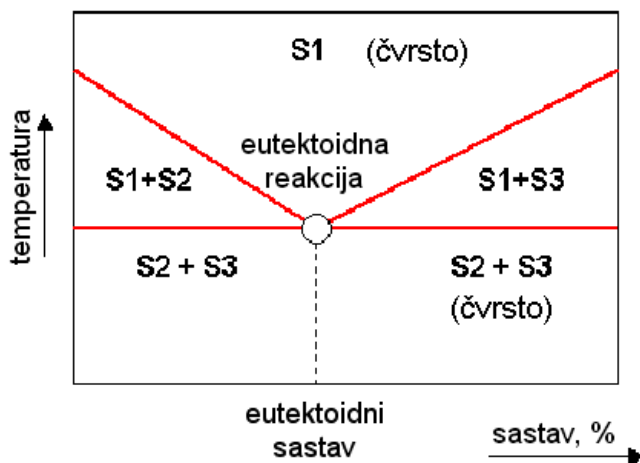
S druge strane, već mali udjeli primjesa koje tvore eutektički sustav s osnovnim materijalom mogu mu znatno smanjiti talište. To je posebice izraženo kod visokotemperaturne keramike, stoga je kod njezine proizvodnje važno paziti na čistoću.



Slika 10.16. Fazni dijagram sustava Fe-Fe₃C

Postoje i složeniji eutektički sustavi, u kojima je u ravnoteži više čvrstih faza. Tako fazni dijagram ugljičnoga čelika (slika 10.16) sadržava tri „željezne“ faze: ferit (α -željezo), austenit (γ -željezo) i δ -željezo, koje su u ravnoteži međusobno, s kapljevitom fazom i s cementitom, Fe₃C. Tako su u jednom području faznoga dijagrama čelika u ravnoteži tri čvrste faze: ferit, austenit i cementit. Sastav pri kojemu su sve tri u ravnoteži (0,76 % C, 727 °C) naziva se *eutektoidna točka*, a prijelaz iz jedne čvrste faze u drugu *eutektoidna reakcija*. Austenit, postojan pri višim temperaturama, može u svoju strukturu primiti znatno više ugljika od ferita (najviše 2,14 %, prema 0,022 % za ferit). Tako se primjerice hlađenjem ispod 727 °C austenit sa

0,76% ugljika „raspada“ na ferit sa 0,022 % ugljika i cementit sa 6,70 % ugljika. Pritom nastaje lamelarna dvofazna smjesa ferita (88 %) i cementita (12 %), tzv. perlit. Takva ravnoteža shematski je prikazana na slici 10.17, gdje S1 odgovara austenitu, S2 feritu a S3 cementitu.

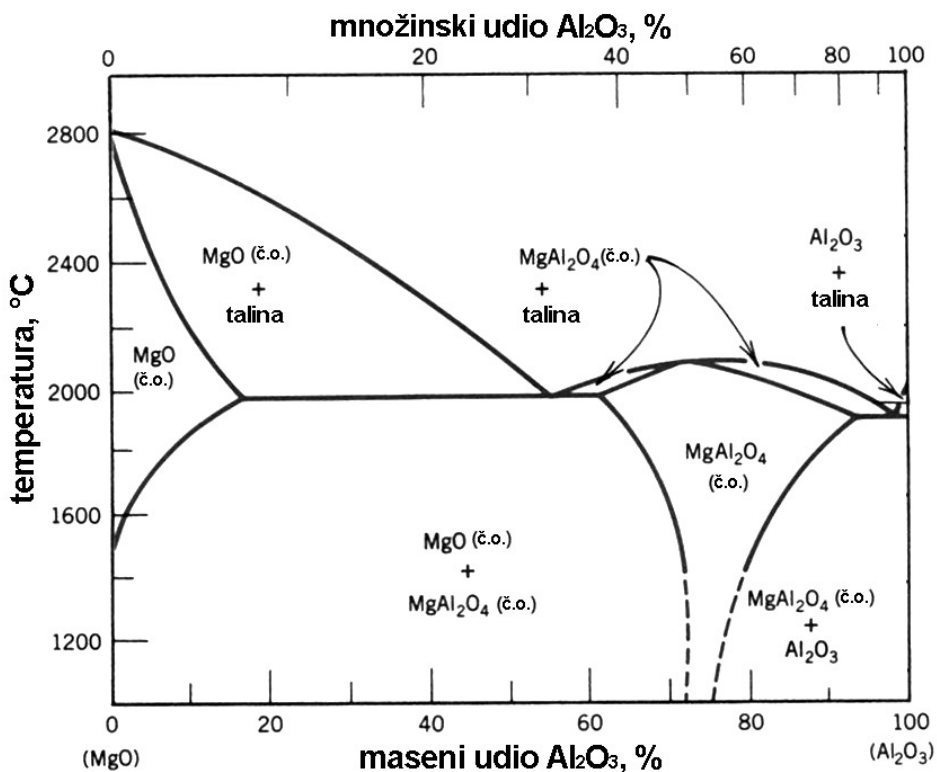


Slika 10.17. Eutektoidna reakcija

No već je napomenuto da neravnotežno hlađenje nije iznimka već pravilo. Stoga hlađenjem čelika nastaju i neravnotežne faze, ovisno o brzinama hlađenja: bainit (srednje brzo hlađenje) i martenzit (brzo hlađenje). Mehanička svojstva čelika ovisit će dakle o načinu hlađenja i nastalim kristalnim fazama. Cementit (Fe_3C) je znatno tvrdi ali i krtiji od ferita, pa porastom njegova udjela raste čvrstoća čelika na uštrb njegove razvlačivosti (duktilnosti). Neravnotežni martenzit, igličaste strukture, najtvrdi je i najčvršća faza u čeliku pa daje iznimnu čvrstoću kaljenom čeliku. No također je vrlo krhak, što je posljedica volumnih promjena u kristalnoj rešetki željeza prilikom prijelaza iz austenita u martenzit, tako da prebrzim hlađenjem može doći i do napuklina. Radi izbjegavanja nagomilavanja naprezanja u materijalu, može ga se temperirati, tj. izlagati malo povišenoj temperaturi određeno vrijeme da bi se omogućilo opuštanje naprezanja.

Primjer kaljenja čelika je u izradi japanskih mačeva: da bi oštrica bila tvrda a mač dovoljno savitljiv da ne pukne u bitci, tijelo mača premazuje se glinom prije žarenja, ostavljajući oštricu otkrivenom. Užarena oštrica naglo se kali kako bi nastao martenzit, dok osnova mača ostaje perlit. Na mačevima je vidljiva lelujava granica između martenzita na oštrici i perlita u ostatku mača, tzv. *hamon*.

Fazni dijagrami keramičkih sustava vrlo su slični onima za metalne slitine, iako su temperature u pravilu više. Na slici 10.18. prikazan je fazni dijagram binarnoga eutektičkog sustava $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ koji tvori keramički spoj MgAl_2O_4 (spinel). Na izgled vrlo složen, taj fazni dijagram može se promatrati kao spoj dvaju eutektičkih sustava: $\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ i $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$. Do kristalizacije kojih će čvrstih faza doći ovisi o početnom sastavu taline. Ako se krene od taline siromašne aluminijevim oksidom (npr. 20 %), hlađenjem će se početi izlučivati kristali čvrste otopine (č.o.) MgO koji u sebi sadržavaju i Al_2O_3 . Daljnjim hlađenjem rast će udio Al_2O_3 u čvrstoj fazi i u talini, sve dok se ne dosegne temperatura eutektika, kad usporedo s č.o. MgO kristalizira i č.o. spinela, MgAl_2O_4 . Za sastav koji točno odgovara kemijskom sastavu spinela (72 % Al_2O_3) kristalizirat će čisti MgAl_2O_4 , dok će za sastave malo siromašnije ili bogatije na Al_2O_3 kristalizirati č.o. spinela uz dodatnu kristalizaciju č.o. MgO ili Al_2O_3 . Konačno, za sastave vrlo bogate na Al_2O_3 kristalizirat će čisti Al_2O_3 (koji ne tvori čvrstu otopinu s MgO), dok će se sav MgO iz taline izlučiti u kristalima čvrste otopine spinela.



Slika 10.18. Eutektički fazni dijagram $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sustava; č.o. – čvrsta otopina

Ravnotežni fazni dijagrami izvrstan su alat za razumijevanje faznih promjena u materijalima i izbor najpovoljnijega sastava i temperature obradbe da bi se dobile željene faze. Plod su višegodišnjega eksperimentalnog i teorijskog rada brojnih znanstvenika, koji nerijetko određuju linije likvidusa, solidusa ili solvusa točku po točku. Mnogi fazni dijagrami još nisu posve definirani, ponajviše zbog teškoća u postizanju ravnotežnih stanja u čvrstim fazama.

Dodatna literatura:

Challapalli Suryanarayana, Mechanical behavior of emerging materials, Materials Today 15 (2012) 486-498

11. Kompoziti s metalnom i s keramičkom maticom

Kompoziti s metalnom maticom

Kompoziti s metalnom maticom u literaturi se označuju i kraticom MMC (iz engl. *Metal Matrix Composites*). Kao i u kompozitima s polimernom maticom, svojstva su im ovisna o punilu ili ojačavalu, matici i njihovoj graničnoj površini. Ugradnja punila može dovesti do promjene mikrostrukture matice i, posljedično, do promjene njezinih svojstava poput čvrstoće ili žilavosti. Kompoziti s metalnom maticom u pravilu nisu livljivi (za razliku od čistih metala), što onemogućuje njihovu preradbu ustaljenim postupcima i smanjuje ekonomičnost proizvodnje. Stoga je proizvodnja kompozita s metalnom maticom još uvijek skupa, iako im cijena sveudilj pada, a primjena još uvijek ograničena prvenstveno na područja gdje ekonomičnost nije prva briga, kao što su vojne i svemirske letjelice, iako danas ulaze i u osobne automobile. Prednosti su im razmjerno niska gustoća te bolja mehanička svojstva, otpornost na zamor i toplinska postojanost u usporedbi s kompozitima s polimernom maticom i s čistim metalima. Posebno se primjenjuju u motorima letjelica, gdje je potrebna postojanost na visoke temperature, toplinski šok, koroziju i habanje. Naime, kompoziti s metalnom maticom zahvaljujući dodacima (punilima) koji mogu promijeniti mikrostrukturu metalne matice imaju manju trajnu deformaciju pri višim temperaturama te manje puzanje u usporedbi s čistom metalnom maticom. Odgovarajućim oblikovanjem može im se poboljšati čvrstoća, krutost, toplinska vodljivost, otpornost na puzanje i dimenzijska postojanost, uz zadržavanje minimuma kovkosti, tj. žilavosti karakteristične za metalnu maticu. No te prednosti često ne opravdavaju povišenu cijenu tih materijala, pa su se u uporabi probili tamo gdje su potrebna posebna svojstva koja mogu dati isključivo kompoziti s metalnim maticama, kao što su viša temperatura uporabe u usporedbi s polaznim metalom, dok su prednosti pred kompozita s polimernom maticom što nisu zapaljivi, ne otplinjavaju u vakuumu i nisu osjetljivi na organske kapljevine, prvenstveno goriva. Kao i kod polimernih kompozita, nedostatak metalnih kompozita njihova je slaba oporabivost. Iako se primjena metalnih kompozita proširila, proizvodni postupci još uvijek su nedovoljno stabilni i pouzdani, što doprinosi ekonomskoj nepovoljnosti proizvodnje metalnih kompozita i ograničava njihovu uistinu široku primjenu. Osnovni problem kod proizvodnje je slabo kvašenje ojačavala metalnom maticom, kao posljedica velike površinske energije metala.

Matrice kompozita s metalnom maticom

Povijesno bi se i čelik s velikim udjelom karbida mogao smatrati metalnim kompozitom ojačanim željezovim karbidom, ali danas se obično pod metalnim kompozitima smatraju oni nastali ugradnjom punila u maticu od lakih metala. Različiti metali i njihove slitine služe kao matrice metalnih kompozita, a zbog primjene poglavito u avionskoj i svemirskoj industriji, najraširenije matrice su slitine koje se primjenjuju u letjelicama. Aluminijeve slitine materijali su niske gustoće i izvrsne čvrstoće, žilavosti i otpornosti na koroziju. Zbog svoje lakoće znatno su zastupljene i dokazane u zrakoplovstvu i najčešće su od svih metalnih matica jer su znatno jeftinije u usporedbi s drugim lakim metalima (magnezij, titanij) i jednostavne su za rukovanje. Talište aluminija (660 °C) dovoljno je visoko za zahtjevne primjene, a ipak dovoljno nisko da proizvodnja kompozita ne bude preskupa. Neke od poznatih slitina jesu Al-Si-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Li i Al-Fe-V-Si. Serija Al-Fe-V-Si slitina razvijena je koristeći *brzo skrućivanje* s brzinom hlađenja većom od 10^6 K s^{-1} . Aluminij punjen česticama silicijevog karbida (SiC) može se oblikovati lijevanjem, pa su ovi kompoziti komercijalno najzastupljeniji, tj. dostupni su u velikim količinama po razmjerno povoljnim cijenama. Specifičnom čvrstoćom i žilavošću mogu konkurirati i čeliku, a imaju i veliku otpornost na puzanje.

Kao ojačavala aluminijevih slitina najčešće se rabe borna vlakna, koja se odlikuju velikim specifičnim modulom i čvrstoćom (bor ima razmjerno nisku gustoću: $2,34 \text{ g cm}^{-3}$), te silicij-karbidna vlakna (SiC) zbog svoje postojanosti pri visokim temperaturama, tj. u uvjetima proizvodnje metalnih kompozita. Borna vlakna imaju ograničenu toplinsku postojanost, naime tale se jer prelaze u B_2O_3 (l) pri 560 °C, što je niže od tališta aluminija. Za svemirske letjelice razvijeni su aluminijevski kompoziti ojačani ugljičnim i bornim vlaknima manje gustoće od klasičnih aluminijevskih legura, radi znatnog smanjenja mase i time troškova lansiranja. Aluminij ojačan bornim vlaknima bio je prvi kompozit s metalnom maticom ojačan kontinuiranim vlaknima, a razvijen je za Space Shuttle, čime je postignuta ušteda mase od 45 % prema osnovnom aluminiju. Aluminij ojačan grafitnim vlaknima pak držač je antene na teleskopu Hubble i istovremeno služi za prijenos signala od antene prema letjelici. Vlakna Al_2O_3 ugrađuju se kao ojačavala u aluminij radi poboljšane otpornosti na trošenje. Ugljična vlakna nisu toliko pogodna zbog reakcija aluminija s ugljikom i nastajanja karbida, te lošeg kvašenja ugljičnih vlakana aluminijevskom maticom. Uvjeti pripreme kompozita mogu također dovesti do oksidacije ugljičnih vlakana. Zbog svega navedenoga, kompoziti s aluminijevskom maticom često nisu dugotrajan postojani pri temperaturama iznad 200 °C. Osim u zrakoplovstvu i svemirskoj industriji,

aluminijски kompoziti rabe se za izradu hladnih ploča (tj. ponora topline) u višeslojnim nosačima elektroničkih mikročipova.

Titanijeve slitine odmah su iza aluminijevih po zastupljenosti u kompozitima s metalnim maticama, a sam titanij je jedan od glavnih materijala u zrakoplovstvu. Zbog svojega razmjerno visokog tališta (1672 °C), zadržavanja čvrstoće i pri visokim temperaturama te dobre otpornosti na oksidaciju i koroziju, titanij se primjenjuje kao zamjena za aluminij u nadzvučnim letjelicama, kojima su trupovi izloženi višim temperaturama i naprezanjima zbog trenja s atmosferom pri velikim brzinama. Titanij je dosta teži od aluminija, ali je i razmjerno čvršći (tablica 11.1). Najveći nedostatak titanijevih slitina jest što je riječ o skupim materijalima, koji također mogu reagirati s različitim ojačavalima znatno lakše i burnije nego što je to slučaj s aluminijem, što je uvelike usporilo razvoj kompozitnih materijala s titanijevom maticom. Da bi se izbjegla znatnija reakcija, razvijeni su postupci s kratkim vremenom prerade ili pri niskim temperaturama, koriste se vlakna sa slabije reaktivnim prevlakama i sl. Titanij također ima velik afinitet za vodik i dušik, a već milijuntinka (ppm) tih plinova u međuprostorima titanija može mu drastično promijeniti mehanička svojstva.

Tablica 11.1. Usporedba nekih svojstva najčešćih metalnih matica

Metalna matica	Gustoća ρ , g/cm ³	Modul E , GPa	Specifični modul, E/ρ
Aluminij	2,700	72	25,71
Bakar	8,940	120	13,42
Magnezij	1,738	45	25,89
Titanij	4,500	115	25,56
Titanijeve slitine	4,300 – 5,100	80 – 130	18,5 – 25,5
Čelik	7,790	205	26,32

Titanij ima dvije alotropske modifikacije: duktilni heksagonski α -titanij prelazi u čvršći BCC β -titanij pri zagrijavanju iznad 885 °C. Aluminij povisuje temperaturu te transformacije, tj. djeluje kao *α -stabilizator* (širi područje toplinske postojanosti duktilnijeg α -titanija). Ostali legirajući elementi (Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta) snižuju temperaturu $\alpha \rightarrow \beta$ transformacije, da bi se zadržala visokotemperaturna čvrstoća β -titanija i pri nižim temperaturama. Općenito se mogu dobiti tri vrste slitina: α -; β - i $\alpha+\beta$ -titanijeve slitine koje kombiniraju mehanička svojstva α - i β -titanija. Titanij se većinom ojačava SiC vlaknima, a u novije vrijeme i ugljičnim vlaknima.

Treća važna skupina metalnih matica su slitine bakra. Bakar se rabi kao materijal od davnina, a i danas je tehnički vrlo važan zbog svoje izvrsne toplinske i električne vodljivosti. Lako se lijeva, a čvrstoću zadržava i pri višim temperaturama. Jedna od glavnih primjena bakra kao kompozitne matice jest u supravodičima. Punjen ugljičnim vlaknima daje vodljivi materijal niske gustoće, a poboljšane krutosti i više radne temperature u usporedbi s čistim bakrom. Kompoziti ojačani volframskom žicom među najstarijim su metalnim kompozitima, razvijeni su kasnih 1950-ih kao model za proučavanje ponašanja metalnih kompozita pri deformaciji i lomu, te njihove vodljivosti. Zbog svoje iznimne čvrstoće pri temperaturama do 950 °C, danas su temeljni materijal za izradu stijenki komora za izgaranje u raketnim motorima.

Magnezijske slitine također se primjenjuju kao matice kompozita. Magnezij je jedan od najlakših metala, krut i niske toplinske širivosti. Općenito ima svojstva dosta slična aluminiju, pa se rabi za slične namjene, samo što je znatno manje postojan pri korozivnim uvjetima. Prednost mu je, uz nisku gustoću, i niska toplinska vodljivost. Razvijaju se kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima za svemirsku industriju, kompoziti ojačani kratkim Al_2O_3 , SiC ili bornim vlaknima za dijelove automobilskih motora te za upotrebu u niskonaponskoj elektronici.

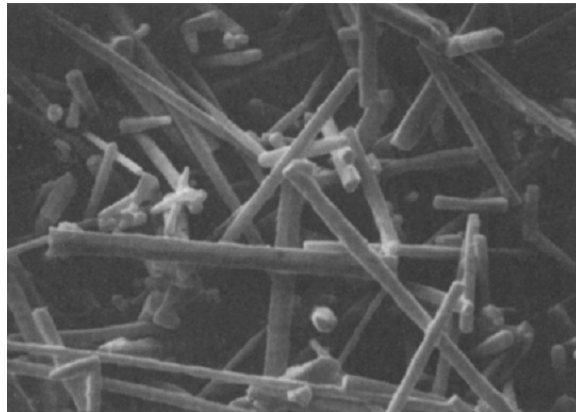
Punila i ojačavala u kompozitima s metalnom maticom

Prema vrsti punila, kompoziti s metalnom maticom obično se dijele na kompozite ojačane česticama, one ojačane kratko sječenim vlaknima ili viskerima te one ojačane kontinuiranim vlaknima. Pri tom su ojačavala i punila većinom keramička, jer metalna punila mogu reagirati s materijalom matice, ili su pak previsoke gustoće. Kao i kod polimernih kompozita, najbolja svojstva dobivaju se ojačavanjem kontinuiranim vlaknima, zatim viskerima i sječenim vlaknima, a najmanji utjecaj imaju čestična punila.

Kompoziti ojačani česticama jeftiniji su od drugih vrsta kompozita s metalnom maticom, jer je kod njihove preradbe moguća primjena ustaljenih metalurških postupaka poput lijevanja. U usporedbi s kompozitima ojačanim kontinuiranim vlaknima imaju izotropna svojstva. Kao punila se rabe čestice silicijeva karbida (SiC), aluminijeva oksida (Al_2O_3), titanijeva borida (TiB_2), borova karbida (B_4C), silicijeva oksida (SiO_2), titanijeva karbida (TiC), volframova karbida (WC), borova nitrida (BN), cirkonijeva oksida (ZrO_2), volframa te grafita. Nerijetko je volumni udio tih punila u metalnim kompozitima vrlo velik (npr. oko 70 %), u kojem slučaju metalna

matica služi isključivo povezivanju tvrdih keramičkih čestica. Dodatak čestica u pravilu smanjuje puzanje metala, i to izraženije što su čestice sitnije.

Metalni kompoziti ojačani sječenim vlaknima ili viskerima otporniji su na puzanje i habanje u usporedbi s kompozitima ojačanim česticama. Stoga je prva važna komercijalna primjena tih kompozita bila 1980. za klip dizelskoga motora, koji je izrađen od aluminijskog ojačanog kratkim Al_2O_3 vlaknima. Rabe se kratka vlakna promjera nekoliko mikrometara od SiC, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, grafita, bora, TiB_2 i volframa. Od viskera (slika 11.1) rabe se monokristali SiC, Al_2O_3 , grafita, B_4C i silicijeva nitrida (Si_3N_4). Promjer viskera manji je od $1\ \mu\text{m}$, i imaju L/D omjer od nekoliko stotina. Najveći nedostaci u primjeni viskera su što tvore loptaste strukture, koje je teško razbiti u orijentirane pojedinačne kristale, i što ti igličasti kristali mogu izazvati oštećenje pluća ako se udahnu (a zbog podmikronske veličine ostaju lebdjeti u zraku).



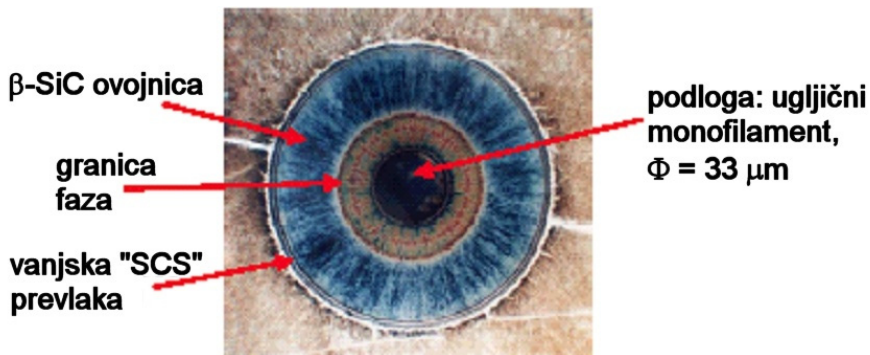
Slika 11.1. Viskeri

Promjer viskera je kritični parametar za njihovu čvrstoću, jer povećanjem promjera raste i vjerojatnost postojanja defekata u strukturi koji smanjuju čvrstoću viskera. Kako oblik presjeka viskera ovisi o strukturi kristala i orijentaciji rasta viskera, promjer im se definira kao \sqrt{A} , gdje je A površina presjeka. Mali viskeri bez defekata imaju veliku rasteznu čvrstoću ($\cong 8\ \text{GPa}$), što je znatno više od aramidnih vlakana ($2,8 - 3,6\ \text{GPa}$) i ugljičnih vlakana na temelju PAN-a ($2,2 - 5,0\ \text{GPa}$). Čvrstoća im može teorijski iznositi i do desetine modula elastičnosti, pa su tako najčvršći poznati materijali (uz ugljične nanocjevčice, koje su također neka vrsta viskera).

Za metalne kompozite ojačane kontinuiranim vlaknima rabe se grafitna, SiC, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, borna, TiB_2 , i volframska vlakna, ista koja

se rabe i u obliku sječenih vlakana. Kontinuirana vlakna mogu dolaziti u obliku monofilamenta (pojedinačna vlakna) i multifilamenata (snopova vlakana) te oblikovana u različite predoblike.

SiC vlakna proizvode se slično bornim vlaknima, kemijskim neparivanjem SiC na jezgru ugljičnih vlakana ili volframsku žicu (slika 11.2), ili pak reakcijom raspada organosilanskih polimera (jeftinija vlakna, ali manje pogodna za uporabu pri višim temperaturama). SiC vlakna dolaze u obliku monofilamenata, promjera vlakana 100 – 150 μm (SCS-6, SIGMA), te u snopovima u kojima je promjer pojedinih vlakana 10 μm (Tyranno, Nicalon, Hi-Nicalon, Sylramic). Odlikuju se visokom čvrstoćom, tvrdoćom i toplinskom postojanošću. Ne povećavaju gustoću metalnih kompozita u usporedbi s čistim metalom matice, te imaju mali koeficijent toplinske širljivosti. Zbog svoje visoke toplinske provodnosti te male širljivosti, SiC je otporan na termo-šokove.



Slika 11.2. SiC vlakna

Ugljična vlakna najčešće se rabe u bakrenim maticama, jer im smanjuju toplinsku širivost gotovo na nulu, snizuju gustoću, poboljšavaju mehanička svojstva te čak i toplinsku vodljivost. Zbog toga se takvi kompoziti rabe za orbitalne svemirske letjelice, koje su izložene stalnim ciklusima grijanja i hlađenja izmjenom dana i noći (u svemiru nema atmosfere, pa je jedini način odvođenja topline zračenjem). Ugljična vlakna su nepogodna za izradu kompozita s aluminijskom maticom zbog štetnih reakcija ugljika i aluminija i mogućnosti oksidacije ugljika tijekom proizvodnje. Ipak, zbog izvrsnih svojstava ugljičnih vlakana razvijeno je nekoliko postupaka proizvodnje kompozita s aluminijskom maticom punjenih ugljičnim vlaknima.

Oksidna keramička vlakna prvo su se proizvodila pređenjem iz taline. Tako se kvarcna (SiO_2) vlakna proizvode iz staklenih vlakana izluživanjem svih ostalih komponenata pa naknadnim paljenjem da bi se smanjila zaostala poroznost. Takva vlakna ugrađivala su se u prve mlazne avionske motore široke primjene, u 2. svjetskom ratu. Mulitna ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) vlakna proizvodila su se puhanjem taline u mlazu pare ili pak pređenjem iz taline koje daje bolji omjer vlakana prema „kapljicama“, tj. kuglicama taline (engl. *shot*), ali trenutno ustaljena tehnika jest izvlačenje čistih mulitnih vlakana (Saffil) sol-gel postupkom. Vlakna ZrO_2 i Al_2O_3 također se proizvode sol-gel postupkom jer njihove taline imaju visoko talište i nisku viskoznost, što ih čini nepovoljnima za pređenje iz taline.

Općenito, zbog skupoće razvoja i proizvodnje, metalni kompoziti ojačani kontinuiranim vlaknima razvijaju se samo kad je potrebno za vojne i slične strateške primjene, te je njihov razvoj naglo stao prestankom Hladnoga rata. No metali ojačani česticama imaju vrlo dobru specifičnu čvrstoću i krutost, izotropna svojstva i jednostavnost oblikovanja uz izvrsna električna i toplinska svojstva, te je njihova primjena u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji osigurana.

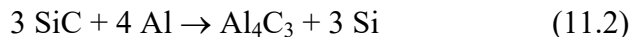
Granična površina u kompozitima s metalnom maticom

Kvašenje punila u kompozitima s metalnom maticom otežano je zbog razmjerno visoke površinske napetosti metalnih talina.²⁸ Stoga se kod proizvodnje tih kompozita mora dodatno poboljšati veza među fazama da bi se osigurao prijenos naprezanja s matice na ojačavala. To se može postići kemijskim, mehaničkim, toplinskim i strukturnim čimbenicima, kojima se djelovanja često preklapaju pa nije moguće izdvojiti pojedini učinak. Kod metala posebno do izražaja dolazi poboljšanje kvašenja s povišenjem temperature, ali i kinetika kvašenja (smanjenje kontaktnog kuta s vremenom, traje i do 10 min).

Većina kompozita s metalnom maticom termodinamički su neravnotežni sustavi, tj. imaju gradijent kemijskoga potencijala kroz međufazu ojačavala i matice. To olakšava pojavu kemijskoga vezanja: uz povoljne kinetičke uvjete (npr. dovoljno visoka temperatura i dovoljno dugo vrijeme) doći će do difuzije ili kemijske reakcije među fazama. Npr. tijekom

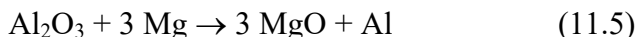
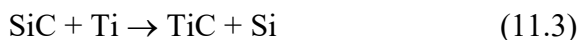
²⁸ Slabo kvašenje metalnih talina može se dobro ilustrirati ponašanjem žive, koja je kapljevit i pri sobnoj temperaturi: kapljice žive tako slabo kvase površinu da se ne razlijevaju nego oblikuju kuglice koje „bježe“ po površini.

preradbe aluminiya ojačanog ugljičnim ili SiC vlaknima može doći do kemijskih reakcija:



Naravno, kemijska reakcija matice i punila poželjna je samo u vrlo ograničenom opsegu, da bi se postignula bolja veza između faza. Duljim trajanjem reakcije dolazi do uništavanja dobrih mehaničkih svojstava ojačavala, nastajanja debele međufaze i sl. Tako preduga izloženost višoj temperaturi smanjuje čvrstoću Al/C kompozita i za 50 %, iako je kompozit i dalje postojaniji pri visokim temperaturama od čistog aluminiya. Nastali Al_4C_3 je higroskopan, a reakcijom s vlagom nastaje voluminozni $\text{Al}(\text{OH})_3$ (nalik željeznoj hrđi) pa je kompozit sklon brzom koroziji.

I druge kombinacije metalne matice i punila podložne su kemijskim reakcijama, npr.:



Međufaza nastala kemijskom reakcijom općenito ima različita svojstva od svojstava matice i punila. Stoga je potrebno dobro poznavati produkte kemijske reakcije i njihova svojstva, kao i termodinamiku i kinetiku reakcija. Bez toga nije moguće regulirati preradbu kompozita s metalnom maticom da bi se dobila optimalna svojstva materijala. Nepoželjne kemijske reakcije na graničnoj površini mogu se izbjeći bilo preradbom pri nižim temperaturama (što smanjuje brzinu kemijskih reakcija) bilo mijenjanjem kemijskoga sastava slitina. Tako primjerice dodatak silicija aluminijskoj matici inhibira njezinu reakciju sa SiC. Legiranje matice drugim elementima može također poboljšati kvašenje punila maticom.

Dodatni legirajući elementi također mijenjaju ostala svojstva matice. Stoga je praktičnije modificirati površinu punila prevlakama, što osim inhibiranja nepoželjnih reakcija također može poboljšati kvašenje i međudjelovanje matice s punilom. Tako se borna vlakna prevlače silicijevim karbidom, kvašenje ugljičnih vlakana olakšava se prevlakom SiO_2 , a Saffil vlakna od Al_2O_3 također imaju tanku SiO_2 prevlaku koja može reagirati s

aluminijском talinom. Prevlake se mogu nanositi kemijskim napanjanjem (kojim je teško postići jednoliko debeo sloj oko vlakna) ili sol-gel postupkom iz otopine, o kojima će više riječi biti u poglavlju o proizvodnji metalnih i keramičkih kompozita.

Kako je kvašenje u kompozitima s metalnom maticom uglavnom slabo, adhezija matice i punila može se poboljšati mehaničkim vezanjem. Primjerice, kompoziti na osnovi aluminija ojačanoga volframskom žicom imaju veliku čvrstoću zbog kemijske reakcije matice s volframom. Kad se ta reakcija spriječi prevlačenjem volframa grafitnim slojem, dolazi do znatnoga pada čvrstoće. No ako se površina volframske žice jetka prije prevlačenja grafitom, nastala neravna površina omogućuje mehaničko vezanje matice i ojačavala, i nastali kompozit ima čvrstoću usporedivu s onim kod kojega je došlo do kemijske reakcije s ojačavalom.

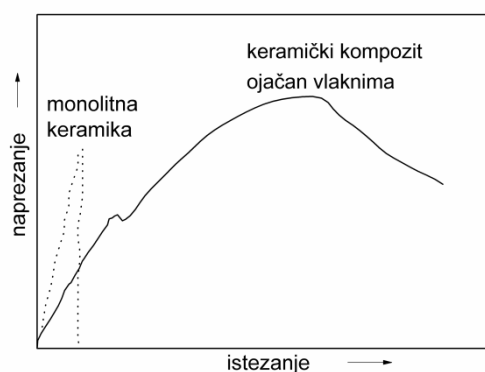
Utjecaj toplinskih napreznja između matice i punila također je važan za kompozite s metalnom maticom. Keramička ojačavala imaju manju toplinsku širivost od većine metalnih matica ($\alpha(\text{metal}) \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha(\text{MMC}) \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Kako je granična površina u ravnoteži samo pri temperaturi na kojoj su ojačavala i matica dovedeni u kontakt, tj. temperaturi proizvodnje, primjena kompozita pri drugim temperaturama uzrokovat će pojavu toplinskih napreznja u obje faze. Tako primjerice promjena temperature za 600 °C odgovara deformaciji od približno 0,4 % i napreznju od oko 500 MPa. Nastalo toplinsko napreznje funkcija je modula elastičnosti matice i punila, njihove geometrije, temperaturne razlike te razlike u toplinskoj širivosti matice i punila. Toplinsko napreznje može biti dovoljno veliko da uzrokuje plastičnu deformaciju u matici. Time nastaju defekti (dislokacije, šupljine) u matici i međufazi, što pak utječe na kemijsku reakciju u međufazi.

Konačno, oblik i udio punila utječe na veličinu granične površine, a time i na svojstva kompozitnih materijala.

Kompoziti s keramičkom maticom

Kompoziti s keramičkom maticom, CMC (iz engl. *Ceramic Matrix Composites*), sastoje se od keramičke matice ojačane keramičkim punilom. Punilu u keramičkim kompozitima glavna je uloga povećanje *žilavosti* (slika 11.3), za razliku od ojačavala u polimernim i metalnim kompozitima koji uglavnom služe preuzimanju opterećenja s matice. Naime, keramika se odlikuje izvrsnom toplinskom i kemijskom postojanošću, dobrom čvrstoćom i tvrdoćom. Mana joj je što popušta krtnim lomom, za razliku od

metala koji u pravilu podliježu plastičnoj deformaciji, pa se to nastoji ispraviti pripravom kompozita s keramičkom maticom. Ponekad se žilavost kompozita poboljšava nauštrb njihove čvrstoće. Kompoziti s keramičkom maticom postojani su pri još višim temperaturama nego kompoziti s metalnom maticom, otporni su na velike promjene temperature (termošokove), odlikuju se velikom tvrdoćom i otpornošću na koroziju te, u slučaju ojačavanja manje gustim punilom, manjom gustoćom od obične keramike.



Slika 11.3. Povećanje žilavosti u kompozitima s keramičkom maticom

Kompoziti s keramičkom maticom ugrađuju se u vojne zrakoplove jer su 30 – 50 % manje mase od metalnih dijelova istih dimenzija i mogu podnijeti znatno više radne temperature (iznad 1100 °C). To omogućava uštedu goriva i veću ekonomičnost većih zrakoplovnih motora. Također se koriste za izradu dijelova otpornih na habanje (Al_2O_3 keramika ožilavljena ZrO_2), za rezne alate (Al_2O_3 ojačan viskerima SiC) a primjenjuju se i u medicini, jer se ortopedska pomagala i bioaktivni usadci mogu izrađivati od staklokeramike ojačane SiC i ugljičnim vlaknima.

Najčešće oksidne keramičke matice su tehnički važni keramički materijali: Al_2O_3 i mulit ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), zatim SiO_2 te alumosilikatna staklokeramika, dok je najčešća neoksidna matica SiC , a zatim Si_3N_4 , B_4C i AlN (aluminijev nitrid). Kompoziti s keramičkom maticom ojačavaju se diskontinuiranim ojačavalima (viskeri, pločice, čestice) od Si_3N_4 , SiC , AlN , TiB_2 , B_4C i BN , kao i kontinuiranim vlaknima (mono- i multifilamentima) od stakla, mulita, Al_2O_3 , ugljika i SiC . Silicijev karbid je najzastupljeniji i među diskontinuiranim ojačavalima i kao vlakno, jer je postojan u nizu oksidnih i neoksidnih keramičkih matrica. Kako su SiC vlakna prilično skupa, za primjene pri nižim temperaturama više se rabe jeftinija mulitna vlakna,

poznata pod komercijalnim nazivom Nextel (zajedničko komercijalno ime za mulitna i Al_2O_3 vlakna koja se proizvode uz dodatak B_2O_3).

Keramički kompoziti ojačani viskerima ojačavaju se viskerima SiC , Si_3N_4 i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund). Najčešće je riječ o maticama Al_2O_3 i Si_3N_4 , ali viskerima se ojačavaju i mulitne, ZrO_2 i staklene matice. U kompozitima s keramičkom maticom najviše su zastupljeni SiC viskeri: $\alpha\text{-SiC}$ koji ima heksagonsku / romboedarsku kristalnu strukturu i $\beta\text{-SiC}$ koji ima kubičnu strukturu. S obzirom da je razlika samo u nizanju A i B, odnosno A, B i C slojeva u gustoj slagalini, postoji puno tipova SiC . Viskeri su kemijski postojani i pri visokim temperaturama, ali čak i slabo reaktivni viskeri mogu cijeli nestati reakcijom s maticom. Povećanjem udjela viskera raste savojna čvrstoća keramičkih kompozita i njihova žilavost, a povećanje žilavosti ovisi o vrsti matice – u pravilu matice višeg modula pokazuju veće povećanje žilavosti.

U kompozitima ojačanih pločicama kao zamjena za viskere rabe se pločice, koje su također jedinični kristali (monokristali). Najzastupljenije su pločice SiC i Al_2O_3 , a L/D omjer može biti u širokom rasponu vrijednosti ($15\ \mu\text{m}/1\ \mu\text{m} - 70\ \mu\text{m}/6\ \mu\text{m}$). Pločicama se ojačavaju Si_3N_4 , Al_2O_3 i mulitne matice, pri čemu može doći do smanjenja čvrstoće, kao i do anizotropije žilavosti zbog usmjerivanja pločica tijekom oblikovanja (tlačnim lijevanjem, vrućim prešanjem). Mekše čestice punila kao što su heksagonski BN ili grafit u pravilu smanjuju čvrstoću kompozita ali mu daju otpornost na toplinski šok.

Kompoziti ojačani česticama u usporedbi s onima ojačanim viskerima lakše se prerađuju konvencionalnim postupcima za proizvodnju keramike. Ako se kao punila u keramičkim kompozitima rabe čestice koje ne podliježu transformacijama, smanjuje se njihov potencijalni utjecaj na žilavost. Pretpostavlja se da su za žilavost tih kompozita odgovorna rezidualna naprezanja, kao posljedica nepodudaranja toplinskih širivosti matice i punila. Prema tome kompoziti se mogu podijeliti u tri skupine: onu u kojoj je rastezljivost matice manja od one punila, onu u kojoj je veća, te onu u kojoj su rastezljivosti matice i punila podjednake. Općenito, s obzirom na složenost i broj čimbenika koji utječu na mehanička svojstva kompozita ojačanih česticama, nema jasnog pravila kako veličina čestica utječe na žilavost, s obzirom na to djeluju različiti mehanizmi povećanja žilavosti (o kojima će više riječi biti u nastavku poglavlja). Također nije zanemariv utjecaj temperature na mehanička svojstva keramičkih kompozita. Stoga se kod razvoja novoga materijala jedino iskustvom može

predvidjeti koji će biti optimalan udio i veličina čestica za poboljšanje svojstava keramičkih kompozita.

Kompoziti sa staklenom maticom

Iako nemaju kristalnu strukturu, anorganska stakla se zbog sličnog sastava često grupiraju s keramikom, te se stoga i kompoziti sa staklenom maticom razmatraju u sklopu kompozita s keramičkom maticom. Za njih se smatralo da imaju vjerojatno veći komercijalni potencijal od drugih keramičkih kompozita, jer je moguće pripremiti stakla vrlo raznolika sastava i tako kontrolirati kemijska međudjelovanja vlakana i matice. Naime staklo je amorfno, pa ne vrijede ograničenja ugradnje različitih kationa kao za kristalne rešetke. Ipak, ne može se bilo koji sastav stakla dobiti hlađenjem iz taline, jer neki sastavi kristaliziraju usprkos brzomu hlađenju. Stoga su za dobivanje amorfne keramike (stakla) takvih sastava razvijeni niskotemperaturni postupci, kao što je sol-gel postupak. Prednost staklenih matice je i u tome što im se preko sastava može prilagoditi toplinska širivost tako da bude blizu onoj ojačavala i tako smanjiti naprezanja unutar kompozita.

Kompoziti sa staklenom maticom većinom mogu se dobiti pri razmjerno niskim temperaturama i klasičnim postupcima prerade. No tu je i glavni nedostatak staklene matice, tj. njezino mekšanje pri povišenim temperaturama. Stoga se često staklo prevodi u staklokeramiku, keramički materijal nastao kontroliranom kristalizacijom stakla u čvrstom stanju. Staklokeramika pokazuje dobra mehanička svojstva pri višim temperaturama, te tako kombinira lakoću oblikovanja proizvoda od stakla s izvrsnim mehaničkim i toplinskim svojstvima kristalne keramike.

Kompoziti ojačani SiC vlaknima proizvode se sa staklenom i staklokeramičkom maticom, čime se dobivaju materijali s dobrom kombinacijom čvrstoće, žilavosti, niske gustoće i otpornosti prema oksidaciji pri visokim temperaturama, zahvaljujući manjoj poroznosti nego u klasičnoj keramici. No znatan utjecaj ima to koji se nukleator koristi za induciranje kristalizacije stakla u staklokeramiku: TiO_2 će „napasti“ SiC vlakna, ZrO_2 nema utjecaja, dok Nb_2O_5 na vlaknima preferirano tvori NbC koji ima povoljan utjecaj na svojstva kompozita. Treba imati na umu da je za dobru žilavost kompozita ojačanih vlaknima poželjno da između vlakana i keramičke matice postoje ili slabe ili nikakve kemijske veze.

Kompoziti ojačani grafitnim vlaknima odlikuju se visokom čvrstoćom, izvrsnom žilavosti i niskom gustoćom. Kako grafitna vlakna imaju negativnu aksijalnu toplinsku širivost, u kombinaciji sa staklenom maticom može se dobiti kompozit s nultom toplinskom širivosti. Zahvaljujući svojoj „skliskosti“ daju materijal s malim koeficijentom trenja, otporan na habanje. Radi boljega kontakta i adhezije između faza vlakna se apretiraju, za što su najpogodniji karbidi. Čvrstoća kompozita s grafitnim vlaknima (600 – 700 MPa) usporediva je s polimernim kompozitima ojačanim vlaknima, ali modul elastičnosti (200 – 300 GPa za 50 % vlakana) ostaje postojan u širem temperaturnom području u usporedbi s polimernim kompozitima. U inertnoj atmosferi čvrstoća kompozita se zadržava sve do temperature pri kojoj počinje mekšanje matice, dok na zraku dolazi do oksidacije vlakana i smanjenja čvrstoće već pri 400 – 500 °C.

Bioaktivna volastonitna (CaSiO₃) staklokeramika ojačana SiC i ugljičnim vlaknima daje biokompatibilni materijal s potencijalom za usatke. Ali usprkos svemu navedenom, zasad nema značajnije komercijalne primjene kompozita sa staklenom ili staklokeramičkom maticom.

Kompozitni betoni

Cement je još jedna vrsta materijala koja se po sastavu u kristalnosti može svrstati u keramiku, ali zbog volumena proizvodnje i vrste primjene većinom se razmatra odvojeno. U cement se redovito ugrađuje agregat, no ovdje će se razmatrati samo posebna ojačavala koja dodatno modificiraju svojstva tako dobivenog kompozitnog betona. Uglavnom je riječ o različitim vrstama vlakana, koja su uglavnom razmjerno jeftina, s obzirom na veliki volumen koji je potreban za modificiranje cementa.

Azbestna vlakna vjerojatno su još najzastupljenije, ali povlače se iz uporabe zbog toga što izazivaju azbestozu kod radnika koji rade u proizvodnji i demontaži materijala koji ih sadrže. Kompozitni od azbestnih vlakana obloženih cementom davali su lagane konstrukcijske ploče („Salonit“). Danas se kao zamjena za azbest u proizvodnji jeftinih pokrovnih ploča upotrebljavaju biljna vlakna. Staklena vlakna, iako su slabo postojana u vlažnim uvjetima zbog korozivnog djelovanja cementne matice, primjenjuju se za proizvodnju samostojećih betonskih ploča bez armature.

Polimerna (polipropilenska) vlakna pomalo neočekivano poboljšavaju otpornost betona na požare jer se u požaru tale i za sobom ostavljaju prolaze u cementu koji omogućuju cirkulaciju plinova koji se

oslobađaju u požaru i time smanjuju pucanje i ljuštenje opožarenog betona. Također poboljšavaju žilavost betona i smanjuju pucanje uslijed stezanja betona. Čelična vlakna djeluju kao armatura i također smanjuju nastajanje napuklina. Mogu se koristiti i hibridna vlakna, bilo kombinacija dvaju vrsta čeličnih vlakana različitih promjera, ili kombinacija čeličnih i polimernih vlakana. Ugljična vlakna primjenjuju se kao armatura za lagane, a nosive betonske konstrukcije, koje moraju podnijeti teret kakav klasični beton ne bi mogao izdržati. Time opravdavaju svoju visoku cijenu, s obzirom da ugljična vlakna nisu jeftina u usporedbi s drugim navedenim ojačavalima za beton.

Ugljične tkanine i vlakna također se primjenjuju za popravljavanje oštećenih betonskih nosivih stupova (primjerice mostova), koji su stradali u potresu ili ratu ili su jednostavno nagrizeni vremenom. Popucali beton omata se ugljičnom tkaninom ili vlaknima i prekriva betonom.

Kompozitni s ugljičnom maticom

Kompoziti s ugljičnom maticom, poznati i kao kompoziti C/C, sastoje se od većinom amorfnе ili djelomično grafitizirane ugljične matice ojačane ugljičnim vlaknima, a namijenjeni su primjeni pri vrlo visokim temperaturama. Najpoznatije primjene su im u svemirskim *shuttleovima* na dijelovima trupa i krila koji moraju podnijeti visoke temperature povratka u atmosferu, te u nosnim dijelovima balističkih raketa, primjerice indijske nuklearne rakete Agni. Glavna civilna primjena im je u kočničkim diskovima za avione, koji također moraju podnijeti vrlo visoke temperature (nerijetko dolazi i do zapaljenja), a prvi put primijenjeni su na nadzvučnom putničkom zrakoplovu Concordeu.

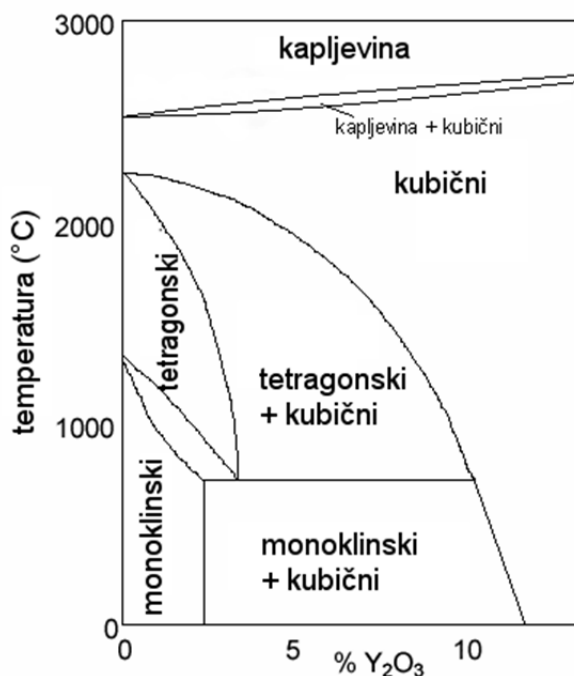
Kompoziti s ugljičnom maticom odlikuju se visokotemperaturnom postojanošću i otpornošću na velike promjene temperature (termo-šokove). Otporni su na habanje, zadržavaju mehanička svojstva pri vrlo visokim temperaturama, a imaju i malu gustoću, te tako imaju najbolja specifična svojstva među visokotemperaturnim materijalima. Skupi su, cijena im je otprilike 60 USD po kilogramu, što je posljedica njihove dugotrajne proizvodnje. Naime, ugljična matica proizvodi se uzastopnim ciklusima nanošenja ugljika iz parne faze, što traje mjesecima.

Usprkos dosta ambicioznim i optimističnim procjenama primjenjivosti i izvrsnih svojstava kompozita s keramičkom i ugljičnom maticom, do ostvarenja potencijala ne dolazi bilo zbog ekonomskih ili procesnih razloga. Slično se već dogodilo s tehničkom keramikom, kojoj se 1970ih i 1980-ih predviđala sjajna budućnost kao konstrukcijskom materijalu, ali nije uspjela istisnuti čelik.

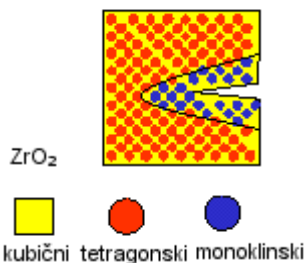
Mehanizmi povećanja žilavosti u keramičkim kompozitima

Žilavost kompozita s keramičkom maticom može se povećati preko nekoliko mehanizama. Do porasta žilavosti može doći zbog faznih transformacija (prijelaza iz jednoga kristalnog oblika u drugi) izazvanih naprezanjem, za što je tipičan primjer keramika ojačana česticama ZrO_2 . Cirkonijev oksid ima tri kristalne alotropske modifikacije: monoklinski ZrO_2 postojan je ispod $1170\text{ }^\circ\text{C}$, tetragonski između 1170 i $2350\text{ }^\circ\text{C}$, a kubični iznad $2350\text{ }^\circ\text{C}$ do tališta pri $2700\text{ }^\circ\text{C}$. Tijekom fazne transformacije iz tetragonskoga u monoklinski oblik zbog promjene kristalne ćelije dolazi do znatnoga porasta volumena, za $\sim 3\%$. Zbog te transformacije kod čistoga ZrO_2 dolazi do pucanja materijala prilikom hlađenja, te se stoga mjesto čistoga koristi djelomice ili potpuno stabilizirani ZrO_2 . Kod potpuno stabiliziranoga ZrO_2 stabilizira se kubični oblik ZrO_2 dodatkom dopanata CaO , MgO , Y_2O_3 ili CeO_2 .

Utjecaj količine stabilizatora Y_2O_3 na kristalnu strukturu ZrO_2 prikazan je na slici 11.4. Porastom udjela Y_2O_3 smanjuje se temperatura fazne transformacije iz tetragonske u monoklinsku fazu, pa se može dobiti metastabilna tetragonska čvrsta otopina hlađenjem na sobnu temperaturu. Tako nastaje tzv. *djelomično stabilizirani ZrO_2* (PSZ, engl. *Partially stabilised zirconia*) koji sadržava čestice tetragonskoga ZrO_2 u matici kubičnoga ZrO_2 . Takav materijal može se držati keramičkim kompozitom, i pokazuje povećanje žilavosti. Kad se počnu stvarati napukline u materijalu, zbog naprezanja na rubu napuklina dolazi do fazne transformacije metastabilnoga tetragonskog u stabilni monoklinski ZrO_2 , a rezultirajuća promjena volumena (ekspanzija) zatvara napuklinu (slika 11.5). Uz PSZ, ovaj način povećanja žilavosti rabi se i u korundnoj matici te se dobiva tzv. *aluminijev oksid ožilavljen ZrO_2* (ZTA, engl. *zirconia toughened alumina*). Široko se primjenjuje jer je tehnologija proizvodnje i obrade Al_2O_3 visoko razvijena, umjerene je cijene, a Al_2O_3 ima visok Youngov modul. Naime, žilavljenje je proporcionalno uspješnije što je modul keramičke matice viši. Istraživane su i još neke druge matice, poput mulita.



Slika 11.4. Fazni dijagram sustava ZrO₂-Y₂O₃



Slika 11.5. Djelomično stabilizirani ZrO₂

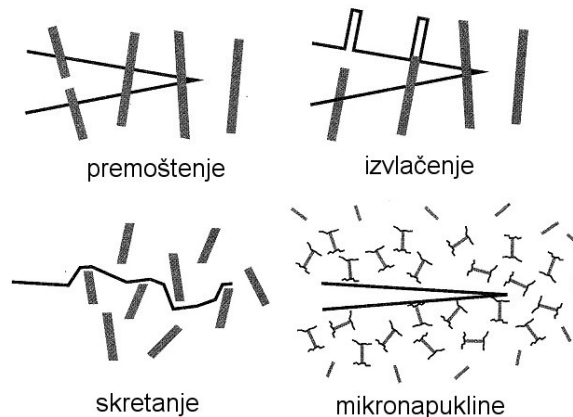
Ni drugi mehanizmi povećanja žilavosti (slika 11.6) ne sprečavaju početak pucanja, nego samo usporuju širenje napuklina. Stvaranje mikronapuklina može spriječiti krći lom materijala, jer mikronapukline modificiraju napuklinu i raspršuju naprezanje koje se koncentrira na njezinu vrhu. Tako se širenje napukline jednostavno zaustavi nailaženjem na mikronapuklinu. Za efikasno ojačavanje kompozita s keramičkom maticom, stvaranje mikronapuklina mora se ograničiti na područje ispred vrha napukline kako bi se izbjeglo oslabljivanje cijeloga volumena materijala mikronapuklinama. Mikronapukline se mogu stvoriti izlaganjem keramike

kontroliranom naprezanju. Utvrđeno je da do stvaranja mikronapuklina dolazi samo oko čestica koje su veće od kritične veličine, r_c :

$$r_c = \frac{8\gamma_{SG}}{P^2 \left(\frac{1+\nu_m}{E_m} + 2 \cdot \frac{1-2\nu_p}{E_p} \right)} \quad (11.6)$$

gdje je γ_{SG} površinska energija matice, ν_m i ν_p Poissonovi omjeri matice i čestica, E_m i E_p Youngovi moduli matice i čestica a P tlak kojem je izložena čestica.

Skretanje napukline na tvrdim česticama veće otpornosti također može povećati žilavost keramičkoga kompozita. Skretanjem se smanjuje intenzitet naprezanja kojem je napuklina izložena, jer samo dio ukupnoga naprezanja djeluje u novom smjeru širenja napukline. Posebno izraženo skretanje (a time i velika žilavost) dobiva se ojačavalima u obliku diska i štapa (npr. pločicama i viskerima). Napuklinu može otkloniti i naprezanje zbog razlika toplinskih širivosti ojačavala i matice: ojačavalo veće širivosti izaziva pritisno naprezanje oko sebe i time zatvara i otklanja napukline.



Slika 11.6. Mehanički mehanizmi povećanja žilavosti u kompozitima s keramičkom maticom

Kod premoštenja napukline izduljene čestice ojačavala premošćuju napuklinu, koja ih obilazi a da ih ne slomi (iako kasnijim širenjem napukline dolazi i do pucanja ojačavala). Za razliku od skretanja napukline, gdje zbog dobrih međudjelovanja nema popuštanja na granici faza, kod premoštenja dolazi do razdvajanja između matice i ojačavala, pa čak i izvlačenja čestica ojačavala iz matice. Žilavost se može povećati i ojačavanjem vlaknima. U kompozitima ojačanim vlaknima prvo dolazi do razdvajanja ili delaminacije

na graničnoj površini vlakna i matice. Pritom nastaje nova površina čime se troši energija. Daljnjim opterećenjem može doći do pucanja vlakna i to uglavnom dalje od ravnine napukline. Dodatna energija troši se na trenje prilikom izvlačenja puknutoga vlakna iz matice. Općenito, sve što dodatno troši energiju prilikom deformacije i loma materijala povećava njegovu žilavost.

Od svih mehanizama povećanja žilavosti najučinkovitiji su fazna transformacija (koja je ograničena isključivo na određene matice i temperaturna područja) te ojačanje vlaknima (tablica 11.2). Primjena vlaknastih ojačavala donosi poteškoće u proizvodnji te potrebu za modificiranjem njihove površine prevlakama. Mikropukotine su najmanje učinkovite i povezane su s gubitkom čvrstoće keramike.

Tablica 11.2. Učinkovitost različitih mehanizama povećanja žilavosti

Mehanizam	Žilavost, MPa m ^{1/2}	Matica/ ojačavalo	Ograničenja
Transformacija	20	ZrO ₂ (MgO)	$T < 900 \text{ K}$
Mikropukotine	10	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ Si ₃ N ₄ /SiC SiC/TiB ₂	$T < 1300 \text{ K}$ čvrstoća
Viskeri/pločice	15	Si ₃ N ₄ /SiC Si ₃ N ₄ /Si ₃ N ₄ Al ₂ O ₃ /SiC	oksidacija $T < 1500 \text{ K}$
Vlakna	20 – 30	CAS/SiC LAS/SiC Al ₂ O ₃ /SiC SiC/SiC SiC/C Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	obradba prevlake vlakna

CAS, LAS – kalcijev i litijev alumosilikat

Dodatna literatura:

Karl Ulrich Kainer: Basics of Metal Matrix Composites, u Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering (ur.: K. U. Kainer), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

Franjo Kovačiček, Irena Žmak: Metalni kompoziti, u: Suvremeni materijali i postupci (ur. T. Filetin), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005.

Encyclopaedia of Glass, Ceramics, Clay and Cement (ur.: Martin Grayson), John Wiley & Sons, New York – Chichester, 1985.

R. Rice, Processing of Ceramic Composites, u: Advanced Ceramic Processing and Technology Volume 1 (J. G. P. Binner, ur.), Noyes Publications, 1990. Park Ridge, New Jersey, SAD, str. 123 - 213

12. Proizvodnja kompozita s metalnom i keramičkom maticom

Postoje brojni postupci za proizvodnju kompozita s metalnom i keramičkom maticom. Mogu se podijeliti na postupke u kapljevitom i u čvrstom stanju (ovisno o tome tali li se matica ili ne), tehnike nanošenja i reaktivnu preradbu.

Postupci u kapljevitom stanju

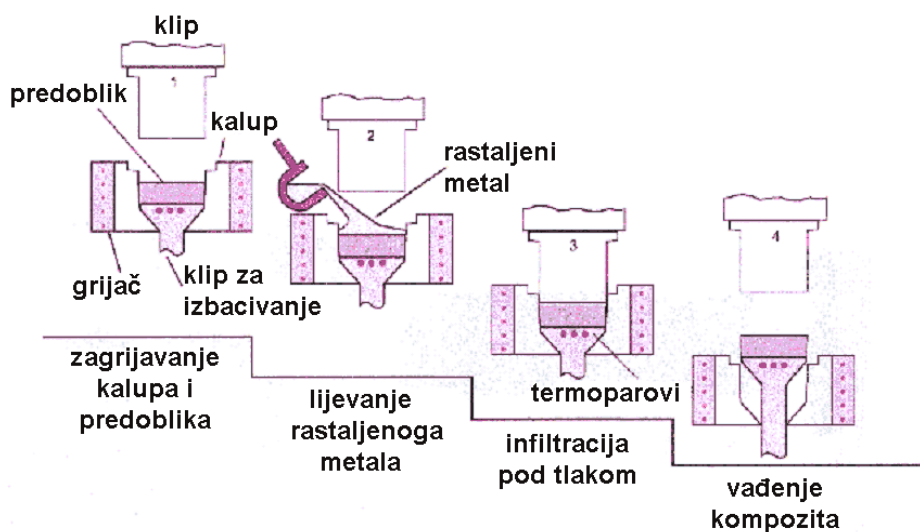
Kako postupci u kapljevitom stanju podrazumijevaju pripremu matice iz taline, nisu praktični za pripremu kompozita s keramičkom maticom, s obzirom na to da keramika ima visoko talište (iznimka su staklokeramičke matice). Stoga se ovim postupcima pripremaju u pravilu samo kompoziti s metalnom maticom.

Lijevanje je klasičan način preradbe metala. Za pripremu kompozita s metalnom maticom lijevanjem u talinu matice umješavaju se keramičke čestice punila koje su postojane pri temperaturi taline. Nastala potpuna disperzija se zatim lijeva u kalup i hladi. Bitno je postići dobro kvašenje čestica punila. Problemi kod lijevanja mogu nastati zbog porasta viskoznosti zbog dodavanja punila (analogno pripremi polimernih kompozita), te aglomeriranja čestica punila i njihovog taloženja u kalupu što uzrokuje mikrostrukturnu nehomogenost nastalog kompozita. Zbog razmjerno dugoga kontakta metalne taline i keramičkih punila pri visokoj temperaturi može doći do znatne kemijske reakcije na graničnoj površini. Tako primjerice u sustavu Al-SiC mogu nastati Al_4C_3 i Si, koji pogoršavaju konačna svojstva kompozita i povećavaju viskoznost smjese otežavajući lijevanje.

Infiltracija bez primjene tlaka moguća je samo za one metalne kompozite u kojima metalna talina dobro kvasi punilo (vlakna). Tim postupkom proizvode se uglavnom aluminijski kompoziti punjeni vlaknima Al_2O_3 i SiC. Radi poboljšanja kvašenja razvijene su prevlake koje se nanose na vlakna prije infiltracije, no one prethodno ne smiju biti u dodiru sa zrakom, jer oksidacija površine umanjuje pozitivne učinke prevlake.

Infiltracija pod tlakom (slika 12.1) ne zahtijeva dobro kvašenje ojačavala rastaljenim metalom, jer primjena tlaka osigurava dobar doticaj

između ojačavala i matice tijekom priprave. Metalna talina tlakom se utjeruje u pore između kratkih vlakana koja čine tzv. *predoblik*. I predoblik i kalup moraju biti prethodno zagrijani da ne dođe do skrutnjivanja metalne taline prilikom utiskivanja. Tlak se mora primjenjivati sve dok ne završi solidifikacija kompozita. Predoblici se u pravilu proizvode taloženjem kratkih vlakana iz kapljevite suspenzije. Da bi predoblik zadržao svoj oblik često je potrebno i vezivo, koje može biti visokotemperaturno (na temelju SiO_2 i Al_2O_3) ili niskotemperaturno (polimerno, izgara od zagrijavanja predoblika). Vezivo se dodaje suspenziji vlakana i taloži se na njih tijekom njihovog taloženja, vežući ih tako u čvrstu mrežu.

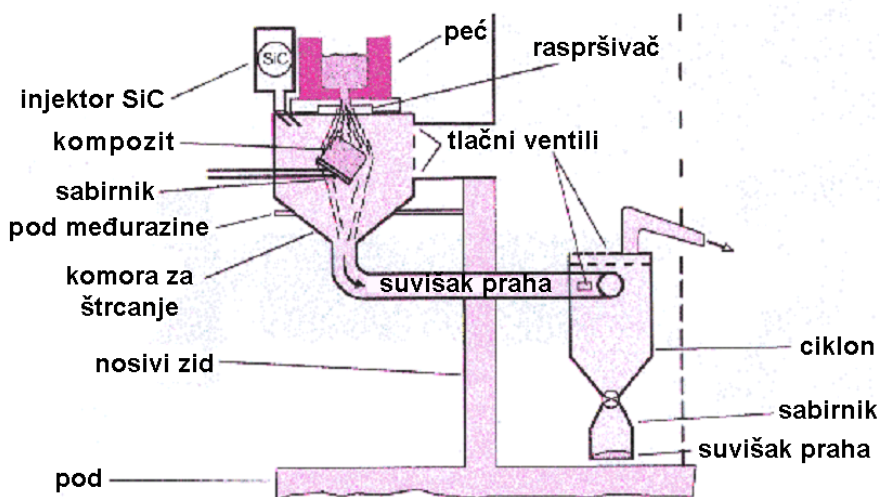


Slika 12.1. Infiltracija pod tlakom

Inačica tog postupka je infiltracija vlaknastoga predoblika pomoću inertnoga plina pod tlakom, kojom se dobivaju kompoziti s TiAl , Ni_3Al i Fe_3Al maticom ojačanom aluminijskim vlaknima. Takvim postupkom izbjegava se oksidacija matice prilikom priprave. Matica (slitina) se rastali pod vakuumom, dok se vlaknasti predoblik odvojeno zagrije. Rastaljena matica pri temperaturi $\sim 100^\circ\text{C}$ višoj od tališta izlije se na vlakna, a istodobno se uvodi argon pod tlakom, koji „tjera“ talinu da infiltrira predoblik. Talina u pravilu sadržava aditive koji pomažu kvašenju vlakana.

Nanošenje štrcanjem/raspršivanjem (slika 12.2) sastoji se u injektiranju čestica ojačavala u raspršenu struju kapljica taline (brzine $20 - 40 \text{ m s}^{-1}$), koja se zatim taloži na podlogu (sabirnik). Kao ojačavala rabe se čestice grafita, Al_2O_3 i SiC (nužna je postojanost pri visokim

temperaturama proizvodnje kompozita), a nedostatak postupka je nejednolika razdioba keramičkih čestica u kompozitu.

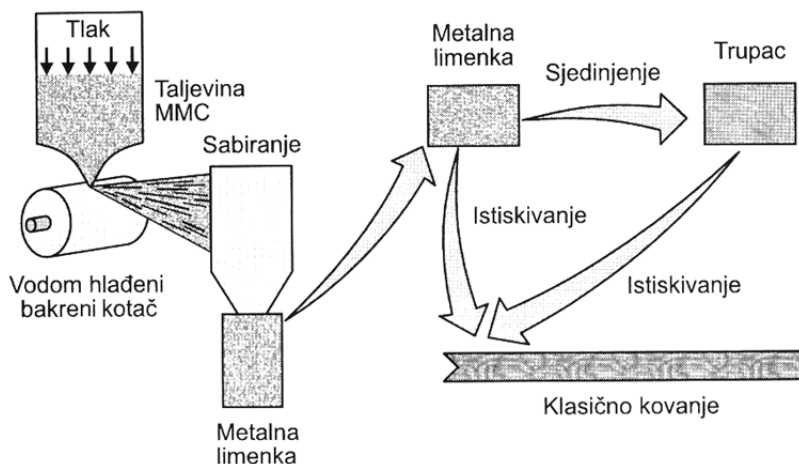


Slika 12.2. Nanošenje štrcanjem

Brzo skrućivanje (slika 12.3) rabi se uglavnom za proizvodnju posebnih slitina koje nisu termodinamički pogodne za proizvodnju klasičnim postupcima, kao što su slitine s visokim stupnjem prezasićenosti i metastabilnim fazama. Vrlo brzim hlađenjem (do 10^6 K/s) otežava se ili potpuno onemogućuje kristalizacija metalne matice te razdvajanje faza. Tom metodom se također sprečava prevelik rast kristalita u metalima osjetljivima na veličinu zrna (npr. magnezij) čime im se poboljšava čvrstoća i otpornost na koroziju. Time se također omogućuje uporaba većih čestica ojačavala i povećanje lomne žilavosti bez gubitka na čvrstoći.

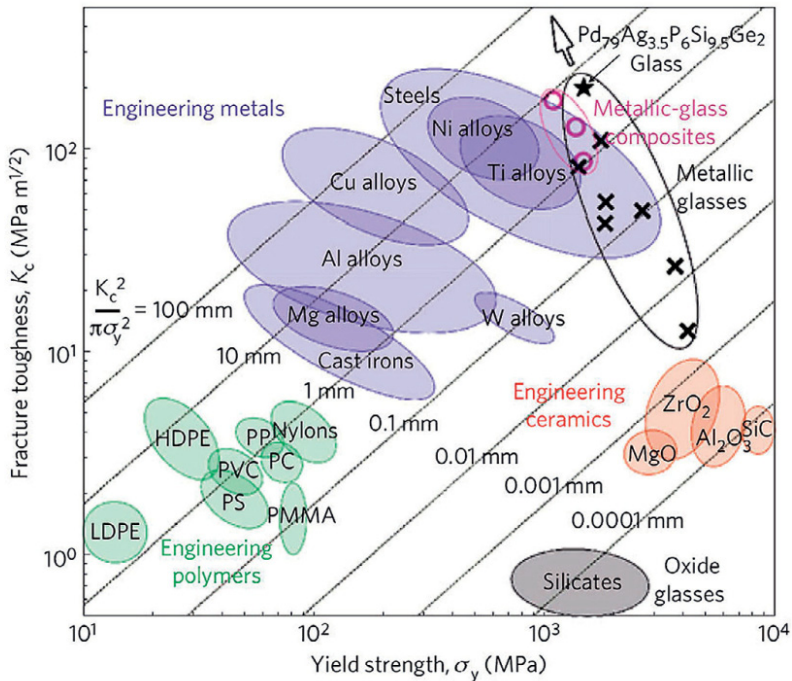
Brzo hlađenje i skrućivanje postiže se proizvodnjom vrlo malih čestica raspršivanjem ili proizvodnjom tankih vrpca i listića koje je moguće hladiti vrlo velikim brzinama. Listići su najpogodniji, jer se mogu oblikovati u gotov proizvod klasičnim metalurškim postupcima. Prilikom oblikovanja treba paziti da se izbjegne zagrijavanje kojim bi došlo do rasta kristalita, pa se primjenjuje npr. zagrijavanje kratkim ali snažnim električnim udarom neposredno prije oblikovanja u kalupu. Sitne čestice proizvedene raspršivanjem najmanje su pogodne jer se na njihovoj velikoj površini stvaraju oksidi koji su štetni za duktilnost i lomnu žilavost konačnog kompozita. Kod proizvodnje traka i listića, talina se radi brzog hlađenja

ispušta na bakreni kotač, obično dodatno hlađen vodom. Brzina kotača jedan je od kritičnih parametara za dobivanje ovakvih materijala: ako je prevelika metal neće dovoljno dugo biti u kontaktu s kotačem da bi se stigao skrutnuti, a za presporu brzinu nastaju predebeli slojevi metala pa je hlađenje središnjeg dijela trake ili listića otežano.



Slika 12.3. Brzo skrućivanje

Brzim hlađenjem proizvode se i metalna stakla, metali potpuno amorfne strukture koje je 1960. otkrio Pol Duwez. Da bi se u potpunosti spriječila kristalizacije, hlađenje mora biti uistinu brzo, pa listići i trake ne smiju biti deblji od 50 μm . Metalna stakla su čvrsta, ali imaju malo elastično istežanje, a modul im je oko 30 % niži od onoga kristalnih metala. Na prijelazu 1980-ih u 1990-te razvijena masivna metalna stakla (engl. *bulk metal glasses*, BMGs), koja su obično višekomponentni sustavi blizu svoje temperature eutektika. Stoga ih je dovoljno hladiti brzinom od samo 1 – 100 K/s, što se postiže klasičnim naglim hlađenjem (kaljenjem). Modul je određen metalom u čiju se rešetku ugrađuju ostale komponente, iako njegov množinski udjel može biti samo 50 %. Amorfna struktura – po definiciji bez dislokacija – daje masivnim metalnim staklima visoku čvrstoću, većinom preko 1 GPa. Dodavanjem druge metalne faze, kristalne, povećava se duktilnost i nastaje vrlo plastični metalni kompozit, no druga faza treba nastajati *in situ* jer inače slaba međufaza rezultira slabom duktilnošću. No, iako paladijeva metalna stakla mogu dostići kombinaciju čvrstoće i žilavosti koja nadilazi sve druge materijale, najbolju kombinaciju visoke čvrstoće, žilavosti, masovne dostupnosti i povoljne cijene i dalje imaju čelici (slika 12.4).



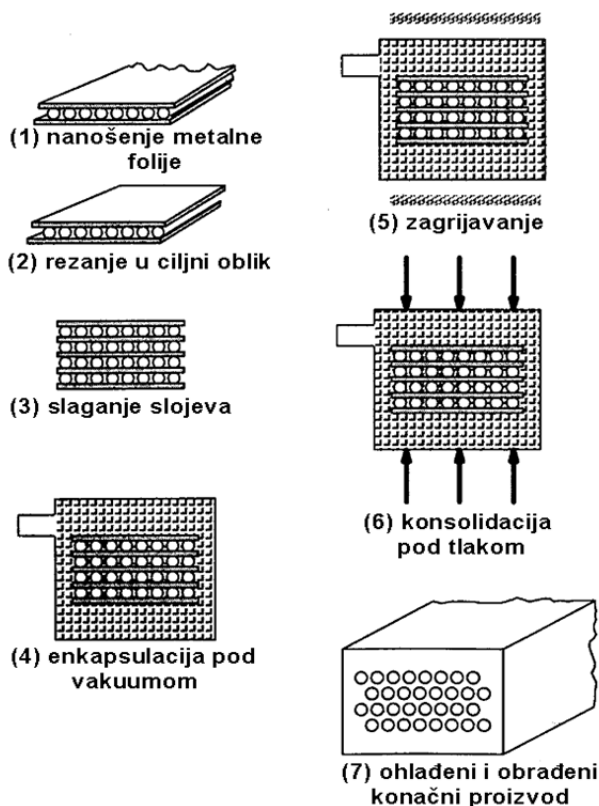
Slika 12.4. Usporedba žilavosti i čvrstoće materijala

Postupci u čvrstom stanju

Postupcima u čvrstom stanju izbjegava se metalna talina, a time i jedan od osnovnih problema proizvodnje metalnih kompozita – slabo kvašenje punila maticom. To su također osnovni postupci za proizvodnju kompozita s keramičkom maticom.

Difuzijsko spajanje (slika 12.5) sastoji se u slaganju slojeva metalne folije (materijala maticice) i vlakana, koji se zatim zagrijavaju pod vakuumom da bi došlo do mekšanja folija te konsolidiraju pod tlakom. Vakuum sprečava oksidiranje površine folija što bi otežalo difuziju. Postoji mnogo inačica osnovnoga postupka difuzijskoga spajanja, kao što je prevlačenje vlakana metalnom prevlakom koja će poslije difuzijom dati maticu. Međutim, sve uključuju istodobnu primjenu tlaka i visoke temperature: vakuumsko vruće prešanje glavni je korak u difuzijskom spajanju. Pri povišenoj temperaturi dolazi do međusobne difuzije atoma metala s

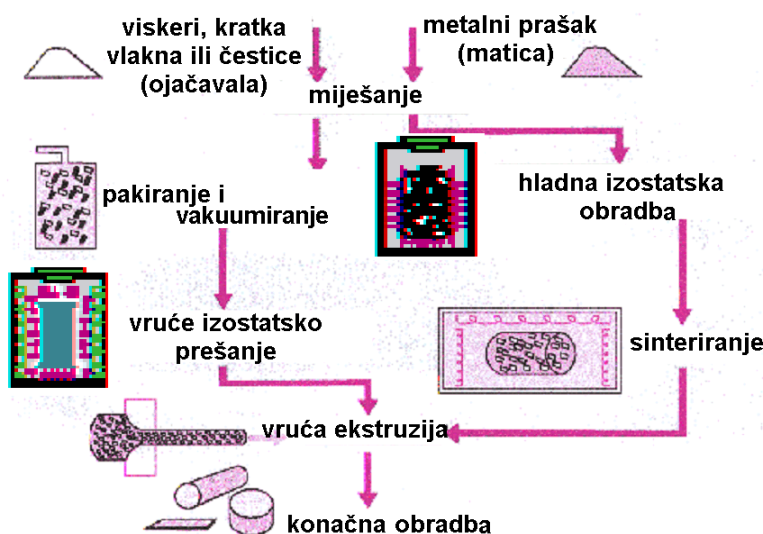
površina folija koje su u dodiru (zavarivanje). No pri previsokim temperaturama nastaje talina matice koja može reagirati s punilom ili ga slabo kvasiti. Difuzijsko spajanje omogućuje preradbu najrazličitijih vrsta metalnih matice koje nisu prikladne za druge metode, kao i dobru kontrolu orijentacije i volumnog udjela vlakana, s obzirom da se vlakna nalaze točno gdje su postavljena i okružena su točno poznatom količinom matice. Difuzijsko spajanje ima i brojne nedostatke: zbog sporosti difuzije preradba je dugotrajna (traje satima) i skupa (jer zahtijeva visoke temperature i tlakove). Zbog potrebe vakuumiranja i tlačenja kalupa, mogu se napraviti samo proizvodi ograničene veličine, a nužan je i nadzor nad stupnjem difuzije između matice i punila da ne bi nastale veće količine krte faze na graničnoj površini punila i matice.



Slika 12.5. Difuzijsko spajanje

Priprava metalnih kompozita postupcima obradbe prašaka (slika 12.6) zasnivaju se na metodama metalurgije prašaka: hladnom prešanju i

sinteriranju²⁹ ili vrućem prešanju. Kod vrućega prešanja, prašak matice (slitine) se „suho“ miješa s viskerima, sječenim vlaknima ili česticama i zatim vruće preša kako bi se dobio kompozitni materijal sa slučajnom orijentacijom vlakana. Takav materijal može postati djelomično orijentiran zbog mehaničkih deformacija tijekom ekstruzije. Kod hladnoga prešanja miješaju se praškasta matica i ojačavala (čestice, viskeri) da bi se dobila homogena smjesa koja se hladno preša u tzv. *sirovac*. Sirovac se stavlja u hermetički zatvoren spremnik i otplinjava kako bi se uklonila vlaga adsorbirana na površini čestica. Nakon toga sirovac se sinterira i ekstrudira.



Slika 12.6. Procesi obradbe prašaka

Vrućim prešanjem mogu se pripraviti i kompoziti ojačani kontinuiranim vlaknima: vlakna se „infiltriraju“ suhim praškom matice, nakon čega slijedi vruće izostatsko prešanje (HIP, iz engl. *hot isostatic pressing*). Hladno prešanje i sinteriranje manje je poželjan način pripreme za kompozite s kontinuiranim vlaknima, budući da visoki tlakovi potrebni za prešanje prašaka do željene gustoće mogu slomiti vlakna, ili ona pak mogu degradirati tijekom sinteriranja.

Obradbom prašaka pripremaju se i tzv. kermeti (kombinacija *keramike* i *metala*), koji su posebna vrsta kompozita s metalnom maticom u

²⁹ Sinteriranje je postupak kojim se odvojene čestice praška spajaju u jedno tijelo, prvenstveno nastajanjem tzv. „vratova“ između čestica; postoji više mehanizama sinteriranja (npr. isparavanje i kondenzacija ili površinska difuzija) i većinom ne uključuju taljenje čestica.

kojem su keramičke čestice međusobno povezane malom količinom metalne faze (< 20 %). Kermeti kombiniraju tvrdoću keramike i njezinu postojanost pri visokim temperaturama sa žilavosti i dobrom vodljivosti metala. Kermeti se razmjerno jednostavno pripremaju miješanjem keramičkih i metalnih prašaka u mlinu, pri čemu se tvrde čestice keramike prevlače mekšim metalom. Nakon toga se prevučeni keramički prah hladno izostatski preša pri odgovarajućoj temperaturi pod vakuumom ili inertnim plinom da bi se spriječila oksidacija buduće metalne matice, te konačno sinterira da bi nastao gusti kompozitni materijal.

Deformacijski postupci obradbe sastoje se od mehaničkih deformacija (ekstruzije, razvlačenja, valjanja i sl.) rastezljivoga dvofaznog (metalnog) materijala. Tijekom istodobne deformacije dviju faza, manjina (manjinska) faza se razvlači i postane vlaknasto ojačanje unutar matice glavne faze. Polazni materijal za deformacijski obrađene kompozite su u pravilu poluge dvofazne slitine dobivene lijevanjem ili metodama metalurgije prašaka, a prednost metode je što omogućuje dobivanje kompozita s metalnom maticom klasičnim tehnikama preradbe metala.

Tim postupkom dobivaju se supravodiči na osnovi niobija, koji su vjerojatno najzastupljeniji komercijalni metalni kompoziti s kontinuiranim vlaknima. Sastoje se od Nb-Ti ili Nb₃Sn žica u bakrenoj matici. Šipke Nb-Ti stavljaju se u rupe izbušene u bakrenom bloku, koji se zatim vakuumira i podvrgava nizu operacija razvlačenja uz odgovarajuću toplinsku obradbu da bi se konačno dobila kompozitna žica supravodiča. Nb₃Sn/Cu kompoziti pripremaju se tzv. brončanom rutom: šipke niobija stavljaju se u rupe izbušene u brončanom bloku (bakar sa 13 % kositra). Ključan korak je toplinska obradba pri ~700 °C tijekom koje kositar izlazi iz brončane matice i s niobijem tvori stehiometrijski, supravodljivi Nb₃Sn ostavljajući čistu bakrenu maticu.

Postupcima obradbe prašaka mogu se pripremiti keramički kompoziti ojačani česticama, viskerima i pločicama, s obzirom da se sličnim postupcima dobiva i monolitna keramika. Prethodno pripremljeni predkeramički prašci oblikuju se u sirovo keramičko tijelo, tj. *sirovac* primjerice prešanjem i zatim se sinteriraju da bi se pripravila gusta, neporozna keramika. Takva priprava moguća je zbog male veličine čestica ojačavala i njegove postojanosti pri visokim temperaturama potrebnim za sinteriranje. No dodatak ojačavala uzrokuje i specifične probleme: smanjenje zgušnjavanja, loše dispergiranje ojačavala i pojavu kemijske reakcije između dviju faza koja uz (prejako) vezanje na graničnoj površini može izazvati i

degradaciju ojačavala. Negativni utjecaj dodatka punila može se umanjiti smanjenjem ukupnog udjela punila u kompozitnom materijalu.

Smanjenje zgušnjavanja znači da nakon sinteriranja zaostaje veća poroznost, tj. postiže se niža konačna gustoća materijala, što obično znači i slabija mehanička svojstva. I mala promjena u konačnoj gustoći može znatno utjecati na svojstva: primjerice za Al_2O_3 gustoća od $3,96 \text{ g/cm}^3$ je izvanredna, a već ona od $3,93 \text{ g/cm}^3$ je neprihvatljiva! Čestice ojačavala mogu smanjiti zgušnjavanje ako se ne sinteriraju s maticom (npr. čestice tvrdih karbida u Al_2O_3 matici): time se smanjuje brzina sinteriranja i konačna gustoća keramike, a može doći i do stvaranja napuklina. Smanjenje zgušnjavanja može se prevladati produljenjem sinteriranja, ili pak povišenjem temperature i primjenom tlaka (vruće prešanje ili vruće izostatsko prešanje) da se postigne pogodna kinetika sinteriranja i zgušćivanje. Od svih mehanizama sinteriranja jedino difuzija u volumenu može dovesti do stvarnog zgušnjavanja čiste keramike, tj. do međusobnog približavanja i sraštanja čestica.

Dodatkom agensa za sinteriranje koji će prilikom sinteriranja tvoriti kapljevitu fazu olakšava se difuzija npr. otapanjem komponenti i dodatno povezuju druge čestice i smanjuje zaostala poroznost. No time se također mogu pogoršati konačna svojstva kompozitnog materijala, jer prisutnost kapljevite faze može dovesti do otapanja i promjene sastava svih faza. Također je moguće nastajanje eutektika s materijalom matice čime mu se znatno snizuje talište. Stoga je vruće izostatsko prešanje osnovni je način za smanjenje poroznosti keramičkih kompozita. Uglavnom se provodi u neoksidativnim uvjetima da bi se punila (pogotovo SiC) sačuvala od oksidativne degradacije, no uvjeti ne moraju nužno biti redukcijski pa nije zapreka za pripremu kompozita iz keramike koja je inače osjetljiva na redukciju, poput ZrO_2 .

Zgušnjavanje se može poboljšati i dobrom kombinacijom čestica različitih dimenzija, što omogućuje njihovo gušće slaganje prije sinteriranja. Kako čestice punila postaju veće od čestica matice, sve izraženiji postaje problem stezanja matice oko čestice punila tijekom sinteriranja matice. Naime, stezanje mora biti trodimenzijsko, pa dolazi do znatne anizotropije u stezanju oko čvrstih čestica većih dimenzija. To se kompenzira ili nastajanjem mikronapuklina, koje su jedan od mehanizama poboljšanja žilavosti, ili pak zaostajanjem pora zbog spriječenog stezanja materijala. Na sličan način postojanje aglomerata otežava sinteriranje jednofazne keramike, zbog čega nije lako dobiti keramičke proizvode ujednačenih svojstava, jer čvrstoću sinterirane keramike u pravilu ograničavaju lokalni defekti: šupljine,

aglomerati i strane čestice. Prilikom sinteriranja keramičkih kompozita također može doći do blage deformacije (savijanja) ojačavala, pogotovo ako je prašak matice nehomogeno raspoređen između čestica ojačavala.

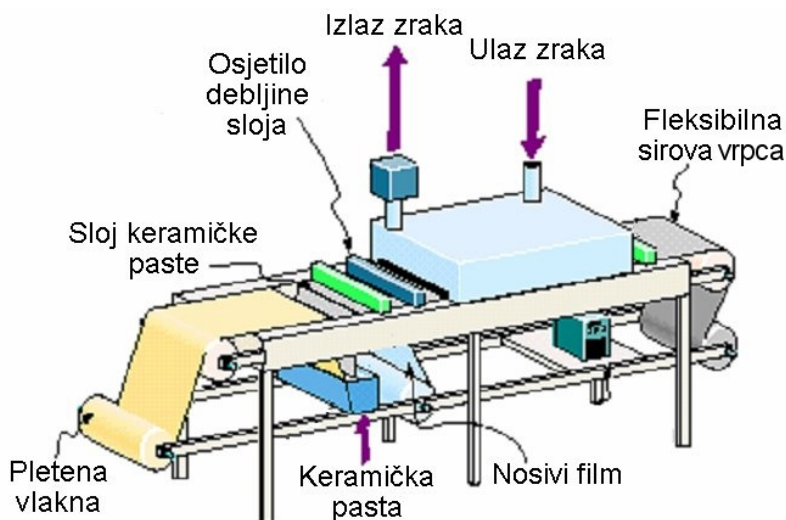
Loše dispergiranje čestica ojačavala kao posljedicu može imati lokalne razlike u gustoći (područja neojačane matice i nakupine ojačavala), koje postaju mjesta inducirana naprezanja i stvaranja napuklina koje vode do konačnoga loma. Dispergiranje se može poboljšati miješanjem u kapljevinu i oblikovanjem nastale suspenzije lijevanjem ili tlačnim lijevanjem.

Poteškoće u dispergiranju punila posebice dolaze do izražaja u proizvodnji kompozita ojačanih viskerima, koje je također iznimno komplicirano sinterirati, te se dobivaju dosta porozni kompoziti. Zbog teškoće dobivanja homogenih mješavina viskera i keramičkih prašaka, kao i zbog opasnosti po zdravlje pri radu s njima, viskeri se nastoje dobiti *in situ* u keramičkoj matici. Primjerice, β -SiC viskeri u Si_3N_4 matici mogu nastati njezinom reakcijom s grafitom u atmosferi argona pri 1400 – 1450 °C. SiC viskeri se također mogu *in situ* pripremiti sol-gel postupkom u mulitnoj matici. Za pripremu viskerima ojačanih kompozita uglavnom se rabi vruće prešanje, ali potrebne su više temperature da bi se postigle teorijske gustoće keramike. Prilikom ekstruzije dolazi do usmjerivanja viskera uzduž osi ekstrudiranja.

Kod infiltracije paste (engl. *slurry*) predoblik vlakana se impregnira prolazom kroz smjesu koja u pravilu sadržava prašak keramičke matice (promjera čestica < 1 μm), organsko vezivo (polimernu smolu) koja povezuje čestice praška u sirovom stanju, organsko otapalo koje otapa i razdjeljuje organske sastavnice, organski disperzant koji inhibira aglomeraciju čestica praška čime se smanjuje viskoznost smjese i omogućuje bolja infiltracija vlakana te eventualno plastifikator ako se traže posebna svojstva kao što je povećana fleksibilnost predoblika (tablica 12.1).

Tablica 12.1. Primjer sastava keramičke paste

Sastavnice	Volumni udio	Uloga
Al_2O_3	30,9 %	keramički prašak
Fosfatni ester	1,0 %	disperzant
Poli(vinil-butiral)	5,5 %	vezivo
Poli(etilen-glikol)	7,4 %	plastifikator
Dibutil-ftalat	3,1 %	plastifikator
Metil-etil-keton	34,4 %	otapalo
Etanol	17,7 %	otapalo



Slika 12.7. Dobivanje sirove mono-vrpce kod infiltracije paste

Keramička pasta se pripravlja u kugličnom mlinu, gdje se dispergira keramički prašak u otapalu uz dodatak disperzanta. Tek zatim se dodaje smola (vezivo), jer bi ranije dodavanje uzrokovalo porast viskoznosti i otežavalo dobru disperziju. Smjesa s vezivom dodatno se homogenizira u kugličnom mlinu, dobivena keramička pasta nanosi se na pleteni predoblik vlakana, a zatim se kontrolirano suši radi dobivanja fleksibilne i blago ljepljive *sirove mono-vrpce* (slika 12.7). Postupak proizvodnje sirove mono-vrpce ima određenih sličnosti s proizvodnjom osmoljenog lista. Ta vrpca se reže, preša, očvršćuje pri niskim temperaturama i tlakovima. Sporim zagrijavanjem pri 200 – 600 °C uklanjaju se zaostale organske sastavnice, a daljnjim zagrijavanjem pri 1000 – 1200 °C kompozit se sinterira.

Infiltracija paste se pokazala vrlo dobrom za dobivanje kompozita sa staklenom i staklokeramičkom maticom, vrućim prešanjem pri temperaturama bliskim temperaturi mekšanja stakla. No postupak je manje djelotvoran za vatrostalne kristalne matice, jer su za ugušćivanje matice potrebne visoke temperature kod kojih dolazi do degradacije vlakana. S toga se vrućim prešanjem proizvode uglavnom kompoziti ojačani ugljičnim ili SiC vlaknima, s obzirom na to da su oni jedini dovoljno inertni u tim uvjetima da daju pogodne kompozite. No i tom slučaju, pogotovo kod SiC vlakana, treba paziti na temperaturu da ne bi došlo do degradacije vlakana ili njihove reakcije s maticom, te raditi u inertnoj atmosferi (pod dušikom ili u vakuumu).

Tehnike nanošenja

Tehnikama nanošenja pojedinačna vlakna prevlače se maticom i zatim se difuzijski spajaju kako bi nastao konsolidirani kompozit. Tehnikama nanošenja dobiva se kompozit mnogo homogenije mikrostrukture u usporedbi s lijevanim kompozitima. Glavni nedostatak tih tehnika jest dugotrajnost: obično se nanose vrlo tanke i porozne prevlake, pa dugo traje da se nanese dovoljno materijala koji bi tvorio maticu. Također traže vrlo čiste površine prije spajanja, jer svaka nečistoća može usporivati difuziju ili pak ući u sastav matice i time utjecati na svojstva kompozita. Konačno, sve tehnike nanošenja znatno su osjetljive na reakcijske uvjete (temperaturu i tlak/koncentraciju reaktanta).

Nanošenje prevlaka uranjanjem slično je pultrudiranju. Struk vlakana kontinuirano prolazi kroz kupku rastaljenoga metala ili organometalnih spojeva i impregnira se njome. Kod organometalnih polaznih tvari lakše je postići dobro kvašenje i impregniranje, ali ih potom treba transformirati u čisti metal odnosno keramiku.

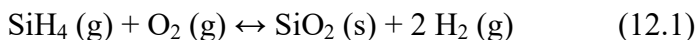
Elektrodepozicijom ili galvanizacijom prevlaka se dobiva iz otopine koja sadržava ione željenoga metala koji će služiti kao matica kompozita. Vlakna koja treba galvanizirati namataju se na koloturu koja služi kao katoda i koja je uronjena u galvanizacijsku kupelj s anodom od metala matice. Kako se ta metoda provodi pri umjerenim temperaturama, ne dolazi do oštećenja vlakana, ali nije jednostavno postići dobro prijanjanje prevlake na podlogu. Ovakvim načinom mogu se dobiti i kermeti s do 20 % udjela punila, pod uvjetom da čestice punila tvore stabilnu suspenziju.

Prilikom kemijskog napanjanja (CVD) jedan od sastojaka u plinu (parnoj fazi) se raspada ili reagira s drugim sastojkom stvarajući tanku prevlaku na podlozi. Nastala tanka prevlaka može biti amorfna, polikristalična ili čak nastati kao jedinični kristal (monokristal). Tim postupkom se mogu dobiti metalne, oksidne, karbidne i nitridne prevlake na vlaknima, koje će činiti maticu kompozita. Produkti reakcije također mogu difundirati u predoblik kompleksne geometrije i adsorbirati se na površini vlakana od kojih je sačinjen, u kojem slučaju se postupak naziva i kemijska infiltracija pare (CVI, engl. *Chemical Vapour Infiltration*). Kako sloj istovremeno raste na svim vlaknima, dolazi do razmjerno brzog zapunjavanja prostora matice.

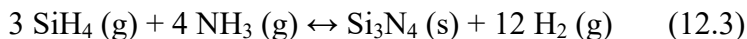
Temperature nanošenja mogu biti razmjerno niske, npr. u rasponu 500 – 1100 °C, čime se ograničava degradacija vlakana. Vrste polaznih tvari ovise o temperaturi, te se ispod 1000 °C većinom rabe organometalni

spojevi (koji su i skuplji), dok se iznad te temperature rabe anorganski spojevi. Moguće je postići dodatnu kristalizaciju ili transformaciju u drugi kristalni oblik naknadnom toplinskom obradom. Plazmom potpomognuto kemijsko napanje (PACVD, iz engl. *plasma assisted*) omogućuje još niže temperature nanošenja, npr. za polimerizacije, nitridizacije, nanošenje amorfnog ugljika ili amorfnog silicija. Plazma također jetka površinu na koju se nanosi sloj i aktivira ju, te se stvara dobra veza površine i sloja. No riječ je o dugotrajnom postupku, a nanosena matica ima u pravilu visoku zaostalu poroznost, jer rast matice zatvara difuzijski put plinu. Matica može imati i visoka zaostala naprezanja, zbog neujednačenosti u stehiometriji i uvjetima tokom nanošenja. Za kompozite s keramičkom maticom ojačane česticama moguće je istovremeno nanositi obje faze, maticu i punilo, tzv. kodepozicijom, što je potencijalno zanimljivo zbog dobivanja vrlo homogene strukture i ograničenja rasta zrna.

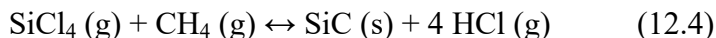
Za uspješno odvijanje kemijskog napanja, potrebno je uklanjati plinovite nusprodukte reakcije. Primjeri reakcija kemijskog napanja jesu oksidacija:



nitridacija:

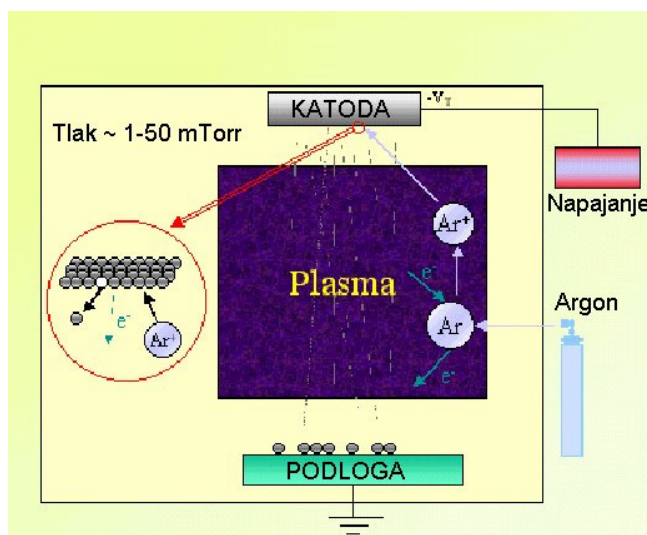


i stvaranje karbida:



Za razliku od nekih drugih depozicijskih tehnika, slojevi nanoseni kemijskim napanjem uvijek prate obris supstrata, a mogu se nanositi na različite površine i pokrivati velike površine. Lako je nezavisno kontrolirati dotoke plinovitih reaktanata, no teško je kontrolirati viskozni tok plina uz površinu što vodi do nehomogenosti u debljini prevlake. Korišteni plinovi često su otrovni ili zapaljivi, a učinkovitost nanošenja je slaba. Također, optimalna temperatura za neku reakciju često se nalazi u vrlo uskom rasponu te je potrebno temeljito istražiti uvjeti nanošenja da bi se otkrili napovoljniji. Konačno, reakcija kemijskog napanja mora se prilagoditi supstratu, tj. njegovoj toplinskoj postojanosti i mogućnosti reakcije s reaktantima u plinskoj fazi ili nusproduktima kemijskog napanja.

Fizikalno napanje (PVD, slika 12.8) prvo metal prevodi u parno stanje, bilo toplinskim isparavanjem bilo bombardiranjem ionima, tj. plazmom³⁰, a zatim ga taloži u obliku tanke prevlake. Kod napanja potpomognutog plazmom katoda i anoda smještene su u vakuumskoj komori (0,5 – 10 Pa) u koju se uvodi argon. Dovođenjem napona između elektroda, među njima nastaje struja elektrona koja se sudara s atomima argona i izbija im elektrone. Tako nastali Ar^+ ioni privučeni su prema katodi i sudaraju se s njom. Pritom iz nje izbijaju metalne atome koji se zatim u tankom sloju deponiraju na podlogu. Katoda je, dakle, izrađena od metala koji treba nanijeti, i često se zove *meta*, jer ju gađaju Ar^+ ioni. Takvo nanošenje izlaže punilo mnogo nižim temperaturama od infiltracije ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$)³¹, pa je pogodna za npr. aluminijske kompozite ojačane ugljičnim vlaknima. Nedostatak te metode jest što su nastale metalne prevlake porozne, pa ih je često potrebno naknadno konsolidirati (npr. vrućim izostatskim prešanjem), što može poništiti prethodno navedenu prednost.



Slika 12.8. Fizikalno napanje

Ova tehnika ne primjenjuje se za nanošenje keramičke matice zbog toga što keramika ima preniske tlak para (tj. previsoko vrelište) i kemijski

³⁰ Plazma, koju se ponekad naziva četvrtim stanjem tvari (uz čvrsto, kapljevito i plinovito) jest samo djelomično ionizirani plin, u kojem ionizirani oblici čine od 0,001 do 10 % ukupnoga broja molekula. Uz pozitivne i negativne ione i elektrone, plazma sadržava i neutralne molekule i nenabijene radikale.

³¹ Tzv. *hladna plazma* omogućuje i modifikaciju površine polimera – može ju se jetkati, na nju nacjepljivati funkcionalne skupine ili jednostavno deponirati tanki sloj željene tvari.

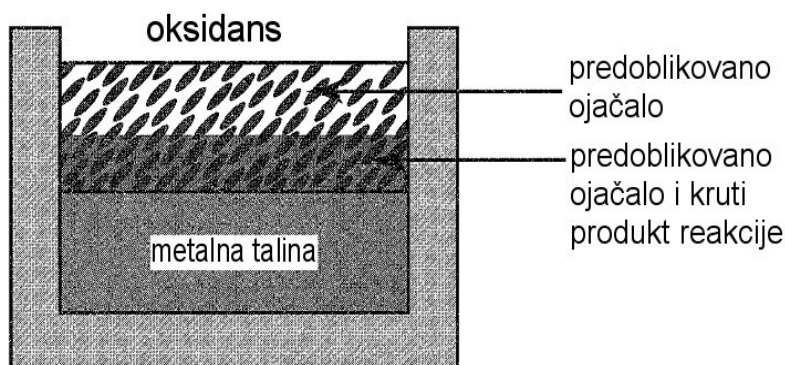
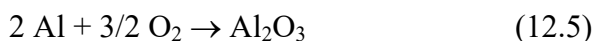
nestabilne pare, pa se nanese sloj često kemijski razlikuje od materijala mete.

Glavni način pripreme keramičkih kompozita ojačanih kontinuiranim vlaknima (CFCC) jest izradba vlaknastoga predoblika s keramičkom prevlakom dobivenom nekom od tehnika nanošenja, npr. kemijskim neparivanjem, impregnacijom rastaljenim metalom, ili impregnacijom bilo kojim drugim materijalom koji se zagrijavanjem pretvara u keramičku maticu (npr. sol-gel postupak, koji je jedan od načina proizvodnje reaktivnom preradbom).

Reaktivna preradba

Razvijeno je nekoliko postupaka u kojima se za stvaranje punila ili matice rabi kemijska reakcija između sastojaka početne smjese tijekom njezina konsolidiranja.

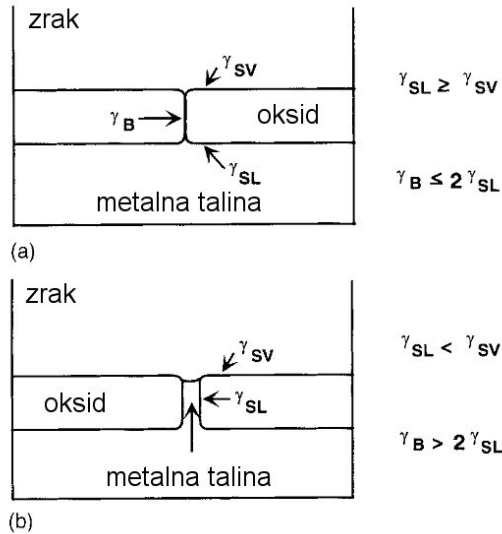
Prvi je postupno oksidiranje ili nitridiranje metalne taline, bilo radi nastajanja keramičkog punila u kompozitima s metalnom maticom, bilo radi nastajanja guste keramičke matice pri nižim temperaturama (čime se sprečava oštećenje ojačavala). Npr. Dimox metoda usmjerenog oksidiranja (engl. *directed metal oxidation*) postupno oksidira metalnu talinu radi dobivanja Al_2O_3 kristala koji djeluju kao punilo:



Slika 12.9. Priprava keramičkih kompozita oksidacijom taline

Reaktivna priprava keramičke matice oksidacijom ili nitridacijom metalne taline prikazana je na slici 12.9. Da bi talina stalno dolazila u kontakt s

kisikom, treba prilagoditi površinske energije metalne taline i oksida: međufazna energija taline i oksida mora biti manja od površinske energije oksida kako bi talina izbijala na površinu i dolazila u kontakt sa zrakom (slika 12.10).



Slika 12.10. Prilagođivanje površinskih energija u pripravi keramičkoga kompozita iz taline

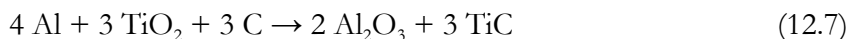
Inačica reaktivne pripreve keramičkoga kompozita jest reakcija ugljične matice kompozita s rastaljenim silicijem da bi se dobio kompozit sa SiC maticom ojačan ugljičnim vlaknima, ili drugim punilom koje je bilo u ugljičnoj matrici. Iako je rastaljeni silicij jako reaktivan i prema tome može „napasti“ ojačavalu, prednost ovakvog reaktivnog postupka je dobivanje guste keramičke matice bez uobičajenih problema stezanja i sl. do kojih dolazi prilikom sinteriranja početnih keramičkih prašaka.

Općenito reaktivna preradba omogućuje da reakcijom jeftinijih polaznih tvari ili onih koje se lakše sinteriraju nastane keramički kompozit (tj. višefazni keramički materijal) s znatno sitnijim i bolje dispergiranim česticama nego što bi to bilo moguće klasičnim pristupom (npr. *in situ* nastajanje viskera). Tako primjerice infiltracijom dušika ili amonijaka u kompozit silicijske matice punjen SiC nastaje teško-sinteriva Si_3N_4 matica.

Miješanje elementarnih prašaka koji reagiraju zagrijavanjem može se primijeniti za proizvodnju kompozita s metalnom maticom. Npr. iz smjese prašaka aluminija, titanija i bora dobiva se aluminijски kompozit punjen titanijevim boridom ili se pak reakcijom aluminija s titanijevim dioksidom pod redukcijskom atmosferom dobiva Al_3Ti matica, kojoj talina suviška

aluminija popunjava pore i ostaje kao punilo u konsolidiranom kompozitu. U idealnom slučaju, odvijanje kemijske reakcije u području infiltracije trebalo bi olakšati kvašenje i spontanu infiltraciju, a da se ne treba primijeniti vanjski tlak. Tako se u PRIMEX postupku kvašenje aluminijske taline poboljšava uvođenjem magnezija u talinu u atmosferi dušika. Kinetički i termodinamički detalji vrlo su složeni, ali reakcije koje se odvijaju pospješuju spontano prodiranje aluminijske taline u keramičke čestice ili vlakna.

Ako je reakcija pomiješanih prašaka vrlo egzotermna, kao što je slučaj kod termitne reakcije aluminija s željezovim oksidom, jednom pokrenuta ide spontano, što se naziva samoodrživom sintezom (engl. *self-propagating synthesis*, SPS). Na taj način mogu se dobiti kompoziti s keramičkom maticom, npr.:



No produkti imaju manji volumen od reaktanata, tj. nastaje porozni produkt osim ako neka vanjska sila ne potiče zgušnjavanje, pa je ponovno potrebno vruće prešanje za dobivanje gustih keramičkih kompozita. Uz to, naravno, analog termitne reakcije nije bezopasan niti elegantan način sinteze materijala.

SiC matice mogu se sintetizirati pirolizom polimera koji u sebi sadrži povoljni omjer Si i C, tako da se kompoziti s keramičkom maticom mogu sintetizirati iz običnog kompozita s polimernom maticom. Najpovoljniji su polimeri koji već gubitkom vodika daju željeni sastav keramike. No i ovdje produkt ima manji volumen te dolazi do pucanja takve keramičke matice uslijed stezanja. S druge strane, niža temperatura prerade omogućuje rad s vlaknima koja inače ne bi došla u obzir za pripravu keramičkih kompozita, pa je na ovaj način moguće dobiti jeftinije keramičke kompozite.

Kod sol-gel postupka ojačavala se impregniraju *solom*, koloidnom suspenzijom čvrstih čestica promjera 1 – 1000 nm u kapljevinu, koje najčešće nastaju *in situ*. Polazne su tvari za pripravu sola anorganske soli i metalni alkoksidi koji podliježu kemijskim reakcijama hidrolize i kondenzacije. Iz sola nastaje „mokri“ *gel* (čvrsta trodimenzijska mreža ispunjena otapalom), iz kojega se dobiva *kserogel* uklanjanjem otapala pri sobnoj temperaturi. Toplinskom obradbom kserogela dolazi do transformacije gela u čvrsto staklo ili keramiku. Prednosti sol-gel postupka su visoka čistoća i homogenost sastava matice, laka infiltracija nevaskoznoga sola te, zbog veće slobodne površine, tj. manjih čestica, niže temperature oblikovanja u

usporedbi s konvencionalnim postupcima dobivanja keramike čime se manje oštećuju ojačavala. Nedostatak mu je veliko stezanje gela tijekom sušenja i sinteriranja, što uzrokuje pucanje gela. To se može smanjiti dodatkom čestica u sol čime se povećava udio čvrste faze u solu i smanjuje njegovo stezanje. Također, ako se kserogel usitnjava i preša prije sinteriranja i kristaliziranja keramičkog materijala, lako dolazi do aglomeracije tako dobivenog predkeramičkog praška zbog njegove velike slobodne površine. Iz istog razloga često je teško potpuno ukloniti adsorbirane kemijske vrste (npr. kloridne ione) iz polaznog sola s površine dobivenih prašaka.

Dodatna literatura:

Encyclopaedia of Glass, Ceramics, Clay and Cement, Ed: Martin Grayson, John Wiley & Sons, New York – Chichester 1985.

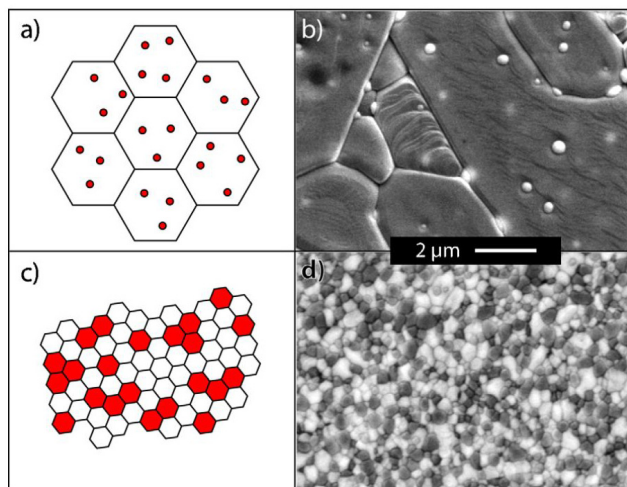
R. Rice, Processing of Ceramic Composites, u: Advanced Ceramic Processing and Technology Volume 1 (J. G. P. Binner, ur.), Noyes Publications, 1990. Park Ridge, New Jersey, SAD, str. 123 - 213

13. Keramički nanokompoziti, slojeviti i hibridni materijali

Razvoj na keramičkim materijalima posebnih svojstava, s naglaskom na poboljšanim mehaničkim svojstvima, vodio je razvoj kompozitnih keramičkih materijala u nekoliko smjerova. U ovom poglavlju osvrnut ćemo se na neke od njih.

Keramički nanokompoziti

Pripravom nanokompozita mogu se postići poboljšana svojstva u usporedbi s mikrokompozitima, čak i s vrlo malim količinama ojačavala (3 – 5 %). Time se smanjuju defekti u strukturi matice, pa tako i negativni utjecaj na ostala svojstva, ponajprije čvrstoću. Žilavost im je usporediva s vrijednostima za mikrokompozite. Međutim, znatno su im poboljšane čvrstoća pri visokim temperaturama i tvrdoća. Kako matica u pravilu ima mikrometarsku veličinu zrna, nanometarske čestice ojačavala mogu se smještati između zrna matice (*intergranularno*) ili unutar njega (*intragranularno*). Primjerice, ako prilikom rasta zrna zbog hlađenja dolazi do smanjenja topljivosti druge faze (kao što je Al_2O_3 u ZrO_2), iz matice se izlučuju kristaliti minorne faze koje zatim „proguta“ rastuće zrno materijala matice.



Slika 13.1. Shema i mikrografija intragranularnog (a, b) i nano-nano keramičkog nanokompozita (c, d)

U nanokompozite mogu se ubrojiti i miješana nanokristalna keramika, koja se sastoji od nanometarskih kristalnih zrna dvije različite faze, te se ponekad naziva nano-nano keramičkim kompozitom (slika 13.1).

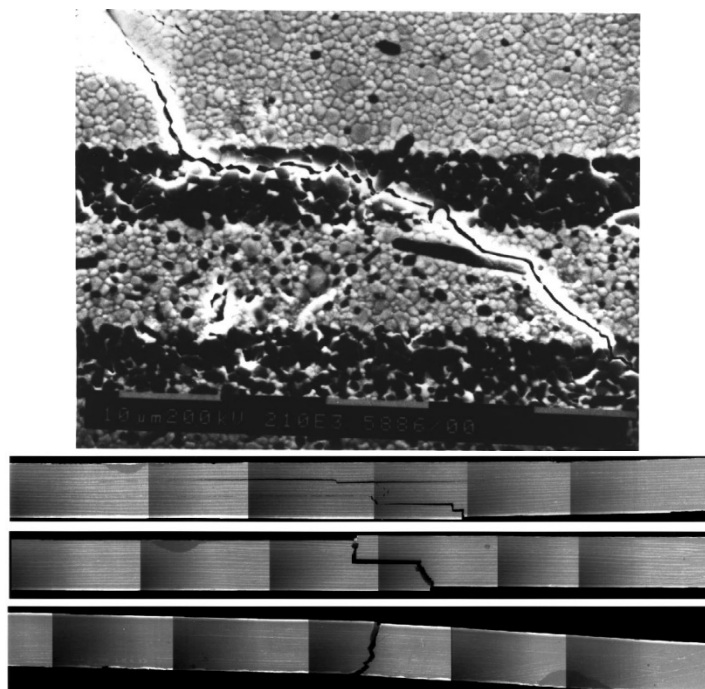
Za pripravu keramika nanometarske veličine zrna i keramički nanokompoziti koriste se postupci kristalizacije nano-faze *in situ*, od kojih je najprikladniji sol-gel postupak. O njemu je već bilo riječi u 8. i 12. poglavlju, a objašnjen je na primjeru hidrolize i kondenzacije silicijevog alkoksida. Za pripravu nanokristalne keramike koristi se širi raspon polaznih materijala, ali svima je zajedničko da se kreće iz sola, tj. koloidne suspenzije čestica te da reakcijom ili koagulacijom nastaje gel, tj. dvofazna mreža u kojoj ostaje zarobljena kapljevita faza, i koja starenjem nastavlja reagirati i zgušćivati se. Kao polazne tvari u sol-gel postupku priprave keramike mogu se rabiti koloidne čestice koje koaguliraju promjenom pH ili ionske jakosti suspenzije, metalne soli čija se topljivost također regulira promjenom pH, te metalni alkoksidi koji hidroliziraju i kondenziraju kako je već opisano: uz silicijske, redovito se rabe titanijevi, aluminijevi i cirkonijevi alkoksidi. Za mješovite sastave keramike obično se rabe hibridni sustavi koji se sastoje od barem jednog alkoksida koji djeluje kao mrežotvorac, dok se ostali ioni dodaju u obliku topljivih soli, najčešće nitrata ili acetata i drugih organskih soli. Dok su acetati bazični (tj. utječu na kondenzaciju alkoksida), razmjerno teško uklonjivi i stvaraju dosta čađe prilikom žarenja, nitrati se daju dosta lako toplinski ukloniti (znatno lakše od drugi anorganskih aniona, klorida i sulfata), ali mogu kristalizirati prilikom sušenja i time dovesti do smanjenja homogenosti gela, te mogu izazvati eksploziju prilikom sušenja i žarenja.

Morfologija produkta sol-gel postupka može se regulirati promjenom uvjeta, od pH, temperature, omjera vode i alkoksida, do vremena reakcije. Iako ima nekih pravilnosti, ponašanje se znatno mijenja od sustava do sustava i traži detaljno istraživanje. Prednosti sol-gel postupka su, uz već navedenu čistoću, lakšu homogenizaciju i niže temperature priprave, mogućnost priprave termodinamički metastabilnih sustava i olakšano sinteriranje zbog velike površine čestica dobivenog kserogela.

Slojeviti keramički materijali

Slojeviti keramički materijali imaju poboljšana mehanička svojstva u usporedbi s jednofaznom keramikom, zbog toga što njihova struktura sprječava širenje napukline. Izrađuju se prvenstveno za piezoelektrike, termoelektrike i slične namjene. Moguće je dobiti i slojevitom keramiku gradijentnog sastava, pa time i gradijentnih svojstava.

Do ojačavajućeg djelovanja slojevite strukture može doći preko nekoliko mehanizama. Ako se slojevi različito stežu, prilikom sinteriranja ili imaju različitu toplinsku širivost, vanjski slojevi mogu biti izloženi tlačnom naprezanju, povećavajući tako čvrstoću slojevite strukture. Zaostala naprezanja također mogu izazvati skretanje napukline. Kod slojevite keramike sa slabom međufazom (npr. SiC/grafit) dolazi do povećanja žilavosti skretanjem napukline i delaminacijom na granici između slojeva (slika 13.2), a kod slojeva znatne razlike u čvrstoći može doći do zaustavljanja napukline na granici.

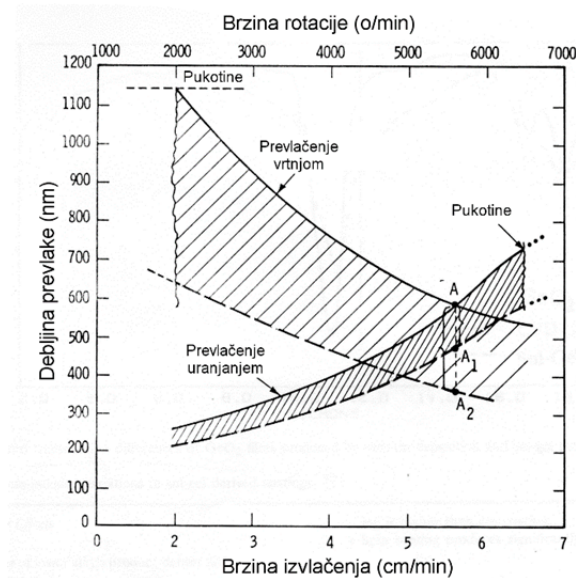


Slika 13.2. Skretanje napukline i utjecaj jakost međufaze na delaminaciju slojevite keramike (iz: H. M. Chan, Annu. Rev. Mater. Sci. 27 (1997) 249-282)

Slojeviti keramički materijali većinom se dobivaju iz slojevitog sirovca koji se zatim žari i sinterira da bi dao slojevitu keramiku. To znači da postoji mogućnost reakcije između slojeva, što u pravilu treba izbjegavati. Stoga su za izradu slojevite keramike idealni parovi faza koje se međusobno ne otapaju i ne tvore spojeve (npr. Al_2O_3 i ZrO_2). No uvijek može doći do difuzije na granici faza, što može utjecati npr. na rast zrna. Također je vrlo važno hoće li zajednički temperaturni program pečenja omogućiti objema fazama da postignu željeni stupanj sinteriranja i veličinu zrna, što može onemogućiti proizvodnju slojevite keramike iz materijala koji se znatno razlikuju u sinteriranju. Razlike u brzini sinteriranja također mogu dovesti

od izraženijeg stezanja jednog od slojeva, koji time drugi sloj izlaže dodatnom naprezanju, što može dovesti do savijanja ili čak pucanja slojevite keramike.

Postoji više načina proizvodnje slojevite keramike. Lijevanje paste (engl. *tape casting*) slično je postupku infiltracije paste, bez potrebe infiltriranja punila. Pasta se nanosi na podlogu i suši dok ne postigne dovoljnu čvrstoću za manipuliranje i slaganje u slojeve. Složeni slojevi se prešaju uz zagrijavanje da bi se konsolidirali, žare se da bi se uklonilo vezivo i konačno se sinteriraju. Zbog poteškoća u rukovanju tanjim slojevima, donja praktična granica debljine konačno sinteriranog sloja je 50 – 100 μm . Da bi se postigli tanji slojevi (do 10 μm) rabi se centrifugalno lijevanje (engl. *centrifugal casting*), koje zahtijeva dodatno smanjenje privlačnih sila između čestica u pasti (npr. dodavanjem elektrolita koji nema interakcija s površinom čestica). Lijevanjem stabilizirane vodene suspenzije čestica (engl. *slip casting*) na poroznu podlogu koja upija vodu iz suspenzije mogu se dobiti tanki slojevi čija se debljina lako podešava, a moguće je dobivanje složenih oblika. Tanki slojevi se iz suspenzija mogu dobivati i elektroforetski.



Slika 13.3. Ovisnost debljine prevlake o uvjetima nanošenja sol-gel postupkom te granična debljina iznad koje dolazi do pucanja sloja

Vrlo tanki keramički slojevi mogu se dobiti i sol-gel postupkom, nanošenjem tankih prevlaka koje mogu tvoriti kovalentnu vezu s podlogom/slojem na kojega se nanose. I u ovom slučaju morfologija i debljina sloja znatno ovise o uvjetima hidrolize i kondenzacije kao i uvjetima

nanošenja. Dvije najčešće tehnike nanošenja tankih slojeva sol-gel postupkom su nanošenje vrtnjom (engl. *spin coating*) i uranjanjem (engl. *dip coating*). Ovisno o brzini vrtnje odnosno izvlačenja mijenja se i debljina sloja, ali obično postoji samo određeni raspon debljine pri kojem ne dolazi do pucanja slojeva.

Keramički organsko-anorganski hibridi

Osnovna razlika između keramičkih i polimernih organsko-anorganskih hibridnih nanostrukturiranih materijala (pogl. 8) u tome je koja im je osnovna faza („matica“) – u slučaju keramičkih hibrida, anorganska osnova modificira se organskim funkcionalnim skupinama. Organska faza daje fleksibilnost anorganskoj mreži, te mu može dati ciljana površinska svojstva (npr. omnifobne prevlake koje odbijaju sve kapljevine, antistatičke prevlake i sl.) i optička svojstva. Tako je bojenje staklenih proizvoda hibridnom prevlakom atraktivno jer je paleta organskih boja znatno šira od one koju nudi ugradnja odgovarajućih kationa u strukturu stakla, a znatno olakšava recikliranje stakla jer je osnovno staklo bijelo, a organski dio hibridne obojene prevlake izgara prilikom taljenja.

U primjeni se ovi hibridi u pravilu javljaju kao tanke prevlake na osnovnom materijalu, metalu, keramici ili staklu. Baš kao i za slojevitost keramiku, potrebno je da sloj dobro prijanja uz podlogu, sve do stvaranja kovalentnih veza između prevlake i podloge. Ako veza nije dovoljno dobra, prilikom npr. savojnog naprezanja dolazi do odvajanja prevlake od podloge. Primjer primjene su zaštitne prevlake na staklenim bocama koje ih štite od habanja i drugih oštećenja na liniji za punjenje boca. U prevlaku se mogu ugraditi i boje te UV-apsorberi, a vrlo tanka prevlaka (7 pm!) neće ometati recikliranje boca.

Omnifobne prevlake s koje se lako slijevaju sve kapljevine, u sebi sadrže POSS-ove s fluoriranim organskim lancima (npr. fluordecil-POSS), koji imaju nisku površinsku energiju, analogno politetrafluoretenu, u kombinaciji s polimerom niske površinske energije kao što je fluorirani poliuretani ili polidimetilsiloksan. U razvoju funkcionalnih prevlaka sve više se koristi modeliranje i predviđanje svojstava konačnog materijala na osnovi opsežnih datoteka svojstava čistih tvari, uzimajući u obzir nužnu dobru mješljivost komponenti (dakle, potrebno je poznavanje njihovih termodinamičkih karakteristika). Osim manjeg prljanja zaštićenih površina, atraktivna primjena omnifobne prevlake bilo bi u uklanjanju kondenziranja

pare s površina u npr. frižiderima, parnim generatorima i destilacijskim kolonama, što bi im moglo povećati učinkovitost i do 20 %.

Keramički organsko-anorganski hibridi sintetiziraju se na slične načine kao hibridni nanostrukturirani materijali, većinom sol-gel postupkom organski modificiranih alkoksida, ali moguće je i „zarobiti“ organsku fazu unutar mreže nastale hidrolizom i kondenzacijom nemodificiranih alkoksida. Tako su pripremljeni porozni kompoziti na osnovu SiO_2 , ugljika i nanočestica metala, pripremljenog iz silicijevog alkoksida, metalnog acetata i aminokiselina. Geliranjem alkoksida nastaje anorganski SiO_2 gel u kojem su zarobljeni organometalni kompleksi, koji se toplinskom obradom reduciraju do metala i ugljika. Nastali hibrid ima električnu provodnost nalik čistom metalu i poroznu strukturu velike površine poželjnu za baterije i gorivne ćelije.

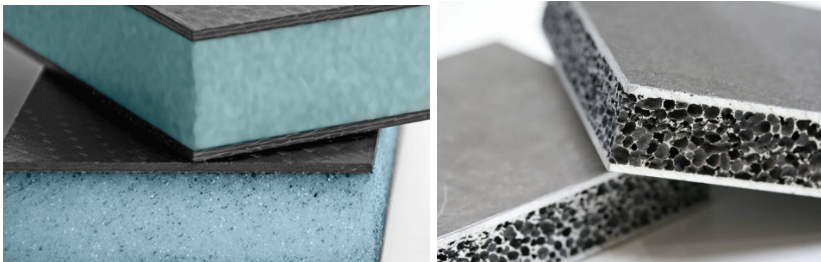
Dodatna literatura:

H. M. Chan, Layered ceramics: Processing and Mechanical Behavior, Annu. Rev. Mater. Sci. 27 (1997) 249-282

14. Pjene i aerogelovi

Pjene su višefazni materijali u kojima je diskontinuirana faza plin. Iako su definicijom eksplicitno isključeni iz kompozitnih materijala, riječ je o materijalima zanimljivih svojstava koja znatno ovise o njihovoj strukturi. Stoga će se u ovom poglavlju dati kratki osvrt na njih.

Za pjene je karakteristična tzv. ćelijasta struktura. Kontinuirana faza koja gradi stijenke ćelija može biti polimerna, metalna ili keramička, ali neovisno o sastavu imaju neka zajednička svojstva koja ih čine atraktivnima za specifične primjene. Tako su pjene dobri toplinski izolatori, uslijed slabe topline vodljivosti plina koji se nalazi u ćelijama. Za dobra izolacijska svojstva, udio plina u strukturi, tj. poroznost pjena mora biti 80 – 90 %. Također, zbog velikog udjela plina koji ima preko 1000 puta manju gustoću od polimera, da ne spominjemo keramiku i metale, pjene su znatno lakše od neporoznog materijala (no većinom odgovarajuće slabijih mehaničkih svojstava). Zahvaljujući maloj gustoći (za polimerne pjene 0,03-0,4 kg/L) mogu smanjiti masu vozila, čime se štedi energija. Visoka poroznost daje im veliku slobodnu površinu i visoku permeabilnost (ako su otvorenih ćelija/pora), te se rabe kao spužve, nosači katalizatora, filtri (posebice keramički filtri za metane taline), elektrode i sl. Konačno, većina pjena dobro prigušuje vibracije, te se primjenjuju za zvučnu izolaciju te zaštitu od vibracija i udara jer zbog stlačivosti plina ne prenose energiju na podlogu.



Slika 14.1. Pjena u sendvič-strukturi (lijevo) i s kožuricom (desno)

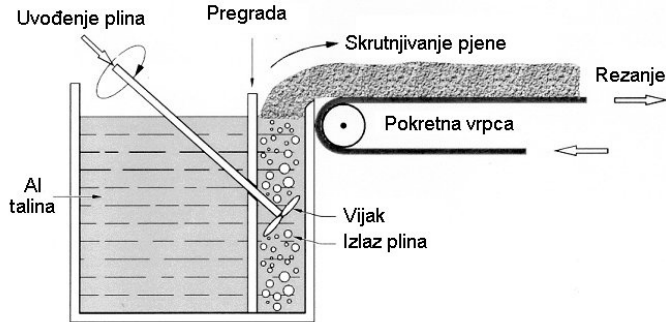
Pjene mogu imati otvorene ili zatvorene ćelije – zatvorene mogu biti ispunjene i nekim drugim plinom, dok su otvorene nužno ispunjene zrakom, tj. atmosferom u kojoj se pjena nalazi. Polimerne pjene s otvorenim ćelijama su fleksibilne i pogodne su apsorpciju vibracija i udara, dok su one sa zatvorenim ćelijama krute i primjenjuju se najviše kao toplinski izolatori. Mogu biti ojačane staklenim balončićima. Dimenzija ćelija može biti homogena ili heterogena, tj. sličnog ili različitog promjera, a ponekad se

izražava u ppi, porama po inču. Površina pjene može biti pokrivena drugim materijalom u sendvič-strukturi, ili pak imati neporoznu kožuricu od istoga materijala od kojega je pjena (slika 14.1).

Sastav također doprinosi svojstvima. Pjene se izrađuju od svih standardnih plastomera: poliuretanske i polistirenske su najzastupljenije, ali proizvode se i PVC, PE i PET pjene. Primjenjuju se najviše za toplinsku izolaciju, te za pakiranje, tj. zaštitu osjetljivih komada od udara prilikom transporta. Duromerne pjene sintetiziraju se iz fenolnih smola: karbamidnih i fenol-formaldehidnih, s obzirom na to da kod proizvodnje pjena oslobađanje i uklanjanje vode nije toliki problem kao kod neporoznih kompozitnih materijala, a piroliziranjem u inertoj atmosferi daju ugljične pjene. Metalne pjene najgori su toplinski izolatori među pjenama. Keramičke pjene ističu se svojom postojanošću na toplinu, posebice toplinske šokove, i na otapala. Imaju poroznost 75 – 90 % i visoku specifičnu čvrstoću (zahvaljujući maloj masi), ali nisu otporne na trošenje. Proizvode se od svih vrsta tehničke keramike: korundne (Al_2O_3), mulitne, stabilizirane ZrO_2 keramike, kordijeritne, SiC keramike i od stakla. Ugljične pjene su, nalik keramičkim, otporne na otpala a slabo otporne na trošenje. Vrlo dobro prigušuju zvuk. Grafitne pjene mogu imati jedinstvenu kombinaciju svojstava – biti toplinski izolatori a dobri električni vodiči, te služe za izradu poroznih elektroda. Amorfne ugljične pjene su jeftinije od grafitnih i imaju bolja mehanička svojstva od njih.

Pjene se mogu proizvoditi:

1. Upuhivanjem plina u talinu ili smolu
2. Raspadom agensa za pjenjenje, tj. tvari koja daje plinoviti produkt (npr. karbonati, koju oslobađaju CO_2)
3. Hlapljenjem lakohlapljivog agensa za pjenjenje (npr. CO_2 , pentan, klorfluorugljici)
4. Taloženjem metala ili keramike iz suspenzije ili napanjem na porozni polimerni (poliuretanski) predložak koji se uklanja spaljivanjem
5. Uklanjanjem (otapanjem ili spaljivanjem) porofora (micela, molekula, lateksa i sl.), tj. tvari koje za sobom ostavljaju pore
6. Pirolizom duromernih pjena da bi nastale ugljične pjene (danas se proizvode i pjenjenjem/ekspanzijom ugljena, smole ili katrana).



Slika 14.2. Dobivanje metalnih pjena uvođenjem plina u talinu

Kada se pjene proizvode uz pomoć agensa za pjenjenje, nastanak i rast ćelija slijedi pravila nukleacije i rasta, analogno kristalizaciji. Ako se rast ćelija ne zaustavi u pravom trenutku, može doći do stapanja ćelija, čime se gube dobra svojstva pjena. Povišenje temperature ubrzava rast ćelija, a veća površinska napetost i viskoznost taljevine ga ograničavaju. S obzirom da raspadom agensa za pjenjenje dio agensa zaostaje u pjenu, povoljno je ako se može ugraditi u osnovnu fazu, kao što je to slučaj kod TiH_2 – raspadom se oslobađa plinoviti vodik, dok titanij ostaje dio metalne pjene.

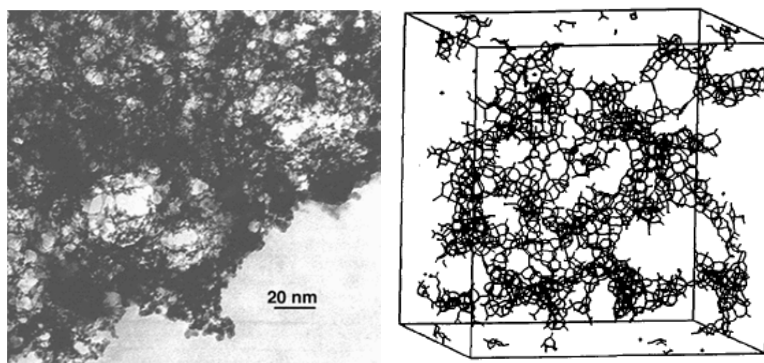
Uz duromernih, i neke plastomerne pjene proizvode se istovremenom reakcijom polimerizacije ili umreživanja i pjenjenja, npr. poliuretanske pjene proizvode se reakcijskim injekcijskim prešanjem (RIM). Inačicama toga postupka mogu se proizvoditi kompozitne, tj. Vlaknima ojačane pjene. Kod injekcijskog prešanja ojačanih pjenastih otpresaka (RRIM) jednom od reaktanata dodaju se (vrlo) kratka staklena vlakna, čime konačna kompozitna pjena ima poboljšana mehanička svojstva i manju toplinska širljivost. U SRIM postupku (engl. *Structural Reaction Injection Moulding*) se pak vlaknasti predoblik od kontinuiranih vlakana stavlja u kalup u koji se zatim ubrizgava reakcijska smjesa, analogno prešanju kapljevine. Polimerne pjene mogu se proizvoditi i kontinuiranim postupkom (engl. *slabstock foaming*): kapljevitih reaktanti izlijevaju se na papirnatu ili polietilensku traku koja je ujedno i kalup. Unutar kalupa reakcijska smjesa počinje se pjeniti i nastaje kontinuirani blok pjene. Polimerne pjene proizvode se i ekstrudiranjem (engl. *extrusion foaming*).

Keramičke pjene najčešće se proizvode prevlačenjem poliuretanskih pjena tiksotropnom keramičkom smjesom pod tlakom, da se osigura popunjavanje pora, a zatim se suvišak keramičke smjese istiskuje sustavom valjaka. Nakon sušenja, spaljuje se polimerna pjena te se konačnim sinteriranjem dobiva keramička pjena iste strukture kao polazna polimerna pjena. Lijevanjem gela dobivaju se pjene dobrih mehaničkih svojstava ali

heterogene veličine pora. Pripravi se smjesa keramičkog materijala, gelirajućeg sredstva (agar) i pjenećeg sredstva (površinski aktivna tvar) koja se zapjeni miješanjem, zatim se gelira, žari i konačno sinterira. Najbolja kontrola dimenzija pora postiže se primjenom žrtvenih porofora: organskih kuglica (granule polistirena ili želatine, grašak, sjemenke i sl.) koje se rasprše ili slože u keramičkoj smjesi. Porofori se uklanjaju spaljivanjem i keramika se zatim sinterira.

Olakšane betonske deke mogu se proizvesti dodavanjem šupljih PE ili PP kugla, čime im se masa može smanjiti do 35 % uz zadržavanje dobrih mehaničkih svojstava, a manja potrošnja betona smanjuje i količinu oslobođenog CO₂.

Aerogelovi odgovaraju nanokompozitima – riječ je o pjenama čije su ćelije nanometarskih dimenzija (10^{-10} – 10^{-6} m, ali većinom su mezoporozni: 2 – 50 nm) i imaju visoku poroznost, do 99 %. Takvi aerogelovi imaju gustoću 3 kg/m³, tek malo veću od zraka, ali većinom su gustoće oko 100 kg/m³.



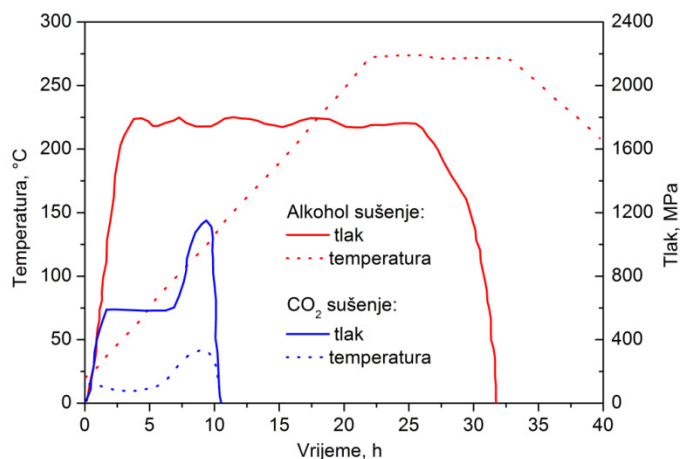
Slika 14.3. Struktura aerogela: mikrografija (lijevo) i shema (desno)

Izvorno su aerogelovi bili silikatni, zatim metal-oksidni, a danas su razvijeni aerogelovi svih sastava. Bez obzira na sastav, aerogelovi su skupi i još uvijek nisu našli primjenu u proizvodnji koji bi doveo do masovne proizvodnje. Prvi aerogel proizveden je 1931., a prvu upotrebu našli su 1960-ih, kao aditiv ili tiksotropni agens u kozmetici i zubnim pastama. 1970-ih razvijen je sol-gel postupak za pripravu aerogela za skladištenje kisika i raketnog goriva.

Da bi se proizveli aerogelovi, gel se mora sušiti tako da ostane sačuvana mrežasta struktura, tj. da se ne uruši prilikom uklanjanja otapala.

Glavni uzrok pucanja gela prilikom sušenja su kapilarne sile, koje variraju od pore do pore ovisno o njihovim promjerima, te padanjem razine otapala u porama dolazi do naprezanja i pucanja stijenki. Da bi se to izbjeglo, potrebno je gel sušiti u superkritičnim uvjetima, u kojima nestaje razlika između kapljevite i parne faze, te time nema ni kapilarnih sila. Da bi se ublažili potrebni superkritični uvjeti, otapalo se zamjenjuje tekućim CO₂ koji omogućuje sušenje pri gotovo sobnoj temperaturi ali pri i dalje vrlo visokim tlakovima od 600 – 1200 bar (slika 14.4). Sušenje je također dugotrajno, može trajati od 12 h do 6 dana. Da bi se aerogelovi proizvodili jeftinije i ušli u širu upotrebu, mnogo se radi na postizanju sušenja u okolišnim uvjetima.

Zbog male količine čvrste faze dosta su krhki, ali mehanička svojstva znatno ovise o jačini veza u materijalu: primjerice kiselo kataliziranim sol-gel postupcima stvaraju se lanci koji daju jaču mrežu nego kod bazno kataliziranog postupka. Krhkost njihove strukture može biti korisna za apsorpciju energije udara, a prednost pred polimernom pjenom je što aerogel, zbog pucanja strukture, nema elastičnog povrata energije što ih čini pogodnim za npr. oblogu kaciga.



Slika 14.4. Uvjeti superkritičnog sušenja gela kod proizvodnje aerogelova

Glavne primjene aerogelovi imaju zahvaljujući svojim izvrsnim izolacijskim svojstvima, u izolaciji cjevovoda koji imaju znatnu razliku temperature prema okolišu (npr. cjevovodi za kapljeviti dušik), te u izolaciji ispušnih sustava vojnih vozila (da bi se smanjila vidljivost vozila u infracrvenom spektru) i za toplinsku i zvučnu izolaciju motora. Toplinska provodnost zračenjem smanjuje se dodavanjem čađe silikatnom aerogelu, a provodnost konvekcijom manja je u vakuumu, tj. kad aerogel nije ispunjen zrakom. Zbog velike poroznosti i slobodne površine do 1000 m²/g

prikladni su kao nosači katalizatora, za prijenos lijekova, za apsorpciju vlage i za senzore, a titanijevi aerogelovi se bog biokompatibilnosti mogu koristiti kao materijal za usatke. Zamisliva je njihova uporaba kao izolacijskih materijala u građevinarstvu – zbog translucenosti bili bi dobri prozori (aerogelovi su to prozirniji što im je homogenija struktura), kao izolatori prikladni su za pasivno korištenje sunčeve energije, a od njih mogu se izraditi i akustički antirefektivni spojevi jer je brzina zvuka u aerogelovima znatno niža nego u zraku.

Uz klasične metal-oksidne aerogelove, s vremenom su razvijeni i oni drugih sastava. Organsko-anorganski hibridni aerogelovi lakše se suše zbog manje polarnosti površine (što je bio izvorni razlog organske modifikacije silikatnih gelova) i manje su krhki zbog elastičnije strukture modificirane mreže. Polimerni aerogelovi sintetiziraju se polikondenzacijom rezorcinola ili melamina s formaldehidom, čime nastaje gel koji se suši u superkričnim uvjetima. Ugljični aerogelovi pripremaju se iz polimernih zagrijavanjem u inertoj atmosferi, ili pak kemijskim napanjanjem ugljika na silikatni aerogel. Slično se pripremaju i metalni aerogelovi: na polimerne aerogelove nanose se vodljive prevlake koje se zatim elektrodepozicijom metaliziraju, a polimer se uklanja spaljivanjem.

Dodatna literatura:

H.-G. Elias, *Mega Molecules*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 1985.

Suvremeni materijali i postupci, ur. T. Filetin, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005.

A. Rogić, I. Čatić, D. Godec, *Polimeri i polimerne tvorevine*, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008.

15. Novi smjerovi u proizvodnji kompozitnih materijala

Razvojem novih materijala i tehnika proizvodnje materijala, otvaraju se sasvim nova područja primjene za sve vrste materijala, pa tako i kompozitne. Danas se posebna pozornost posvećuje kompozitnim materijalima za skupljanje „otpadne“ energije koja se gubi u okolinu i njezino pretvaranje u iskoristive oblike (prvenstveno električnu energiju). Korist je dvojaka – uz povećanje iskoristivosti energije, smanjuje se i onečišćenje okoliša (toplinsko, zvučno, svjetlosno...). Zanimljiva klasa materijala, među koje pripadaju i neki kompozitni materijali, jesu tzv. „pametni“ materijali koji se odzivaju na vanjske podražaje: promjenu temperature, pH, koncentracije neke tvari, električni impuls... Odziv im može biti različit – promjena oblika (piezoelektrici, koji mijenjaju dimenzije pod utjecajem električnog polja i obratno, akumuliraju naboj pod utjecajem mehaničke deformacije), viskoznosti (piezostatici), čvrstoće (reopeksni materijali), duktilnosti... Odziv se može dobiti i ugrađivanjem osjetila (senzora) u strukturu materijala, bili oni tkanine za odjevne materijale ili građevinske konstrukcije. Nalaze se i rješenja za detekciju i čak popravljavanje oštećenja unutar materijala, a sanja se o „živim“ materijalima, koji bi se sami obnavljali i proizvodili, npr. uz pomoć genski modificiranih bakterija.

Uočena je važnost geometrije površine, koja materijalu može dati svojstva kakva nema u masi, od boje, preko samočistećih svojstava (vrlo hidrofobne i omnifobne prevlake) do smanjenja odbleska svjetlosti sa stakala ili trenja u fluidima (iznimno zanimljivo za trupove plovila i letjelica). Trodimenzijskim periodičkim strukturiranjem materijala dobivaju se tzv. Metamaterijali koji imaju „neprirodna“ svojstva negativnog ili pak gradijentnog indeksa loma svjetlosti, što bi omogućilo „nevidljivost“ takvog materijala. Za sada je egzotični lom svjetlosti postignut samo u ograničenom rasponu valnih duljina, a kako strukturiranost mora biti na razini dimenzija ispod valne duljine elektromagnetskog zračenja na koje djeluje, pa je većinom riječ o mikrovalnom području elektromagnetskog spektra. No uz elektromagnetske, postoje i akustični metamaterijali, a radi se na seizmičkim, koji bi zgrade mogli učini „nevidljivima“ za potresne valove.

Proizvođači materijala također se sve više ugledaju na prirodu, bilo da iskorištavaju materijale prirodne „proizvodnje“ bilo da nastoje učiniti proizvodne postupke održivima i bez štetnoga utjecaja na okoliš. Biomimetika, oponašanje prirodnih sustava i struktura, tj. živih bića, ne

ograničava se samo na izravno prenošenje materijala ili strukture iz prirode, nego nastoji otkriti temelje na kojima poživaju i reproducirati ih u drugim kontekstima i s drugim materijalima. Neki od danas svakodnevnih primjera biomimetike su čičak (samoljepljiva vrpca) razvijena po uzoru na plod biljke čička, *fastskin* kupaći kostim razvijen po uzoru na kožu morskog psa (i koji se pokazao toliko dobrim da je zabranjen u sportskim natjecanjima i poništeni su svi rekordi postignuti s njime), te Eiffelov toranj čija je struktura inspirirana strukturom kosti kuka, i koji je građen kao privremena konstrukcija životnog vijeka 20 godina, a u trenutku pisanja stoji već 130. godinu. Pri razvoju kompozitnih polimerno-keramičkih oklopa ugleda se na ljuštore školjkaša i rakova, a sklopivi sunčani kolektori i antene za satelite, koji se moraju upakirati u što manji volumen za lansiranje u svemir, slažu se nalik na lišće u pupovima stabala. Hemokompatibilni polimeri oponašaju površinu crvenih krvnih stanica, pa ne izazivaju grušanje krvi.

Kompozitni materijali ne ugrađuju se samo u proizvode – sve češće ugrađuju se i u ljude, zasad kao proteze koje zamjenjuju nedostajuće ili ojačavaju slabe udove i organe, ali u budućnosti možda će nadopunjavati ili proširivati prirodne mogućnosti zdravih organa. Danas se već ispituju sintetske kosti od kalcijeva fosfata u kolagenskoj matici, vijci za ligamente: na osnovi biorazgradivog polilaktida i hidroksiapatita za poticanje rasta kosti, zubne plombe s nanopločicama ZrO_2 u matici od kapljevito kristalnog polimera. Prednost polimernih kompozita pred metalnim ili keramičkim usadcima je višestruka: takvi usadci prozirni su za rendgensko zračenje, ne otpuštaju ione u kontaktu s tjelesnim tekućinama (ali mogu otpuštati druge spojeve), te imaju modul koji bolje odgovara modul okolnog tkiva (preveliki modul usadaka izlaže okolno tkivo prevelikom naprezanju. Umjetna hrskavica na osnovi blok-kopolimera hidrofilnog poli(etilen-oksida) i hidrofobnog poli(butilen-tereftalata) te umjetna koža na osnovi poroznog biorazgradivog elastomernog nosača namijenjene uzgoju stanica hrskavice odnosno kože najava su nove vrste kompozitnih i hibridnih materijala nastalih kombinacijom sintetskih materijala sa živim stanicama... kao i sasvim nove vrste etičkih problema.

Aditivne tehnike proizvodnje, poznatije kao 3D printanje³² prešle su iz faze razvoja i rane primjene u široku industrijsku i rekreativnu primjenu. Danas se njima izrađuju proizvodi od svih vrsta materijala, od polimernih do keramičkih, a razvijeni su i načini aditivne proizvodnje kompozitnih

³² 3D printanje zapravo je samo jedna od tehnika aditivne proizvodnje, pa nije korektno taj naziv koristiti za cijeli skup tehnika, kao što nije korektno ni Ujedinjeno Kraljevstvo zvati Engleskom ili Sovjetski Savez Rusijom. Radi se na standardiziranju nazivlja u tom području.

materijala. Aditivna proizvodnja posebice je praktična za izradu složenih oblika razmjerno malih dimenzija u razmjerno kratkom vremenu (u pravilu više sati), te za proizvode po mjeri, bili to proizvodi po mjeri ljudskog tijela ili rezervni dijelovi po mjeri mehanizma koji je izašao iz proizvodnje i održavanja. Za održavanje klasičnih automobila sve se više oslanja na aditivnu proizvodnju za izradu rezervnih dijelova (plastičnih i čeličnih), jer više ne postoje originalne proizvodne linije, a čak i da postoje bilo bi ih preskupo pokretati. Mogućnost jednostavne izrade kompleksnih oblika koji bi nekoć zahtijevali vješte obrtnike ili bi bili sasvim nemogući za izvesti specifična je i vrijedna prednost aditivnih tehnika.

Za proizvodnju kompozita možda su najzanimljiviji postupci selektivnog laserskog srašćivanja (engl. *selective laser sintering*) gdje laser sinterira praškasti materijal koji u sebi može sadržavati punilo, a pogodan je (ovisno o jačini lasera) za sve vrste materijala i daje proizvode izvrsnih mehaničkih svojstava. Kod 3D printanja u užem smislu čestice se povezuju vezivom, pa je potrebna naknadna toplinska obrada radi uklanjanje veziva i sinteriranja proizvoda. Tehnika nanošenja rastaljenog materijala (FDM, eng. *fused deposition modelling*) iz očitih razloga ograničen je na plastomere i lakše taljive metale. Danas se redovito proizvode poliamidni filamenti za FDM ojačani staklenim i ugljičnim vlaknima injekcijskim prešanjem, za potrebe automobilske industrije. Kao što je to često slučaj u modernoj znanosti i tehnologiji, mnogo toga ovisno je o softveru, kojim se postupak aditivne proizvodnje može prilagoditi različitim materijalima bez potrebe da se mijenja hardver, nalaženjem optimalnih parametara za proizvodnju.

Da bi se aditivnom proizvodnjom proizveli doista zanimljivi proizvodi, potrebno je nadvladati ograničenja dimenzija i čvrstoće izrađenih predmeta, sporosti proizvodnje te razmjerno malog raspona materijala. Na svim tim područjima ostvaren je zamjetan napredak. Primjerice, kombiniranje robotske ruke s ekstruderom razvijen je aparat za aditivnu proizvodnju kojim se nanosi smjesa polipropilena ojačanog staklenim vlaknom (slika 15.1), a moguća je i proizvodnja biokompozita na osnovi polilaktida ojačanog bambusovim vlaknima. Nije moguće proizvesti kompozitne materijale svih matica, zbog temperatura potrebnih da se matica održi u kapljevitom stanju kroz višemetarske cijevi koje vode do ekstrudera, pa prilikom prijenosa može doći do reakcije punila ili degradacije matice. Problem dimenzija proizvoda riješili su zavarujući međusobno manje komponente izrađene aditivnom tehnikom. To je primjer tzv. hibridnog načina proizvodnje u kojemu se aditivne tehnike kombiniraju s klasičnim načinima proizvodnje.



Slika 15.1. Robotski ekstruder na djelu i propeler promjera 0,5 m izrađen njime (PP/staklena vlakna), izvor: Reinforced Plastics 62 (2018) 194-202

Kompoziti punjeni sječenim ugljičnim vlaknima (poliamid 12 punjen s 35 % vlakana) proizvode se aditivnom proizvodnjom za prilagodbu stroja za pakiranje (čokolade) različitim vrstama pakiranja u znatno bržem roku nego što bi bilo moguće izradom odgovarajućeg čeličnog dijela. Kompozit na osnovi PEEK-a ojačanog ugljičnim vlaknima koristi se za izradu natjecateljske jedrilice, što je uobičajeni poligon za ispitivanje novih tehnologija prije njihove široke primjene u komercijalne svrhe. Prisutnost ugljičnih vlakana također omogućuje bolji prijenos energije s lasera na materijal matice i time brže zagrijavanje materijala prilikom proizvodnje.

Tehnologijom aditivne proizvodnje u Shanghaiju je robotom izgrađen 15 m dugačak pješački most iz akrilonitril-stiren-akrilata ojačanog staklenim vlaknima, otporan na atmosferilije i sunce te mehaničkih svojstava koja su u skladu s normama građevinske industrije. Most je izrađen čisto i bez otpada za manje od 40 dana, što se smatra brzim za taj način izrade.

I kompoziti s metalnom maticom mogu se izraditi aditivnim tehnikama. Metalni proizvodi obično se izrađuju SLS-om, a sraščivanje metalnog praha iziskuje znatno snažnije lasere i nije primjenjivo na titanij jer je titanijev prah eksplozivan. Da bi se iz aluminijskog praha dobili proizvodi čija čvrstoća i tvrdoća može nadomjestiti titanij, aluminijski prah se spaljuje da bi na površini nastao sloj aluminijskih oksida i nitrida. Sinteriranjem ti spojevi ostaju sastavni dio proizvoda i djeluju kao keramičko ojačalo

(nanoslojevi) u metalnoj matici. Laserskim srašćivanjem metalnog praha mogu zaostajati defekti koji slabe mehanička svojstva takvih proizvoda. No brzo hlađenje nakon lokalnog zagrijavanja omogućuje „zamrzavanje“ metastabilnih struktura ili čak dobivanje metalnog stakla, koje ima atraktivna mehanička svojstva visoke čvrstoće i kovkosti.

Interesantan način izrade kompozita aditivnom proizvodnjom je aditivna izrada keramičkih poroznih struktura koje se zatim infiltriraju polimerom, organsko-anorganskim polimerom ili metalnom talinom da bi se dobili kompoziti – spaljivanjem polimera nastaje ugljična ili SiC matica.

Kao velika prednost aditivnog postupka navodi se ušteda materijala, pošto je kod klasičnih načina proizvodnje ponekad potrebno ukloniti do 90 % materijala da se dobije željeni oblik, što naravno poskupljuje i produljuje postupak. No treba imati na umu da neki aditivni postupci također troše „uzalud“ znatan udio materijala, bilo da je riječ o potpornim dijelovima koji se moraju ukloniti, ili otpadnom prahu ili tinti nakon sinteriranja ili printanja koji se rijetko mogu izravno ponovno upotrijebiti, te takvi gubitci materijala dostižu 50 %. Tek se raširenom primjenom može ocijeniti prikladnost aditivnih postupaka za neke od namjena, te se i za njih treba napraviti analiza životnog vijeka radi usporedbe s klasičnom proizvodnjom i imati ekološke i zdravstvene parametre na umu prilikom odabira načina proizvodnje. Istraživanja ukazuju da neki aditivni postupci proizvodnje troše višestruko više energije od klasičnih postupaka (50 – 100 puta više!), čime se mogu u potpunosti poništiti druge ekološke prednosti tih načina proizvodnje. Također je nađeno da su neki aditivno proizvedeni dijelovi toksični, pa se treba razmotriti način zbrinjavanja otpada aditivne proizvodnje te aditivno proizvedenih dijelova na kraju životnog vijeka. To posebice može biti problem ako je riječ o “3D printerima” za kućnu upotrebu, jer može nastati otpad ili se koristiti sirovine štetne za zdravlje i okoliš.

Razvoj novih materijala, pa i kompozitnih materijala, ne slijedi samo najmodernije trendove. Još uvijek ima mjesta za poboljšanje ustaljenih materijala i proizvodnih postupaka, jer i poboljšanje od samo nekoliko postotaka kod materijala masovne primjene donosi veliku korist. Zadaća kemijskih inženjera u 21. stoljeću ostaje nepromijenjena: zadovoljavanje rastućih potreba čovječanstva za proizvodima i energijom, uz dodatnu brigu za očuvanje okoliša. U tome i kompozitni materijali imaju svoju ulogu.

Dodatna literatura:

Suvremeni materijali i postupci (ur. Tomislav Filetin), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005.

Tumač oznaka i kratica

c_p	specifični toplinski kapacitet
C_p	toplinski kapacitet
d	promjer čestica/vlakana
E	modul elastičnosti
E_c	modul kompozita (<i>composite</i>)
E_f	modul vlakna (<i>fiber</i>)
E_m	modul matice
E_p	modul punila/čestice
h	visina
ΔH_R	ukupna toplina reakcije
ΔH_t	toplina oslobođena do nekoga vremena t
I_A	međufazna površina
l, L	duljina
L/D	omjer duljine i promjera punila
M	množinska masa
N	broj čestica/vlakana punila
P	tlak
r	omjer stvarno kvašene i prividno kvašene površine (1.14)
r	polumjer kapilare (1.17)
r_+/r_-	kritični omjer
r_c	kritična veličina čestica za nastajanje mikronapuklina (10.6)
t	vrijeme
T	temperatura

T_E	temperatura eutektičke točke
T_g	staklište, temperatura staklastoga prijelaza
T_{g0}	staklište početne neumrežene smole
$T_{g\infty}$	staklište potpuno umreženoga polimera
T_{gGEL}	temperatura iznad koje geliranje prethodi prijelazu u staklasto stanje
T_m	talište
\dot{V}	volumna brzina tečenja
w	širina
$w(l)$	maseni udio kapljevine faze
$w(s)$	maseni udio čvrste faze
W_A	rad razdvajanja/adhezije
α	doseg reakcije, konverzija
α	toplinska širivost (volumna), toplinska rastezljivost (linearna)
α_m	toplinska širivost/rastezljivost matice
α_p	toplinska širivost/rastezljivost punila/čestica
γ_C	kritična površinska napetost čvrste tvari
γ_{LG}	površinska energija kapljevine
γ_{SG}	površinska energija čvrste tvari
γ_{SL}	energija na graničnoj površini čvrste tvari i kapljevine
ε	prekidno istežanje
η	viskoznost
θ, θ_Y	kontaktni kut
θ_W	kontaktni Wenzelov kut
λ	toplinska provodnost

ν_m	Poissonov omjer matice
ν_p	Poissonov omjer punila/čestica
ρ	gustoća materijala
σ	rastezna čvrstoća
φ_f	volumni udio vlakna (<i>fiber</i>)
φ_m	volumni udio matice
φ_{max}	maksimalni udio punila koji se može dodati u maticu

ABS	akrilonitril/butadien/stirenska plastika
AFM	mikroskop atomskih sila (<i>atomic force microscopy</i>)
BCC	prostorno centrirana kubična rešetka (<i>body centered cubic</i>)
BMC	predsmjesa za izravno prešanje (<i>bulk moulding compound</i>)
BPA	bisfenol A (<i>bisphenol A</i>)
CFCC	keramički kompoziti ojačani kontinuiranim vlaknima (<i>continuous fibre reinforced ceramic composites</i>)
CMC	kompozit s keramičkom maticom (<i>ceramic matrix composite</i>)
CVD	kemijsko napanje (<i>chemical vapour deposition</i>)
DGEBA	diglicidileter bisfenola A
DMA	dinamička mehanička analiza (<i>dynamic mechanical analysis</i>)
DMC	predsmjesa za izravno prešanje (<i>dough moulding compound</i>)
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (<i>differential scanning calorimetry</i>)
FCC	plošno centrirana kubična rešetka (<i>face centered cubic</i>)
GMT	plastomer ojačan staklenim matom (<i>glass mat reinforced thermoplastic</i>)
HIP	vruće izostatsko prešanje (<i>hot isostatic pressing</i>)
HMC	osmoljeni list visokoga modula (<i>high modulus compound</i>)
LP-BMC	niskostežuća predsmjesa za izravno prešanje (<i>low profile BMC</i>)
LP-SMC	niskostežući osmoljeni list (<i>low profile SMC</i>)

LS-BMC niskostežuća predsmjesa za izravno prešanje (*low shrink BMC*)
LS-SMC niskostežući osmoljeni list (*low shrink SMC*)
MMC kompozit s metalnom maticom (*metal matrix composite*)
NMC predsmjesa za izravno prešanje (*nodular moulding compound*)
NMR magnetna rezonancija jezgri (*nuclear magnetic resonance*)
PA poliamid
PAI poli(amid-imid)
PE polietilen
PE-HD polietilen visoke gustoće
PE-LD polietilen niske gustoće
PE-MD polietilen srednje gustoće
PEEK poli(eter-eter-keton)
PEI poli(eter-imid)
PEK poli(eter-keton)
PES poli(eter-sulfon)
PET poli(etilen-tereftalat)
PI poliimid
PMMA poli(metil-metakrilat)
PP polipropilen
PPS poli(fenilen-sulfid)
PS polistiren
PSU polisulfon
PUR poliuretan
PVC poli(vinil-klorid)
PVD fizikalno napanje (*physical vapour deposition*)
SAN stiren/akrilonitrilna plastika
SCC jednostavna kubična rešetka (*simple cubic crystal*)

- SEM pretražni elektronski mikroskop (*scanning electron microscopy*)
- SMC osmoljeni list (*sheet moulding compound*)
- TGDDM tetraglicidileter diaminodifenil-metana
- TMC debelopločasti osmoljeni mat (*thick moulding compound*)
- TTT dijagram ovisnosti konverzije (u pravilu duromera) o vremenu i temperaturi (*time-temperature-transformation*)
- XMC osmoljeni list visokoga modula (*cross-wound moulding compound*)
- ZMC predsmjesa za izravno prešanje

Hrvatsko-engleski glosarij

agensi za pjenjenje	foaming agents
agensi za spajanje	binding agents
brzo skrućivanje	rapid solidification
cijepljenje	grafting
čestica	particle
čvrsta otopina	solid solution
čvrstoća	strength
nanošenje štrcanjem/raspršivanjem	spray deposition
difuzijsko spajanje	diffusion bonding
diskontinuirana faza	discontinuous phase
doseg reakcije, konverzija	conversion
duktilnost, razvlačivost	ductility
duromer	thermoset
elektrodepozicija, galvanizacija	electrodeposition, electroplating
geliranje	gelling
gelište	gel point
granica faza	phase boundary
granična površina	interface
gumasto stanje	rubbery state
gustoća umreženja	cross-link density
heksagonska gusta slagalina, heksagonska kompaktna rešetka	hexagonal close-packing
infiltracija bez primjene tlaka	pressureless metal infiltration
infiltracija pod tlakom	squeeze casting, squeeze infiltration, pressure infiltration
interkaliran	intercalated
intersticijski atom	interstitial atom
isprepletenost	entanglement

isprepletanje faza	interlocking effect
izravno prešanje	compression moulding
jedinična ćelija	unit cell
jedinični kristal, monokristal	monocrystal
jednofazni	single phase
kermet	cermet
kompozit(ni)	composite
kompoziti ojačani česticama	particle-reinforced composites
kompoziti ojačani vlaknima	fiber-reinforced composites
kompoziti za posebne namjene	high performance composites
kompozitni materijal	composite material
kristalasti polimer	semicrystalline polymer
kristali mješanci	mixed crystals
kristalno zrno	grain
krt	brittle
krutost	stiffness
kubična gusta slagalina	cubic close packing
kvašenje	wetting
lijevanje	stir casting
linijske nepravilnosti	linear defects, dislocations
listići	flakes
ljuskasta struktura	cored structure
materijal u masi	bulk material
matica	matrix
mazivo	lubricant
međufaza	interphase
međufazna (granična) površina	interface
međulaminarna čvrstoća kalanja	interlaminar shear strength
miješalica sa z-mješalom	z-blade mixer
mikronapukline	microcracking
modul elastičnosti	elastic modulus

mokro ručno laminiranje	wet hand lay-up
naglo hlađenje	quenching
naknadno očvršćivanje	postcuring
namotavanje	filament winding
nanokompozit	nanocomposite
nanošenje prevlaka uranjanjem	immersion plating
nit	filament
oblikovanje valjcima	roll forming
očvršćivanje	curing
ojačan	reinforced
ojačanje	reinforcement
ojačavalo	reinforcing agent
organski modificirana glina	organo-modified clay
organsko-anorganski hibridni materijal	organic-inorganic hybrid material
osmoljeni list	sheet moulding compound
otpornost na habanje (trošenje)	wear resistance
pjena	foam
plastomeri	thermoplasts
plošne nepravilnosti	surface defects
polazna tvar, prekursor	precursor
polimerna mreža	polymer network
postojanost prema otapalima	solvent resistance
površinska energija	surface energy
površinska napetost	surface tension
predenje vlakana iz taline	melt spinning
predoblik	preform
predsmjesa	premix
premoštenje napukline	crack bridging
prepreg, osmoljeni mat	prepreg
prestizni konstrukcijski polimeri	high performance polymers

prešanje kapljevina	liquid composite moulding
prijenos naprezanja	stress transfer
prijenos topline	heat transfer
pritisna čvrstoća	compressive strength
propusnost za plinove/kapljevine	gas/liquid permeability
pultrudiranje	pultrusion
punilo	filler
puzanje	creep
raslojavanje	exfoliation
raslojen	exfoliated
raspršivač	atomizer
rastezna čvrstoća	tensile strength
razgradnja	degradation
rubna dislokacija	edge dislocation
savijanje lanaca	chain folding
sfalerit	zinc blende
sirova mono-vrpca	green monotape
sirovac	green body
skliskost	lubricity
skretanje napukline	crack deflection
skrućivanje	solidification
slaganje preprega	prepreg lay-out
slitina	alloy
smična brzina	shear rate
smično naprezanje	shear stress
smola	resin
staklasti prijelaz	glass transition
staklasto stanje	glassy state
staklena vlakna	glass fibers
staklište	glass transition temperature
steričke smetnje	steric hindrance

supstitucijski atom	substitutional atom
štapičasta konformacija	rod-like conformation
štrcanje/raspršivanje	spray-up
talište	melting point
točkaste nepravilnosti	point defects
toplinska povijest	thermal history
toplinski tok	heat flux
toplinsko širenje	thermal expansion
tvrdća	hardness
ubrzavalo	accelerator, promoter
uglična vlakna	carbon fibers
umreženi polimer	cross-linked polymer
umreživalo	cross-linking agent
umreživanje	cross-linking
usporivala gorenja	flame retardants
vezivo	binder
vijčana dislokacija	screw dislocation
viskeri	whiskers
viskoelastično stanje	viscoelastic state
viskofluidno stanje	viscofluid state
višefazni	multiphase
višekanalna mlaznica	spinneret
vlakna	fibers
volumno stezanje	volume shrinkage
zamor	fatigue
zavarivanje	welding
zgušnjavanje	densification
žilav	tough
žilavost	toughness

Literatura

- D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 1996.
- M. Balasubramanian, *Composite Materials and Processing*, CRC Press, 2014.
- P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites*, CRC Press, 2008.
- Particulate-Filled Polymer Composites* (ur. R. N. Rother), Rapra Technology Limited, 2003.
- Metal Matrix Composites* (ur. K. U. Kainer), WILEY-VCH Verlag, 2006.
- I. Čatić, *Proizvodnja polimernih tvorevina*, Društvo za plastiku i gumu, 2006.
- Suvremeni materijali i postupci* (ur. T. Filetin), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2005.
- G. Kinkelbick, Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 83-114.
- S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1539-1641.
- C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu, Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures, *Progress in Polymer Science* 29 (2004) 1079–1141.
- P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996) 511-525.
- J. Vicens, G. Farizy, J.-L. Chermant, Microstructures of ceramic composites with glass–ceramic matrices reinforced by SiC-based fibres, *Aerospace Science and Technology* 7 (2003) 135–146.